



Politechnika Wroclawska

**DZIEDZINA: Nauki Inżynieryjno-Techniczne**

DYSCYPLINA: Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka

## ROZPRAWA DOKTORSKA

**Badania stosowalności technologii stałotlenkowych  
ogniw paliwowych oraz amoniaku jako paliwa  
w sektorze morskim**

mgr inż. Krystian Machaj

Promotorzy:

prof. dr hab. inż. Maciej Chorowski (Politechnika Wroclawska)

dr hab. inż. Jakub Kupecki prof. IEn (Instytut Energetyki)

Słowa kluczowe: SOFC, DA-SOFC, NH<sub>3</sub>-SOFC, amoniak, modelowanie numeryczne, CFD, Power-to-Ammonia, instalacja SOFC

WROCLAW 2023



*Prawdopodobnie większość z osób, którym dedykuję tą część rozprawy nie przeczyta choćby jej zdania. A co ważniejsze nie oczekuje, że wymienię ją tutaj, w tym dla mnie osobiście najistotniejszym kawałku pracy. I że nie zrobię tego ze szczególną uwagą dziękując jej imiennie. Jednak niezależnie czy ktokolwiek z tych osób się o tym dowie uważam i jestem wręcz tego pewny, że dziękowanie wcale nie musi być procesem kurtuazyjnym jak czasami może się wydawać, ale bardzo ważną częścią życia. Przynajmniej mojego.*

*Niezależnie od tego czy realizacji mojego programu nauczania począwszy od rozpoczęcia studiów do ich zakończenia towarzyszyły wspaniałe czy ciężkie chwile. Niezależnie od tego jak bardzo entuzjastycznie podchodziłem do tego co robię i ile razy zawiodłem się na tym jak wygląda rzeczywistość osoby uczącej się i pracującej w sektorze energetycznym to nigdy nie brakowało wokół mnie wspaniałych osób. Osób inspirujących mnie, pocieszających, wspierających, wymagających ode mnie pomocy jak i mi pomagających. Rozmawiających ze mną miło, a czasami surowo. Tych klóćących się ze mną i przytulających w istotnych momentach. Żartujących ze mną, śmiejących się ze mnie, a czasami obrażających się. Były też osoby napędzające mnie do pracy i te wrywające mnie w podróż, wycieczki czy wymuszające na mnie odpoczynek. Tym ostatnim powinienem chyba podziękować najbardziej. Choć nie wymienię ich wszystkich z imienia, to dziękuję, każdej osobie, którą spotkałem w czasie ostatnich 9 lat, gdyż w końcu każda interakcja z jakimś człowiekiem jest doświadczeniem, które może nas kształtować.*

*Na początku chciałbym podziękować moim przyjaciołom, za to, że byli w ciężkich, jak i tych wspaniałych chwilach. I za te wspaniałe najbardziej dziękuję. Znajomości te dają mi siłę i chęć do działania, czasami też irytują, ale są podstawą mojej społecznej egzystencji za co jestem wdzięczny z całego serca. Dziękuję: Anetce, Roksanie, Sebkowi, Jankowi, Zuzie, Kasi, Hani, Bartkowi, Dimie, Ani S., Szymonowi W., Łukaszowi, Piotrkowi, Kamilowi, Szymonowi N, Asi, Javierowi, Adrianowi, oraz Adamowi.*

*Następnie rodzinie, bo bez niej bezapelacyjnie nie byłoby mnie tu gdzie jestem. Tak, rodzinie. Tutaj na pewno mógłbym więcej pisać o tych chwilach frustrujących. Ale tak to w tej młodości jest! Zatem szczególne podziękowania dla mamy Jowity i taty Marka. Tutaj nie omieszkam podkreślić podziękowania dla taty, gdyż ostatnim razem oburzył się, że przy podobnych podziękowaniach wśród takiego szeregu znamienitości jakie wymienilem On nie został uwzględniony. Dziękuję też babci Basi, dziadkom Januszowi i Wackowi.*

*Fajnie mieć przyjaciół i rodzinę.*

*Choć społeczność wokół mnie ma największe znaczenie na sposób w jaki kształtuje się moja osobowość, to na zrozumienie zjawisk fizycznych, które badam oraz na rozwój w świecie nauki największy wpływ ma środowisko akademicko-naukowe, z którego czerpię inspiracje. Choć moje uczucia względem realizacji doktoratu były skrajnie różne to jestem bardzo wdzięczny, za to, że mogłem w tym czasie spotkać wielu światowej klasy naukowców i naukowczyń, dobrych nauczycieli i nauczycielki, kolegów i koleżanki, a także studentów i studentki, z którymi miałem okazję pracować. Pomogło mi to kształtować moje opinie, przyspieszało zdobywanie wiedzy i dzielenie się nią.*

*Na początku chciałbym podziękować Zimowitowi, za to, że od czasu studiów magisterskich był moim mentorem, wspierał mnie, miał dla mnie czas i nie był obojętny na problemy i wyzwania, które przede mną się pojawiały. Nieocenione było również, jego wsparcie, gdy stałem przed wyborem wyjazdu na staż za granicą czy w Polsce. Zawsze też mogliśmy*

*porozmawiać i wciąż chętnie z tego korzystam. Docenić muszę również, to że mimo iż nie był moim promotorem w ramach doktoratu to zawsze potrafił znaleźć czas, aby omówić niezrozumiałe dla mnie kwestie.*

*Kolejną osobą jest Ania Niemczyk, która wspierała mnie, motywowała do działania, pytała o postępy, czytała moje arcydzieła, kreśliła je i zawsze służyła radą, pomocą oraz bardzo wieloma dobrymi słowami. To bardzo istotne, usłyszeć pozytywne słowa względem tego co się stworzyło.*

*Dziękuję promotorowi dr hab. inż. Jakubowi Kupeckiemu prof. IEn za ogromne wsparcie merytoryczne, krytyczną ocenę. Za bycie mentorem, ale również za bycie osobą inspirującą, z której mogłem i mogę brać przykład w kontekście realizacji kariery naukowej*

*Dziękuję promotorowi prof. dr hab. inż. Maciejowi Chorowskiemu za wstępną propozycję tematu i umożliwienie jego realizacji. Dziękuję również za kluczowe rozmowy, które pozwoliły mi na stworzenie ostatecznej koncepcji rozprawy.*

*Dziękuję całemu Zakładowi Wysokotemperaturowych Procesów Elektrochemicznych Instytutu Energetyki za współpracę w czasie realizacji doktoratu i za tworzenie miejsca pracy, w którym mogłem prowadzić badania eksperymentalne na technologii od lat przez nich opracowywanej. Dziękuję: Piotrkowi, Magdzie, Leszkowi, Monice, Staszкови, Kasi, Oli, Marcinowi, Maćkowi, Markowi, Michałowi S., Michałowi W., Oli, Weronice, Pawłowi, Yevgienijowi.*

*Dziękuję również sobie! Za ogarnięcie tego na tip top.*

Badania były współfinansowane z środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gruntów Wodnych w ramach projektu NITROCELL w ramach konkursu 5.1.1 Wsparcie Ministra Klimatu w zakresie realizacji polityki klimatycznej.

Badania były współfinansowane z środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach grantu statutowego Instytutu Energetyki – Instytutu Badawczego o numerze A/CPE/1/2022

Badania były współfinansowane z środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju na podstawie decyzji nr POIR.01.01.01-00-0842/16-00.



## Spis treści

Spis rysunków .....	9
Spis tabel .....	15
Skróty oraz symbole.....	17
Streszczenie .....	23
Abstract .....	27
1. Wstęp .....	31
1.1 Porównanie paliw produkowanych syntetycznie o wysokim potencjale wdrożenia w transporcie morskim.....	34
1.2. Wykorzystanie amoniaku w sektorze energetycznym.....	39
2. Przegląd literaturowy .....	43
2.1 Badania podstawowe i prace B+R nad ogniwami SOFC zasilanymi amoniakiem.....	45
2.2. Podsumowanie części przeglądowej .....	52
3. Cel pracy oraz hipoteza badawcza .....	53
4. Metodologia i metodyka badawcza ogniw oraz stosów SOFC.....	55
4.1. Metodyka badawcza.....	56
4.2. Metodologia badawcza DA-SOFC 5 cm × 5 cm.....	58
4.3. Metodologia badawcza stosów SOFC.....	61
5. Modele matematyczne .....	67
5.1. Model pojedynczego ogniwa.....	68
5.2. Algorytm doboru wielkości magazynu bateryjnego sprzężonego z instalacją SOFC oraz doboru punktów pracy stosu ogniw paliwowych.....	75
5.3. Model instalacji SOFC na statku.....	77
6. Plan badawczy.....	83
6.1. Plan badawczy pojedynczych ogniw SOFC.....	83
6.2. Plan badawczy stosów ogniw SOFC.....	85
7. Wyniki badań .....	91
7.1. Wyniki badań pojedynczych ogniw DA-SOFC .....	91
7.2. Wyniki eksperymentów na stosach NH <sub>3</sub> -SOFC.....	102
7.3. Analiza post-mortem .....	119
7.4. Wynik analiz numerycznych instalacji NH <sub>3</sub> -SOFC .....	127
8. Podsumowanie .....	139





## Spis rysunków

Rys. 1. Emisja CO <sub>2</sub> pochodzenia antropogenicznego z wyszczególnieniem sektora transportowego. Na podstawie [4] .....	31
Rys. 2. Charakter wzrostu transportowanych dóbr na przestrzeni ostatnich 50 lat. Na podstawie [5] .	32
Rys. 3. Zużycie energii (EJ rok <sup>-1</sup> ) i przewidywany miks paliwowy na lata 2018-2050 w transporcie morskim. Dane oszacowane przez DNV w odniesieniu do celów redukcji emisji stawianych przez IMO dla sektora transportu morskiego. Na podstawie [12] .....	33
Rys. 4. Porównanie gęstości energetycznej wybranych paliw – skrót „nc” na wykresie oznacza warunki normalne (ang. <i>normal conditions</i> ) .....	34
Rys. 5. Zestawienie warunków magazynowania wybranych paliw .....	35
Rys. 6. Porównanie zagrożeń związanych z wybranymi paliwami (Na podstawie NFPA 704) [15] ...	37
Rys. 7. Uproszczony schemat działania ogniwa SOFC na przykładzie stosu ogniw płaskich: a) zasilanego wodorem (a) lub amoniakiem (b) .....	40
Rys. 8. Możliwe konfiguracje urządzeń pomocniczych dla wybranych ogniw paliwowych zasilanych amoniakiem .....	41
Rys. 9. Liczba opublikowanych artykułów zawierających wybrane frazy związane z DA-SOFC wg. bazy Scopus.....	45
Rys. 10. Osiągi elektrochemiczne stosów określone podczas badań prowadzonych z użyciem amoniaku wg bazy Scopus (stan na 03.2023) .....	51
Rys. 11. Schemat procesu badawczego .....	55
Rys. 12. Charakterystyka I-V wykorzystywana w charakterystyce ogniw zmierzona metodą woltamperometrii. ....	56
Rys. 13. Zdjęcie SEM ogniwa SOFC zawierające gęstą warstwę elektrolitu YSZ w górnej części obrazu oraz warstwy ASL i AFL poniżej.....	57
Rys. 14. a) Uproszczony schemat uchwytu próbki umieszczany w piecu oporowym, b) Zdjęcie ogniwa paliwowego typu SOFC o wymiarach 5 cm×5 cm.....	59
Rys. 15. Charakterystyka niepewności pomiarowej w zależności od obciążenia ogniwa wykonana dla pomiarów w 700°C, a) błąd bezwzględny dla przepływów anodowych H <sub>2</sub> : 8 ml min <sup>-1</sup> + N <sub>2</sub> : 192 ml min <sup>-1</sup> ; b) błąd bezwzględny dla przepływów anodowych H <sub>2</sub> : 100 ml min <sup>-1</sup> + N <sub>2</sub> : 100 ml min <sup>-1</sup> , c) błąd względny dla przepływów anodowych H <sub>2</sub> : 8 ml min <sup>-1</sup> + N <sub>2</sub> : 192 ml min <sup>-1</sup> , d) błąd bezwzględny dla przepływów anodowych H <sub>2</sub> : 100 ml min <sup>-1</sup> + N <sub>2</sub> : 100 ml min <sup>-1</sup> .....	60
Rys. 16. Uproszczony schemat budowy stosu produkcji Instytutu Energetyki.....	61

Rys. 17. Stanowisko badawcze w Zakładzie Wysokotemperaturowych Procesów Elektrochemicznych CTH2 IEn, które było wykorzystane na potrzeby badań przedstawionych w rozprawie.....	62
Rys. 18. Stacja rozprężania amoniaku wraz z linią doprowadzającą gaz do laboratorium .....	63
Rys. 19 Schemat stanowiska do badania stosu SOFC a) zasilany w sposób bezpośredni b) zasilany amoniakiem przy użyciu zewnętrznego reaktora krakingu .....	64
Rys. 20. Wpływ zmiany paliwa na temperaturę powietrza wylotowego ze stosu.....	65
Rys. 21. Walidacja zaimplementowanego modelu.....	71
Rys. 22. Schemat blokowy procesu iteracyjnego obliczania prądu elektrycznego i napięcia.....	72
Rys. 23 Schemat blokowy procesu rozwiązywania bilansu energii w celu określenia wielkości magazynu baterijnego oraz punktów pracy instalacji SOFC.....	76
Rys. 24. Schemat analizowanej instalacji SOFC.....	77
Rys. 25 Wyniki analizy numerycznej cyklu pracy statku zasilanego instalacją SOFC+baterie a) hipotetyczny cykl pracy statku założony w badaniach na podstawie danych eksperymentalnych z [108] b) Obciążenie baterii, stosów SOFC oraz sumaryczny poziom naładowania baterii określone za pomocą algorytmu z Rozdziału 5.2, gdzie $P_{bat}(t)$ – moc zestawu baterijnego (wartości ujemne dotyczą procesu rozładowania), $P_{SOFC}(t)$ – moc instalacji SOFC, $SC$ – poziom naładowania baterii.....	86
Rys. 26. Osiągi ogniwa SOFC o powierzchni aktywnej $A = 16 \text{ cm}^2$ : a) charakterystyki I-V dla przepływu $\text{NH}_3$ : $66,6 \text{ Nml min}^{-1}$ oraz $\text{N}_2$ : $66,6 \text{ Nml min}^{-1}$ oraz ekwiwalentu $\text{H}_2$ oraz $\text{N}_2$ ; b) zestawienie charakterystyk I-V dla 4 wybranych przepływów mieszanki $\text{NH}_3$ i $\text{N}_2$ .....	92
Rys. 27. Wyniki eksperymentów DA-SOFC: a) charakterystyka napięcia od czasu dla 100 h badania z widocznym spadkiem napięcia ok. 40 h – ogniwo o grubości ASL ok. $1\,000 \mu\text{m}$ ; b) pomiary I-V przed i po pęknięciu ogniwa – ogniwo $1\,000 \mu\text{m}$ ; c) pęknięcia ogniwa w okolicy wlotu paliwa – ogniwo $1\,000 \mu\text{m}$ ; d) charakterystyka napięcia od czasu dla 20 h badania z widocznym spadkiem napięcia ok. 10 h – ogniwo o grubości ASL ok. $400 \mu\text{m}$ .....	93
Rys. 28. Walidacja eksperymentalna rozwiniętego w ramach pracy modelu numerycznego OFC, opisanego w Rozdziale 5.1, przez porównanie z wynikami eksperymentalnymi .....	94
Rys. 29. Model numeryczny ogniwa o powierzchni aktywnej $A = 16 \text{ cm}^2$ .....	94
Rys. 30. Rozkład wybranych parametrów wewnątrz ASL: a) zawartość objętościowa amoniaku, b) zawartość objętościowa wodoru b) temperatura, d) linia poprowadzona w ASL poniżej centralnego kanału, wzdłuż której sporządzono wykresy.....	97

Rys. 31. Rozkład wybranych parametrów w ASL, AFL i kanale paliwowym w odległości 2 mm od wlotu: a) zawartość objętościowa amoniaku, b) szybkość reakcji amoniaku, c) linia utworzona od interfejsu elektrolit/anoda przez warstwy anodowe i kanał paliwowy 2 mm za wlotem paliwa.....	98
Rys. 32. Rozkład objętościowej zawartości amoniaku wzdłuż linii wewnątrz ASL dla temperatury gazów wlotowych oraz pieca równej 650 i 700°C. ....	99
Rys. 33. Model numeryczny ogniwa o powierzchni aktywnej $A = 90,25 \text{ cm}^2$ .....	100
Rys. 34. Rozkład wybranych parametrów wewnątrz ASL pod kanałem centralnym ogniwa: a) zawartość objętościowa $\text{H}_2$ , b) zawartość objętościowa $\text{NH}_3$ , b) temperatura, d) linia wizualizacja rozkładu temperatur po stronie paliwowej ogniwa. ....	101
Rys. 35. Badania referencyjne na mieszance gazów $\text{H}_2$ i $\text{N}_2$ symulującej przepływ składowych amoniaku po całkowitym krakingu.....	102
Rys. 36. Zestawienie charakterystyk prądowo-napięciowych dla stosu referencyjnego a) zbiór wyników ze wszystkich ogniw w stosie b) sumaryczne wyniki dla pomiarów referencyjnych po 24, 310 oraz 420 godzinach eksperymentu c) porównanie wyników po 300 h pracy dla zmiennego przepływu gazu inertnego (zawartość paliwa 75%, 50%, 27%).....	103
Rys. 37. Wyniki badań pracy stosu z wewnętrznym krakingiem amoniaku; a) zestawienie pomiarów I-V dla paliwa z różną zawartością gazu inertnego, b) zestawienie pomiarów I-V ogniwa zasilanego bezpośrednio amoniakiem z eksperymentem referencyjnym, c) przebieg zmian napięcia ogniw w czasie eksperymentu .....	105
Rys. 38. Przebieg napięcia w czasie ogniw stosu pracującego z w trybie symulującym 50% pre-kraking amoniaku .....	107
Rys. 39. Przebieg napięć dla eksperymentu przeprowadzonego na stosie DA-SOFC w trybie OCV	108
Rys. 40. Wyniki eksperymentu dla stosu $\text{NH}_3$ -SOFC z zewnętrznym reaktorem krakingu. a) przebieg napięcia ogniw w okresie 100 h b) zestawienie krzywych I-V wykonanych przed i po teście z wynikami referencyjnymi – 1500NH3 oznacza przepływ amoniaku $1500 \text{ ml min}^{-1}$ , skrót „eq” odnosi się do przepływu symulowanego, a „ref” do pomiarów na stosie referencyjnym.....	110
Rys. 41. Zależność napięcia od czasu uwzględniająca wybrane stany pracy dla stosu $\text{NH}_3$ -SOFC pracującego temperaturze ok. $680^\circ\text{C}$ zintegrowanego z zewnętrznym reaktorem krakingu.....	111
Rys. 42. Zależność napięcia od czasu dla stosu $\text{NH}_3$ -SOFC pracującego w $680^\circ\text{C}$ zintegrowanego z zewnętrznym reaktorem krakingu a) obciążenie znamionowe, $I=24 \text{ A}$ oraz przepływ $\text{NH}_3$ : $1,5 \text{ NI min}^{-1}$ ; b) obciążenie zredukowane, $I=19,2 \text{ A}$ oraz przepływ $\text{NH}_3$ : $1,2 \text{ NI min}^{-1}$ ; c) praca dynamiczna, $I=24\text{A}$ ; $I=19,2 \text{ A}$ oraz przepływ $\text{NH}_3$ : $1,5 \text{ NI min}^{-1}$ ; $1,2 \text{ NI min}^{-1}$ d) praca portowa $I, 0,76 \text{ A}$ oraz przepływ $\text{NH}_3$ : $0,21 \text{ NI min}^{-1}$ .....	113

Rys. 43. Charakterystyki I-V i analiza wyników elektrochemicznych a) Pomiary I-V dla znamionowego przepływu objętościowego NH <sub>3</sub> : 1,5 Nl min <sup>-1</sup> b) Pomiary I-V dla znamionowego przepływu objętościowego NH <sub>3</sub> : 1,5 Nl min <sup>-1</sup> w porównaniu do symulowanego przepływu NH <sub>3</sub> przy użyciu H <sub>2</sub> i N <sub>2</sub> c) ASR na podstawie wyników z zakresu prądu elektrycznego równego 12-21 A w wybranych godzinach eksperymentu.....	114
Rys. 44. a) Charakterystyki I-V i I-P dla wybranych przepływów objętościowych na ogniwo, np. 150 NH <sub>3</sub> → 150 Nml NH <sub>3</sub> min <sup>-1</sup> ogniwo <sup>-1</sup> lub 500 H <sub>2</sub> → 500 Nml H <sub>2</sub> min <sup>-1</sup> ogniwo <sup>-1</sup> , b) sprawność elektryczna ogniwa dla wybranych przepływów objętościowych, c) charakterystyki V-FU dla wybranych przepływów objętościowych .....	116
Rys. 45. Wyniki eksperymentu dla stosu zintegrowanego z zewnętrznym reaktorem katalitycznym w warunkach przeciążenia a) przebieg napięcia ogniw w czasie b) zestawienie charakterystyk I-V przed i po teście z wynikami referencyjnymi.....	117
Rys. 46. Zdjęcie ogniwa 5 cm × 5 cm pracującego w trybie DA-SOFC, a) zaznaczone linie dostarczenia paliwa, b) powiększenie w obszarze pęknięcia ogniwa .....	119
Rys. 47. Zdjęcia SEM ogniw 5 cm × 5 cm pracujących w trybie DA-SOFC: a) przełom ogniwa o podłożu 1 000 μm, b) powiększenie przełomu na obszar AFL, c) przełom ogniwa o podłożu 400 μm, d) powiększenie na obszar AFL ogniwa.....	120
Rys. 48. Analiza SEM/EDS ogniw półtechnicznych pracujących w trybie DA-SOFC: a) pomiar liniowy zawartości pierwiastków w AFL dla ogniwa referencyjnego zasilanego mieszanką H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> b) analogiczny pomiar w miejscu pęknięcia ogniwa DA-SOFC o grubości warstwy nośnej 1 000 μm, c) analogiczny pomiar w miejscu pęknięcia ogniwa DA-SOFC o grubości warstwy nośnej 400 μm, d) obszar pomiaru ilościowego EDS pierwiastków w AFL ogniwa DA-SOFC o grubości warstwy nośnej 400 μm, e) spektrum EDS mapowania pierwiastków z zaznaczonego obszaru.....	121
Rys. 49. Zdjęcia części interkonektorów po testach wykonanych w trybie DA-SOFC; a) widoczne przebarwienie, b) powstałe w metalu wybrzuszenia .....	122
Rys. 50. Strona paliwowa ogniw SOFC z zaznaczoną strzałką wskazującą kierunek wpływu paliwa a) I wybrane ogniwo ze stosu po testach DA-SOFC, b) widok z symulacji OFC dla modelu, którego wyniki przedstawiono w Rozdziale 7.1 c) II wybrane ze stosu ogniwo po testach DA-SOFC, c) wybrane ogniwo ze stosu po badaniach z zastosowaniem zewnętrznego reaktora katalitycznego amoniaku.....	123
Rys. 51. Zdjęcia SEM stosu DA-SOFC: a) przekrój wybranego ogniwa, b) powierzchnia ogniwa po stronie paliwowej, c) zgląd d) mapa EDS zglądu, e) przełom oraz zaznaczony obszar pomiaru EDS (f) spektrum EDS z wybranego obszaru.....	125

Rys. 52. Zdjęcia SEM stosu $\text{NH}_3$ -SOFC z zintegrowanym reaktorem krakingu: a) przekrój wybranego ogniwa, b) powierzchnia ogniwa po stronie paliwowej, c) zgląd d) mapa EDS zglądu, e) przełom oraz zaznaczony obszar pomiaru EDS (f) spektrum EDS z wybranego obszaru.....	126
Rys. 53. Walidacja modelu wynikami badań eksperymentalnych stosów w $680^\circ\text{C}$ : a) porównanie między DIC, P-C i mieszanką $\text{H}_2$ z $\text{N}_2$ , b) porównanie między przepływami gazu anodowego dla 90, 245, 305 $\text{Nml min}^{-1}$ ogniwo $^{-1}$ wyrażonymi w całkowitym przepływie $\text{H}_2$ z $\text{N}_2$ przy założeniu pełnego pre-krakingu oraz dla testu referencyjnego zasilanego mieszaniną $\text{H}_2$ z $\text{N}_2$ z przepływem paliwa 1000 $\text{Nml min}^{-1}$ ogniwo $^{-1}$ .....	127
Rys. 54. Porównanie wydajności instalacji zasilanej $\text{NH}_3$ zarówno w trybie P-C=100%, P-C=50%, jak i DIC oraz zasilanej $\text{H}_2+\text{N}_2$ : a) sprawność elektryczna ogniw, b) sprawność elektryczna netto instalacji, c) zapotrzebowanie na powietrze w celu osiągnięcia odpowiednich warunków temperaturowych w instalacji, d) temperatura wlotowa powietrza na stos.....	130
Rys. 55. Porównanie osiągnięć instalacji dla różnych trybów eksploatacji – P-C=100%, P-C=50%, DIC, $\text{H}_2 + \text{N}_2$ : a) całkowita sprawność netto instalacji, b) ciepło możliwe do wykorzystania w jednostce CHP .....	132
Rys. 56. Wyniki dla instalacji $\text{NH}_3$ -SOFC pracującej w trybie P-C=100% zasilanej wybranymi przepływami gazu na pojedyncze ogniwo stosu: a) sprawność elektryczna stosu, b) całkowita sprawność netto, c) przepływ powietrza w instalacji, d) moc elektryczna instalacji .....	134
Rys. 57. Podsumowanie wyników dla systemu o mocy znamionowej 100 kW w zależności od przepływu paliwa na pojedyncze ogniwo stosu SOFC: (a) liczba ogniw wymaganych w instalacji, (b) sprawność całkowita i elektryczna, (c) przepływ paliwa w instalacji, (d) przepływ powietrza w instalacji .....	135
Rys. 59. Schemat procesów produkcji $\text{NH}_3$ z energią w pełni pochodzącą ze źródeł odnawialnych .	136
Rys. 60. Diagram Sankeya zużycia amoniaku jako paliwa dla sprawności systemu z całkowity pre-krakingiem w reaktorze katalitycznym (P-C = 100%) .....	137
Rys. 61. Wpływ wzrostu sprawności systemu konwersji energii SOFC na sprawność łańcucha <i>Power-to-Amonia-to-Power</i> w porównaniu do sprawności łańcucha z wykorzystaniem silnika Diesla.....	138



## Spis tabel

Tabela 1. Zestawienie paliw produkowanych syntetycznie z podziałem na węglowodorowe i niezawierające węgla.....	34
Tabela 2. Klasyfikacja NFPA 704 [15]. .....	36
Tabela 3. Wady i zalety wybranych paliw produkowanych syntetycznie.....	38
Tabela 4. Porównanie technologii SOFC i PEMFC zasilanych wodorem z przykładowym silnikiem Diesla o mocy 500 kW [28,29] .....	42
Tabela 5. Wybrane nazwy materiałów wykorzystywanych do produkcji ogniw SOFC.....	46
Tabela 6. Zestawienie wad i zalet wewnętrznego oraz zewnętrznego krakingu $\text{NH}_3$ .....	52
Tabela 7. Równania wykorzystywane w modelowaniu SOFC zawarte w bibliotekach OpenFuelCell	68
Tabela 8. Równania strat koncentracyjnych będące wkładem własnym do modelu numerycznego OpenFuelCell .....	70
Tabela 9. Wybrane równania na współczynnik rozkładu $\text{NH}_3$ dostępne w literaturze.....	73
Tabela 10. Zmodyfikowane i wdrożone do modelu OFC równania umożliwiające symulacje DA-SOFC. ....	74
Tabela 11. Równania ROM wykorzystane w modelu instalacji SOFC na statku. ....	82
Tabela 12. Dane techniczne badanych ogniw .....	84
Tabela 13. Zestawienie przepływów objętościowych, do pomiarów I-V. ....	84
Tabela 14. Założenia modelowe instalacji SOFC + baterie .....	87
Tabela 15. Wyniki analizy cyklu pracy statku zasilanego instalacją SOFC + baterie .....	87
Tabela 16. Parametry instalacji SOFC oszacowane na podstawie istniejącego zbioru danych .....	88
Tabela 17. Opis warstw funkcjonalnych ogniw wykorzystanych w badaniach stosów SOFC zgodnie z danymi producenta [112]......	88
Tabela 18. Założenia eksperymentalne dotyczące stanów pracy – badanie stabilności pracy stosów SOFC przy zasilaniu amoniakiem bez uwzględnienia zewnętrznego krakingu.....	89
Tabela 19. Założenia eksperymentalne dotyczące stanów pracy – zewnętrzny kraking lub praca na gazach symulowanych.....	89
Tabela 20. Parametry wejściowe modelu SOFC.....	95
Tabela 21. Parametry mikrostruktury modelu SOFC.....	95
Tabela 22. Założone parametry instalacji.....	129

Tabela 23. Zakładane wartości stopnia wykorzystania paliwa (FU) i współczynniki przepływu powietrza dla bypassu oraz palnika.....	129
Tabela 24. Założone przepływy amoniaku oraz $H_2+N_2$ dla analizy instalacji z uwzględnieniem dodatkowych $50 \text{ Nml min}^{-1} H_2$ .....	133
Tabela 26. Zapotrzebowanie na energię poszczególnych procesów – cena przemysłu dejonizacji (NFOSS), zapotrzebowanie na energię magazynowania obliczone na podstawie własnych zasobów. ....	137
Tabela 27. Sprawność układów w łańcuchu Power-to-Amonia-to-Power.....	137



## Skróty oraz symbole

A	powierzchnia aktywna ogniwa,		$\text{cm}^{-2}$
AWE	elektrolizer alkaliczny	(ang. <i>alkaline water electrolyser</i> ),	
AFC	alkaliczne ogniwo paliwowe	(ang. <i>alkaline fuel cell</i> ),	
AFL	warstwa funkcjonalna anody	(ang. <i>anode functional layer</i> ),	
ASL	warstwa nośna anody	(ang. <i>anode support layer</i> ),	
ASU	jednostka sepracji powietrza	(ang. <i>air separation unit</i> )	
BCGO	gadolin domieszkowany oraz cerem		
C	pojemność pojedynczej baterii,		kWh
CAPEX	nakłady inwestycyjne	(ang. <i>capital expenditure</i> ),	
CC	stałe obciążenie prądowe	(ang. <i>couter current</i> ),	
CFY	bipolarne płyty na bazie chromu, żelaza oraz itru	(ang. <i>chromium iron yttrium</i> ),	
CFD	obliczeniowa dynamika płynów	(ang. <i>computational fluid dynamics</i> ),	
CHP	instalacja kogeneracyjna – ciepło i energia elektryczna	(ang. <i>comined heat and power</i> )	
CHHP	instalacja trigeneracyjna – ciepło, wodór i energię elektryczna	(ang. <i>combined heat, hydrogen and power</i> ),	
CNG	sprężony gaz ziemny	(ang. <i>compressed nautral gas</i> ),	
$C_p$	ciepło właściwe		$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$C_{p_{\text{pow}}}$	ciepło właściwe powietrza		$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$C_{p_{\text{wrzenia}}}$	ciepło wrzenia substancji		$\text{J kg}^{-1}$
$C_{p_{\text{sp}}}$	ciepło właściwe spalin		$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$C_{p_{\text{paliwa}}}$	ciepło właściwe paliwa		$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$C_{p_{\text{I-IV}}}$	ciepło właściwe w wybranym wymienniku		$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$C_{p_{\text{in/out}}}$	ciepło właściwe na wlocie/wylocie z urządzenia		$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
CTH2	Centrum Technologii Wodorowych,		
$D_i^{\text{eff}}$	efektywny współczynnik binarny dyfuzji oparty na formule Wilke'a,		$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{ij}$	współczynnik dyfuzji gazu zaproponowany przez Fullera, Schettlera i Giddinga,		$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{ij}^{\text{eff}}$	binarny współczynnik dyfuzji,		$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{iKn}$	współczynnik dyfuzji Knudseny,		$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
DA-SOFC	stałotlenkowe ogniwo paliwowe bezpośrednio zasilane amoniakiem		
DIC	bezpośredni wewnętrzny kraking,	(ang. <i>direct internal cracking</i> ),	
DLR	Niemiecka Agencja Kosmiczna	( <i>Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.</i> ),	
DNV	Norweskie towarzystwo klasyfikacyjne w sektorze morskim	( <i>Det Norske Veritas</i> ),	
DME	eter dimetylowi,		

$d_{cl}$	średnica porów,		m
E	potencjał Nernsta		V
$E_{aktH_2O}$	energia aktywacji anody,		$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$E_{aktO_2}$	energia aktywacji katody,		$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$E_{max}$	maksymalne napięcie ogniwa,		V
$E_{SOFC}$	napięcie ogniwa uwzględniając straty elektronowe oraz jonowe,		V
EC	Komisja Europejska	( <i>European Comission</i> ),	
EDS	spektroskopia dyspersji energii	( <i>ang. energy dispersive X-ray spectroscopy</i> ),	
EU	Unia Europejska	( <i>European Union</i> ),	
F	stała Faradaya		96485 C mol <sup>-1</sup>
FU	stopień wykorzystania paliwa	( <i>ang. fuel utilization</i> ),	
FVM	metoda objętości skończonych	( <i>ang. finite volume method</i> ),	
$\Delta G(T)$	energia swobodna Gibbsa,		$\text{kJ mol}^{-1}$
GDC	tlenek ceru domieszkowany gadolinem	( <i>ang. gadolinium-doped ceria</i> ),	
GHG	gazy cieplarniane	( <i>ang. greenhouse gases</i> ),	
$\Delta H(T)$	entalpia tworzenia,		$\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta H_{NH_3}$	entalpia tworzenia amoniaku,		$\text{kJ mol}^{-1}$
H-SOFC	stałotlenkowe ogniwa paliwowe z elektrolitem przewodzącym protony,		
H <sub>2</sub> -SOFC	stałotlenkowe ogniwa paliwowe zasilane wodorem,		
$\delta h_E$	grubość elektrolitu,		m
IEA	Międzynarodowa Agencja Energetyczna	( <i>International Energy Agency</i> ),	
IEEn	Instytut Energetyki – Instytut Badawczy,		
IMO	Międzynarodowa Organizacja Morska	( <i>International Maritime Organization</i> ),	
IPCC	Międzyrządowy Zespół ds. Zmian Klimatu	( <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> ),	
I	natężenie prądu elektrycznego,		A
$i_{in}$	gęstość prądu elektrycznego w czasie 0,		$\text{A m}^{-2}$
I	gęstość prądu elektrycznego SOFC,		$\text{A m}^{-2}$
$i_{max}$	maksymalna gęstość prądu określana z zasad elektrochemii,		$\text{A m}^{-2}$
J	lokalna gęstość prądu elektrycznego,		$\text{A m}^{-2}$
$j_L$	graniczna gęstość prądu elektrycznego,		$\text{A m}^{-2}$
K	współczynnik przewodności cieplnej,		$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
LH <sub>2</sub>	ciekły wodór	( <i>ang. liquefied hydrogen</i> ),	
LHV	wartość opałowa paliwa	( <i>ang. lower heating value</i> ),	$\text{MJ kg}^{-1}$
LNG	skroplony gaz ziemny	( <i>ang. liquefied natural gas</i> ),	
LNH <sub>3</sub>	ciekły amoniak	( <i>ang. liquefied ammonia</i> ),	

LPG	skroplony gaz petrochemiczny	(ang. <i>liquefied petroleum gas</i> ),	
LSV	woltamperometria liniowa	(ang. <i>linear sweep voltammetry</i> ),	
LaNiO	tlenek perowskitowy z grupy $\text{La}_{1-x}\text{NiO}_{3-\delta}$ ,		
LSC	tlenek perowskitowy z grupy $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ,		
LSCF	tlenek perowskitowy z grupy $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ,		
LSM	tlenek perowskitowy z grupy $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ,		
$M_i$	masa molowa wybranego składnika		mol
MCFC	ogniwo paliwowe ze stopionym węglanem	(ang. <i>molten carbonate fuel cell</i> ),	
$\dot{M}_{\text{pow}}$	całkowity strumień masy powietrza w instalacji,		$\text{kg s}^{-1}$
$\dot{M}_{\text{sp}}$	strumień masy spalin,		$\text{kg s}^{-1}$
$\dot{M}_{\text{paliwa}}$	strumień masy paliwa,		$\text{kg s}^{-1}$
$\dot{M}_{\text{in/out}}$	strumień masy czynnika na wlocie/wylocie z urządzenia,		$\text{kg s}^{-1}$
$\dot{m}''$	strumień masy składników biorących udział w reakcjach elektrochemicznych,		$\text{kg s}^{-1}$
NFPA	Narodowy Związek Ochrony Przeciwpożarowej	( <i>The National Fire Protection Association</i> )	
$\text{NH}_3$ -SOFC	stałotlenkowe ogniwo paliwowe zasilane amoniakiem		
NiO	tlenek niklu (II)		
$\text{NO}_x$	tlenki azotu		
Nc	warunki normalne	(ang. <i>normal conditions</i> ),	
$\dot{n}_{\text{H}_2,\text{eq}}$	ekwiwalentny strumień molowy wodoru dostarczonych do instalacji gazów,		$\text{mol s}^{-1}$
$\dot{n}_{\text{H}_2}$	strumień molowy wodoru,		$\text{mol s}^{-1}$
$\dot{n}_{\text{NH}_3}$	strumień molowy amoniaku,		$\text{mol s}^{-1}$
OCV	napięcie jałowe	(ang. <i>open circuit voltage</i> )	V
OFC	OpenFuelCell,		
ONZ	Organizacja Narodów Zjednoczonych,		
O-SOFC	stałotlenkowe ogniwa paliwowe przewodzące jony tleny	(ogólnie SOFC),	
OZE	odnawialne źródła energii,		
P	moc wymagana do napędu statku,		kW
P-C	wstępny kraking amoniaku przed stosem SOFC	(ang. <i>pre-cracking</i> ),	
$P_a$	moc pobierana przez system kontroli i automatyki,		kW
$P_{\text{bat}}$	moc całkowita zestawu baterii,		kW
$P_{\text{dm}}$	teoretyczna moc pobierana przez dmuchawę,		kW
$P_{\text{b1}}$	moc pojedynczego modułu bateryjnego,		kW
$P_{\text{dop}}$	moc dopalacza,		kW
$P_{\text{el}}$	moc elektryczna stosu ogniw,		kW

$P_{max}$	moc maksymalna zestawu baterii,		kW
$P_{r\_dm}$	rzeczywisty pobór mocy przez dmuchawę,		kW
$P_{reaktor}$	pobór mocy reaktora katalitycznego wymaganej do dekompozycji amoniaku,		kW
$P_{SOFC}$	moc modułu SOFC,		kW
$P_{tot}$	moc całkowita instalacji SOFC oraz zestawu baterii,		kW
PEM	membrana polimerowa/membrana przepuszczająca protony	(ang. <i>proton exchange membrane</i> ),	
PEMWC	elektrolizer z membraną polimerową przepuszczającą protony	(ang. <i>proton exchange membrane water electrolyser</i> ),	
PEMFC	ogniwo paliwowe z membraną polimerową przepuszczającą protony	(ang. <i>proton exchange membrane fuel cell</i> )	
$p_{dm\_in}$	ciśnienie wlotowe powietrza na dmuchawę,		Pa
$p_{dm\_out}$	ciśnienie wylotowe powietrza z dmuchawy,		Pa
$p_i$	ciśnienie parcjale wybranego składnika,		Pa
$p_{O_2,FE}$	ciśnienie parcjale powietrza na elektrodzie paliwowej,		Pa
$p_{O_2,OE}$	ciśnienie parcjale powietrza na elektrodzie powietrznej,		Pa
$p_0$	ciśnienie wylotowe gazów,		Pa
$\dot{q}$	źródło ciepła wynikające z elektrochemicznych reakcji		
R	stała gazowa	8,314	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$R_{dec}$	Stopień dekompozycji amoniaku w ogniwie SOFC		mol m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
$R_{hat}$	parametr dostrajania napięcia		Ω m <sup>2</sup>
$R_{ohm}$	opór omowy		Ω
$R_1$	opór jonowy ogniwa		Ω
$R_2$	opór elektronowy ogniwa		Ω
RL	zakładany stopień dekompozycji amoniaku w reaktorze	(ang. <i>reaction level</i> )	
ROM	model zredukowanych obwodów	(ang. <i>reduced order modeling</i> )	
$r_f$	współczynnika relaksacji		
$r_1$	oporność jonowa ogniwa		Ω cm <sup>2</sup>
$r_2$	oporność elektronowa ogniwa		Ω cm <sup>2</sup>
S.C.	Poziom naładowania baterii		%
ScSZ	tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem skandu		
SDC	tlenek ceru domieszkowany samarem		
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa		
SOC	stałotlenkowe ogniwa elektrochemiczne		
SOE	elektrolizer stałotlenkowy	(ang. <i>solid oxide electrolysis</i> )	
SOFC	stałotlenkowe ogniwo paliwowe	(ang. <i>solid oxide fuel cell</i> )	
SOFC-GT	stałotlenkowe ogniwo paliwowe w hybrydowym układzie z turbiną gazową	(ang. <i>solid oxide fuel cell-gas turbine</i> )	

SO <sub>x</sub>	tlenki siarki	
SRU	pojedynczy pakiet powtarzalny	(ang. <i>single repeated unit</i> )
SSC	tlenek kobaltu domieszkowany strątem i samarem	
T	temperatura	°C
T <sub>pow</sub>	temperatura powietrza	°C
T <sub>sp</sub>	temperatura spalin	°C
T <sub>paliwa</sub>	temperatura paliwa	°C
T <sub>SOFC</sub>	temperatura stosu SOFC	°C
T <sub>w</sub>	temperatura ścian interkonetkora	
TF	cienka warstwa	(ang. <i>thin film</i> )
T	czas	S
TRL	poziom gotowości technologicznej	(ang. <i>technology readiness level</i> )
U	napięcie ogniwa	V
UMAS	University Maritime Advisory Services	
<b>u</b>	wektor prędkości	m s <sup>-1</sup>
$\dot{V}_{paliwa}$	założony przepływ objętościowy paliwa	
$\dot{V}_a$	strumień objętości powietrza	
X <sub>i</sub>	molowa zawartość i-tej substancji	
x <sub>i</sub>	zawartość objętościowa/molowa i-tej substancji	
YSZ	tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru	
y <sub>i</sub>	zawartość masowa i-tej substancji	
Z	liczba elektronów	
z <sub>b</sub>	liczba zestawów baterii	
Δ	grubość warstwy	μm
E	porowatość elektrody	
ε <sub>ht</sub>	efektywność wymiany ciepła	
ε <sub>i</sub>	sprawność izentropowa dmuchawy	%
η <sub>net</sub>	sprawność netto instalacji	%
γ <sub>an</sub>	współczynnik przed wykładniczy dla gęstości prądu wymiany- anoda	A cm <sup>-2</sup>
γ <sub>cat</sub>	współczynnik przed wykładniczy dla gęstości prądu wymiany – katoda	A cm <sup>-2</sup>
η <sub>act<sub>an</sub></sub>	straty aktywacyjne po stronie paliwowej	V
η <sub>act<sub>ca</sub></sub>	straty aktywacyjne po stronie powietrznej	V
η <sub>con<sub>i</sub></sub>	straty aktywacyjne dla wybranej elektrody	V
η <sub>el</sub>	sprawność elektryczna stosu	%
η <sub>FE</sub>	stopień wykorzystania paliwa	
η <sub>i</sub>	sprawność inwertera	%

$\eta_{\text{net}}$	sprawność netto instalacji	%
$\eta_{\text{tot}}$	całkowita sprawność	%
M	współczynnik lepkości dynamicznej	Pa s
T	krętość elektrody	
$\kappa_D$	przepuszczalność materiału porowatego	
P	gęstość gazu	kg m <sup>3</sup>
$\sigma_1$	przewodność jonowa warstwy	cm <sup>2</sup> S <sup>-1</sup>
$\sigma_2$	przewodność elektronowa warstwy	cm <sup>2</sup> S <sup>-1</sup>

## Streszczenie

Amoniak ( $\text{NH}_3$ ) jest substancją chemiczną składającą się stechiometrycznie w 75% z wodoru i 25% azotu co powoduje, że jest on uważany za obiecujące, niskoemisyjne paliwo alternatywne. Ma porównywalną objętościową gęstość energii do takich paliw jak: LNG (ang. *liquefied natural gas*), CNG (ang. *compressed natural gas*), LPG (ang. *liquefied petroleum gas*) czy czysty wodór. Dodatkowo może być przechowywany w korzystnych warunkach – ok.  $-33^\circ\text{C}$  w ciśnieniu 1 bar czy  $20^\circ\text{C}$  w ciśnieniu 10 bar. Zastosowanie amoniaku w przemyśle energetycznym przynosi korzyści w postaci redukcji emisji  $\text{CO}_2$ . Jednak jego bezpośrednie spalanie np. w silnikach spalinowych powoduje zwiększenia emisji  $\text{NO}_x$ . Aby ograniczyć emisję obu wymienionych gazów cieplarnianych oraz jednocześnie zwiększyć sprawność procesu konwersji energii chemicznej na elektryczną, bada się zastosowanie amoniaku w stałotlenkowych ogniwa paliwowych (SOFC, ang. *solid oxide fuel cell*), których temperatura pracy jest niższa od temperatury powstawania termicznych  $\text{NO}_x$ . Ze względu na ten fakt, technologia stałotlenkowych ogniwa paliwowych zasilanych amoniakiem ( $\text{NH}_3$ -SOFC, ang. *ammonia-fueled solid oxide fuel cell*) ma potencjał do szerokiego zastosowania w dekarbonizacji wybranych gałęzi energochłonnych procesów energetycznych, wielkoskalowych systemów magazynowania energii odnawialnej oraz pokładowych źródeł energii do napędu średnich i dużych jednostek morskich. Osiągnięcie tych celów wymaga jednak kompleksowego badania możliwości zastosowania amoniaku w systemach na bazie SOFC z uwzględnieniem różnych sposobów przetwarzania paliwa oraz pomiarów w projektowych i poza projektowych stanach pracy.

Badania przedstawione w rozprawie zostały podzielone na cztery sekcje: (i) badanie bezpośrednio zasilanego amoniakiem pojedynczego ogniwa SOFC (DA-SOFC, ang. *direct ammonia solid oxide fuel cell*) o wymiarach  $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ , (ii) badania rozwojowe stosów  $\text{NH}_3$ -SOFC, (iii) analiza *post-mortem* ogniwa i stosów oraz (iv) badanie numeryczne instalacji zawierającej  $\text{NH}_3$ -SOFC. Takie podejście pozwoliło na pełną i szczegółową analizę zastosowania stałotlenkowych ogniwa paliwowych zasilanych amoniakiem w przemyśle, począwszy od badań podstawowych, a skończywszy na badaniach i rozwoju technologii SOFC.

W pierwszej części badań wykonano charakterystykę osiągow pojedynczych ogniwa paliwowych pracujących w trybie DA-SOFC. Głównym jej celem było określenie zależności prądowo-napięciowych (I-V) ogniwa oraz określenie poziomu ich degradacji w zależności od czasu pracy. Pomiarów wykonywano dla stałotlenkowych ogniwa paliwowych o grubości warstwy nośnej – części anodowej – ogniwa 400 oraz 1000  $\mu\text{m}$  w celu określenia jej wpływu na proces bezpośredniego krakingu wewnętrznego (DIC, ang. *direct internal cracking*) zachodzącego na katalizatorze niklowym będącym jednym z jej składników. Badania eksperymentalne wykazały, że ogniwa bezpośrednio zasilane amoniakiem niezależnie od grubości warstwy nośnej pękają podczas pracy. W celu określenia powodów awarii przeprowadzono analizę numeryczną oraz *post-mortem* ogniwa. W części obliczeniowej posłużono się oprogramowaniem *OpenFoam*<sup>®</sup> do analizy termodynamicznej oraz mechaniki płynów (CFD, ang. *computational fluid dynamics*) rozwiniętym o kinetyczną metodę modelowania procesów elektrochemicznych. W wykorzystanym module *OpenFuelCell*, jako autorski dodatek wprowadzono człon źródłowy odpowiedzialny za kraking wewnętrzny amoniaku na katalizatorze niklowym oraz dodatkowe człony w modelu kinetycznym definiujące straty stężeniowe zarówno na elektrodzie powietrznej, jak i paliwowej. Obliczenia pozwoliły na określenie gradientu temperatury wewnątrz ogniwa paliwowego pracującego w trybie DA-SOFC niemożliwe do weryfikacji ekspery-

talnej. Ponadto przeprowadzono analizę krakingu amoniaku w anodzie SOFC w celu określenia teoretycznej emisji  $\text{NH}_3$ . Na podstawie analizy numerycznej dla trzech grubości podłoża: 200, 400, 1000  $\mu\text{m}$  ustalono, że pocienienie grubości ogniwa oraz redukcja ich temperatury pracy zmniejsza konwersję amoniaku, prowadząc do wzrostu jego emisji. Niemniej jednak, grubsza warstwa podłoża prowadzi do wyższych gradientów temperatury w ogniwie (do  $70^\circ\text{C}$ ), co może przyczynić się do pęknięcia ogniwa podczas pracy w trybie bezpośredniego wewnętrznego krakingu, choć może również charakteryzować się większą wytrzymałością mechaniczną.

Następnie, w rozprawie przedstawiono eksperymentalne badania wpływu zmiennych warunków pracy, takich jak obciążenie prądowe i przepływ paliwa, na poziom degradacji oraz wydajność 10 ogniwowego stosu  $\text{NH}_3$ -SOFC zintegrowanego z zewnętrznym reaktorem krakingu amoniaku. Celem badania była symulacja profilu obciążenia barki napędzanej systemem  $\text{NH}_3$ -SOFC z zestawem baterii litowo-jonowych pozwalającego na zmniejszenia ilości nieustalonych stanów pracy stosów ogniwa. Jako punkt wyjścia do symulacji zmiennego cyklu pracy barki zastosowano dostępne w literaturze charakterystyki zapotrzebowania na moc napędową tego typu jednostki. Badania wykazały, że średnia degradacja stosu w ciągu 550 godzin w różnych warunkach, w tym w dynamicznej zmianie stanów pracy, wynosi około 0,38%. Ponadto zaobserwowano spadek całkowitego oporu powierzchniowego (ASR, ang. *area-specific resistance*) w pierwszych godzinach eksperymentu, pomimo zmian w trybach pracy i ilości dostarczanego paliwa. Najniższą wartość ASR zaobserwowano około 200 godzin, po czym nastąpił stały wzrost aż do końca eksperymentu. Żaden z wybranych i zweryfikowanych trybów pracy, ani ich wariantów, nie spowodował znaczących spadków napięcia stosu. Eksperyment wykazał, że maksymalna zmierzona sprawność elektryczna stosu  $\text{NH}_3$ -SOFC dla pracy przy 20% redukcji obciążenia w stosunku do punktu pracy wyniosła 62,54%, przy 77% stopniu wykorzystania paliwa. Przy nominalnym obciążeniu 24 A, napięcie referencyjnego ogniwa wynosiło 0,89 V, a moc i sprawność elektryczna stosu wynosiły kolejno 204 W oraz ok. 60%. W tej części badań podjęto również próbę przeprowadzenia analiz stosów DA-SOFC oraz stosu zasilanego rozrzedzonym amoniakiem symulującym 50% pre-kraking (P-C, ang. *pre-cracking*). W obu przypadkach zostały zmierzone charakterystyki zależności napięcia stosu od natężenia prądu, które wykorzystano w dalszej części pracy - części numerycznej, jednak same stosy ulegały awarii po kilku godzinach pracy.

Trzecia część wyników rozprawy dotyczy analizy *post-mortem* pojedynczych ogniwa półtechnicznych oraz stosów. Badania wykazały, że praca w trybie bezpośredniego zasilania amoniakiem – DA-SOFC – nie może zostać zaimplementowana w badanych typach ogniwa w sposób jaki badano je w trakcie realizacji rozprawy. Jednak analiza zidentyfikowała również różne przyczyny awarii dla pojedynczych ogniwa oraz dla stosów ogniwa. W przypadku ogniwa półtechnicznych 5 cm  $\times$  5 cm awarie związane były z uszkodzeniem mechanicznym ogniwa, natomiast w przypadku stosów, na podstawie wyników uważa się, że za awarię odpowiadała korozja elementów stalowych oraz, w konsekwencji, wewnętrzne spalanie wodoru lub amoniaku. W obu przypadkach nie zaobserwowano nitryfikacji ogniwa.

Czwarta sekcja przedstawia wyniki badań numerycznych, które analizują skutki zmiany stanów pracy systemu energetycznego opartego na  $\text{NH}_3$ -SOFC. Analiza opisuje, w jaki sposób charakterystyka systemu zmienia się przy pracy w trybie pre-krakingu (P-C), a jak trybie bezpośredniego krakingu wewnętrznego (DIC). Badanie numeryczne zostało zweryfikowane na podstawie pomiarów wykonanych na stosach ogniwa (w trybach DIC, P-C oraz symulowanego za pomocą  $\text{N}_2$  i  $\text{H}_2$  amoniaku) i wykorzystuje model zredukowanego obwodów (ROM, ang.



*reduced order modeling*). Metoda ta pozwala na przełożenie eksperymentalnych wyników stosów na badania numeryczne systemu energetycznego koncentrujące się na określeniu wydajności oraz produkcji ciepła. Przedstawione rezultaty badań wypełniają istotną lukę związaną z niewielką bazą danych dotyczących analiz instalacji NH<sub>3</sub>-SOFC z uwzględnieniem pomiarów eksperymentalnych stosów ogniwi. Rezultaty wykazują, że sprawność elektryczna stosów SOFC o sumarycznej mocy 100 kW zasilanych amoniakiem w trybie DIC oraz P-C może osiągnąć 60% przy sprawności elektrycznej netto wynoszącej 55%, co daje prawie 10% wyższą sprawność elektryczną netto systemu niż w przypadku zasilania instalacji wodorem. Ponadto badania numeryczne na podstawie danych eksperymentalnych wykazały, że system może działać w zakresie od 20 kW do 250 kW, w zależności od dostarczanego paliwa, utleniacza oraz wymaganego obciążenia instalacji. Jednak duży wzrost przepływu paliwa i praca na przeciążeniu względem projektowanego punktu pracy wiąże się z kilkuprocentowym spadkiem sprawności elektrycznej systemu. W końcowej części pracy określono, w jaki sposób można poprawić sprawność całego łańcucha *Power-to-Ammonia-to-Power* poprzez zastosowanie wybranych systemów NH<sub>3</sub>-SOFC w odniesieniu do silników spalinowych zasilanych amoniakiem.



## Abstract

Ammonia ( $\text{NH}_3$ ) is a chemical composed of 75% hydrogen and 25% nitrogen, making it a promising low-carbon alternative fuel. It has the same volumetric energy density as fuels as LNG, CNG, LPG, and hydrogen. Additionally, it can be stored under favorable conditions - approximately  $-33^\circ\text{C}$  at 1 bar and  $20^\circ\text{C}$  at 10 bar. The use of ammonia in the energy industry reduces carbon dioxide emissions but its indirect combustion, for instance in internal combustion engines, increases  $\text{NO}_x$  emissions. The use of ammonia in solid oxide fuel cells, which have operating temperatures lower than those of thermal  $\text{NO}_x$  formation, is being investigated in order to reduce emissions of both of these greenhouse gases and increase the efficiency of the process of converting chemical energy to electricity. Consequently, ammonia-fueled solid oxide fuel cell technology has the potential to be widely used in the decarbonization of certain energy-intensive energy processes, large-scale renewable energy storage systems, and on-board energy sources for propulsion of medium and large marine vessels. To achieve these objectives, however, a comprehensive feasibility study of using ammonia in SOFC-based systems must be conducted, taking into consideration different fuel conversion methods and measurements in off-design operating states.

The dissertation presents four sections of research: (i) a study of a  $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$  direct ammonia solid oxide fuel cell, (ii) a developmental study of  $\text{NH}_3$ -SOFC stacks, (iii) a post-mortem analysis of cells and stacks, and (iv) a numerical study of a plant containing  $\text{NH}_3$ -SOFCs. This method enabled a comprehensive and in-depth analysis of the industrial application of ammonia-fueled solid-oxide fuel cells, from fundamental research to the development of SOFC technology.

In the first part of the study, the performance of single fuel cells operating in DA-SOFC mode was characterized. Its primary objective was to determine the current-voltage dependence of the cells and the degradation rate as a function of operating time. The thickness of the anode support layer of solid-oxide fuel cells was measured at 400 and 1000  $\mu\text{m}$  to identify its effect on the process of direct internal cracking occurring on the nickel catalyst, which is one of its key components. Experiments have demonstrated that, regardless of the thickness of the anode support layer, ammonia-fed cells rupture during operation. A numerical and *post-mortem* analysis of the cells was conducted to determine the reasons for their failure. OpenFoam® thermodynamic analysis and computational fluid dynamics (CFD) software developed with a kinetic method for modeling electrochemical processes has been used for numerical analysis. As a novel contribution to the OpenFuelCell module, a source component responsible for the internal cracking of ammonia on a nickel catalyst as well as additional components in the kinetic model determining concentration losses at both the air and fuel electrodes were introduced. The calculations allowed for the experimentally impossible determination of the temperature gradient inside a fuel cell operating in DA-SOFC mode. In addition, theoretical  $\text{NH}_3$  emissions were determined by analyzing the ammonia cracking in the SOFC anode. Based on numerical analysis for three anode support thicknesses of 200, 400, and 1000  $\mu\text{m}$ , it was determined that thinning the cell and decreasing its operating temperature decreases the conversion of ammonia, thereby increasing its emission. Nonetheless, a thicker substrate layer induces higher

temperature gradients in the cell (up to 70°C), which may contribute to cell cracking during direct internal cracking operation, despite possessing greater mechanical strength.

The dissertation subsequently presents an experimental investigation of the effects of varying operating conditions, such as current load and fuel flow, on the level of degradation and performance of a 10-cell NH<sub>3</sub>-SOFC stack integrated with an external ammonia cracking reactor. The objective of the study was to simulate the load profile of a barge propelled by an NH<sub>3</sub>-SOFC system with a set of lithium-ion batteries allowing for the reduction of transient operation of the cell stacks. As a starting point for simulating the variable duty cycle of a barge, the propulsion power demand characteristics of this class of vessel available in the literature were used. The study demonstrated that the average stack degradation over 550 hours under varied conditions, including dynamic change in operating states, was 0.38 percent. In addition, a decrease in total area-specific resistance was observed within the first few hours of the experiment, despite alterations in operating modes and fuel supply. The lowest area-specific resistance value was observed around 200 hours, followed by a steady increase until the conclusion of the experiment. None of the selected and verified operating modes or their variants caused the stack voltage to decrease by a significant amount. The experiment revealed that the NH<sub>3</sub>-SOFC stack's maximum measured electrical efficiency for operation at a 20% load reduction from the operating point was 62.54 percent, with a 77% of fuel utilization rate. At a nominal capacity of 24 A, the voltage of the reference cell was 0.89 volts, and the power and electrical efficiency of the stack were 204 W and approximately 60%, respectively. In this part of the investigation, DA-SOFC stacks and a stack fed with diluted ammonia simulating 50% pre-cracking (P-C, or pre-cracking) were also analyzed. In both instances, the characteristics of the dependence of the stack voltage on the current were measured and utilized in the numerical portion of the work, but the stacks themselves failed after several hours of operation.

The third section of the dissertation's observations is devoted to the post-mortem examination of individual semi-technical cells and stacks. The research revealed that operation in direct ammonia supply mode - DA-SOFC - could not be implemented in the studied cell types in such manner. However, the analysis also uncovered distinct failure causes for solitary cells and cell stacks. In the case of 5 cm × 5 cm semi-technical cells, the failures were due to mechanical failure of the cells, whereas in the case of stacks, corrosion of steel elements and, consequently, internal combustion of hydrogen or ammonia are believed to be to fault. In neither instance was nitrification of the cells observed.

The fourth section presents the results of a numerical study that analyzes the effects of changing operating states of an NH<sub>3</sub>-SOFC-based power system. The analysis describes how the system characteristics change when operating in pre-cracking (P-C) mode versus direct internal cracking (DIC) mode. The numerical study has been verified based on measurements made on cell stacks (in DIC, P-C and simulated with N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> ammonia modes) and uses reduced-order modeling. This method allows the experimental results of the stacks to be converted into numerical studies of the power system that determine efficiency and heat production. The presented research results address a significant absence in the limited database of analyses of NH<sub>3</sub>-SOFC plants, which includes measurements of cell stacks. The results indicate that the electrical efficiency of SOFC stacks with a total capacity of 100 kW fueled by ammonia in DIC and P-C mode can reach 60% with a net electrical efficiency of 55%, which is nearly

10% higher than when the plant is fueled by hydrogen. In addition, numerical studies based on experimental data have demonstrated that the system can operate between 20 kW and 250 kW, depending on the fuel supplied, the oxidizer, and the current load of stack. Nonetheless, a significant increase in fuel flow and operation at an excess relative to the designed operating point is associated with a decline in the electrical efficiency of the system by a few percentage points. In the final section of the paper, it is determined how the efficiency of the entire Power-to-Ammonia-to-Power cycle can be enhanced by applying certain  $\text{NH}_3$ -SOFC systems to ammonia-fueled internal combustion engines.

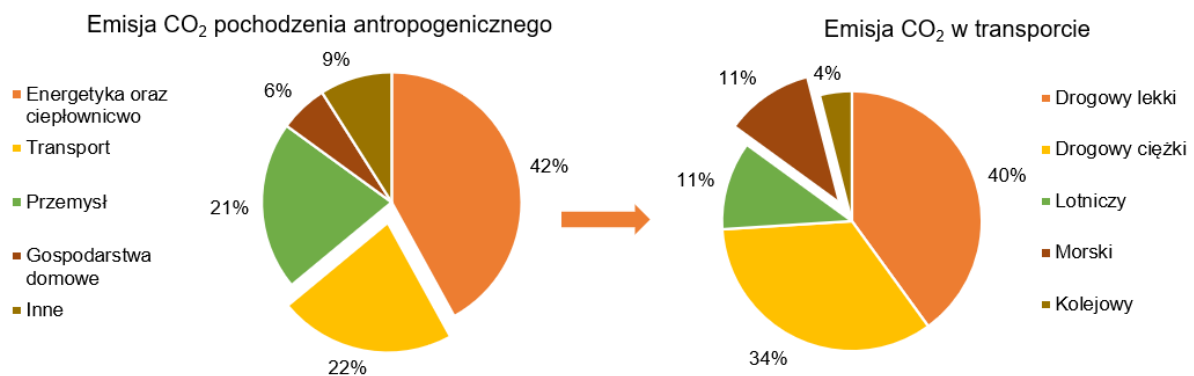


## 1. Wstęp

Obawy o zmianę klimatu prowadzą do niekwestionowanej transformacji przemysłu. Od lat 70-tych XX wieku wydanych zostało ponad 50 istotnych dokumentów o zasięgu międzynarodowym dotyczących polityki klimatycznej i sposobów ochrony środowiska [1]. Autorami tych dokumentów są Organizacja Narodów Zjednoczonych (ONZ), Komisja Europejska (EC, ang. *European Comission*), Międzyrządowy Zespół ds. Zmian Klimatu (IPCC, ang. *Intergovernmental Panel on Climate Change*), Międzynarodową Organizację Morską (IMO, ang. *International Maritime Organization*) oraz inne jednostki mające na celu określenie wpływu człowieka na ekosystem. Większość z nich jednogłośnie określa, że aktualny sposób funkcjonowania ludzkości degraduje środowisko.

Zmiany wywołane polityką klimatyczną silnie wpływają na sektor energetyczny oraz transportowy. W branży energetycznej zauważalny jest wzrost wykorzystania odnawialnych źródeł energii (OZE) [2]. Równolegle wzrasta produkcja niskoemisyjnych paliw produkowanych syntetycznie, wykorzystywana do stabilizacji fluktuacji produkcji energii związanej nieregularnością OZE. Zmiany sektora paliwowego naturalnie dotyczą również sektora transportowego, który dąży do przejścia na alternatywne, syntetycznie produkowane nośniki energii dostosowując się do regulacji wymuszających redukcję gazów cieplarnianych.

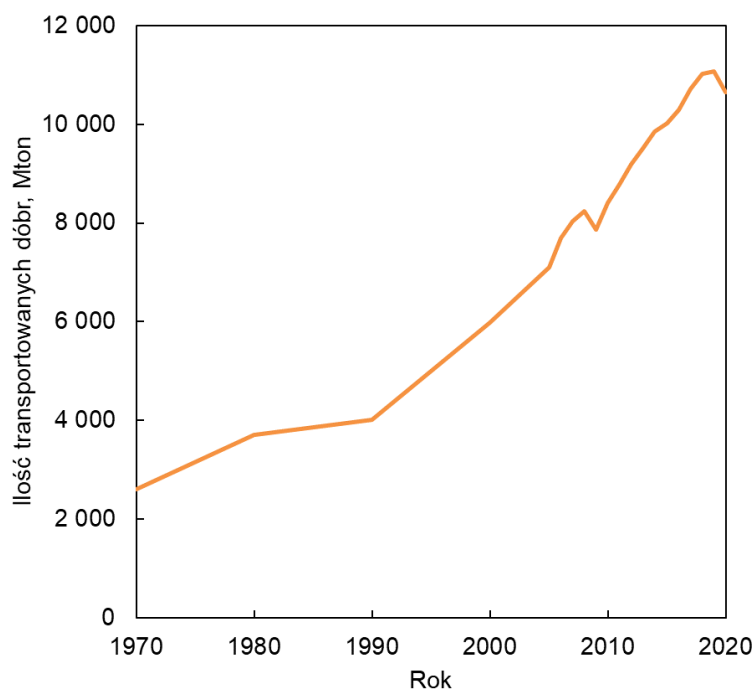
Łącznie transport (w tym morski – 2,5% [3], kolejowy – 0,9%, ciężki drogowy – 8.8% Rys. 1) odpowiada za ok. 22% całkowitej antropogenicznej emisji CO<sub>2</sub>. Stanowi to obszar do potencjalnej sporej redukcji emisji gazów cieplarnianych poprzez zastosowanie niskoemisyjnych paliw syntetycznych, tym samym otwierając na nie ogromny rynek zbytu.



Rys. 1. Emisja CO<sub>2</sub> pochodzenia antropogenicznego z wyszczególnieniem sektora transportowego. Na podstawie [4]

Sektor morski stanowi około 11% całkowitego transportu, jednocześnie odpowiadając za przewóz około 90% dóbr konsumpcyjnych [5]. Od 1974 roku ilość transportowanego towaru drogą morską wzrosła z 3,3 mln ton do 11 mln ton (Rys. 2) [6]. Całkowita flota światowa liczy około 100 000 statków towarowych i tylko w 2019 roku odnotowano wzrost liczby statków o 4% [5]. Ponad 90% statków jest zasilanych olejami opałowymi, które zgodnie z działaniami podjętymi w kierunku osiągnięcia neutralności klimatycznej zostaną wycofane w najbliższych latach [4,5]. Główną alternatywą dla statków zasilanych ciężkimi olejami opałowymi są statki zasilane LNG, którego główny składnik – metan – może być wytwarzany syntetycznie z uwzględnieniem sekwestracji CO<sub>2</sub>. Jednak do 2018 r. zwodowanych było zaledwie 88

jednostek zasilanych LNG, a na rok 2026 szacuje się, że liczba ta wzrośnie zaledwie do 357, co jednoznacznie wskazuje na powolne wprowadzanych zmian w tym sektorze.



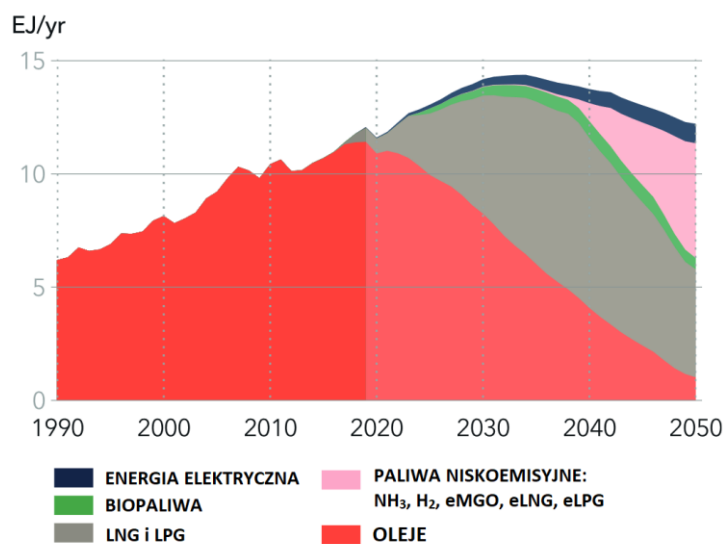
**Rys. 2. Charakter wzrostu transportowanych dóbr na przestrzeni ostatnich 50 lat. Na podstawie [5]**

Wspomniana wyżej Międzynarodowa Organizacja Morska (IMO) wprowadziła regulacje dotyczące emisji gazów cieplarnianych w perspektywie do 2050 roku. W IV raporcie IMO określono, że emisja powinna zostać ograniczona o 40% do 2030 i o 70% do 2050 roku. Jednak redukcja emisji gazów cieplarnianych obejmuje nie tylko restrykcje względem CO<sub>2</sub>, ale także tlenków azotu, tlenków siarki i pyłu zawieszonego [6–8]. Oczywiście staje się zatem, że wielkoskalowe wykorzystanie LNG jako obecnie jedynej alternatywy w sektorze morskim, nie pozwoli na osiągnięcie celów IMO. Otwiera się zatem furtka dla konkurencyjnych paliw alternatywnych.

Norweskie towarzystwo klasyfikacyjne DNV zajmująca się rejestracją jednostek, doradztwem i ekspertyzami w przemyśle morskim określiła, że aby spełnić wymogi w 2050 r. ok. 40% statków powinna być zasilana LNG, a kolejne 40% innymi paliwami niskoemisyjnymi, w tym amoniakiem (Rys. 3) [12]. Angielska organizacja UMAS [13] ukierunkowana w tym samym sektorze, zaproponowała kolejne dwa rozwiązania pozwalające na redukcję emisji w transporcie morskim o 50% i 100%, zastępując odpowiednio w połowie lub w całości aktualnie stosowane paliwa NH<sub>3</sub>.

Zmiany te wskazują, że jednym z kierunków rozwoju sektora morskiego wydaje się być zastosowanie amoniaku jako paliwa. Niesie to za sobą konsekwencje również w przemyśle energetycznym, gdyż wprowadzenie nowych paliw prowadzi do transformacji starych lub wdrażania nowych systemów do konwersji energii. Natomiast powolne wdrażanie takich paliw jak LNG daje szansę na pojawienie się nowej konkurencyjnej technologii.





dane historyczne: IEA WEB (2020)

**Rys. 3. Zużycie energii (EJ rok<sup>-1</sup>) i przewidywany mikś paliwowy na lata 2018-2050 w transporcie morskim. Dane oszacowane przez DNV w odniesieniu do celów redukcji emisji stawianych przez IMO dla sektora transportu morskiego. Na podstawie [12]**

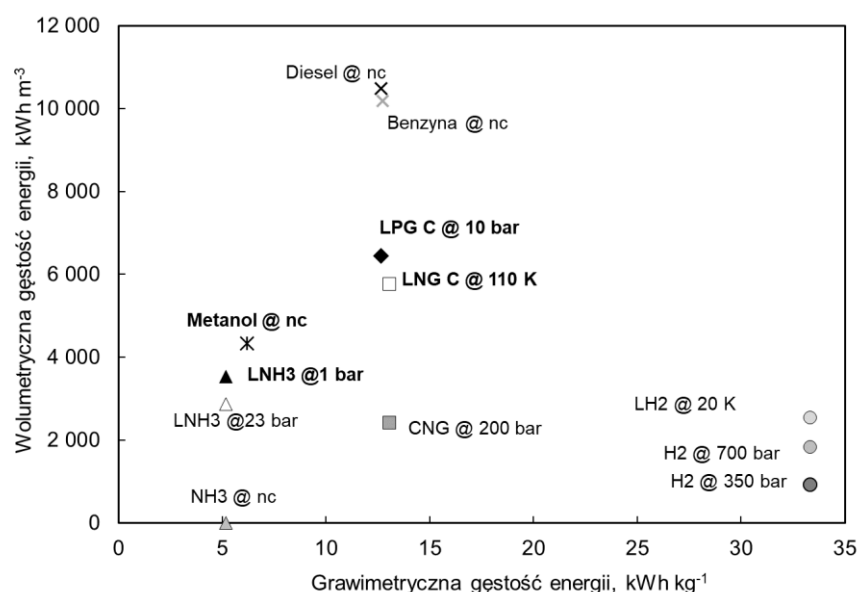
## 1.1 Porównanie paliw produkowanych syntetycznie o wysokim potencjale wdrożenia w transporcie morskim

Paliwa produkowane syntetycznie można podzielić na dwie główne grupy: (i) węglowodorowe, oraz (ii) niezawierające węgla (Tabela 1). Głównymi przedstawicielami węglowodorowych paliw produkowanych syntetycznie są: LNG, CNG, LPG oraz metanol. Natomiast najistotniejszymi paliwami niezawierającymi węgla w strukturze są: wodór, który jest bezpośrednio produkowany z OZE i amoniak, który nazywany jest nośnikiem wodoru, gdyż źródłem energii chemicznej w  $\text{NH}_3$  jest wiązanie pomiędzy azotem a wodorem.

Tabela 1. Zestawienie paliw produkowanych syntetycznie z podziałem na węglowodorowe i niezawierające węgla

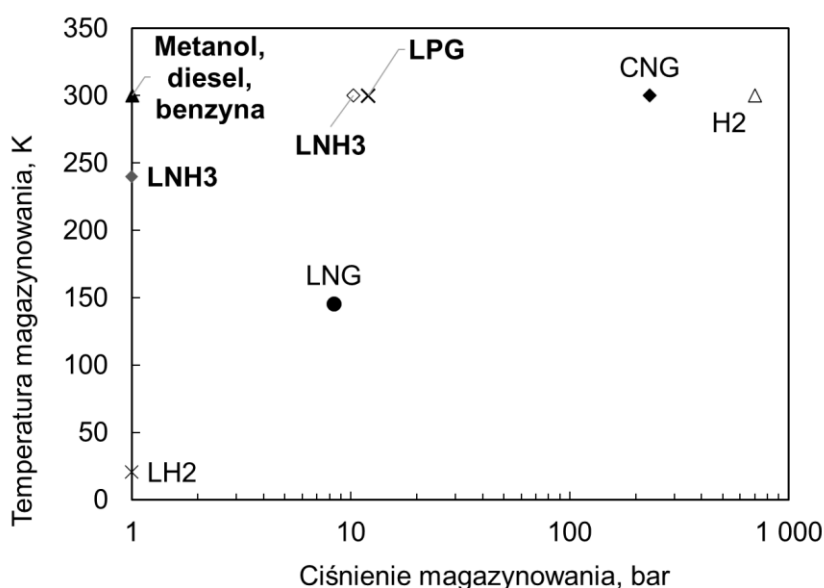
Paliwa węglowodorowe	Paliwa niezawierające węgla
LNG	Amoniak
CNG	Wodór
LPG	
Metanol	

Paliwa węglowodorowe charakteryzuje bardzo wysoka wolumetryczna gęstość energii. Między innymi jest to jeden z powodów powszechnego wykorzystywania paliw kopalnych. Jednak zawierają one węgiel, co bez sekwestracji  $\text{CO}_2$  z procesów energetycznych i przemysłowych wyklucza je w walce o przejęcie rynku paliwowego w zero-emisyjnym scenariuszu. Jak widać z Rys. 4 paliwa nie zawierające węgla mają dużo niższą wolumetryczną gęstość energii. Porównując LPG, LNG, metanol z  $\text{LNH}_3$  (ang. *liquefied ammonia*) magazynowany w ciśnieniu 1 bar oraz  $\text{LH}_2$  (ciekły wodór, ang. *liquefied hydrogen*) magazynowany w ciśnieniu 1 bar wolumetryczna gęstość energii określona jest następująco  $6\,440\text{ kWh m}^{-3}$ ,  $5\,770\text{ kWh m}^{-3}$ ,  $4\,330\text{ kWh m}^{-3}$ ,  $3\,530\text{ kWh m}^{-3}$ ,  $2\,550\text{ kWh m}^{-3}$  [14].



Rys. 4. Porównanie gęstości energetycznej wybranych paliw – skrót „nc” na wykresie oznacza warunki normalne (ang. *normal conditions*)

Można zatem stwierdzić, że ceną redukcji emisji jest prawie połowę niższa wolumetryczna gęstość energii. Porównanie to nie może być jednak rozpatrywane tylko w tym kontekście. Istotnym jest również sposób magazynowania paliwa. Na Rys. 5 przedstawiono temperatury i ciśnienia paliw w zależności od formy ich przechowywania. Wodór czy to ciekły czy sprężony charakteryzują skrajne wartości. Aby był on konkurencyjny energetycznie musi być przechowywany w bardzo niskiej temperaturze lub przy wysokich ciśnieniach. Wiąże się to z ogromnymi nakładami energetycznymi oraz zasobami technologicznymi pozwalającymi na bezpieczny transport substancji w wymaganych warunkach. Przekłada się to na wysokie koszty procesowania paliwa. Metan, podobnie do wodoru czy to w formie ciekłej czy sprężonej jest paliwem droгим w przygotowaniu i transporcie. Do tego dochodzą koszty i sprawność procesów jego produkcji oraz sekwestracji CO<sub>2</sub>. Natomiast LPG, metanol i LNH<sub>3</sub> magazynowane są bądź w warunkach normalnych bądź w temperaturze nie przekraczającej - 35°C czy nadciśnieniu poniżej 25 bar co niesie za sobą bezpośrednie zyski energetyczne oraz ekonomiczne w stosunku do LH<sub>2</sub> (temperatura składowania ok. -250°C), LNG (temperatura magazynowania ok. -110°C) czy CNG (ciśnienie magazynowania ponad 200 bar). Równocześnie substancje te są powszechnie stosowane w przemyśle, a ich procesowanie jest dostatecznie opanowane co obniża nakłady wymagane do odpowiedniego przygotowania technologicznego.



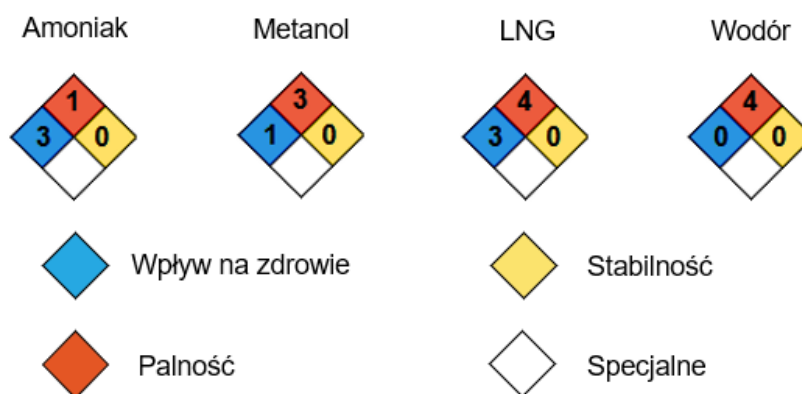
Rys. 5. Zestawienie warunków magazynowania wybranych paliw

Kolejną, kluczową kwestią wdrażania nowych paliw jest zachowanie bezpieczeństwa pracy i analiza ich wprowadzenia w kontekście potencjalnego zagrożenia dla ludzi i środowiska. Substancje chemiczne, w tym węglowodory wykorzystywane w przemyśle paliwowym, charakteryzują się łatwą palnością i niejednokrotnie mają negatywny wpływ na zdrowie zwierząt i ludzi. Tabela 2 opisuje amerykański standard NFPA 704 [15] Narodowego Związku Ochrony Przeciwożarowej (ang. *National Fire Protection Association*) umożliwiająca określenie zagrożeń płynących z wykorzystania danego związku chemicznego.

Tabela 2. Klasyfikacja NFPA 704 [15].

Rodzaj	Klasyfikacje
<b>Zdrowie</b>	0) Substancja nie zagraża zdrowiu 1) może powodować znaczne podrażnienie 2) może powodować czasową niedyspozycję lub trwały uraz 3) może spowodować poważne lub trwałe obrażenia 4) może powodować śmierć
<b>Palność</b>	0) substancja niepalna 1) musi być wstępnie podgrzana, zanim może nastąpić zapłon (temp. zapłonu powyżej 137°C) 2) musi być podgrzana lub mieć wysoką temperaturę otoczenia (temp. zapłonu poniżej 137°C) 3) może się zapalić w prawie wszystkich warunkach temperatury otoczenia (temp. zapłonu poniżej 37°C) 4) substancja łatwopalna. Szybko lub całkowicie odparowuje pod ciśnieniem atmosferycznym oraz temperaturze otoczenia (temp. zapłonu poniżej 22°C)
<b>Stabilność</b>	0) substancja nieaktywna chemicznie 1) niestabilna po podgrzaniu 2) charakteryzuje się gwałtowną przemianą chemiczną 3) wstrząs i ciepło mogą prowadzić do detonacji 4) może detonować bez ingerencji czynników zewnętrznych

Na Rys. 6 przedstawiono zagrożenia związane z czterema wybranymi paliwami: amoniakiem, metanolem, LNG i wodorem w oparciu o NFPA 704 [15]. Pomimo różnych negatywnych skutków dla zdrowia, amoniak został sklasyfikowany w tej samej grupie co LNG – 3 (może spowodować poważny lub trwały uszczerbek na zdrowiu) w kontekście niebezpieczeństwa dla zdrowia. Niewielkie stężenie amoniaku w powietrzu może prowadzić do trwałego uszczerbku na zdrowiu. Amoniak ma silny zapach i jest łatwo wyczuwalny przez ludzi w bardzo niskich stężeniach (kilka ppm), co ułatwia jego detekcję i umożliwia szybką ewakuację.  $\text{NH}_3$  jest substancją silnie reaktywną, o potencjale do reakcji w zależności od materiału, z którym ma kontakt, ale stabilną w warunkach normalnych. Rozpuszcza się w wodzie, przy czym wydziela ciepło co zwiększa jego bezpieczeństwo na wodzie, aczkolwiek prowadzi do zatrucia organizmów w niej żyjących. Obecność  $\text{NH}_3$ , kwasu azotowego i azotanu amoniaku może skutkować powstawaniem niebezpiecznych cząstek stałych w skali nanometrycznej [16]. Problem ten wydaje się być bardziej niebezpieczny dla aglomeracji miejskich o dużym zanieczyszczeniu niż dla rozwiązań „off-shore”. Ayvali i in. [17] odnieśli się także do niebezpieczeństw związanych z przedostawaniem się amoniaku do wody, który w bliskiej odległości jest zabójczy dla otaczającej przyrody. W porównaniu do LNG i metanolu istnieje dużo niższe niebezpieczeństwo zapłonu, aby do niego doszło amoniak musi przejść proces podgrzania [15,17]. Ponadto, amoniak nie jest substancją kriogeniczną, a czynnikiem chłodniczym, więc stwarza mniejsze ryzyko oparzeń niskotemperaturowych niż LNG czy ciekły wodór [61].



Rys. 6. Porównanie zagrożeń związanych z wybranymi paliwami (Na podstawie NFPA 704) [15]

Omówione powyżej informacje zgromadzono w Tabeli 3 w celu podsumowania. Skłaniają one do wskazania amoniaku jako paliwa o jednym z najwyższych potencjałów wdrożeniowych w sektorze morskim. Wydaje się, że najistotniejszym faktem jest, że jego główną zaletą na tle innych paliw jest brak węgla w strukturze. Uwypukla to pewną tendencję aktualnego rozwoju nauki i technologii, który w dużej mierze bazuje na wykluczaniu błędów poprzedniej generacji rozwiązań – a w tym przypadku potrzebę masowej redukcji emisji gazów cieplarnianych poprzez redukcję wykorzystania paliw kopalnych. Widać również pewne odgórne narzucanie rozwiązań, które następnie jest weryfikowane przez naukowców oraz przemysł. Gdyż wymogi redukcji emisji oraz sugestie dotyczące wykorzystania amoniaku jako paliwa już znalazły odzwierciedlenie w projektach wdrożeniowych. Świadczą o tym pierwsze przygotowania w stocznicach, jak i zespołach projektowych do wprowadzenia  $\text{NH}_3$ . W Chinach budowany jest pierwszy statek zasilany amoniakiem, w Unii Europejskiej (EU) podobnym zagadnieniem zajmuje się konsorcjum ShipFC [18], w Norwegii w październiku 2022 ogłoszono powstanie firmy (Amon Offshore) [19] zajmującej się produkcją statków zasilanych amoniakiem, a przedsiębiorstwo C-Job projektujące statki w 2019 roku otrzymało międzynarodową nagrodę za projekt jednostki pokrywającej zapotrzebowanie energetyczne pokładu w pełni zasilanej amoniakiem.

Wskazuje to na słuszność podejmowanego tematu. Potencjał amoniaku jako paliwa musi zostać zweryfikowany z wielu perspektyw: ekonomicznej, geopolitycznej, gospodarczej jak i technicznej. W ostatnim aspekcie jednym z głównych problemów jest wybór odpowiedniego systemu do konwersji energii chemicznej amoniaku na energię elektryczną. W następnym rozdziale Wstępu kwestia ta jest omówiona w kontekście wdrażania technologii ogniwo-paliwowych i porównana z silnikami spalinowymi, głównymi jednostkami wykorzystywanymi do produkcji energii w sektorze morskim.

Tabela 3. Wady i zalety wybranych paliw produkowanych syntetycznie

Paliwa produkowane syntetycznie	Zalety	Wady
<b>CH<sub>4</sub></b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) wysoka gęstość wolumetryczna</li> <li>2) paliwo powszechnie używane</li> <li>3) substancja nietrująca</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) substancja łatwopalna</li> <li>2) zawiera węgiel w strukturze</li> <li>3) nieekonomiczna w magazynowaniu</li> <li>4) wymaga dodatkowego energochłonnego procesu produkcyjnego</li> <li>5) wymaga sekwestracji CO<sub>2</sub></li> <li>6) sposób magazynowania (wysokie ciśnieni, niska temperatura) rodzi potencjalne zagrożenia życia</li> </ol>
<b>LPG</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) wysoka gęstość wolumetryczna</li> <li>2) paliwo powszechnie używane</li> <li>3) substancja nietrująca</li> <li>4) proste magazynowanie</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) substancja łatwopalna</li> <li>2) zawiera węgiel w strukturze</li> <li>3) wymaga dodatkowego energochłonnego procesu produkcji</li> <li>4) wymaga sekwestracji CO<sub>2</sub></li> </ol>
<b>Metanol</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) wysoka gęstość wolumetryczna</li> <li>2) proste magazynowanie</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) substancja łatwopalna</li> <li>2) zawiera węgiel w strukturze</li> <li>3) wymaga dodatkowego energochłonnego procesu produkcyjnego</li> <li>4) wymaga sekwestracji CO<sub>2</sub></li> </ol>
<b>Amoniak</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) powszechnie wykorzystywana substancja</li> <li>2) proste magazynowanie</li> <li>3) porównywalna wolumetryczna gęstość energii</li> <li>4) brak węgla w strukturze</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) substancja trująca</li> <li>2) wymaga dodatkowego energochłonnego procesu produkcji</li> </ol>
<b>Wodór</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) brak węgla w strukturze</li> <li>2) bezpośrednio produkowana w procesie elektrolizy z OZE</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) substancja łatwopalna</li> <li>2) nieekonomiczne magazynowanie</li> <li>3) sposób magazynowania (wysokie ciśnieni, niska temperatura) rodzi potencjalne zagrożenia życia</li> </ol>

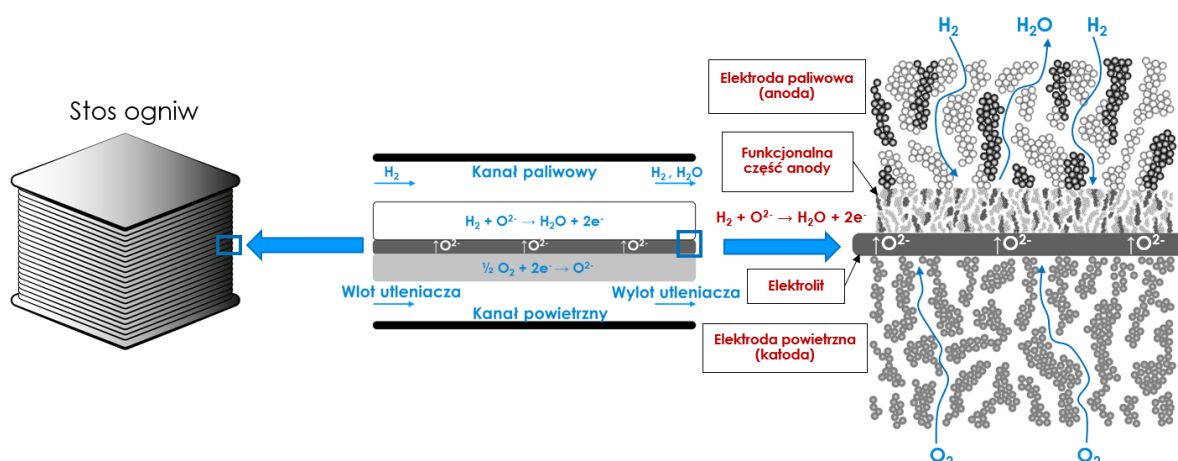
## 1.2. Wykorzystanie amoniaku w sektorze energetycznym

Jak wspomniano we wcześniejszej części rozprawy, wzrost udziału OZE wiąże się z wdrażaniem syntetycznej produkcji paliw. Podstawą tej koncepcji jest produkcja wodoru w procesie elektrolizy wody, w której cząsteczki wody rozszczepiane są na  $H_2$  i  $O_2$ . Zjawisko to wymaga dostarczenia energii elektrycznej i/lub ciepła. Pośród typowych rodzajów elektrolizerów wyróżnić można: elektrolizery stałotlenkowe (SOE, ang. *solid oxide electrolyzer*), alkaliczne (AWE, ang. *alkaline water electrolyzer*) oraz z membraną polimerową przewodzącą protony (PEMWE, ang. *proton exchange membrane water electrolyzer*). Procesy zachodzące w tego typu urządzeniach są odwracalne. Oznacza to, że z zastosowaniem tej samej technologii, lecz niekoniecznie w tym samym urządzeniu można konwertować energię chemiczną zawartą w paliwie np. w wodorze na energię elektryczną (i ciepło) w procesie elektrochemicznym – praca w trybie ogniwa paliwowego. W przypadku pracy w trybie ogniwa paliwowego stosowane są następujące skróty, odpowiadające do ww. elektrolizerom SOFC (przyp. ang. *solid oxide fuel cell*), AFC (ang. *alkaline fuel cell*), PEMFC (ang. *proton exchange membrane fuel cell*). Spośród wymienionych, wybranych rodzajów ogniw najwyższą sprawność wykazują stałotlenkowe ogniwa elektrochemiczne (SOC, ang. *Solid Oxide Cell*). Jedyną technologią, w której obecnie możliwa jest techniczna realizacja oby trybów pracy są ogniwa SOC. W tym zakresie należy wskazać na osiągnięcia Centrum Technologii Wodorowych (CTH<sub>2</sub>), Instytutu Energetyki w postaci instalacji HYDROGIN, która jest pierwszym urządzeniem tego typu, które powstało w Polsce i jako pierwsze na świecie zostało zintegrowane z elektrociepłownią [20].

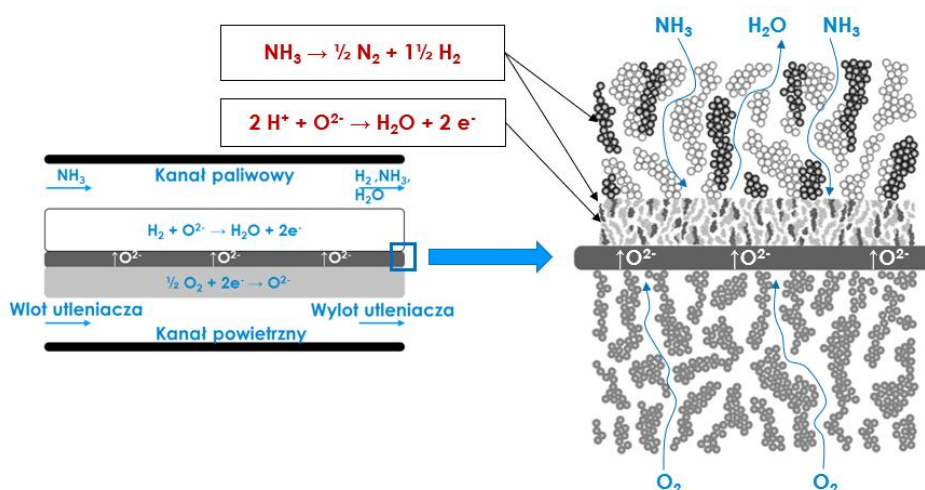
Stałotlenkowe ogniwa elektrochemiczne są urządzeniami pracującymi w temperaturze  $> 600^\circ C$ , w związku z tym przynależą one do grupy tzw. ogniw wysokotemperaturowych. Zasada ich działania w trybie SOFC polega na dostarczeniu wodoru do elektrody paliwowej, który pod wpływem temperatury i obecności katalizatora rozpada się na pojedyncze atomy wodoru. Podobny proces, w którym bierze udział tlen zachodzi po stronie powietrznej. Jony tlenu transportowane są na stronę paliwową przez stałotlenkowy ceramiczny elektrolit, będącym przewodnikiem jonowym i jednocześnie izolatorem elektrycznym. Źródłem wymuszającym transport jonów jest nierównowaga parcjalna/chemiczna między stroną powietrzną, a paliwową. Uproszczony schemat pracy ogniw przedstawiono na Rys. 7a. Stałotlenkowe ogniwa elektrochemiczne produkuje się w formie płytek o różnych wymiarach np.  $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$  zależnie od producentów. Moc pojedynczego ogniwa w trybie SOFC wynosi typowo 20-40 W, dlatego też, aby uzyskać wyższą moc, ogniwa łączy się w stosy. Pozwala to na uzyskanie dowolnej mocy o tej samej sprawności elektrycznej, tym samym pozycjonując technologię SOFC jako obiecującą alternatywę w odniesieniu do aktualnie stosowanych technologii, których sprawność energetyczna limitowana jest sprawnością Carnota.

Wysoka temperatura pracy oraz obecność katalizatora niklowego na elektrodzie paliwowej umożliwia wykorzystanie nie tylko wodoru, ale również innych paliw alternatywnych np. amoniaku bezpośrednio w ogniwach SOFC Rys. 7b [21]. Rozkład amoniaku (kraking) do  $N_2$  i  $H_2$ , zachodzi w temperaturze od  $350^\circ C$  do  $800^\circ C$  w zależności od katalizatora [22]. Z tego powodu, w przeciwieństwie do SOFC, niskotemperaturowe ogniwa paliwowe PEMFC wymagają zewnętrznego reaktora katalitycznego do rozkładu amoniaku oraz chłodnicy, aby dostarczyć paliwo w temperaturze roboczej stosu, czyli temperaturze poniżej  $100^\circ C$ .

a)



b)

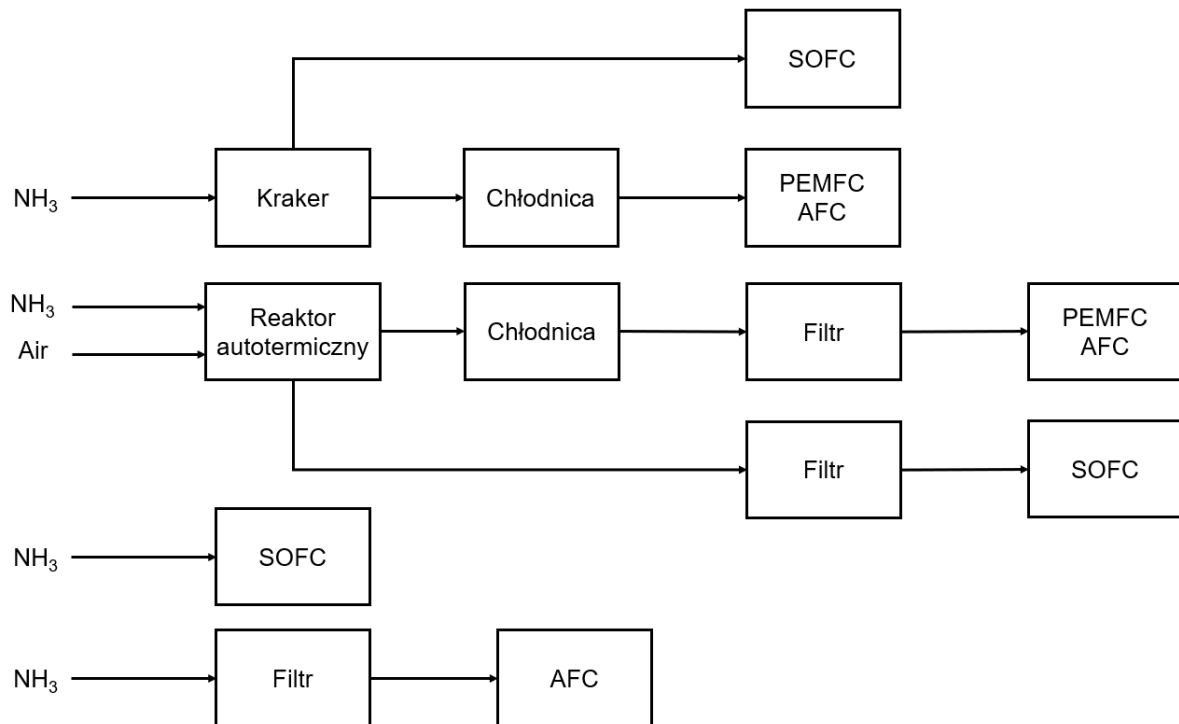


**Rys. 7. Uproszczony schemat działania ogniwa SOFC na przykładzie stosu ogniw płaskich: a) zasilanego wodorem (a) lub amoniakiem (b)**

Zastosowanie amoniaku w wybranym rodzaju ogniw paliwowych wymaga dodatkowych elementów pomocniczych w układzie przygotowania paliwa. Rys. 8 przedstawia możliwe konfiguracje wybranych typów ogniw paliwowych zasilanych amoniakiem. Rozkład amoniaku może być prowadzony w reaktorze jako proces krakingu endotermicznego lub jako proces autotermiczny z częściowym spalaniem wodoru. W drugim przypadku wraz z powietrzem do reaktora mogą być dostarczane tlenki azotu i siarki lub CO<sub>2</sub>. Jeśli gazy te nie zostaną oczyszczone, mogą zatruć ogniwa paliwowe – dezaktywacja miejsc aktywnych katalitycznie, powodująca spadek wydajności ogniwa. Co więcej, w procesie rozkładu autotermicznego, czyli częściowego spalania, istnieje możliwość pojawienia się tlenków azotu, które mogą niekorzystnie wpływać na działanie ogniw typu PEM [23]. CO<sub>2</sub> natomiast może być niebezpieczny dla AFC, a siarka zatruwać SOFC [24]. Z tego powodu w instalacjach potrzebne są również dodatkowe filtry. Dużą zaletą ogniw SOFC, jest to, że nie wymagają one reaktora do krakingu NH<sub>3</sub> [25]. Podobnie jest w przypadku AFC jednak, jeśli osiągi SOFC zasilanych NH<sub>3</sub> są bardzo zbliżone



do osiągnięć SOFC zasilanych  $H_2$ , to osiągnięć AFC w analogicznym porównaniu są stosunkowo niskie [26]. Natomiast w przypadku ogniów typu PEM amoniak je uszkadza [27].



**Rys. 8. Możliwe konfiguracje urządzeń pomocniczych dla wybranych ogniów paliwowych zasilanych amoniakiem**

W związku z tym należy stwierdzić, iż aby wykorzystać  $NH_3$  w systemach z ogniwoami typu PEMFC oraz AFC, konieczne jest stosowanie dodatkowych komponentów (Rys. 8) umożliwiające prawidłowe przetwarzanie paliwa. Choć same ogniwa nie wymagają zmian technologicznych, to cały system wymaga przeprojektowania, co może blokować implementację amoniaku w tych rozwiązaniach redukując gęstość mocy systemów. Z drugiej strony, biorąc pod uwagę ograniczoną liczbę wymaganych dodatkowych elementów, a także temperatury krakingu  $NH_3$  i pracy ogniów paliwowych, optymalne wydaje się zastosowanie technologii SOFC. Według Międzynarodowej Agencji Energetycznej (IEA, ang. *International Energy Agency*) pojazdy elektryczne SOFC zasilane amoniakiem znajdują się na 4-5 poziomie gotowości technicznej (TRL, ang. *technology readiness level*). Nie znaleziono natomiast informacji dot. TRL dla systemów PEMFC lub AFC zasilanych amoniakiem. Co wydaje się potwierdzać słuszność skupienia na technologii SOFC.

Konkurencyjne względem SOFC w aspekcie wykorzystania amoniaku jako paliwa wydają się być silniki spalinowe będące wiodącą na rynku technologią przetwarzania paliw w sektorze morskim. Ich przewagą jest wieloletnia pozycja na rynku urządzeń napędowych oraz szeroki wachlarz producentów. Natomiast obecnie istnieje niewiele firm produkujących ogniwa SOFC lub oparte na nich systemy energetyczne. Większość proponowanych systemów SOFC produkowanych jest w skali 1-10 kW, czyli w zakresie, który nie spełnia wymagań sektora morskiego. Jedynie pojedyncze firmy (np. Bloom Energy, czy Mitsubishi) oferują systemy SOFC o mocy powyżej 100 kW. Może to powodować, że pierwsze wdrożenia w tym sektorze dotyczyć będą systemów na bazie silników spalinowych. Jednak aktualnie nie można

wykluczyć pojawienia się w przemyśle transportowym systemów NH<sub>3</sub>-SOFC, między innymi z powodu obiecujących danych dotyczących gęstości mocy oraz sprawności systemów energetycznych produkowanych z ich zastosowaniem.

W ramach projektu NAUTILIUS koordynowanego przez Niemiecką Agencję Kosmiczną (DLR) opublikowany został artykuł przeglądowy, w którym zebrano dane na temat przedsiębiorstw oferujących systemy SOFC oraz PEMFC. Ponadto w dokumencie zebrano gęstości mocy przez nie osiągnięte ułatwiając ich porównanie względem aktualnie stosowanych w przemyśle transportowym technologii takich jak silnik spalinowe [28]. Jednakże porównanie dotyczy instalacji zasilanych wodorem, gdyż aktualnie nie ma danych producentów względem instalacji zasilanych amoniakiem. Na tej podstawie w Tabeli 4 porównano osiągi technologii SOFC i PEMFC w odniesieniu do typowego silnika wysokoprężnego o mocy 500 kW. Z zestawienia wynika, że systemy PEMFC i SOFC pod względem grawimetrycznej i wolumetrycznej gęstości mocy są konkurencyjne w stosunku do silników Diesla. Warto jednak zauważyć, że porównanie NAUTILIUS napotkało ograniczone dane dotyczące grawimetrycznej gęstości mocy zarówno stosów ogni w paliwowych PEMFC, jak i SOFC. W dokumencie wykazano, że maksymalna grawimetryczna gęstość mocy stosów PEMFC jest niższa niż maksymalna grawimetryczna gęstość mocy systemów. Jest to związane z ograniczonymi informacjami udostępnianymi przez producentów. Mimo braków w zebranych informacjach przedstawione porównanie wykazuje, jakich gęstości mocy można oczekiwać od systemów ogni paliwowych, które prawdopodobnie staną się bardziej powszechne na rynku w najbliższych latach uwzględniając rosnące zainteresowanie wodorem w przemyśle energetycznym. Dodatkowo w zestawieniu zebrane zostały sprawności elektryczne systemów. Systemy na bazie SOFC mogą osiągać do 65% sprawności, co ma istotny wpływ na ich wysoką popularność, gdyż oprócz redukcji emisji możliwa jest redukcja wykorzystywanego do napędu paliwa. Zatem odnosząc się do wcześniej zebranych informacji na temat budowy systemów zasilanych NH<sub>3</sub> i opartych na ogniach paliwowych, oraz danych dotyczących gęstości mocy i sprawności elektrycznej systemów SOFC, wydaje się że mają one największy potencjał wdrożeniowy w sektorze transportu morskiego w porównaniu do innych ogni w paliwowych.

**Tabela 4. Porównanie technologii SOFC i PEMFC zasilanych wodorem z przykładowym silnikiem Diesla o mocy 500 kW [28,29]**

Technologia	Gęstość mocy wolumetryczna, kW m <sup>-3</sup>	Gęstość mocy grawimetryczna, kW t <sup>-1</sup>	Sprawność elektryczna, %
Stos SOFC	200-400	<100	-
System SOFC	2-100	<70	35-65
Stos PEMFC	50-200	100-600	-
System PEMFC	4-500	10-500	40-60
Silnik Diesla 500 kW [29]	235	330	-

## 2. Przegląd literaturowy

W latach 2017-2022 pojawiło się wiele dokumentów przeglądowych i analiz dotyczących wykorzystania amoniaku w sektorze energetycznym, zwłaszcza z perspektywą wykorzystania go jako paliwa do napędu statków. MacFarlane i in. [30] stworzyli mapę gospodarki amoniakiem. W opracowaniu poruszono tematykę przemysłu morskiego i ogniw paliwowych. Wskazując amoniak jako paliwo pozwalające na zrównoważony rozwój gospodarki. Było to jednym z motywów do szerszej analizy tematu, czego wynikiem była praca przeglądowa, w której byłem autorem wiodącym [1]. Oba dokumenty wskazują, że rozproszona i dobrze poznana gospodarka amoniakalna umożliwi łatwą implementację  $\text{NH}_3$  jako paliwa w transporcie morskim uwzględniając, że sektor morski jest aktualnie odpowiedzialny za większą część przewozu handlowego amoniaku. Przegląd uwzględnia lokalizacje terminali importowych i eksportowych, jak i geopolityczną lokalizację głównych producentów amoniaku. Podobną analizę przeglądową przeprowadzili Hasan i in. [31]. Autorzy skupili się na porównaniu technologii przetwarzania amoniaku i określili, że aby  $\text{NH}_3$  jako paliwo był konkurencyjny wymagana jest poprawa procesu sprawności konwersji energii chemicznej do elektrycznej. Krok dalej poszli Mallouppas i Yfantis [32] stwierdzając, że w przypadku zastosowania  $\text{NH}_3$  do zasilania statków prawdopodobnie wysokoprężne silniki spalinowe w perspektywie krótkoterminowej nie zostaną zastąpione nowymi technologiami i przewidują, że pierwsze rozwiązania mogą mieć charakter dwupaliwowy (ang. *dual-fuel*). Jednocześnie zwrócili uwagę na atrakcyjność wykorzystania ogniw paliwowych i możliwość redukcji nie tylko  $\text{CO}_2$ , ale również  $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_x$  zwłaszcza przy zasilaniu ich niskoemisyjnymi paliwami. Typują PEMFC, MCFC (ang. *molten carbonate fuel cell*) i SOFC jako najbardziej obiecujące technologie.

W celu przybliżenia problematyki omówionego tematu stworzono zwarty rys zagadnień dotyczących analiz porównawczych alternatywnych paliw o wysokim potencjale wdrożenia w sektorze morskim. Reorganizacja sektora morskiego z konwencjonalnych na nowe niskoemisyjne paliwa pociąga za sobą szereg zmian związanych z kosztami, infrastrukturą i bezpieczeństwem. Prowadzi to do wymogu opracowania rzetelnych analiz pozwalających na wybór odpowiedniego paliwa. W 2015 roku Matzen i in. [33] przedstawili analizę techniczno-ekonomiczną produkcji amoniaku i metanolu w oparciu o elektrownię wiatrową. Do porównania paliw wykorzystali wielokryterialną analizę uwzględniającą wskaźniki ekonomiczne oraz zrównoważonego rozwoju. Na podstawie stworzonego rankingu określili, że synteza amoniaku niskoemisyjnego może nie być wystarczająco konkurencyjna względem wodoru i metanolu. Natomiast cztery lata później w 2019 Zhao i in. [34] przedstawili analizę wraz z opisem poszczególnych kosztów produkcji wodoru, metanolu oraz amoniaku i wciągnęli odmienny wniosek: amoniak jest najtańszym paliwem, a jego największą przewagą nad metanolem jest brak kosztu separacji dwutlenku węgla z powietrza, co jest nieodłączną częścią produkcji  $\text{CH}_3\text{OH}$ , aby uznać go za niskoemisyjny. W tym samym roku F. Baldi i in. [35] przedstawili techniczno-ekonomiczną perspektywę wykorzystania amoniaku, wodoru i napędu elektrycznego w sektorze morskim z uwzględnieniem transportu, magazynowania i konwersji energii. Wyniki wykazały, że amoniak jest tańszy i bardziej wydajny w użyciu niż ciekły wodór. W 2020 ukazał się artykuł autorstwa M. Al-Breiki i Y. Bicer [36] porównujący alternatywne paliwa za pomocą wielokryterialnej analizy decyzyjnej. Tym razem wyniki pokazały, że amoniak jest dość droгим paliwem w porównaniu do LNG i DME (ang. *dimethyl ether*) czy metanolu. Choć amoniak nie

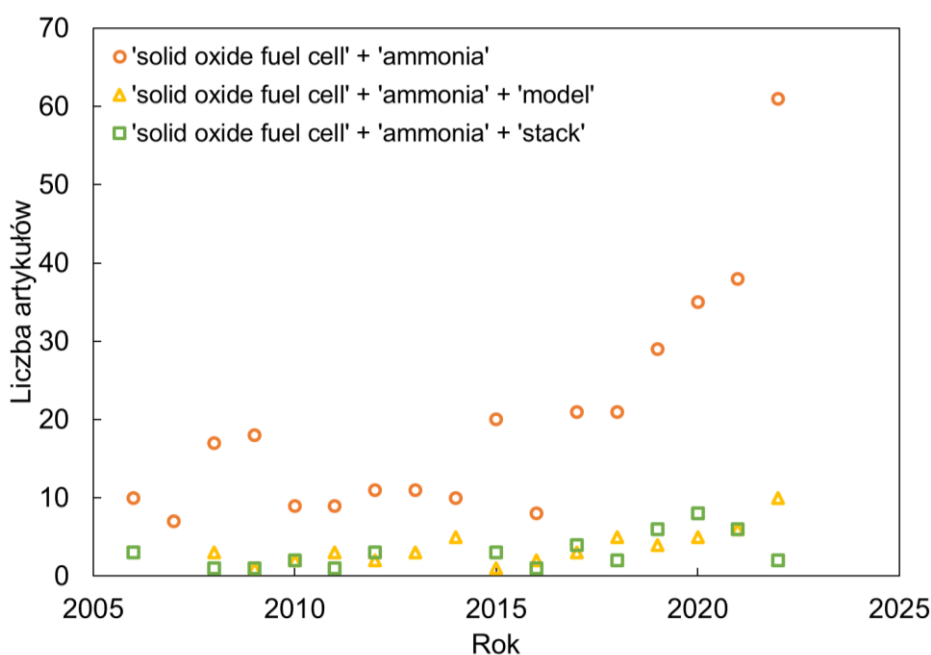
zawiera węgla, co tworzy go paliwem niskoemisyjnym, to proces jego produkcji jest energochłonny i aktualnie zasilany paliwami kopalnymi. Zatem proste wdrożenie amoniaku na statkach bez zmian w procesie syntezy przeniosłoby tylko emisję z oceanu na ląd co mogłoby mieć dużo bardziej negatywne skutki dla społeczeństwa i jednocześnie wiązało się by się z kosztami emisji dwutlenku węgla. W 2020 roku Hansson i in. [37] opublikowali analizę z modelowanie kosztów produkcji energii. Wskazują oni, iż amoniak jako paliwo żeglugowe jest bardzo niejednoznaczne: jego potencjał jest duży, ale ceny mogą się wahać z wielu powodów, a w całym łańcuchu produkcji i użytkowania potrzebne są fundamentalne, całościowe zmiany. Natomiast wzrost kosztu emisji CO<sub>2</sub>, w dłuższej perspektywie być istotnym czynnikiem obniżającym koszt eksploatacji amoniaku na statkach w stosunku do LNG czy metanolu [38].

Najważniejszym wnioskiem, jaki można wydedukować z analizy powyżej wymienionych dokumentów jest to, że zarówno naukowcy, ekonomiści i politycy mają podzielone zdanie względem perspektywy wykorzystania paliw alternatywnych. Dotychczas nie określono jednoznacznie faworyta. Zauważono również, że zmiany towarzyszące wdrażaniu nowych paliw muszą dotyczyć nie tylko branży produkcji paliw i wykorzystania ich w sektorze morskim, ale całego społeczeństwa i różnych gałęzi gospodarki, aby rozwiązywać problem emisji. W tej narracji amoniak plasuje się jako jedna z kluczowych paliw alternatywnych, a w przypadku jego produkcji z niskoemisyjnego wodoru, jest dobrą odpowiedzią na warunki stawiane przez wdrażane polityki klimatyczne. Przegląd prac badawczych o charakterze techno-ekonomicznym tłumaczy również powody wzmożenia technologicznych badań nad zastosowaniem amoniaku w sektorze energetycznym. Jasne sprecyzowanie wad i zalet, a także barier pojawiających się dla konkretnych technologii konwersji energii zasilanych NH<sub>3</sub> jest istotnym wkładem do kłasyfikacji obrazu amoniaku i odpowiedzi czy będzie alternatywnym paliwem przyszłości czy też zostanie wyparty przez inne optymalne paliwo.

## 2.1 Badania podstawowe i prace B+R nad ogniwami SOFC zasilanymi amoniakiem

Stałotlenkowe ogniwa paliwowe są urządzeniami elektrochemicznymi, w których energia chemiczna paliwa i utleniacza jest bezpośrednio konwertowana na energię elektryczną. Ogniwa paliwowe są dostępne na rynku zarówno w małej skali do 1 kW<sub>el</sub> [39,40], jak i w postaci systemów o mocy większej niż 100 kW<sub>el</sub>. Przykładem może być Kalifornia, gdzie istnieje kilka instalacji o wielkości do 1 MW [41–43]. Od 2019 roku w Republice Korei Południowej istnieją dwie duże instalacje klasy 80 MW i 100 MW [44]. Większość wielkoskalowych rozwiązań bazuje jednak na gazie ziemnym jako paliwie z zewnętrznym lub wewnętrznym reformingiem [45], co nie prowadzi do redukcji emisji CO<sub>2</sub>. Dopiero zmiana paliwa na wodór lub amoniak uwzględniając ich bez emisyjną produkcję realnie przyczyni się do redukcji emisji gazów cieplarnianych (GHG, ang. *greenhouse gases*).

W latach 2005-2022 zaobserwowano również duży wzrost publikowanych co roku artykułów naukowych zawierających słowa kluczowe: „solid oxide fuel cell” oraz „ammonia” (Rys. 9). Mniejszym zainteresowaniem cieszą się artykuły dotyczące modelowania amoniaku w ogniwach paliwowych. Podobnie zauważalna jest niewielka ilość doniesień dotyczących stosów SOFC, których rozwój jest kluczowy z perspektywy wdrożenia technologii w przemyśle. Co wykazuje, że choć jest to temat, o którym rozmawia się z perspektywy globalnego wdrożenia w przemyśle, to z perspektywy naukowej istnieje duże pole do dywagacji jak i badań nad możliwościami wdrożenia NH<sub>3</sub>-SOFC (ang. *ammonia-fed solid oxide fuel cell*) w przemyśle.



Rys. 9. Liczba opublikowanych artykułów zawierających wybrane frazy związane z DA-SOFC wg. bazy Scopus.

### 2.1.1. Przegląd badań z wykorzystaniem pojedynczych ogniw SOFC zasilanych amoniakiem

Podstawowym sposobem oceny właściwości elektrochemicznych stałotlenkowych ogniw paliwowych jest prowadzenie badań na pojedynczych ogniwach. Podejście to, stosowane w miejsce badania stosów wielu ogniw, redukuje koszty oraz umożliwia wykonanie większej ilości pomiarów w różnych konfiguracjach, celem wybrania optymalnych rozwiązań, pozwalających na długotrwałą pracę SOFC przy ich jednoczesnych wysokich osiągnięciach elektrochemicznych, tj. w zakresie optymalnego napięcia i gęstości prądu odpowiadających maksymalnej gęstości mocy. Następnie tak scharakteryzowane ogniwa, można przenieść na kolejny poziom – tj. badania w stosach SOFC. W celu klarownego przedstawienia przeglądu w Tabeli 5 zestawiono skróty i nazwy wybranych materiałów wykorzystywanych do produkcji ogniw paliwowych, do których odwołuję się w dalszej części pracy.

Tabela 5. Wybrane nazwy materiałów wykorzystywanych do produkcji ogniw SOFC

Rodzaj	Nazwa
NiO	Tlenek niklu (II)
YSZ	Tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru
BCGO	Gadolin domieszkowany oraz cerem
GDC	Tlenek ceru domieszkowany gadolinem
LaNiO	Tlenek perowskitowy z grupy $La_{1-x}NiO_{3-\delta}$
LSC	Tlenek perowskitowy z grupy $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$
LSCF	Tlenek perowskitowy z grupy $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$
LSM	Tlenek perowskitowy z grupy $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$
SDC	Tlenek ceru domieszkowany samarem
SSC	tlenek kobaltu domieszkowany strątem i samarem
ScSZ	Tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem skandu

W publikacjach przeglądowych [46,47] autorzy i autorki zebrali w jednym artykule badanie dotyczące pojedynczych stałotlenkowych ogniw paliwowych zasilanych bezpośrednio amoniakiem (przyp. DA-SOFC) pracujący w trybie bezpośredniego wewnętrznego krakingu amoniaku (przyp. DIC). W obu pracach nacisk został położony na porównaniu osiągnięć ogniw DA-SOFC przewodzącym jony tlenu jak i wodoru wytworzonych w różnych konfiguracjach uwzględniając szeroką skalę trybów pracy. Analiza artykułów przeglądowych wskazuje na wysoką rozbieżność osiągniętych gęstości mocy – od  $50 \text{ mW cm}^{-2}$  do ponad  $1000 \text{ mW cm}^{-2}$  w temperaturze od  $450^\circ\text{C}$  do  $900^\circ\text{C}$ . W celu uchwycenia powodów tych różnic w kolejnym [48] akapicie zestawiono wybrane artykuły wskazujące na duże zróżnicowanie obiektów badawczych, jak i istoty przeprowadzanych badań nad SOFC.

Pierwszym kryterium porównawczym są badania ogniw o różnej specyfikacji elektrodów z punktu widzenia przewodności jonowej. Przeprowadzono wiele badań związanych z porównaniem kompatybilności O-SOFC (ang. *ion conduction electrolyte*) i H-SOFC (ang. *proton-conducting electrolyte*) z amoniakiem jako nośnikiem wodoru. Maffie i in. [49] w 2008 roku stwierdzili, że zastosowanie amoniaku w pracującym 500 h H-SOFC nie obniża jego wydajności w sposób odbiegający od normy. Podobną pracę wykonali Zhang i Yang na elektrolicie BCGO [50]. To rozwiązanie bazuje na różnicy ciśnienia cząstkowego między  $H_2$  po stronie

elektrody paliwowej i H<sub>2</sub>O po stronie elektrody powietrznej na wylocie H-SOFC, co skutkuje wyższym napięciem Nernsta niż w przypadku O-SOFC [51]. Również reakcja pomiędzy H<sub>2</sub> i O<sub>2</sub> zachodzi po stronie powietrza, więc nie obserwuje się wpływu pary wodnej na bezpośredni rozkład NH<sub>3</sub> co zwiększa efektywność krakingu [52]. Jednak ze względów materiałowych i technologicznych bardziej rozpowszechnionym rozwiązaniem są ogniwa O-SOFC. Aktualnie w na rynku dostępne są jedynie ogniwa O-SOFC nazywane określane w dalszej części pracy w skróconej wersji SOFC. Jednym z istotniejszych badań DA-SOFC są analizy wykonane przez Oh i inni [48], wykonane w reżimie temperaturowym 500-650°C dla cienko warstwowych (TF, ang. *thin film*) ogniw paliwowych (podłoże anodowe o grubości 3 μm) w konfiguracji TF-Ni-YSZ/YSZ/LSC oraz TF-Ni-GDC/YSZ/LSC i porównano z ogniwem w konfiguracji Ni-YSZ/YSZ/LSC dostępnym komercyjnie płaskich ogniwach SOFC o grubości podłoża anodowego 700 μm. Cienkowarstwowe ogniwa DA-SOFC wykazały trzykrotnie wyższą gęstość mocy uzyskując ponad 1 000 mW cm<sup>-2</sup> szczytowej gęstości mocy dla temperatury 650°C. Równie wysokie gęstości mocy na ogniwach konfiguracji Ni-YSZ/YSZ/LSC, ale w temperaturze 750-850°C i podwyższonym ciśnieniu otrzymali w 2020 roku Shy i in. [53] jako pierwsi wykonując serię eksperymentów ciśnieniowego DA-SOFC. W rezultacie zaobserwowali zwiększoną degradację w porównaniu z ogniwem pracującym na w ciśnieniu atmosferycznym oraz wyższą sprawność ogniw elektrochemicznych [53,54]. Kolejnym przykładem są badania wykonane przez Wang i inni [55] na ogniwach w konfiguracji Ni-YSZ/YSZ/LSCF, gdzie materiał LSC został zmieniony na drugi szeroko stosowany również w rozwiązaniach komercyjnych materiał katodowy. Autorzy badania uzyskali maksymalną gęstość mocy na poziomie 190 mW cm<sup>-2</sup>. W tym przypadku badania przeprowadzane były nie na płaskich, a na symetrycznych płasko-rurowych ogniwach typu SOFC. W 2022 Luo i inni [56] wykonali pomiary uzyskując szczytową gęstość mocy o wartości powyżej 2000 mW cm<sup>-2</sup>. Ich obiektem badawczym były ogniwa rurowe z materiałem katodowym bazującym na LSM mierzone w 800°C.

Badania materiałowe nie są jednak jedynym istotnym aspektem DA-SOFC. W literaturze można odnaleźć również badania wpływu pary wodnej, wodoru i gazów obojętnych na poziom krakingu amoniaku wewnątrz SOFC [57–59]. Ma to znaczenie chociażby z perspektywy recyrkulacji poreakcyjnych gazów anodowych zawierających H<sub>2</sub>O jak i H<sub>2</sub>. Dodatek innych gazów do amoniaku spowalnia proces krakingu. Powoduje to zredukowany rozkład amoniaku, co może prowadzić do niepełnej konwersji NH<sub>3</sub> do H<sub>2</sub>. Ponadto, wodór ma większy wpływ na spowolnienie procesu niż gazy obojętne [21]. Istota tych zjawisk mieści się w wiedzy pozwalającej na odpowiedni dobór przepływów gazów zasilających redukujących emisję NH<sub>3</sub>, a jednocześnie podnoszących osiągi ogniw.

Rozkład amoniaku zależy od temperatury, ciśnienia, mieszaniny gazów i obecności katalizatora. Przegląd z 2021 roku wykazał, że nikiel jest jednym z najlepszych materiałów katalitycznych do rozkładu NH<sub>3</sub> [60]. Z tego powodu w celu poprawy konwersji amoniaku i wzrostu sprawności oraz/lub czasu eksploatacji podejmowane są próby znalezienia najlepszego katalizatora zintegrowanego z ogniwami na bazie niklu, który jest podstawowym materiałem wykorzystywanym w elektrodzie paliwowej SOFC [61–64]. Dzięki temu można ominąć wykorzystanie zewnętrznego reaktora do dekompozycji amoniaku czy zredukować negatywny wpływ temperaturowy na elektrodzie paliwowej będący rezultatem wewnętrznego krakingu.

Jak wykazał powyższy przegląd DA-SOFC charakteryzują się szerokim spektrum badawczym. W celu zawężenia i sprecyzowania badań, a także rozwoju dostępnej technologii w Instytucie Energetyki, w którym realizowano pomiary do pracy doktorskiej, obiektem badań wybrano ogniwa w konfiguracji Ni-YSZ/YSZ/GDC/LSCF. Badania miały charakter analiz wstępnych w celach obserwacji wpływu amoniaku na pracę ogniów półtechnicznych, pozwalających na adekwatne zobrazowanie w mniejszej skali problemów wynikających ze zmiany paliwa.

### 2.1.2. Przegląd badań z wykorzystaniem amoniaku w stosach SOFC

Badania na stosach  $\text{NH}_3$ -SOFC stały się popularne na przestrzeni ostatnich 15 lat. W 2009 roku opublikowana została praca przedstawiająca bezpośrednie zastosowanie amoniaku w pięcioogniowym stosie w trybie DA-SOFC, a jego osiągi zostały porównane w czasie 18 h do osiągnięć przy zasilaniu stosu mieszkanką  $\text{H}_2$  i  $\text{N}_2$  3:1 – czyli symulowanego amoniaku [65]. W badaniu pojawiła się analiza pracy w trybie dynamicznym jednak w okresie 600 s co nie pozwala na rzetelną ocenę wpływu zmiany parametrów pracy na ogniwa. W następnych kilku latach nie udokumentowano kolejnych badań na stosach SOFC, natomiast pojawiła się duża ilość analiz numerycznych biorących pod uwagę ich zastosowanie w instalacjach energetycznych. W 2010 została opublikowana praca [66] koncepcyjnej instalacji bazującego na stosach DA-SOFC. Model poddany walidacji na pojedynczym ogniwie w konfiguracji Ni-YSZ/YSZ/LSM został wykorzystany do analizy pracy stosu [66]. Zabieg ten jest dużym uproszczeniem, gdyż na osiągi ogniwa paliwowych ma wpływ między innymi temperatura, a w stosie ogniwa jej rozkład jest zupełnie inny niż dla pomiarów na pojedynczych ogniwach. W 2011 roku pojawiła się praca numeryczna analizująca model instalacji kogeneracyjnej (CHP, ang. *combined heat and power*) na bazie stosu H-SOFC oraz mikroturbiny. Jednak w tej pracy autorzy odnosili się do danych eksperymentalnych wykonanych przez inną grupę badawczą również na pojedynczych ogniwach, a nie na stosach SOFC [67,68]. Kolejna praca zawierająca analizę termodynamiczną instalacji SOFC z turbiną gazową (SOFC-GT, ang. *solid oxide fuel cell-gas turbine*) wykazała, że całkowita sprawność energetyczna i egzergetyczna analizowanej instalacji zasilanego  $\text{NH}_3$  przekracza 70% jednak w tym przypadku autorzy również odnosili się do danych eksperymentalnych wykonanych na pojedynczych ogniwach z SDC jako elektrolitem [69,70].

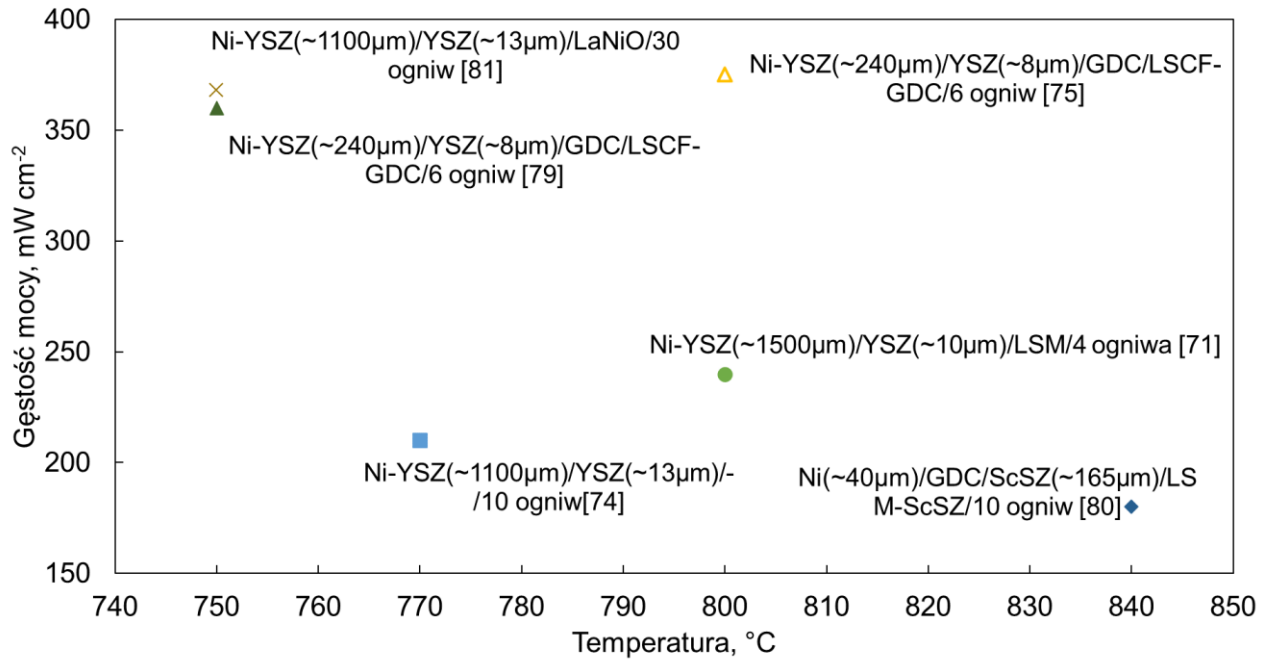
Dopiero w 2015 roku pojawiła się kolejna eksperymentalna praca dotycząca stosów DA-SOFC. Cinti i inni [71] przedstawili analizę eksperymentalną wraz z 0-wymiarowym modelem (zawierającym wymienniki ciepła, stos SOFC oraz dopalacz). Pozwoliło im to, jako pierwszym określić sprawność systemu bazującego na stosie SOFC zasilanym mocznikiem, który w procesie dekompozycji rozkłada się między innymi na amoniak. Całkowita sprawność modelowanego systemu w zależności od współczynnika wykorzystania paliwa sięgała do 65% w temperaturze  $800^\circ\text{C}$ . Badania przeprowadzono dla stosu ogniwa w konfiguracji Ni-YSZ/YSZ/LSM. Podłoże anodowe miało grubość  $1500\ \mu\text{m}$  [71]. W kolejnej publikacji autorzy przedstawili wynik z bezpośredniego zasilania stosu amoniakiem oraz wodą amoniakalną dla trzech temperatur pracy:  $700^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$  i  $800^\circ\text{C}$ . W obu przypadkach model systemu bazujący na bibliotekach FluidProp nie został dogłębnie opisany oraz nie została przedstawiona



walidacją wyników uzyskanych z modelu numerycznego z danymi eksperymentalnymi [71,72]. W 2017 roku przeprowadzone zostały pomiary stosów DA-SOFC w temperaturze z zakresu 700-800°C na stosie klasy 200 W z anodą na bazie cermetu Ni-YSZ. Stos prezentował osiągi porównywalne do wykonanych na wodorze w zakresie natężenia prądu elektrycznego od 0 A do 36 A [73]. W artykule nie przedstawiono jednak poziomu degradacji stosu w czasie, co jest istotnym elementem w ocenie możliwości wykorzystania technologii w przemyśle. W tym samym roku wydana została publikacja, w której autorzy [74] przedstawili kompleksowe badania na stosie z ogniwami o grubości podłoża anodowego 1 000-1 100 µm w temperaturze 770°C. W badaniach została przeprowadzona analiza w trzech sposobach procesowania paliwa – bezpośredniego wewnętrznego krakingu, pre-krakingu amoniaku w reaktorze katalitycznym oraz z użyciem reaktora krakingu autotermicznego (ang. *auto-thermal cracker*), w którym amoniak jest rozkładany do wodoru w obecności śladowej ilości tlenu co powoduje częściowe spalanie wodoru pozwalające utrzymać stałą temperaturę w reaktorze. Stos wykazywał najwyższe osiągi dla wodoru, a następnie w trybie DA-SOFC. W czasie 1 000 h praca stosu zasilanego amoniakiem była stabilna i nie wykazywała większej niż dla wodoru degradacji [74]. W 2018 opublikowano wyniki badań [75] na 4 ogniowym stosie produkcji SOLIDpower S.p.A. (obecnie SolydEra S.p.a.) z ogniwami SOFC w konfiguracji Ni-YSZ/YSZ/GDC/LSCF-GDC z podłożem anodowym o grubości 240 µm. Stos zasilano amoniakiem rozłożonym w reaktorze do azotu oraz wodoru. Eksperymenty przeprowadzono w trzech wariantach temperatury: 700°C, 750°C oraz 800°C. Gęstość mocy stosu określono na poziomie 375 mW cm<sup>-2</sup>, a sprawność elektryczną ok. 67% [75]. Kolejne badania na ogniwie DA-SOFC w konfiguracji Ni-YSZ/YSZ/GDC/LSCF-GDC i anodzie o grubości około 1 000 µm wykonane zostały w celu analizy osiągnięć systemu CHHP wytwarzającego ciepło, wodór i energię elektryczną (ang. *combined heat, hydrogen and power*) bazującego na stosach SOFC [76]. Ponownie badania z pomiarów ogniwa zostały wykorzystane do analizy systemu bazującego na stosie co nie odzwierciedla realnych warunków pracy. W 2019 pojawiła się praca analizująca system bazujący na stosie SOFC oraz turbinie pracującej w obiegu Kaliny, jednak zabrakło w niej badań eksperymentalnych [77]. Natomiast istotne badania przeprowadzili na Uniwersytecie w Graz Stoeckl i inni [78]. Wykazali oni, że stos pracujący przez w trybie DA-SOFC charakteryzuje się degradacją o wartości 1,6% kh<sup>-1</sup>. W eksperymencie zastosowano jednak stos z ogniwami o konfiguracji Ni/GDC/ScSZ/ScSZ/LSM z elektrolitem (ScSZ) jako warstwą nośną o grubości 165 µm. Ogniwa z elektrodą na bazie materiału LSM oraz ogniwa z elektrolitem jako warstwą nośną są już uważane za starą generację ogniw i coraz rzadziej brane pod uwagę w perspektywie wdrożeniowej. Po 1000 h autorzy zwrócili uwagę na pojawianie się azotków po stronie anodowej w szczególności na wlocie paliwa co uznali za jeden z powodów degradacji stosów. Barelli i inni [79] przedstawili badania stosu SOFC (SolydEra S.p.a.) zasilanego amoniakiem w 750°C wraz z modelem termodynamicznym systemu, który wykazał sprawność procesu w odniesieniu do LHV w przedziale od 40% do 60% Ni-YSZ/YSZ/GDC/LSCF-GDC z podłożem anodowym o grubości 240 µm. Rezultaty wykazały ponad 60% sprawność systemu NH<sub>3</sub>-SOFC. Dodatkowo, autorzy wykonali analizę dynamiczną pracy stosu SOFC zasilanego amoniakiem, jednak rezultaty przedstawione zostały tylko dla 5 h, co nie pozwala określić wpływu trybu pracy na stan ogniw. W 2020 Stoeckl i inni [80] zaprezentowali rozszerzoną wersję rezultatów z badań stosów zasilanych nawilżonym amoniakiem. Wykazali oni, że w temperaturze powyżej 820°C stopień konwersji amoniaku nie spadał

poniżej 99%. Dodatkowo uzyskali gęstości mocy od  $181 \text{ mW cm}^{-2}$  do  $452 \text{ mW cm}^{-2}$  przy wysokim wykorzystaniu paliwa. W czasie 1 000 h eksperymentu badawczego przy stałej gęstości prądu ( $226 \text{ mA cm}^{-2}$ ) i współczynnika wykorzystania paliwa (FU, ang. *fuel utilization factor*) równym 80% gęstość mocy ogniw znajdowała się w przedziale  $175\text{-}183 \text{ mW cm}^{-2}$  i sukcesywnie spadała. Ponadto, określili, że stos z powodu endotermicznej reakcji krakingu amoniaku może zostać schłodzony nawet o  $19^\circ\text{C}$ . Analiza *post mortem* określiła natomiast, że siatki kontaktowe na bazie niklu wykazały efekty nitryfikacji, objawiające się mikroskopijnymi porami, zamknięciami gazowymi, pęknięciami naprężeniowymi i niewielkim zwiększeniem średnicy drutów. Wykryto również tworzenie się azotków chromu w bipolarnych płytkach CFY (ang. *chromium iron yttrium*); katalityczna konwersja amoniaku na połączeniach CFY doprowadziła do dyfuzji azotu do chromu, a następnie do tworzenia się azotków chromu. Jednak głównym procesem związanym z paliwem, powodującym pogorszenie wydajności, było tworzenie się warstwy tlenku pomiędzy interkonektami a warstwami kontaktowymi, która tworzy się podczas stosowania nawilżonego amoniaku, jak również nawilżonego paliw opartych na wodorze. W warstwach funkcjonalnych ogniw nie stwierdzono dodatkowej degradacji związanej z zasilaniem ogniw amoniakiem. W 2020 roku Kishimoto i inni [81] wykonali pierwsze badania stosu klasy 1 kW o konfiguracji Ni-YSZ/YSZ/LaNiO, i wykazali, że w system z zewnętrznym reaktorem katalitycznym do dekompozycji amoniaku osiąga wyższe i bardziej stabilne wyniki, niż stos bezpośrednio zasilany amoniakiem. Autorzy zauważyli negatywny wpływ amoniaku na metalowe elementy stosu, nie na same ogniwa. Zgodnie z podanymi przez autorów informacjami dotyczącymi ogniw i osiągnięć stosu, można oszacować, że stos charakteryzował się gęstością mocy na poziomie około  $250 \text{ mW cm}^{-2}$  podczas 1 000 h badań eksperymentalnych. Selvam i inni [82] przedstawili termodynamiczną analizę systemu zasilanego amoniakiem ze 100% wykorzystaniem paliwa w ogniwach SOFC na modelu walidowanym dwoma niezależnymi wynikami eksperymentów ogniw paliwowych zasilanych amoniakiem. Elektrochemia została zamodelowana z użyciem klasycznego podejścia. Natomiast 100% wykorzystanie paliwa zamodelowano z użyciem recyrkulacji produktów poreakcyjnych i systemu membranowego rozdzielania wodoru od pary i azotu. Autorzy uzyskali 12% wzrost sprawności względem systemu z dopalaczem. W 2022 roku pojawiły się dwie publikacje eksperymentalno-modelowe [83,84] na stosie klasy 2,5 kW o ogniwach konfiguracji Ni-YSZ/YSZ/LSCF i podłożu grubości  $315 \mu\text{m}$ . W eksperymencie jednak nie zastosowano amoniaku, a mieszanek  $\text{H}_2$  i  $\text{N}_2$  w stosunku 75:25. Naukowcy wykazali sprawność systemu w zakresie 48-65% w zależności od gęstości prądu i FU co pokrywa się z badaniami wykonanymi przez Cintiego i Desideriego [71]. Ponadto wykazali oni, że hybrydowy układ  $\text{NH}_3$ -SOFC z silnikiem podnosi sprawność systemu do 6%. Również recyrkulacja, może podnieść jego sprawność nawet do 9%. Wzrost sprawności systemu  $\text{NH}_3$ -SOFC przy zastosowaniu recyrkulacji gazów anodowych została potwierdzony w analizie numerycznej opublikowanej w 2023, którą przeprowadziliśmy w ramach porównania osiągnięć instalacji SOFC w zależności od wykorzystanego paliwa [85].

Na Rys. 10 zebrano dane dotyczące gęstości mocy w funkcji temperatury dla stosów ogniw zasilanych amoniakiem bezpośrednio lub z wykorzystaniem zewnętrznego reaktora krakingu amoniaku z informacjami o zastosowanej konfiguracji, liczbie ogniw oraz grubości warstw funkcyjnych anody i elektrolitu [71,74,75,79–81].



**Rys. 10. Osiągi elektrochemiczne stosów określone podczas badań prowadzonych z użyciem amoniaku wg bazy Scopus (stan na 03.2023)**

## 2.2. Podsumowanie części przeglądowej

Powyższa analiza jest efektem prac nad dwoma artykułami przeglądowymi [1,14]. Wykazuje ona, że amoniak może być wykorzystywany jako bez emisyjne paliwo i ma potencjał, aby być rozwiązaniem przyjaznym dla środowiska, jeśli zastosuje się kompleksowe podejście do gospodarki produkcji i wykorzystania amoniaku, ponieważ złożoność procesu jego wytwarzania wymaga współpracy wielu sektorów przemysłu i ich zasilania energią z OZE.

Wspomniany sektor morski wyłania się jako kluczowy odbiorca amoniaku jako paliwa. A uwzględnienie zastosowanie technologii SOFC do jego konwersji podnosi szanse osiągnięcia założeń polityki klimatycznej. Co więcej, droga morska jest główną ścieżką wykorzystywaną w handlu  $\text{NH}_3$ . Powoduje to, że jego magazynowanie na statkach daleko morskich jest w pełni opanowane. Jako substancja o jednej z największych pojemności produkcyjnych na świecie jest dobrze poznana przez człowieka i wykorzystywana w wielu gałęziach gospodarki co również pozwala na łatwiejszą adaptację  $\text{NH}_3$  w nowym sektorze. Jednak może to rodzić dodatkowe problemy związane z przetasowaniami priorytetów wykorzystania amoniaku i jego niedobór w innych częściach gospodarki np. produkcji nawozów. Z punktu widzenia wytwarzania energii elektrycznej pewne pytania pozostają bez odpowiedzi. Teoretycznie amoniak może być spalany w silnikach Diesla w trybie jedno- lub dwupaliwowym. Doświadczenia zdobyte przy opracowywaniu systemów magazynowania LPG można przenieść na obsługę amoniaku, zwłaszcza ciekłego. Niektóre technologie, w tym zbiorniki magazynowe, mogą być stosowane przy obu paliwach. Konieczne jest jednak przeprojektowanie silników wysokoprężnych – ze względu na różnice we właściwościach termofizycznych pomiędzy amoniakiem, a innymi paliwami – oraz wprowadzenie dodatkowych rozwiązań zapobiegających emisji  $\text{NO}_x$ . Z drugiej strony, wodór zgromadzony w amoniaku może być przetwarzany przez SOFC bezpośrednio na energię elektryczną. Nie jest jeszcze jasne, które podejście jest lepsze – czy bezpośrednia konwersja amoniaku na podłożach anodowych ogni, czy zastosowanie dodatkowych reaktorów do dekompozycji amoniaku przed stosem SOFC. Oba rozwiązania mają swoje wady i zalety (Tabela 6), ale najważniejszym aspektem jest tu minimalizacja stopnia degradacji SOFC i poprawa integracji cieplnej systemu. Kwestie te powinny być zbadane poprzez stabilne długoterminowe eksperymenty symulujące rzeczywiste zmiany obciążenia na statkach.

Tabela 6. Zestawienie wad i zalet wewnętrznego oraz zewnętrznego krakingu  $\text{NH}_3$

Sposób pracy	Wady	Zalety
<b>Wewnętrzny kraking</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>- szybsza degradacja ogni</li><li>- nitryfikacja ogni</li><li>- niepełny rozkład amoniaku</li><li>- pęknięcia ogni związane z naprężeniem termicznym</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- wyższa gęstość mocy systemu</li><li>- niższe koszty produkcji</li><li>- redukcja odrębnych urządzeń</li></ul>
<b>Zewnętrzny kraking</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>- niższa gęstość mocy systemu</li><li>- wyższe koszty</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- większe bezpieczeństwo pracy</li></ul>

### 3. Cel pracy oraz hipoteza badawcza

Dostępne w literaturze dane z badań odnoszą się do pracy stosów  $\text{NH}_3$ -SOFC w temperaturze z zakresu 750-850°C, jednakże eksperymenty pojedynczych ogniw SOC skupiają się również na analizie ich pracy w obniżonym reżimie temperaturowym tj. poniżej 700°C. Większość przeprowadzonych dotychczas badań dotyczy pracy  $\text{NH}_3$ -SOFC w stabilnych warunkach uwzględniając różne tryby krakingu amoniaku. Co jednak może nie spotkać się z wymaganiami branżowymi, gdyż źródła zasilania w transporcie wymagają od systemu konwersji energii pracy dynamicznej.

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest analiza pracy stosów SOFC w warunkach dynamicznej zmiany przepływu paliwa oraz obciążenia. Podjęty w pracy problem badawczy, tj. analiza wybranych stanów pracy ogniw paliwowych, pozwoli na odzwierciedlenie zachowania stosów SOC w ich docelowych zastosowaniach, w których może występować zmiana obciążenia – czy to z założenia dynamicznego trybu pracy, czy też wynikające z awaryjnych stanów pracy.

W literaturze tematu znane są przykłady rozwiązań z grupy  $\text{NH}_3$ -SOFC, wykorzystujących różne sposoby procesowania amoniaku m. in.: (i) bezpośredni kraking wewnętrznym (przyp. DA-SOFC), (ii) kraking autotermiczny), (iii) kraking zewnętrzny (przyp. P-C). Drugim celem pracy jest określenie możliwości pracy stosu ogniw produkcji Instytut Energetyki – Instytutu Badawczego w trybie DA-SOFC i porównanie go do pracy w warunkach wstępnego krakingu zewnętrznego (P-C=100% oraz P-C=50%). Do osiągnięcia celu posłużono się badaniami eksperymentalnymi stosów ogniw wykorzystując techniki woltamperometrii linowej, skaningowej mikroskopii elektronowej oraz analizy numerycznej z wykorzystaniem analizy zero wymiarowej. Przegląd literaturowy wykazał również szeroki przedział temperaturowy (750-850°C) pracy stosów  $\text{NH}_3$ -SOFC oraz duże zróżnicowaniu grubości podłoża anodowego od 400  $\mu\text{m}$  do 1100  $\mu\text{m}$ . Nie odnaleziono jednak prac analizujących wpływ konkretnych parametrów pracy: grubości warstwy nośnej ogniw SOFC, strumienia przepływu, temperatury oraz obciążenia prądowego (w tym stopnia konwersji wodoru) na proces krakingu wewnętrznego amoniaku w SOFC. Za trzeci cel pracy można uznać, określenie wpływu grubości warstwy nośnej oraz wybranych parametrów pracy w obniżonej względem badań literaturowych temperatury pracy ogniw w trybie DA-SOFC. Do osiągnięcia celu posłużono się badaniami eksperymentalnymi ogniw półtechnicznych o grubości warstwy nośnej ogniwa odpowiednio równej 1 000  $\mu\text{m}$  i 400  $\mu\text{m}$  wykorzystując techniki woltamperometrii linowej, skaningowej mikroskopii elektronowej oraz analizy numerycznej z wykorzystaniem analizy termodynamicznej oraz elektrochemicznej.

Ponieważ, stwierdzono brak oprogramowania modelującego pracę SOFC uwzględniającego badania termodynamiki, mechaniki płynów oraz elektrochemii bazującego na metodzie objętości skończonych umożliwiającą jednocześnie analizę krakingu katalitycznego amoniaku, dodatkowym celem pracy jest udoskonalenie otwartego oprogramowania OpenFuelCell (OFC) o numeryczną reprezentację termodynamiki bezpośredniego wewnętrznego krakingu amoniaku oraz jego wpływu na pracę SOFC. Cel ten uwzględnia walidację modelu na podstawie wykonanych pomiarów eksperymentalnych. Dotychczas biblioteki OpenFuelCell

pozwalają jedynie na modelowanie H<sub>2</sub>-SOFC. Zatem osiągnięcie wyżej wymienionych założeń pracy można podzielić na trzy rodzaje działań, pogrupowanych w odpowiednie kategorie.

Badania podstawowe:

- 1) Badania pojedynczych ogniw półtechnicznych SOFC (5 cm × 5 cm) o grubości podłoża anodowego odpowiednio równego 1 000 μm i 400 μm zasilanych amoniakiem i wodorem. Analiza wpływu pocieniania ogniw na gradient temperatury wewnątrz ogniwa.
- 2) Walidacja eksperymentalna rozwiniętego modelu numerycznego oraz wykorzystanie go do analizy wpływu temperatury, grubości podłoża, obciążenia prądowego i strumienia przepływu na proces krakingu wewnątrz ogniwa.

Badania rozwojowe:

- 3) Opracowanie modelu umożliwiającego określenie stanów pracy badanych stosów ogniw paliwowych na podstawie dostępnych profili obciążeń środków transportu wodnego oraz określenie stanów pracy na podstawie danych literaturowych.
- 4) Badania stosów NH<sub>3</sub>-SOFC (zawierających do 3 do 10 ogniw) z i bez użycia zewnętrznego reaktora katalitycznego, zarówno w stabilnych, jak i dynamicznych stanach pracy.
- 5) Analiza termodynamiczna wydajności przemysłowej instalacji NH<sub>3</sub>-SOFC przy użyciu 0-wymiarowego modelu opartego na metodzie ekwiwalentnych obwodów

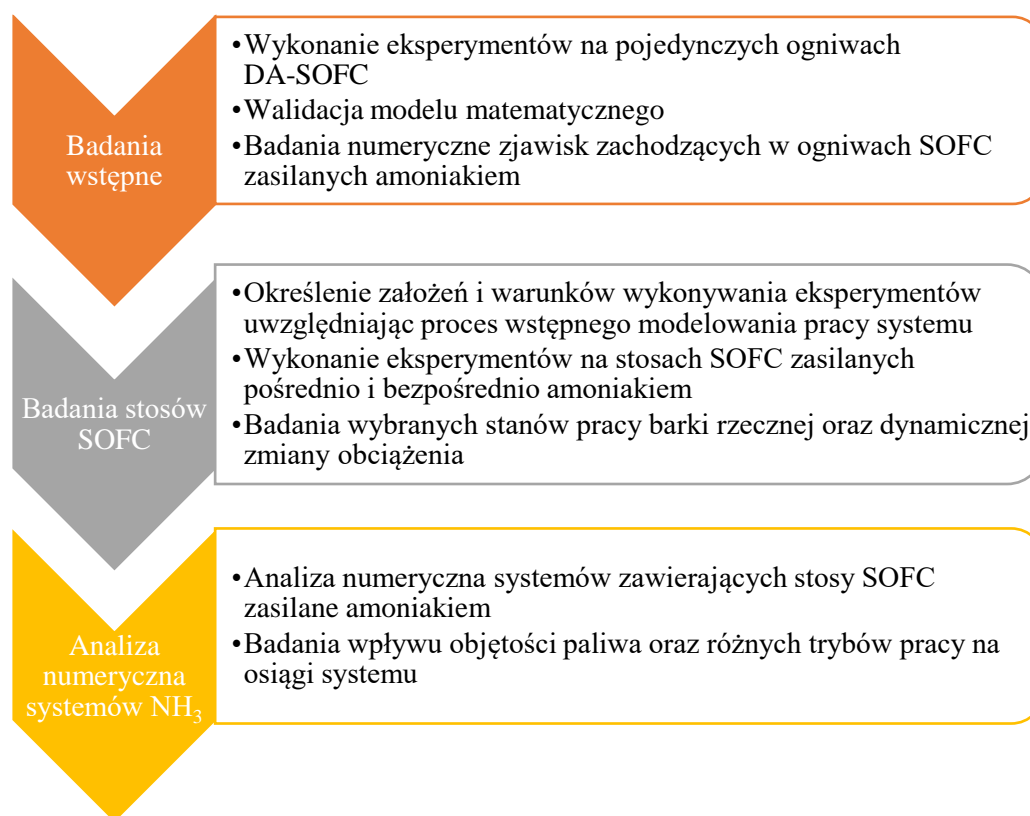
Analizy *post-mortem*:

- 6) Kompleksowa analiza wpływu amoniaku na warstwy funkcjonalne ogniw paliwowych oraz elementy metalowe stosu ogniw NH<sub>3</sub>-SOFC w szczególności w trybie DA-SOFC z użyciem mikroskopu SEM oraz detektora EDS.

Uwzględniając powyższe, możliwe jest sformułowanie następującej hipotezy badawczej: amoniak może być wykorzystany jako paliwo do bezpośredniego i pośredniego (z użyciem zewnętrznego reformera paliwa) zasilania stosów ogniw SOFC pracujących w trybie statycznym oraz dynamicznym w temperaturze poniżej 700°C nie wpływając negatywnie na mikrostrukturę ogniw. Dodatkowo, bazując na analizie numerycznej uwzględniającej metodę ekwiwalentnych obwodów, można sformułować hipotezę dodatkową: wykorzystanie amoniaku jako paliwa podnieść sprawność elektryczną netto instalacji zaopatrzonej w stos ogniw SOFC, dzięki właściwościom endotermicznym NH<sub>3</sub> wykorzystanym do bilansowania zysków cieplnych redukując zapotrzebowanie na czynnik chłodzący (powietrze chłodzące), w porównaniu do jego zasilania wodorem. W oparciu o analizę numeryczną bazującą na mechanice płynów połączoną z klasycznym podejściem modelowania ogniw paliwowych można sformułować drugą hipotezę dodatkową: redukcja grubości warstwy nośnej ogniw, temperatury pracy, a także wzrost strumienia wolumetrycznego paliwa oraz obciążenie ogniwa mogą obniżyć poziom konwersji amoniaku i podnoszą jego emisję w gazach poreakcyjnych wskazując na istotność doboru ww. parametrów pracy oraz wpływają na gradient temperatury wewnątrz ogniwa czego efektem mogą być wysokie naprężenia termiczne prowadzące do pęknięcia ogniw.

#### 4. Metodologia i metodyka badawcza ogniw oraz stosów SOFC

W pracy skupiono się na kompleksowym badaniu stałotlenkowych ogniw paliwowych zasilanych amoniakiem. W tym celu badania zostały podzielone na trzy poziomy. W pierwszym skupiono się na eksperymentalnej walidacji modelu numerycznego umożliwiającego zobrazowanie zjawisk zachodzących w ogniwach. W tej część głównym założeniem było wykazanie czy badane ogniwa SOFC mogą być zasilane bezpośrednio amoniakiem oraz jaki jest wpływ  $\text{NH}_3$  na termodynamikę zjawisk zachodzących wewnątrz tego typu urządzeń. Następnie na podstawie wniosków z pierwszej części wykonano szereg badań eksperymentalnych na stosach ogniw SOFC. Celem pomiarów było określenie osiąarów i charakterystyki pracy stosów SOFC dla typowych stanów odzwierciedlających warunki pracy (zapotrzebowanie energetyczne) barki rzecznej. Dla obu części wykonywano pomiary elektrochemiczne, obejmujące woltamperometrię liniową – rejestrację napięcia przy zmiennym obciążeniu prądowym oraz długoterminowe rejestrowanie napięcia przy stałym obciążeniu prądowym. Trzecia część badań dotyczyła analizy instalacji zawierającej stosy SOFC zasilane  $\text{NH}_3$ , którą przeprowadzono z wykorzystaniem narzędzi numerycznych. W tej części dokonano walidacji modelu z wykorzystaniem danych pomiarowych z badań elektrochemicznych stosów SOFC. Następnie przeprowadzono szczegółowe badania numeryczne dotyczące porównania osiąarów instalacji  $\text{H}_2$ -SOFC z  $\text{NH}_3$ -SOFC pracującej w wybranych trybach pracy oraz badania wpływu objętości paliwa dostarczanego do stosu w postaci  $\text{NH}_3$  na sprawność instalacji. Określono również wstępne, optymalne pod względem kosztów inwestycyjnych, rozmiary systemu 100 kW. Schemat procesu badawczego przedstawiono na Rys. 11.

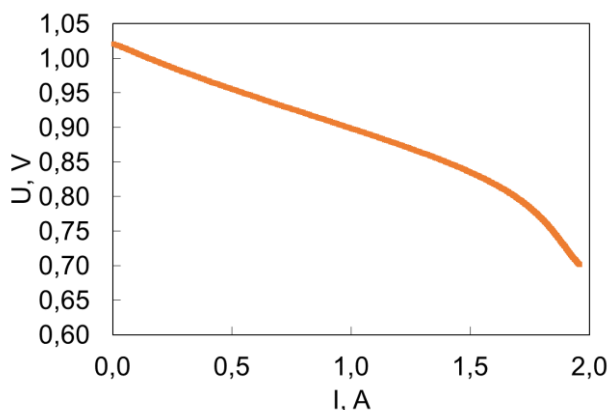


Rys. 11. Schemat procesu badawczego

## 4.1. Metodyka badawcza

### 4.1.1. Woltamperometria liniowa

Podstawową metodą elektroanalityczną wykorzystywaną do charakteryzacji ogniów paliwowych jest woltamperometria liniowa (LSV, ang. *linear sweep voltamperometry*). Technika ta polega na pomiarze natężenia prądu elektrycznego przepływającego przez elektrodę w funkcji przyłożonego napięcia lub potencjału elektrody. Metodę woltamperometrii liniowej stosuje się głównie w przypadku elektrod o stałej powierzchni – np. dla ogniów paliwowych SOFC. Metoda woltamperometrii liniowej pozwala na określenie funkcji zależności natężenia prądu elektrycznego od napięcia. W badaniach wykonywanych w celu realizacji rozprawy doktorskiej wykorzystywano dedykowane do pomiarów zjawisk elektrochemicznych w ogniach paliwowych urządzenia o wysokiej czułości i niskim błędzie pomiarowym: potencjostat Zahner IM6ex wyposażony w interfejs PP241 – w pomiarach pojedynczych ogniów SOFC oraz potencjostat Kolibrick SL-55150EW – w pomiarach stosów SOFC. Na Rys. 12 przedstawiono przykładową charakterystykę I-V zmierzoną metodą woltamperometrii podczas pomiaru pojedynczego ogniwa zasilanego H<sub>2</sub> i N<sub>2</sub> w temperaturze 700°C.



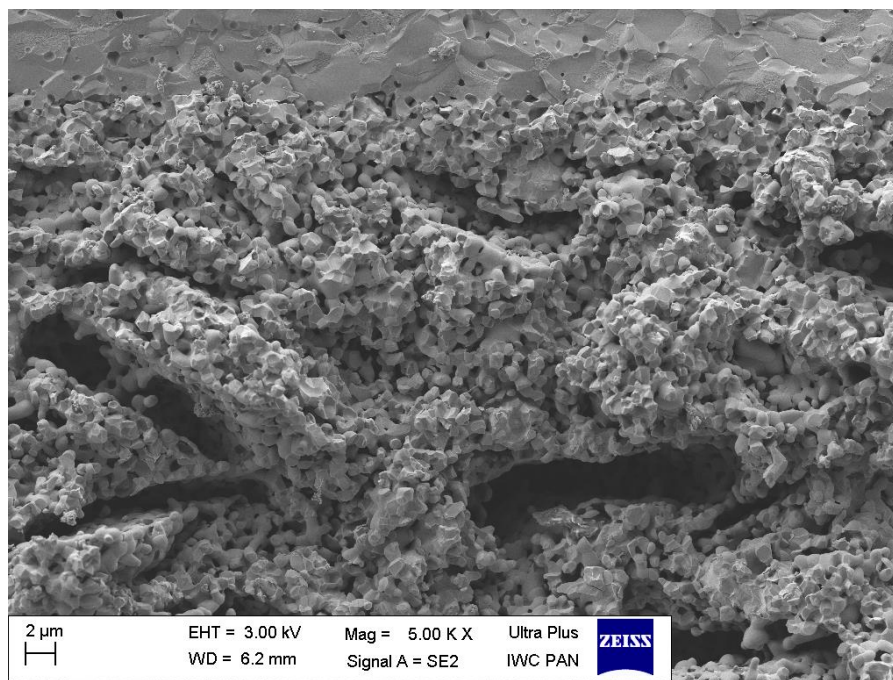
Rys. 12. Charakterystyka I-V wykorzystywana w charakterystyce ogniów zmierzona metodą woltamperometrii.

### 4.1.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Celem porównania wpływu amoniaku na strukturę anody stałotlenkowych ogniów paliwowych wykorzystano pomiary metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM, ang. *scanning electron microscopy*) z spektroskopią dyspersji energii (EDS, ang. *energy dispersive X-ray spectroscopy*). Mikroskop SEM wykorzystuje wiązkę elektronową jako źródło oświetlające materiał. Wiązka elektronów odpowiednio uformowana przez układ soczewek elektromagnetycznych kierowana jest na próbkę. Uderzające elektrony tracą energię zderzając się z atomami pierwiastków wchodzących w skład badanego materiału i ulegają odbiciu, zaabsorbowaniu bądź przeniknięciu przez materiał. Przekazując energię do próbki elektrony padające na materiał prowadzą do emisji wtórnej elektronów oraz promieniowania elektromagnetycznego. Pomiary EDS pozwalają na detekcje pierwiastków chemicznych od liczby atomowej  $Z > 3$ , jednak dla niskich  $Z$  w przedziale 3 do 8 część z detektorów podatna jest na błędy ze względu na niskie wartości emitowanych kwantów energii.  $Z$  tego względu pojawia się też



tendencja do błędów w detekcji azotu. Badania post-mortem SEM oraz SEM/EDS zostały przeprowadzone na mikroskopie Zeiss ULTRA plus FESEM. Na Rys. 13 przedstawiono przykładowe zdjęcie ogniwa po ponad 100 h pracy w trybie DA-SOFC. Na obrazie można zaobserwować gęstą warstwę elektrolitu, warstwę funkcjonalną anody (AFL, ang. *anode functional layer*), część warstwy nośnej (ASL, ang. *anode functional layer*).



**Rys. 13. Zdjęcie SEM ogniwa SOFC zawierające gęstą warstwę elektrolitu YSZ w górnej części obrazu oraz warstwy ASL i AFL poniżej**

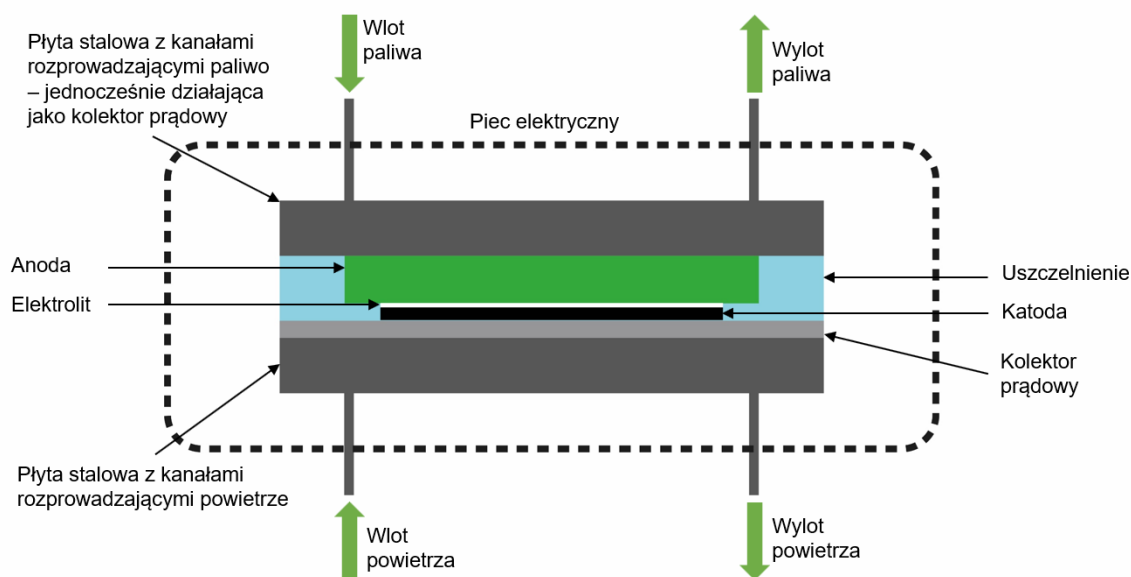
## 4.2. Metodologia badawcza DA-SOFC 5 cm × 5 cm

### 4.2.1. Opis stanowiska oraz obiektu badawczego

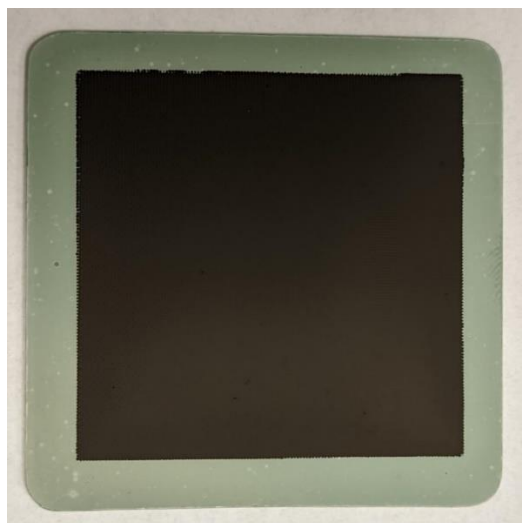
Badania ogniw zasilanych amoniakiem wykonane zostały w Zakładzie Wysokotemperaturowych Procesów Elektrochemicznych, Instytut Energetyki, który stanowi część Centrum Technologii Wodorowych (CTH2). Główny element stanowiska badawczego tworzył piec oporowy umożliwiający podgrzanie ogniwa do 750°C. W jego wnętrzu umieszczony został układ pozwalający na instalację ogniwa, system docisku, doprowadzenie gazów przy zapewnieniu odpowiedniej gazoszczelności oraz odbiór generowanej energii elektrycznej i odprowadzenie gazów wylotowych. Podczas adaptacji stanowiska badawczego została stworzona dodatkowa linia odprowadzająca gazy poreakcyjne wprost do wyciągu, co uwzględniono w celach bezpieczeństwa – NH<sub>3</sub> jest substancją zagrażającą życiu i zdrowiu w przypadku zbyt dużego stężenia w powietrzu [1,14]. W czasie prowadzenia pomiarów osoba wykonująca badania elektrochemiczne i inne obecne w laboratorium osoby wyposażone były w detektor amoniaku określający stężenie substancji od 1 ppm, a w pobliżu stanowiska badawczego zainstalowano detektor NH<sub>3</sub> podłączony do systemu ostrzegawczo-alarmowego GAZEX.

Ogniwa DA-SOFC o rozmiarze 5 cm × 5 cm i o powierzchni aktywnej 4 cm × 4 cm zostały poddane serii pomiarów elektrochemicznych w układzie przeznaczonym do badania ogniw pojedynczych. Schemat uchwytu do pozycjonowania próbki wraz z umieszczonym wewnątrz ogniwnem oraz elementami pomocniczymi wymaganymi do przeprowadzenia pomiarów przedstawiono na Rys. 14a. Przed eksperymentem ogniwo SOFC (Rys. 14b) zostało umieszczone wewnątrz obudowy, pomiędzy dwoma stalowymi płytami służącymi do dystrybucji gazów. Jedna z płyt od strony elektrody paliwowej, pełniła bezpośrednio rolę kolektora prądowego. Obie elektrody były uszczelnione za pomocą szkła, w celu minimalizacji utraty gazów. Gazy do elektrod były dostarczane przez regulatory przepływu typu Bronkhorst EL-FLOW, umożliwiające precyzyjne kontrolowanie strumienia każdego medium. Temperatura mierzona była za pomocą termopar typu N.

a)



b)



**Rys. 14. a) Uproszczony schemat uchwytu próbki umieszczony w piecu oporowym, b) Zdjęcie ogniwa paliwowego typu SOFC o wymiarach 5 cm×5 cm**

Podczas procedury rozruchowej ogniwo od strony paliwowej było zasilane mieszaniną  $H_2$  (4% obj.) i  $N_2$  (96% obj.), a po stronie powietrznej powietrzem oraz podgrzewane do temperatury pracy, tj. do  $750^{\circ}C$  szybkością  $1^{\circ}C \text{ min}^{-1}$  za pomocą pieca oporowego. Następnie, w celu redukcji anody, ogniwo zostało pozostawione w temperaturze  $700^{\circ}C$  na 24 godziny. W tym czasie do ogniwa dostarczano mieszaninę  $H_2$  (10% obj.) i  $N_2$ . Po redukcji ogniwo było gotowe do realizacji zaplanowanych pomiarów.

#### 4.2.2. Analiza niepewności pomiarowej

Pomiary elektrochemiczne w trybie potencjostatycznym przeprowadzono przy użyciu stacji elektrochemicznej Zahner IM6ex wyposażonej w interfejs PP241. W badaniach prowadzonych na ogniwie o podłożu grubości 1,0 mm zasilanym mieszaniną  $H_2$  z  $N_2$  w  $700^{\circ}C$  określono błąd systematyczny stanowiska badawczego. W czasie trwania eksperymentu wykonywano po serii pomiarowych dla każdego z wybranych przepływów:

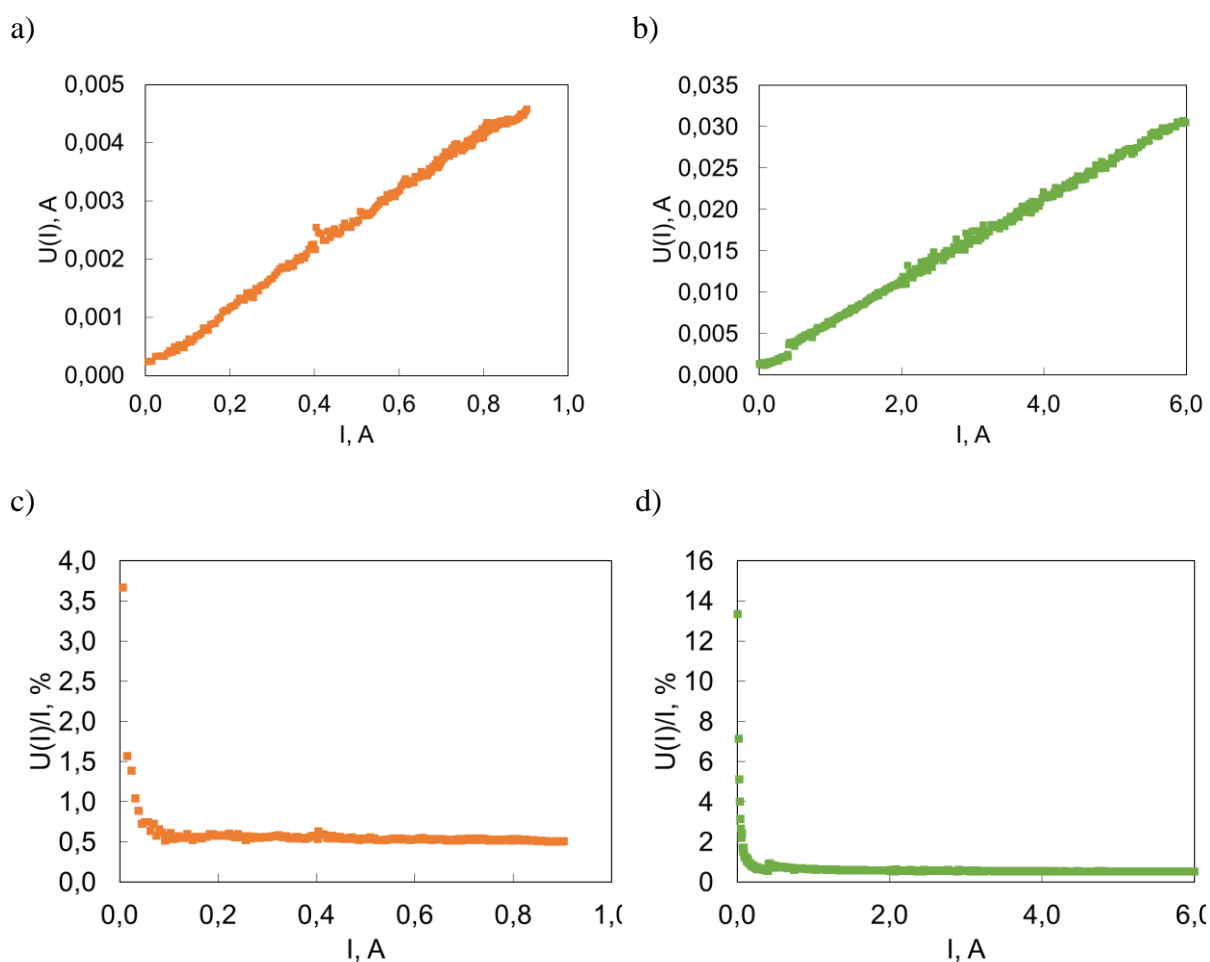
- (i)  $H_2$ :  $16 \text{ ml min}^{-1}$  +  $N_2$ :  $184 \text{ ml min}^{-1}$ ,
- (ii)  $H_2$ :  $32 \text{ ml min}^{-1}$  +  $N_2$ :  $168 \text{ ml min}^{-1}$ ,
- (iii)  $H_2$ :  $64 \text{ ml min}^{-1}$  +  $N_2$ :  $136 \text{ ml min}^{-1}$ , oraz
- (iv)  $H_2$ :  $100 \text{ ml min}^{-1}$  +  $N_2$ :  $100 \text{ ml min}^{-1}$ .

Taki dobór przepływów pozwolił na określenie niepewności pomiarowej typu A, wyznaczanej za pomocą obliczeń odchylenia standardowego. Niepewność pomiarowa typu B została określona zgodnie z zaleceniami producenta oprzyrządowania pomiarowego:

- Dokładność odczytu napięcia w trybie potencjostatycznym  $\pm 0,10\%$
- Dokładność odczytu natężenia w trybie potencjostatycznym  $\pm 0,25\%$

Badania wykazały, iż dla wszystkich badanych przepływów, ponad 90% analizowanego zakresu pomiarowego z założeniem 95% poziomu ufności ( $k=2$ ), całkowita niepewność pomiarowa  $U(I)$  wyrażona w procentach nie przekraczała 1%. Ponieważ badania wykonywano

w trybie potencjostatycznym, błąd  $U(V)$  definiowano jedynie niepewnością pomiarową typu B podawaną przez producenta stacji elektrochemicznej Zahner IM6ex wyposażonej w interfejs PP241 wynoszącą  $\pm 0,25\%$ . Tak niskie wartości poziomu błędów umożliwiły podjęcie decyzji o bazowaniu wyłącznie na niepewności pomiarowej typu B w dalszej części eksperymentu. Na Rys. 15 przedstawiono bezwzględne i względne wartości niepewności pomiarowych  $U(A)$  w zależności od natężenia prądu elektrycznego dla dwóch skrajnych przepływów:  $H_2: 8 \text{ ml min}^{-1} + N_2: 192 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $H_2: 100 \text{ ml min}^{-1} + N_2: 100 \text{ ml min}^{-1}$ . Największy błąd zaobserwowano w początkowej fazie pomiaru charakterystyki I-V (Rys. 15), czyli w części profilu zależności prądowo-napięciowej o dominującej polaryzacji aktywacyjnej, w którym dla niskich natężeń prądu elektrycznego występują stosunkowo wysokie zmiany napięcia. Wyższy błąd pomiarowy dla niższych prądów nie miał istotnego wpływu na rezultaty otrzymane w pracy doktorskiej, gdyż analizy zjawisk zachodzących dla pojedynczych ogniw prowadzono głównie dla wyższych gęstości prądu elektrycznego jako istotnych przy doborze punktów pracy.



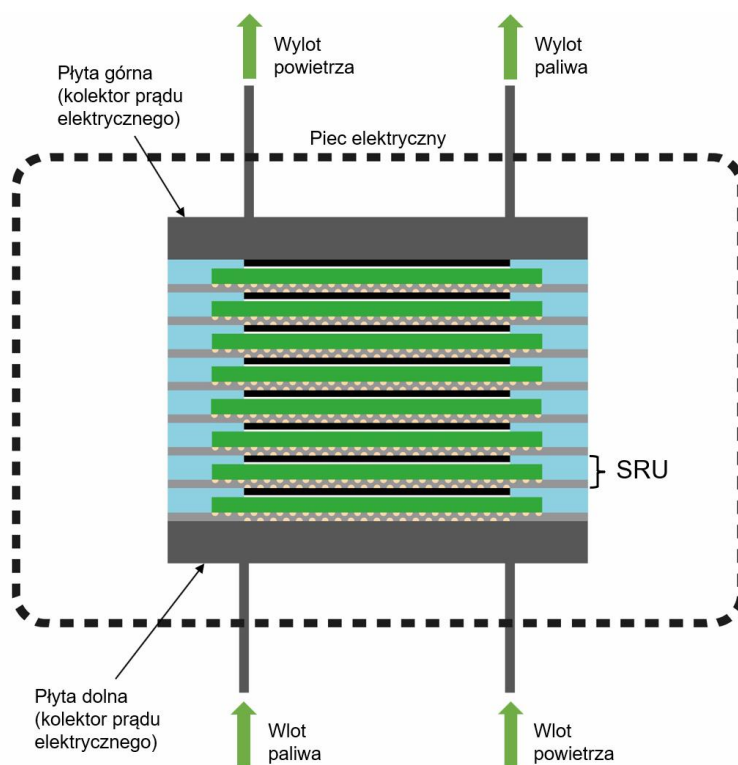
**Rys. 15.** Charakterystyka niepewności pomiarowej w zależności od obciążenia ogniwa wykonana dla pomiarów w  $700^{\circ}C$ , a) błąd bezwzględny dla przepływów anodowych  $H_2: 8 \text{ ml min}^{-1} + N_2: 192 \text{ ml min}^{-1}$ ; b) błąd bezwzględny dla przepływów anodowych  $H_2: 100 \text{ ml min}^{-1} + N_2: 100 \text{ ml min}^{-1}$ , c) błąd względny dla przepływów anodowych  $H_2: 8 \text{ ml min}^{-1} + N_2: 192 \text{ ml min}^{-1}$ , d) błąd bezwzględny dla przepływów anodowych  $H_2: 100 \text{ ml min}^{-1} + N_2: 100 \text{ ml min}^{-1}$

### 4.3. Metodologia badawcza stosów SOFC

#### 4.3.1. Konstrukcja stosów SOFC

W celu przeprowadzenia badań realizowanych w Instytucie Energetyki – Instytucie Badawczym (IEn), zbudowane zostały stosy SOFC. Prace te wykonał dedykowany zespół kadry B+R IEn. Każdy ze stosów SOFC składał się z określonej liczby ułożonych na sobie powtarzalnych pakietów – tzw. SRU (ang. *single repeating unit*). W skład takiego pakietu, oprócz stałotlenkowych ogniw elektrochemicznych o wymiarach 110 mm × 110 mm na podłożu NiO, wchodziły stalowe elementy – interkonektory oraz separatory, a także komplet uszczelek. Funkcją interkonektorów jest stworzenie połączenia umożliwiającego przepływ prądu elektrycznego pomiędzy ogniwami przy zapewnieniu odpowiedniego kontaktu elektrycznego oraz właściwe rozprowadzenie gazów procesowych na powierzchni aktywnej ogniwa dzięki kanałom gazowym. Z każdego interkonektora wyprowadzono dodatkowo przewód umożliwiający pomiar napięcia poszczególnych ogniw. Separatory w stosie stanowią fizyczną barierę pomiędzy przestrzeniami paliwową i powietrzną, nie dopuszczając do mieszania się gazów. Elementy uszczelniające znajdujące się pomiędzy poszczególnymi komponentami zapewniają gazoszczelność konstrukcji.

Stosy po obu stronach zamykano stalowymi płytami, zapewniającymi stabilizację i wytrzymałość mechaniczną konstrukcji. Umożliwiają one również odpowiedni rozkład siły docisku oraz pełnią funkcję kolektorów prądowych. Aby elementy stosu spełniały swoje zadanie, tj. zapewnienie kontaktu elektrycznego pomiędzy ogniwami, a interkonektorami, a także szczelności układu, konieczne jest dociśnięcie stosu poprzez przyłożenie odpowiedniej siły na powierzchnię płyt zamykających. Uproszczony schemat budowy stosu produkcji Instytutu Energetyki przedstawiono na Rys. 16.



Rys. 16. Uproszczony schemat budowy stosu produkcji Instytutu Energetyki

Przy konstruowaniu stosów SOFC, ze względu na specyfikę standardowych warunków pracy stosów SOC – wysoka temperatura pracy oraz liczne cykle termiczne – rozruchy oraz odstawięcia, niezwykle ważnym zagadnieniem jest dobór materiałów o właściwych parametrach fizykochemicznych. Temat ten został szeroko poruszony naukowców wielu pracach, a szczegóły można znaleźć między innymi w następujących publikacjach przeglądowych [86,87]. W zakresie prac realizowanych w ramach pracy doktorskiej nie znajdował się dobór materiałów SOFC. Wykorzystane zostały standardowe rozwiązania stosów produkcji IEn oparte na konfiguracji materiałowej Ni-YSZ/YSZ/GDC/LSC.

#### 4.3.2. Opis stanowiska badawczego

Pomiary eksperymentalne stosów stałotlenkowych ogniw paliwowych została przeprowadzona w laboratorium Zakładu Wysokotemperaturowych Procesów Elektrochemicznych IEn, w stanowisku badawczym, które zostało przystosowane do wykorzystania amoniaku jako paliwa zasilającego. Fotografie stanowiska, które posłużyło do przeprowadzenia prac w ramach doktoratu przedstawiono na Rys. 17.



**Rys. 17. Stanowisko badawcze w Zakładzie Wysokotemperaturowych Procesów Elektrochemicznych CTH2 IEn, które było wykorzystane na potrzeby badań przedstawionych w rozprawie**

Główny element stanowiska tworzy piec oporowy o mocy 11 kW. W jego wnętrzu umieszczony jest układ umożliwiający instalację stosu, jego dociśnięcie, doprowadzenie gazów elektrodowych, przy zapewnieniu pełnej gazoszczelności oraz odbiór generowanej energii elektrycznej i odprowadzenie gazów wylotowych. Piec posiada dwie niezależne komory grzejne pozwalające na osiągnięcie temperatury do 850°C. Górna komora umożliwia regulację temperatury przestrzeni otaczającej umieszczony w niej stos ogniw elektrochemicznych. Dolna

natomiast pozwala na kontrolę temperatury wstępnego podgrzania gazów procesowych trafiających do stosu. Gazy doprowadzane są z linii za pośrednictwem regulatorów przepływu typu Bronkhorst EL-FLOW umożliwiających precyzyjne sterowanie strumieniem każdego medium. Gazy wylotowe odprowadzane są do wyciągu laboratoryjnego.

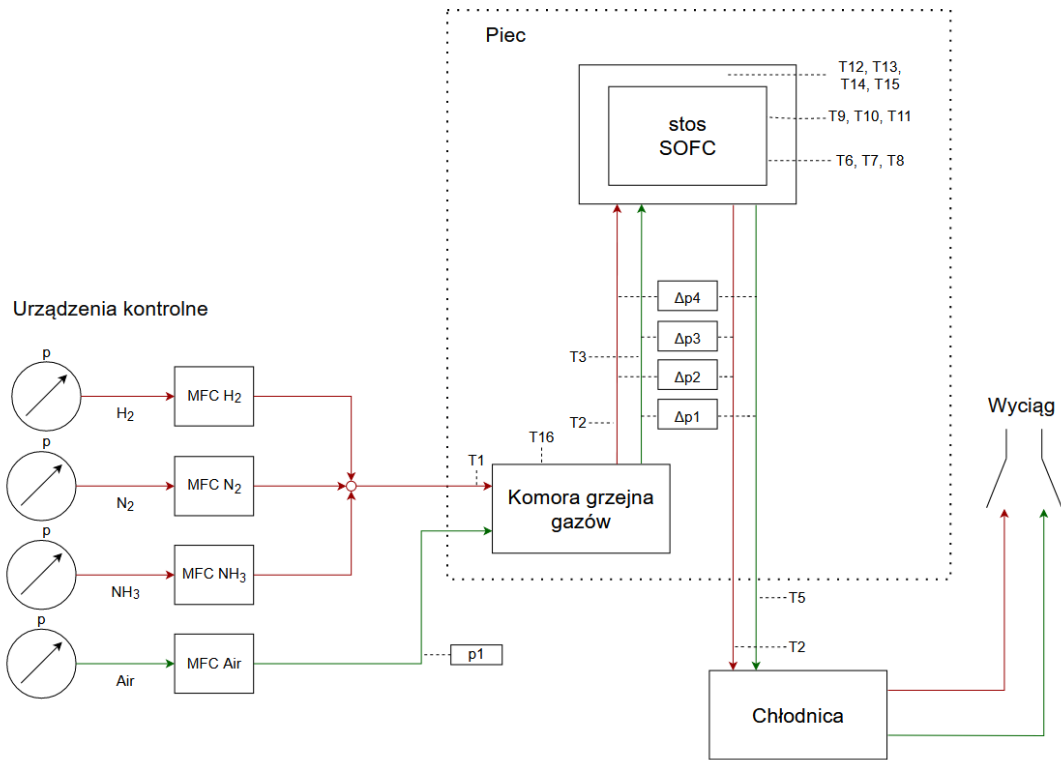
Wykorzystanie amoniaku wymagało dostosowania stanowiska oraz stworzenia nowej instalacji doprowadzającej gaz do laboratorium. Ze względu na korozyjne właściwości  $\text{NH}_3$ , wszystkie elementy linii zasilającej (reduktor, regulator, rury i przewody doprowadzające oraz elementy łączące) wykonane zostały z materiałów odpornych na jego długotrwałe oddziaływanie. Fotografie stacji rozprężania amoniaku wraz z linią doprowadzającą gaz do laboratorium przedstawiono na Rys. 18.



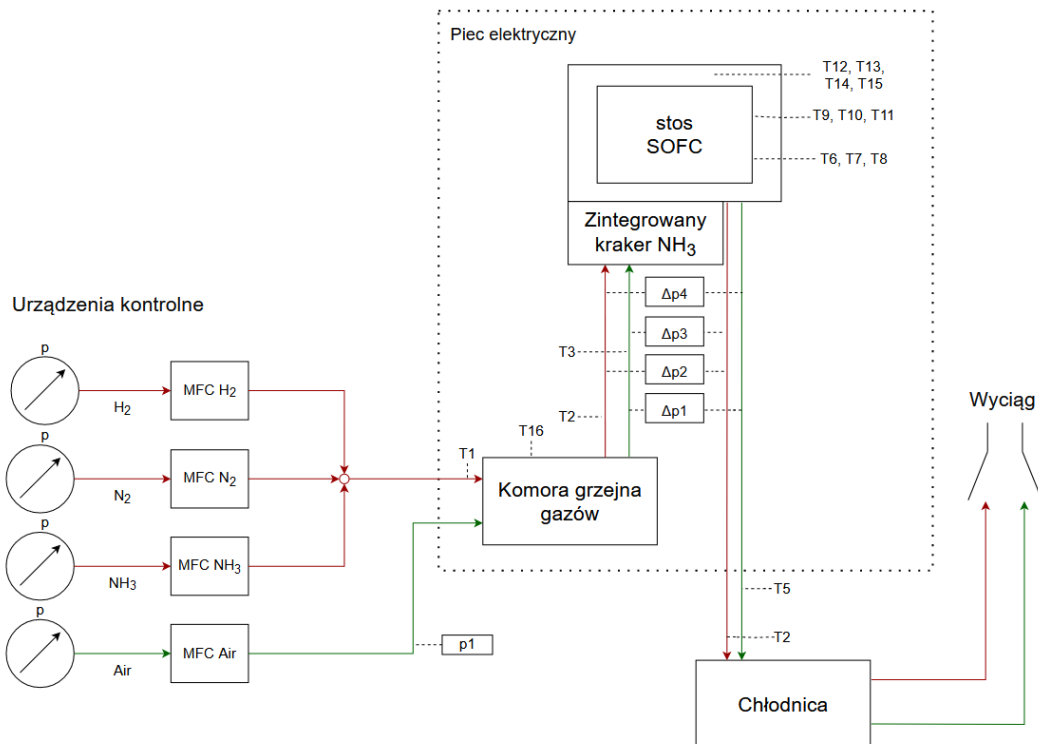
**Rys. 18. Stacja rozprężania amoniaku wraz z linią doprowadzającą gaz do laboratorium**

Podczas badań rejestrowano napięcia każdego z ogniów w stosie, temperaturę strumieni płynów oraz stosu, a także ciśnienie i jego różnice pomiędzy wlotem i wylotem gazów ze stosu. Temperaturę mierzono przy pomocy termopar typu N, umieszczonych w charakterystycznych punktach układu. Do pomiaru ciśnienia posłużono się przetwornikami ciśnienia produkcji Aplisens. Docisk zapewniający szczelność oraz właściwy kontakt elektryczny pomiędzy elementami stosu zrealizowany został przy pomocy pneumatycznego siłownika znajdującego się ponad pokrywą pieca, który przenosi odpowiednią siłę na górną płytę stosu. W zależności od realizowanego scenariusza badawczego, pomiary stosów SOFC zasilanych w sposób bezpośredni amoniakiem, mieszaniną wodoru i azotu (badania referencyjne, rozruch/odstawienie układu) lub gazami poreakcyjnymi z zewnętrznego reaktora krakingu ( $\text{N}_2+\text{H}_2$  z możliwą śladową ilością  $\text{NH}_3$ ), którego projektowanie nie wchodziło w zakres realizowanych prac. Schemat stanowiska w obu konfiguracjach przedstawiono na Rys. 19. Utleniaczem w każdym przypadku był tlen zawarty w powietrzu dostarczany na katodę SOFC, przy zachowaniu odpowiedniego stopnia wykorzystania tlenu i różnicy ciśnienia.

a)



b)



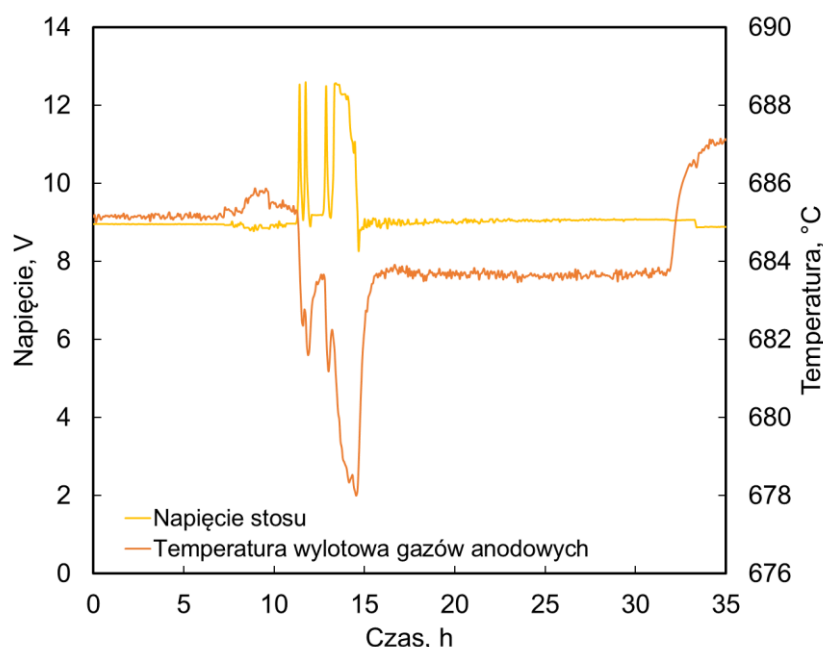
**Rys. 19** Schemat stanowiska do badania stosu SOFC a) zasilany w sposób bezpośredni b) zasilany amoniakiem przy użyciu zewnętrznego reaktora krakingu



### 4.3.3. Wewnętrzny i zewnętrzny rozkład amoniaku

Celem przeprowadzonych badań była weryfikacja możliwości zasilania stosów SOFC amoniakiem. Elektrochemiczna konwersja amoniaku obejmuje wstępny krok – reakcję chemiczną krakingu amoniaku zachodzącą na powierzchni katalizatora anodowego w ogniwie, wskutek której następuje rozkład cząsteczki gazowego  $\text{NH}_3$  na mieszaninę wodoru i azotu. Proces ten jest silnie endotermiczny i zachodzi w warunkach wysokiej temperatury w obecności katalizatora. Potencjalną zaletą ogniw SOFC w kontekście wykorzystania amoniaku jako paliwa jest brak konieczności stosowania zewnętrznego reaktora krakingu, ponieważ proces ten, jak wspomniano powyżej, może zajść bezpośrednio w obecności elektrody paliwowej. Wymaga to, jednakże odpowiednio wytrzymałej konstrukcji stosu, dla której naprężenia termiczne mogą stanowić źródło uszkodzenia mechanicznego. Weryfikacja działania stosów przy takim sposobie zasilania była jednym z celów przeprowadzonych badań.

Na Rys. 20 przedstawiono wpływ zmiany paliwa (z mieszanki wodoru oraz azotu na amoniak) na temperaturę pracy stosu. Po upływie 11 godzin rozpoczęto zasilanie amoniakiem a wraz ze zmianą paliwa zredukowano obciążenia ogniwa do pracy trybie napięcia jałowego (OCV, ang. *open circuit voltage*), a następnie przeprowadzono pomiary elektrochemiczne co spowodowało skokową zmianę temperatury gazów poreakcyjnych elektrody paliwowej oraz stan nieustalony. Około 15 godziny bieżącego pomiaru, ponownie ustawiano warunki znamionowe, a temperatura ustaliła się na poziomie  $684^\circ\text{C}$  tj. temperaturze około  $4^\circ\text{C}$  niższej niż odnotowanej dla zasilania układu mieszaniną  $\text{H}_2$  z  $\text{N}_2$ . Zakłada się, że jest to wpływ krakingu amoniaku zachodzącego w stosie SOFC. Następnie podniesiono temperaturę do warunków pracy przed zmianą paliwa.



Rys. 20. Wpływ zmiany paliwa na temperaturę powietrza wylotowego ze stosu

Drugi scenariusz pomiarów zakładał kraking amoniaku w zewnętrznym reaktorze katalitycznym wyposażonym w złoża w postaci tlenku niklu NiO. Reaktor umieszczony był przed wlotem do stosu SOFC w piecu oporowym. Do stosu doprowadzane były jedynie produkty

poreakcyjne (mieszanina H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> i resztkowego NH<sub>3</sub>). Energię niezbędną, do zainicjowania reakcji endotermicznego rozpadu NH<sub>3</sub> dostarcza dodatkowo strumień podgrzanego w dolnej komorze powietrza, które wraz z paliwem (nie dochodziło do mieszania się obu gazów) przepływa przez reaktor zanim trafi do stosu. Temperaturą procesu sterowano poprzez pomiar i regulację grzania strumieni wlotowych paliwa i powietrza dopływających do reaktora.

#### 4.3.4. Weryfikacja eksperymentalna

Stosy SOFC po zakończeniu procedury kondycjonowania i redukcji ogniwi, poddano weryfikacji eksperymentalnej pod kątem parametrów elektrochemicznych. Pomiarów eksperymentalnych pozwalają na ocenę poprawności działania każdego ogniwa w stosie, stopnia jego degradacji w czasie oraz wyznaczenie mocy elektrycznej osiągniętej przez stos. Umożliwia to ocenę zasadności aplikacji technologii w warunkach rzeczywistego układu.

Do sterowania obciążeniem prądowym podczas pomiarów posługiwano się dedykowanym urządzeniem Kolibrík SL-55150EW z funkcją spektrometru impedancyjnego, działającym w trybie stałego obciążenia prądowego (CC, ang. *constant current*). Błąd systematyczny urządzenia podawany przez producenta to:

- dla natężenie prądu elektrycznego:  $\leq 0,1\%$  zakresu (150 A) + 0,5% odczytu
- dla napięcia elektrycznego:  $\leq 0,1\%$  zakresu + 0,1% odczytu

Wykonana analiza błędów systematycznych na pojedynczych ogniwach pozwoliła na stwierdzenie, że błąd pomiarowy dedykowanych urządzeń do pomiarów elektrochemicznych jest wystarczający w określaniu niepewności pomiarowej. Analogiczne podejście zastosowano dla stosów. Warunki w jakich przeprowadzono pomiary różniły się w zależności od realizowanego scenariusza badawczego. Zmianie ulegał rodzaj i wydatek objętościowy gazów procesowych, natężenie prądu elektrycznego (stopień wykorzystania paliwa i moc), analizowano także sytuacje charakterystyczne i awaryjne. Szczegółowe zestawienie badanych przypadków znajduje się w Rozdziale 6.2 (Plan badawczy stosów ogniwi).

Podstawowym badaniem, jakie przeprowadzono dla każdego scenariusza, było wykonanie charakterystyki prądowo-napięciowej za pomocą metody woltamperometrii liniowej określającej zależność napięcia ogniwi od natężenia (gęstości) prądu elektrycznego, umożliwiając wyznaczenie osiągow stosu i ich porównanie z pomiarem referencyjnym I-V.

Ekspertyzy długoterminowe pozwalają na weryfikację stabilności i poprawności działania układu oraz określenia tempa spadku właściwości elektrochemicznych (stopnia degradacji) ogniwi w zadanych warunkach symulujących działanie rzeczywistych układów energetycznych wykorzystujących stosy stałotlenkowych ogniwi paliwowych. Podczas ich realizacji prowadzony jest ciągły zapis kluczowych parametrów pracy stosu.

## 5. Modele matematyczne

Badania numeryczne są jednym z głównych aspektów rozprawy doktorskiej. Z jednej strony uzupełniają one część eksperymentalną pracy, a z drugiej umożliwiły rozszerzenie metodologii procesu badawczego. Badania numeryczne wykorzystujące modele matematyczne zostały podzielone na trzy części:

- 1) Model pojedynczego ogniwa. Ta część odnosi się do badań wpływu amoniaku na pojedyncze ogniwa, z uwzględnieniem analizy wpływu grubości ogniwa na proces krakingu wewnętrznego. Badania przeprowadzono w celu określenia trybu pracy ogniw w stosach SOFC, czyli wyboru między bezpośrednim krakingiem amoniaku wewnątrz SOFC a pre-krakingiem w zewnętrznym reaktorze katalitycznym. Dodatkowo, w tej części badań wykorzystano oraz zmodyfikowano otwarte oprogramowanie OpenFoam® do modelowania zjawisk termodynamicznych i mechaniki płynów (przyp. CFD). Autorskie modyfikacje kodu źródłowego na podstawie [21,88] zostały wdrożone w ramach doktoratu w bibliotekach OpenFuelCell (przyp. OFC), a następnie opublikowane [89,90].
- 2) Zdyskretyzowany algorytm doboru wielkości magazynu bateryjnego sprzężonego z instalacją SOFC oraz doboru jej punktów pracy w układzie wykorzystywanym do napędu statku. Podstawowy algorytm logiczny stworzony w ramach rozprawy doktorskiej bazujący na bilansie energetycznym pozwala na określenie wielkości zintegrowanej instalacji SOFC z bateriami. Model wykorzystano w celu obniżenia, za pomocą wyregulowanego numerycznie magazynu bateryjnego, dynamicznych wahań obciążenia stosów SOFC związanych z nieregularnym zapotrzebowaniem barki na moc w czasie rejsu. Algorytm obciążenia instalacji posłużył do określenia kampanii eksperymentalnej, wskazując dwa podstawowe punkty pracy stosu SOFC.
- 3) Model instalacji SOFC zasilanej pośrednio (z użyciem reaktora rozkładającego  $\text{NH}_3$  do  $\text{H}_2$  i  $\text{N}_2$ ) i bezpośrednio amoniakiem. Trzeci model został wykorzystany do badań o charakterze aplikacyjnym. Umożliwił on przeprowadzenie szeregu analiz określających osiągi instalacji zasilanej pośrednio i bezpośrednio amoniakiem w zależności od trybu pracy, obciążenia oraz strumienia przepływu paliwa. Na tej podstawie określono sprawności (elektryczną stosu ogniw SOFC, netto oraz całkowitą instalacji) oraz moc instalacji SOFC w wybranych stanach pracy napędu barki rzecznej. Na potrzeby modelowania pracy ogniwa w instalacji w ramach rozprawy doktorskiej zastosowany został model numeryczny zaproponowany przez Milewskiego et al. [91,92] a następnie rozwijany przez Kupecki et al. [93–95].

## 5.1. Model pojedynczego ogniwa

W 2010 roku ukazała się pierwsza publikacja dotycząca modelowania SOFC w oprogramowaniu OpenFOAM [96]. Autorzy opracowali dedykowany model numeryczny uwzględniający transport ciepła i masy w SOFC. Demonstracja modelu przeprowadzona została wraz z badaniami porównującymi konfiguracje kanałów dostarczających gazy robocze, określająca, iż najlepszym rozwiązaniem jest zastosowanie przepływu przeciwaprądowego. Beale i inni [97] wykazali, że model dokładnie odzwierciedla eksperymentalne wyniki rzeczywistego obiektu, nawet bez uwzględniania równań opisujących straty aktywacyjne – czyli napięcia wymaganego do pokonania energii aktywacji reakcji elektrochemicznej na powierzchni katalizatora. W 2011 roku pojawiły się badania modelu transportu masy zorientowanego na dyfuzję Knudsenaw strukturze porowatej, zaimplementowanej w modelu numerycznym OpenFuelCell [98]. Następnie udoskonalano model w celu umożliwienia analizy nie tylko pojedynczych ogniw, ale również stosów SOFC [99,100], dodając między innymi człon służący modelowaniu strat aktywacyjnych [101]. W 2019 Jeon [88] zaproponował zmiany w modelu nadpotencjału aktywacji oraz dodatkowe równania opisujące straty koncentracyjne i straty omowe związanych z elektrolitem, które nadal nie są dostępne w oryginalnych bibliotekach. Podejście to jest uproszczone i uwzględnia pracę SOFC zasilanego jedynie mieszaniną H<sub>2</sub> oraz H<sub>2</sub>O. W prezentowanej pracy, rozwinięto model strat koncentracji uwzględniając możliwość zastosowania również innych mieszanek gazowych co było kluczowe z perspektywy badań DA-SOFC.

Model matematyczny SOFC zastosowany w pracy oparty jest na rozwiązaniu równań zachowania masy, pędu i energii w połączeniu z transportem składników paliwa i substancji utleniającej. Połączony jest z analitycznym podejściem opisującym kinetykę reakcji elektrochemicznych [102]. Oryginalnie OpenFuelCell (Tabela 7) nie zawiera jednak bibliotek umożliwiających analizę rozkładu katalitycznego wybranych substancji chemicznych, które wykorzystywane mogą być w ogniwach typu SOFC jako nośnik wodoru. Ponieważ niniejsza praca dotyczy badań nad DA-SOFC, wymagane było zaimplementowanie i modyfikacja wybranych równań matematycznych w celu zobrazowania endotermicznego rozkładu NH<sub>3</sub> na katalizatorze niklowym, będącym głównym komponentem podłoża anodowego.

W pierwszej części dotyczącej badań numerycznych zastosowano model matematyczny umożliwiający przeprowadzenie analiz z uwzględnieniem przestrzennej orientacji procesów opisanych równaniami różniczkowymi cząstkowymi (PDE, ang. *partial differentia equations*) oraz analitycznymi wymienionymi w Tabela 7. Natomiast modyfikacje wprowadzone do modelu w celu poprawienia dokładności odwzorowania eksperymentu przedstawiono w dalszej części rozdziału.

**Tabela 7. Równania wykorzystywane w modelowaniu SOFC zawarte w bibliotekach OpenFuelCell**

Opis równania	Równanie	Nr
Równanie opisujące zasadę zachowania masy	$\nabla \cdot (\rho u) = 0$	(1)
Równanie opisujące zasadę zachowania pędu	$\nabla \cdot (\rho u u) = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu \nabla u) - \frac{\mu u}{\kappa_D}$	(2)
Równanie opisujące zasadę zachowania energii	$\rho C_p u \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + \dot{q}$	(3)

Ciepło z reakcji elektrochemicznych

$$\dot{q} = \left( -\frac{1}{2F} \Delta H(T) - U \right) \frac{j}{\delta h_E} \quad (4)$$

Równanie opisujące zasadę zachowania masy poszczególnych substancji

$$\nabla \cdot (\rho u y_i) = \nabla \cdot (\rho D_i^{\text{eff}} \nabla y_i) \quad (5)$$

Strumień masy substancji wieloskładnikowej

$$\dot{m}'' = \sum_i \dot{m}_i'' \quad (6)$$

Strumień masy składników biorących udział w reakcjach elektrochemicznych

$$\dot{m}_i'' = \pm \frac{j M_i}{n_i F} \quad (7)$$

Równanie ciągłości masy uwzględniające dyfuzję składników i reakcje elektrochemiczne

$$\dot{m}'' - \frac{\partial}{\partial n} (\rho D_i^{\text{eff}} y_i) = \dot{m}_i'' \quad (8)$$

Współczynnik dyfuzji gazu zaproponowany przez Fullera, Schettlera i Giddinga [102]

$$D_{ij} = \frac{10^{-7} T^{1.75} \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{0.5}}{p \left( \sqrt[3]{V_i} + \sqrt[3]{V_j} \right)^2} \quad (9)$$

Binarny współczynnik dyfuzji

$$D_{ij}^{\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau} \left( \frac{1}{D_{ij}} + \frac{1}{D_{iKn}} \right)^{-1} \quad (10)$$

Współczynnik dyfuzji Knudsen

$$D_{iKn} = \frac{1}{3} d_{cl} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (11)$$

Efektywny współczynnik binarny oparty na formule Wilke'a

$$D_i^{\text{eff}} = (1 - x_i) \left( \sum_{j \neq i} \frac{x_j}{D_{ij}^{\text{eff}}} \right)^{-1} \quad (12)$$

Równanie Nernsta dla ogniwa zasilanego wodorem

$$E = \frac{\Delta G(T)}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_{H_2} p_{O_2}^{0.5}}{p_{H_2O}} \quad (13)$$

Równanie napięcia ogniwa

$$U = E - \eta_{\text{act,an}} - \eta_{\text{act,ca}} - i R_{\text{ohm}} - \eta_{\text{con,an}} - \eta_{\text{con,cat}} \quad (14)$$

Równanie Buttlera-Volmera uwzględniające parametry aktywacyjne elektrod

$$i_i = i_0^i \left( \exp \left( \frac{z \alpha F n_{\text{act},i}}{RT} \right) - \exp \left( \frac{-z(1 - \alpha) F n_{\text{act},i}}{RT} \right) \right) \quad (15)$$

Gęstość prądu wymiany dla elektrody paliwowej

$$i_0^{H_2O} = \gamma_{\text{an}} \exp \left( \frac{E_{\text{akt},H_2O}}{RT} \right) p_{H_2}^{-0.1} p_{H_2O}^{0.33} \quad (16)$$

Gęstość prądu wymiany dla elektrody powietrznej

$$i_0^{O_2} = \gamma_{\text{cat}} T \exp \left( \frac{E_{\text{akt},H_2O}}{RT} \right) p_{O_2}^{0.22} \quad (17)$$

Ciśnienie parcjale

$$p_i = p_0 x_i \quad (18)$$

Opór omowy ogniwa

$$R_{\text{ohm}} = 10^{-4} \left( 0,2064 + 0,3495r + 0,3451r^{\frac{1}{2}} + 4,1293r^3 + 11,4228r^4 \right) \quad (19)$$

$$r = \frac{1000}{T_{\text{an}} - T_0} - 1.1463 \quad (20)$$

Korekcja napięcia

$$U = R_{\text{hat}}(i - i_0) \quad (21)$$

Szacowanie gęstości prądu elektrycznego na podstawie zasady zachowania masy

$$i_{\text{old}} = -\frac{4F\dot{m}}{(MW)_{O_2}} \quad (22)$$

Relaksacja gęstości prądu elektrycznego

$$i = r_f \cdot i_{\text{new}} + (1 - r_f) i_{\text{old}} \quad (23)$$

Lepkość dynamiczna  $\mu$  (Pa s), ciepło właściwe  $c_p$  (J m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) oraz przewodność cieplna  $k$  (W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) wykorzystywane w analizach numerycznych określano indywidualnie dla każdej substancji za pomocą wielomianów Todda-Younga [103].

Jak wspomniano wcześniej, jednym z ograniczeń OFC jest ograniczona możliwość precyzyjnego obliczania strat koncentracyjnych, które są bezpośrednio związane z zawartością paliwa w warstwie funkcjonalnej ogniwa. W modelu numerycznym straty te uwzględniane są w potencjale elektrody wyliczonym z równania Nernsta (13) uwzględniającym koncentrację paliwa i pary wodnej na interfejsie anodowej warstwy funkcjonalnej oraz elektrolitu. W związku z tym niska koncentracja wodoru na wspomnianym interfejsie AFL-elektrolit wiąże się z niższym napięciem elektrody. Jednak ze względu na to, że AFL jest warstwą trójwymiarową przybliżanie strat koncentracyjnych równaniem Nernsta bazując na ciśnieniach parcjalnych na interfejsie AFL-elektrolit jest niedokładnie.

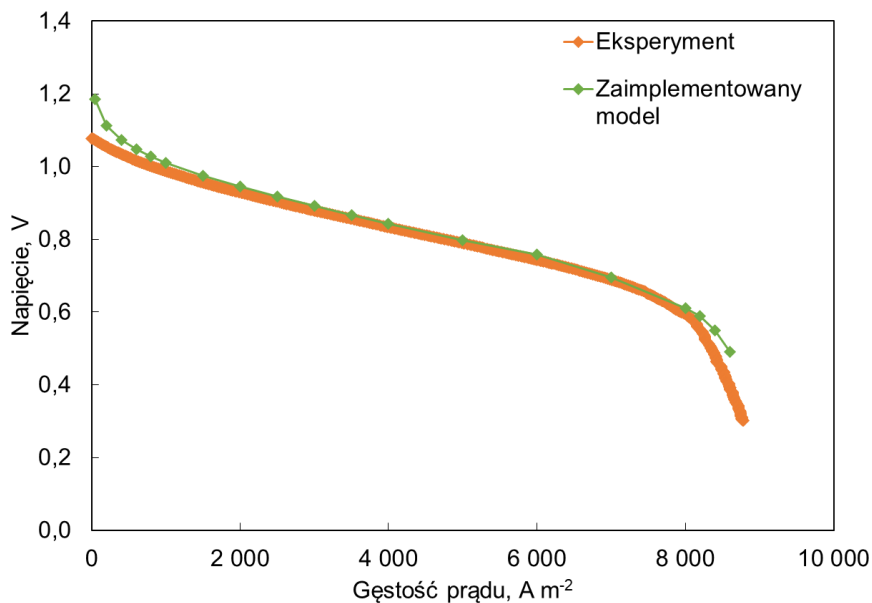
Wymusiło to konieczność implementacji dodatkowego członu umożliwiającego korekcję strat koncentracyjnych. Wkładem własnym do powyższego modelu jest zastosowanie równań (24) oraz (25) znajdujących się w Tabeli 8 opartych na dyfuzyjności składników biorących udział w reakcji elektrochemicznej pozwalających na określenie strat koncentracji na wybranej elektrodzie wynikających z reakcji zachodzących w całej objętości elektrody funkcyjnej, a nie tylko na interfejsie AFL-elektrolit. Wzory te uwzględniają ciśnienie parcjalne ( $p_i$ ) wodoru oraz tlenu jak i ich współczynniki dyfuzyjności w zależności od analizowanej elektrody.

**Tabela 8. Równania strat koncentracyjnych będące wkładem własnym do modelu numerycznego OpenFuelCell**

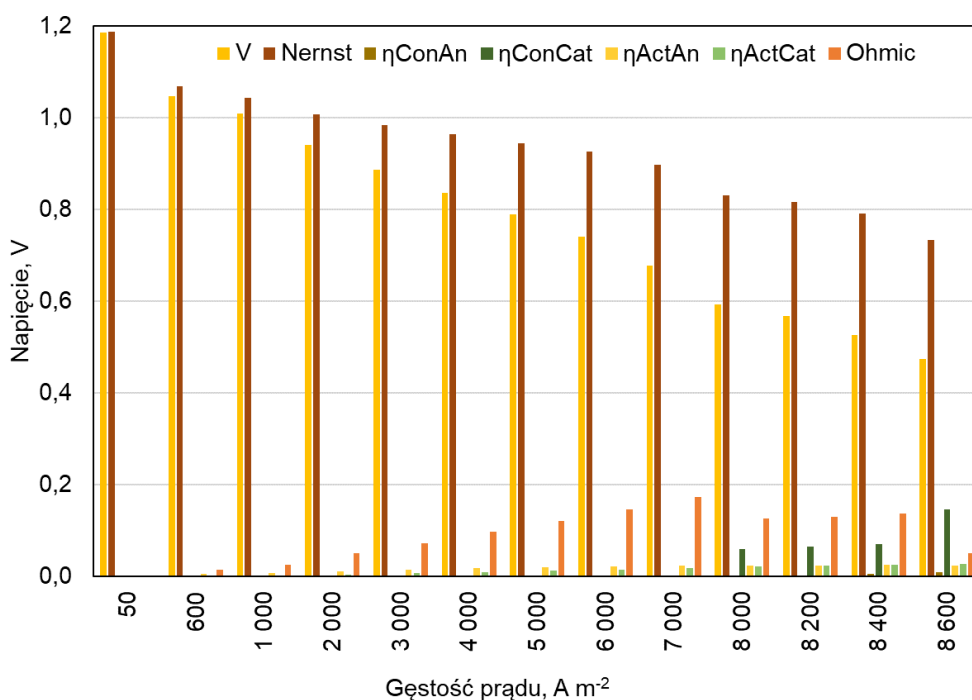
Opis równania	Równanie	Nr
Straty koncentracyjne	$\eta_{con,i} = \left(1 + \frac{1}{\alpha_i}\right) \frac{RT}{zF} \ln \frac{j_L}{j_L - j}$	(24)
Graniczna gęstość prądu elektrycznego	$j_L = \frac{zFp_i D_i^{eff}}{RT \delta_{elektrody}}$	(25)

Uwzględnienie dyfuzyjności ( $D_i^{eff}$ ) wraz z grubością warstwy funkcjonalnej ( $\delta_{elektrody}$ ) włącza człon transportowy wewnątrz elektrod do strat koncentracyjnych. Podobne podejście zastosował Joen [88], ale w jego pracy straty koncentracyjne były oparte na ciśnieniach cząsteczkowych, co może powodować zniekształcenia w obszarach pod kanałami powietrze/paliwo oraz nie wykorzystuje pełnego potencjału OFC rozwiązującego pełne równania dyfuzji. Jest to istotne również z perspektywy badanego przypadku, gdyż przewiduje się, że w przypadku DA-SOFC występowanie  $NH_3$  w AFL zwłaszcza w bliskiej odległości od kanałów wlotowych paliwa. Występowanie  $NH_3$  w części funkcjonalnej elektrody paliwowej wpływa bezpośrednio na ciśnienia parcjalne oraz dyfuzyjność składników mieszanki istotnie co przekłada się na napięcie ogniwa. Na Rys. 21 przedstawiono wyniki walidacji modelu z dodanym członem koncentracyjnym wraz z graficzną wizualizacją odpowiednich strat potencjału. Na Rys. 21b przedstawiono, że przy obciążeniu prądowym powyżej  $7000 \text{ A m}^{-2}$  pojawiają się straty koncentracyjne na katodzie ( $\eta_{ConCat}$ ), a następnie powyżej  $8000 \text{ A m}^{-2}$  straty koncentracyjne na anodzie ( $\eta_{ConAn}$ ). Szczegółowy opis przyjętych założeń można znaleźć w [90]. Ponieważ artykuł skupia się na analizie wpływu zmiany mikrostruktury na osiągi ogniwa, w rozprawie pominięto detale załączając jedynie najważniejsze wyniki, aby wykazać, że wprowadzone zmiany korzystnie wpływają na pracę modelu, wykorzystanego dalej w analizie DA-SOFC.

a)

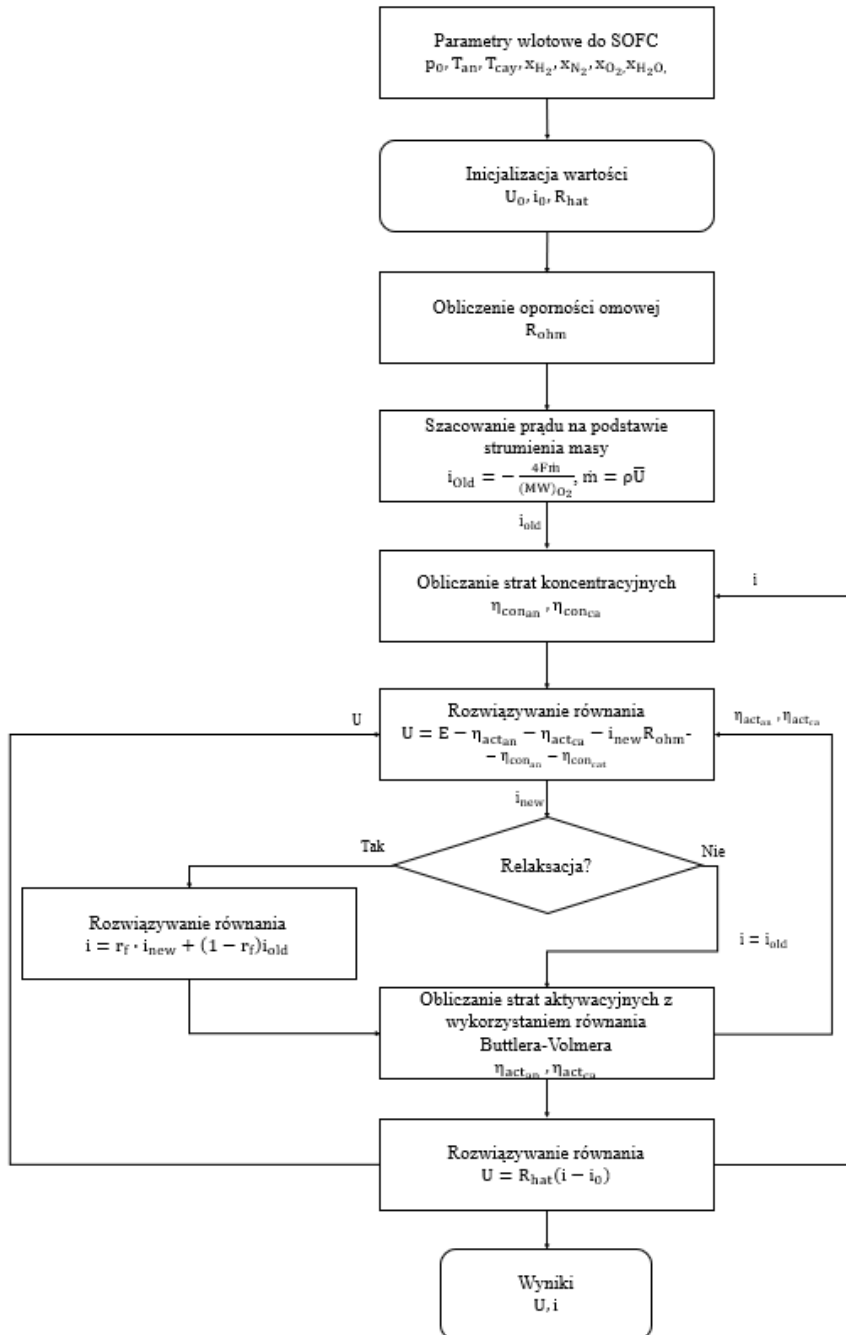


b)



**Rys. 21. Walidacja zaimplementowanego modelu**

Mając określone wszystkie istotne składowe wpływające na potencjały elektrodowe: (i) napięcie określone za pomocą równania Nernsta (13), (ii) straty aktywacyjne (15)-(17), (iii), straty ohmowe (19), oraz (iv) straty koncentracyjne (24), iteracyjny proces określania napięcia oraz gęstości prądu elektrycznego może być przeprowadzony zgodnie ze schematem przedstawionym na Rys. 22. W procedurze iteracyjnej, gęstość prądu elektrycznego obliczana jest za pomocą równań (14) i (22), a napięcie za pomocą równania (21), aż do uzyskania zbieżności.



Rys. 22. Schemat blokowy procesu iteracyjnego obliczania prądu elektrycznego i napięcia

Równania (1), (2), (3) i (5) są rozwiązywane przy użyciu metody objętości skończonych (FVM, ang. *finite volume methode*). Równanie zachowania masy poszczególnych substancji (5) jest połączone z równaniem masy reakcji elektrochemicznej (7), dając w efekcie równowagę strumienia masy (8) i może być zapisane jako:

$$\dot{m}'' - \frac{\partial}{\partial n} (\rho D_i^{\text{eff}} y_i) = \pm \frac{jM_i}{n_i F} \quad (26)$$

gdzie  $\dot{m}'' = \rho u$ , a  $D_i^{\text{eff}}$  to współczynnik dyfuzyjności danej substancji obliczony na zmodyfikowanym prawie Ficka – równaniach (9)-(12) [102,104,105].



Równanie (26) ma istotne znaczenie z perspektywy wdrażania członów źródłowych związanych z krakingiem amoniaku na katalizatorze niklowym, gdyż kraking amoniaku prowadzi do powstania sumarycznie dwóch moli H<sub>2</sub> i N<sub>2</sub> z jednego mola NH<sub>3</sub>:



Reakcja ta wpływa na znaczną zmianę zawartości substancji w sekcji anodowej ogniwa paliwowego. Jednocześnie uwzględniając ciągłość masy i odnosząc się do równania gazu doskonałego taka zmiana niesie za sobą konsekwencje w ciśnieniu, gęstości, a co za tym idzie również prędkości gazów wewnątrz elektrody. Biorąc pod uwagę sub-mikronową wielkość porów wydaje się, że rozkład amoniaku będzie zauważalny głównie poprzez wzrost ciśnienia w obszarach wysokiego współczynnika rozkładu.

Współczynnik rozkładu składników wyrażony w mol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> jest empirycznie wyznaczalną miarą dekompozycji NH<sub>3</sub> na wodór oraz azot. Wybrane równania określające współczynnik rozkładu dostępne w literaturze zgromadzono w Tabela 9. Rozkład amoniaku odbywa się na powierzchni aktywnej katalizatora, z którego składa się podłoże oraz warstwa funkcjonalna anody SOFC. Jak wykazał Kishimoto i inni [21] rozkład amoniaku zależny jest od: ciśnienia parcyjnych amoniaku oraz ciśnienia pracjalnego wodoru – zwłaszcza wodór ma silny wpływ ograniczający współczynnik rozkładu amoniaku, temperatury, w której zachodzi proces oraz powierzchni aktywnej katalizatora. Kishimoto i inni [21] w kontekście wyznaczenia współczynnika rozkładu amoniaku odwzorowali badania eksperymentalne funkcją równania Arrheniusa – równanie (28). Podobne podejście opisane równaniem zastosowali Oh i inni [48]. Jednak o funkcja opisana równaniem (29) odwzorowująca współczynnik rozkładu jest podatna na nieciągłości między innymi w przypadku całkowitego rozkładu amoniaku lub pełnego elektrochemicznego utlenienia wodoru. Między innymi z tego powodu w badaniach wykluczono równanie (29), gdyż mimo implementacji w OFC prowadziło ono do nieciągłości i braku zbieżności wyników.

**Tabela 9. Wybrane równania na współczynnik rozkładu NH<sub>3</sub> dostępne w literaturze.**

Opis równania	Równanie	Nr
Współczynnik rozkładu NH <sub>3</sub> Kishimoto i inni [21]	$R_{\text{dec}} = S^{\text{Ni-Pore}} 98.4 \exp\left(\frac{-120 \cdot 10^5}{RT}\right) p_{\text{NH}_3}^{0.69} (p_{\text{H}_2} + 750)^{-0.39}$	(28)
Współczynnik rozkładu NH <sub>3</sub> Oh i inni [48]	$R_{\text{dec}} = 2.20 \cdot 10^7 \exp\left(\frac{-97.6 \cdot 10^3}{RT}\right) \left\{ \left(\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3}\right)^{0.12} \left(\frac{p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^3}\right)^{0.88} \frac{p_{\text{N}_2}}{\exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)} \right\}$	(29)

Gdzie: ΔG - swobodna energia rozkładu amoniaku

W celu przeprowadzenia analiz numerycznych DA-SOFC, do modelu OFC dodano równanie (28). Wprowadzenie współczynnika rozkładu NH<sub>3</sub> rzutowało na zmiany w równaniu energii przez dodanie członu źródłowego q<sub>NH<sub>3</sub></sub> uwzględniającą endotermiczny charakter reakcji krakingu amoniaku. Wymagało również odpowiedniego zaimplementowania członu źródłowego w równaniach pędu oraz zasady zachowania masy. W zasadzie zachowania masy uwzględniona została przemiana NH<sub>3</sub> na N<sub>2</sub> oraz H<sub>2</sub>. Zatem w równaniu (35) zamieniając molarowy współczynnik rozkładu amoniaku R<sub>dec</sub> na masowy S<sub>i</sub> uwzględnia się współczynnik stechiometryczny z = 0,5 dla N<sub>2</sub> oraz z = 1,5 dla H<sub>2</sub> zgodnie z równaniem (27). W równaniu

pędu zastosowano jedynie masowy współczynnik rozkładu dla  $\text{NH}_3$ , gdyż co do wartości określał ilość substancji poddanej rozkładowi katalitycznemu, co miało bezpośredni wpływ na ciśnienie, gęstość oraz prędkość medium rozpatrywanego jako ośrodek ciągły. Choć współczynnik rozkładu  $\text{NH}_3$  został zdefiniowany przez inną grupę badawczą implementacja jego do trójwymiarowego modelu bazującego na FVM pozwalającego jednocześnie na symulację pracy SOFC jest nowością. Dotychczas badania tego typu wykonywane były w modelach 2D upraszczających znacznie symulację SOFC. Wprowadzenie modyfikacji z jednej strony udoskonala pracę OFC, z drugiej umożliwia szerszemu gronu naukowców i naukowczyń skorzystanie z modelowania DA-SOFC w pracach badawczych oraz rozwojowych. Dodatkowo wprowadzony sposób modelowania pozwala na implementację w podobnej konwencji zjawisk reformingu  $\text{CH}_4$  czy co-elektrolizy. Tabela 10 zawiera równania zmodyfikowane oraz wdrożone w bibliotekach OFC w ramach rozprawy doktorskiej [89]. Walidacja tej części przedstawiona została w rozdziale z wynikami badawczymi.

**Tabela 10. Zmodyfikowane i wdrożone do modelu OFC równania umożliwiające symulacje DA-SOFC.**

Opis równania	Równanie	Nr
Zmodyfikowana zasada zachowania energii	$\rho C_p u \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + \dot{q} + q_{\text{NH}_3}$	(30)
Zmodyfikowana zasada zachowania masy poszczególnych substancji	$\nabla \cdot (\rho u y_i) = \nabla \cdot (\rho D_i^{\text{eff}} \nabla y_i) + S_i$	(31)
Zasada zachowania pędu	$\nabla \cdot (\rho u u) = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu \nabla u) - \frac{\mu u}{\kappa_D} + S_{\text{NH}_3}$	(32)
Funkcja określająca zapotrzebowanie na energię dla reakcji endotermicznej krakingu amoniaku [21]	$q_{\text{NH}_3} = R_{\text{dec}}(-40265.95 - 24.23214T + 0.00946T^2)$	(33)
Współczynnik rozkładu $\text{NH}_3$	$R_{\text{dec}} = S^{\text{Ni-Pore}} 98.4 \exp\left(\frac{-120 \cdot 10^5}{RT}\right) p_{\text{NH}_3}^{0.69} (p_{\text{H}_2} + 750)^{-0.39}$	(34)
	$S_i = \frac{R_{\text{dec}}}{1000} M_i z$	(35)

## 5.2. Algorytm doboru wielkości magazynu bateryjnego sprzężonego z instalacją SOFC oraz doboru punktów pracy stosu ogniów paliwowych

Algorytm doboru wielkości magazynu bateryjnego wchodzącego w skład układu zasilania statku oraz określania punktów pracy instalacji SOFC został stworzony na bazie bilansu energii elektrycznej. Na Rys. 23 przedstawiono schemat blokowy algorytmu logicznego.

W analizie wykorzystano poniższe założenia:

- Charakterystyka obciążenia systemu napędowego w czasie  $P(t)$  (Rozdział 6.2.2.)
- Moc całkowita ogniów  $P_{SOFC} = 855 \text{ kW}$
- Moc i pojemność pojedynczej baterii  $P_{b1} = 50 \text{ kW}$ ,  $C_1 = 25,9 \text{ kWh}$
- Sprawność netto instalacji  $\eta_{net} = 45\%$ . Sprawność instalacji przyjęto stałą, natomiast jak dalej zostanie to udowodnione zmienia się ona wraz z obciążeniem. Z tego względu algorytm używany był tylko do określenia wstępnych założeń badawczych.

Bilans energii wykonano na podstawie zapotrzebowania energii na statku:

$$P_{bat}(t_n) = P_{SOFC}(t_n) - P(t_n) \quad (36)$$

Energia potrzebna do napędu statku bezpośrednio dostarczana jest z zestawu bateryjnego, która są rozładowywane w czasie:

$$\sum_{n=1}^k C_{rozładowania}(t_n) = C_{bat}(t_n) - \frac{P(t)(t_n - t_{n-1})}{3600}, \quad (37)$$

Instalacja SOFC zasila system zarządzania energią elektryczną, którego centralnym elementem jest zestaw bateryjny. Powoduje to redukcje zmian obciążeń na stosie SOFC, zapewniając większe bezpieczeństwo eksploatacyjne instalacji. Poziom naładowania baterii uwzględnia również proces rozładowywania zestawu do magazynowania energii elektrycznej:

$$\sum_{n=1}^k C_{ładowania}(t_n) = C_{rozładowania}(t_n) + \frac{P_{SOFC}(t)(t_n - t_{n-1})}{3600} \quad (38)$$

W zależności od obciążenia statku oraz mocy na stosie SOFC poziom naładowania baterii zmienia się w czasie ( $SC$ , ang. *state of charge*). W celu uniknięcia przeładowania lub całkowitego rozładowania baterii, wraz ze zmianą  $SC$  dostosowywana jest moc SOFC do aktualnego zapotrzebowania energetycznego. W modelu instalacja SOFC może pracować na 4 poziomach mocy:

$$C_{max} = z_b C_1 \quad (39)$$

$$SC(t) = \frac{C_{ładowania}(t)}{C_{max}} \quad (40)$$

Gdzie:

$z_b$  – liczba baterii zwiększana iteracyjnie w procesie obliczeniowym (Rys. 23)

Moc chwilowa instalacji SOFC w zależności od poziomu naładowania baterii.

Jeżeli  $SC(t) < 35\%$   $P_{SOFC}(t) = 100\%P_{SOFC}$  (41)

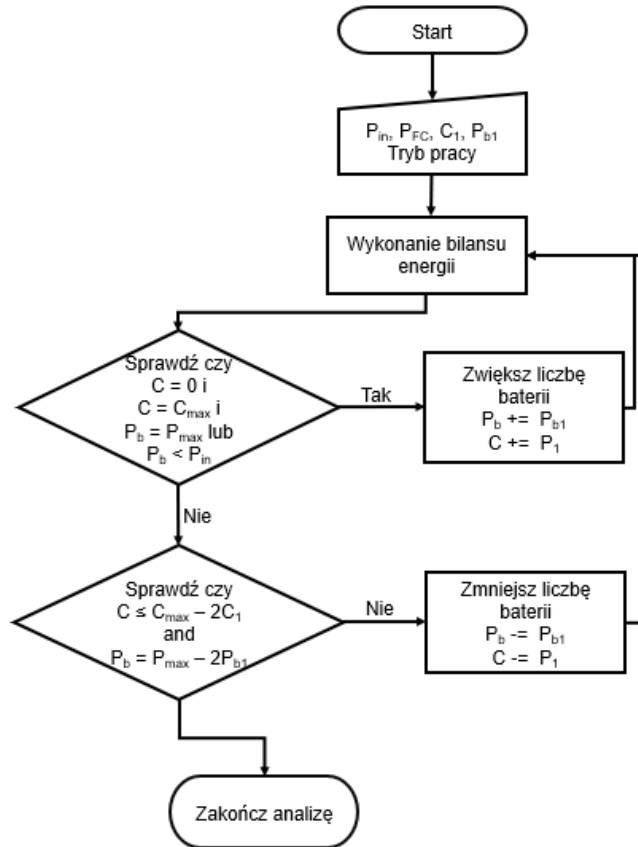
Jeżeli  $60\% \leq SC(t) < 80\%$   $P_{SOFC}(t) = 80\%P_{SOFC}$  (42)

Jeżeli  $60\% \leq SC(t) < 80\%$   $P_{SOFC}(t) = 60\%P_{SOFC}$  (43)

Jeżeli  $80\% \leq SC(t)$   $P_{SOFC}(t) = 50\%P_{SOFC}$  (44)

Na całkowitą moc elektryczną dostarczaną systemu zarządzania energią statku składa się moc całkowita baterii oraz instalacji SOFC.

$$P_{tot} = P_{SOFC} + P_{bat} \tag{45}$$

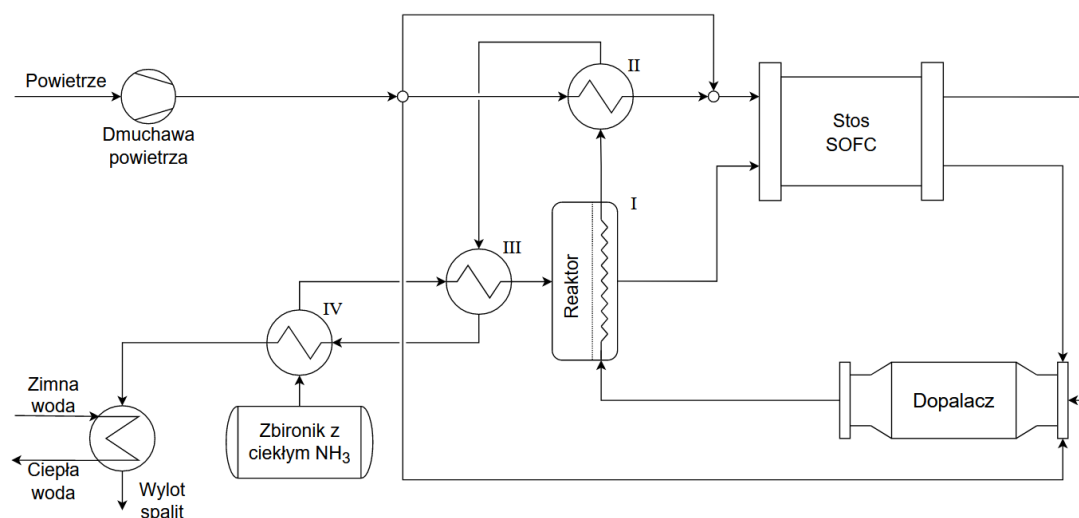


Rys. 23 Schemat blokowy procesu rozwiązywania bilansu energii w celu określenia wielkości magazynu bateryjnego oraz punktów pracy instalacji SOFC

### 5.3. Model instalacji SOFC na statku

Model układu opartego na SOFC został zbudowany w programie Aspen HYSYS. Model składa się z 6 głównych i kilku pobocznych elementów, które przedstawiono na uproszczonym schemacie układu (Rys. 24):

- 1) magazyn ciekłego amoniaku,
- 2) dmuchawa powietrza,
- 3) wymienniki ciepła: powietrze - spaliny, spaliny - paliwo,
- 4) dwustopniowy wymiennik ciepła amoniaku zawierający regazyfikator,
- 5) stos stałotlenkowych ogniw paliwowych,
- 6) oraz dopalacz.



Rys. 24. Schemat analizowanej instalacji SOFC

Poniższy opis modelu matematycznego rozpoczęto od reaktora krakingu amoniaku jako głównego elementu odróżniającego instalację zasilaną  $\text{NH}_3$  od zasilanej  $\text{H}_2$ . Natężenie przepływu paliwa na wylocie z reaktora oblicza się na podstawie założonego natężenia przepływu na wlocie paliwa ( $\dot{V}_{\text{NH}_3}$ ) oraz współczynnika rozkładu (krakingu w przypadku amoniaku) paliwa (RL) w reaktorze. W zależności od temperatury, rodzaju katalizatora i składu gazów wlotowych, RL może przyjmować wartości w zakresie od 0 do 1.

$$\dot{V}_{\text{paliwa}} = (1 - \text{RL}) \cdot \dot{V}_{\text{NH}_3} \quad (46)$$

Ciepło molowe wymagane do zainicjowania reakcji jest określone z tabel JANAF dopasowanych w zakresie od  $20^\circ\text{C}$  do  $1000^\circ\text{C}$  [106], w których zgromadzone są dane doświadczalne entalpii tworzenia w zależności od temperatury dla wybranych związków chemicznych:

$$\Delta H_{\text{NH}_3} = 8,28 \cdot 10^{-6} T_{\text{reaktor}}^2 + 0,022 T_{\text{reaktor}} - 41,3 \quad (47)$$

gdzie,  $T_{\text{reaktor}}$  – temperatura reaktora

W zależności od zapotrzebowania na ciepło reakcji krakingu  $\text{NH}_3$  w danej temperaturze i stopnia rozkładu ustala się moc cieplną dostarczaną do reaktora, która przekazywana jest od gorących spalin napływających z dopalcza:

$$P_r = \Delta H_{\text{NH}_3} \cdot \dot{V}_{\text{paliwa}} \cdot \text{RL} \quad (48)$$

Gdzie: RL – współczynnik rozkładu  $\text{NH}_3$

Moc cieplna dostarczana jest przez produkty z dopalacza zlokalizowanego za stosem. Gorący gaz przepływa do reaktora, przekazując wymaganą ilość energii w postaci ciepła, w zależności od parametrów krakingu, utrzymując jednocześnie warunki izotermiczne.

Aby efektywnie wykorzystać potencjał energetyczny spalin, model wyposażono w cztery wymienniki ciepła: (I) połączonego z reaktorem, (II) powietrze-spaliny, (III), przegrzewacz paliwa (IV), oraz dwustopniowy regazyfikator. Obliczenia numeryczne przeprowadzono z wykorzystaniem równań bilansu termodynamicznego i z uwzględnieniem efektywności wymienników, przy założeniu braku strat cieplnych.

Ciepło właściwe gazów roboczych zdefiniowano jako średnią wartość ciepła właściwego w funkcji temperatury na wlocie i na wylocie z wymiennika. Konwencja ta została zastosowana do wszystkich obiektów w instalacji, w których temperatura, a wraz z nią ciepło właściwe gazów roboczych, zmienia się pomiędzy wlotem a wylotem. Ciepło właściwe określano na podstawie tabel JANAF dopasowanych w zakresie od  $20^\circ\text{C}$  do  $1\ 000^\circ\text{C}$  [106].

$$C_{p_x} = \frac{C_{p_1} + C_{p_2}}{2} \quad (49)$$

gdzie,  $C_{p_1}$  i  $C_{p_2}$  – pojemności cieplnej właściwej wody/spalin/paliwa/powietrza (w zależności od typu wymiennika ciepła) kolejno przed i po procesie wymiany ciepła.

Temperatura gazów poreakcyjnych na wlocie do wymiennika ciepła paliwo-spaliny połączonego z reaktorem (I) ( $T_{s\_in\_r}$ ) jest określana przez zapotrzebowanie na energię cieplną ( $P_{\text{reaktor}}$ ) w procesie krakingu amoniaku.

$$T_{s\_in\_r} = T_{s\_dop\_II} - \frac{P_{\text{reaktor}}}{C_{p_{sp}} \cdot \dot{M}_{sp}} \quad (50)$$

gdzie:  $C_{p_{sp}}$  – ciepło właściwe spalin,  $\dot{M}_{sp}$  – strumień masy spalin

Aby utrzymać warunki izotermiczne w reaktorze paliwo musi być dostarczone do urządzenia w jego temperaturze pracy ( $T_{\text{reaktor}}$ ). Paliwo jest więc podgrzewane w wymienniku za pomocą spalin opuszczających reaktor o temperaturze  $T_{s\_in\_r}$ . Oszacowanie temperatury wlotowej spalin  $T_{paliwa\_he\_III}$  opisano w dalszej części rozdziału. Przyjmuje się, że efektywność procesu wymiany ciepła w wymienniku I wynosi  $\epsilon_{ht} = 0,8$ . Temperaturę wylotową spalin z wymiennika przy reaktorze określa się z bilansu energii:

$$T_{s\_out\_r} = T_{s\_in\_r} - \frac{C_{p_{paliwa\_he\_I}} \cdot \dot{M}_{paliwa} \epsilon_{ht} (T_{\text{reaktor}} - T_{paliwa\_he\_III})}{C_{p_{sp}} \cdot \dot{M}_{sp}} \quad (51)$$

gdzie:  $C_{p_{paliwa\_he\_I}}$  – pojemność cieplna paliwa w I wymienniku,  $\dot{M}_{paliwa}$  – strumień masy paliwa

Bilans cieplny wymiennika powietrze-spaliny (II) wykonano analogicznie do wymiennika (I) paliwo-spaliny. Jego zadaniem jest podgrzanie zimnego powietrza wylotowego z dmuchawy wraz ze spalinami o temperaturze  $T_{s\_out\_r}$  dostarczanego z wymiennika połączonego

z reaktorem. Podczas tego procesu spalinowy jest schładzany przez powietrze i osiągają temperaturę  $T_{sp\_he\_pow\_out}$ :

$$T_{sp\_he\_pow\_out} = T_{sp\_out\_r} - \frac{Cp_{pow} \cdot \dot{M}_{in\_pow} \varepsilon_{ht} (T_{sp\_out\_r} - T_{dm\_out})}{Cp_{sp} \cdot \dot{M}_{sp}} \quad (52)$$

gdzie:  $Cp_{pow}$  – ciepło właściwe powietrza w wymienniku II,  $\dot{M}_{in\_pow}$  – strumień masy powietrza dostarczanego do II wymiennika,  $T_{dm\_out}$  – temperatura powietrza na wylocie z dmuchawy

Ogrzane powietrze o temperaturze  $T_{pow\_FC\_in}$  za wymiennikiem ciepła dostarczane jest do stosu ogniw. Powietrze działa jako czynnik chłodzący stos. Wysoki gradient temperatury prowadzi do znaczących naprężeń termicznych. Zbyt niska temperatura zmniejsza wydajność ogniw. Zbyt wysoka temperatura może prowadzić do przegrzania stosu. Ponadto temperatura nie powinna przekraczać  $720^{\circ}C$  ze względu na uszczelnienie. Temperaturę powietrza na wylocie wymiennika ciepła II oblicza się w następujący sposób:

$$T_{pow\_FC\_in} = T_{bl\_out} + \frac{Cp_{sp} \cdot \dot{M}_{sp} (T_{sp\_out\_r} - T_{sp\_he\_pow\_out})}{Cp_{pow} \cdot \dot{M}_{pow\_II}} \quad (53)$$

Powietrze to może być mieszane ze świeżym powietrzem dostarczanym przez bypass ( $\dot{V}_{aBypass}$ ) przed wlotem na stos w celu kontroli temperatury.

Następnie gorące spaliny dostarczane są do przegrzewacza paliwa (III). Bilans cieplny został przeprowadzony analogicznie do wymienników ciepła I oraz II. Przegrzewacz ma za zadanie podnieść temperaturę amoniaku, aby zapobiec kondensacji odparowanej cieczy w instalacji, a tym samym efektywnie wykorzystać energię zawartą w spalinach. Temperaturę spalin oraz paliwa za III wymiennikiem ciepła oblicza się kolejno za pomocą równań (54) oraz (55).

$$T_{sp\_he\_III} = T_{sp\_he\_a\_out} - Cp_{paliwa\_he\_III} \cdot \dot{M}_{paliwa} \frac{\varepsilon_{ht} (T_{sp\_he\_a\_out} - T_{paliwa\_he\_IV})}{Cp_{sp\_he\_III} \dot{M}_s} \quad (54)$$

gdzie:  $Cp_{paliwa\_he\_III}$  – ciepło właściwe paliwa w III wymienniku ciepła,  $T_{paliwa\_he\_IV}$  – temperatura paliwa za regazyfikatorem (IV),  $Cp_{s\_he\_III}$  – ciepło właściwe spalin w III wymienniku ciepła

$$T_{paliwa\_he\_III} = T_{paliwa\_he\_IV} + Cp_{paliwa\_he\_III} \dot{M}_s \frac{(T_{sp\_he\_a\_out} - T_{sp\_he\_III})}{Cp_{paliwa\_he\_III} \cdot \dot{M}_{paliwa}} \quad (55)$$

Amoniak jest przechowywany w postaci ciekłej (w temperaturze  $-33,6^{\circ}C$  oraz ciśnieniu 1 bar), dlatego przed dostarczeniem do stosu ogniw/reaktora krakingu wymagana jest zmiana jego stanu skupienia, a następnie podgrzanie do temperatury ok.  $680^{\circ}C$  czyli temperatury pracy stosów zgodnie z wykonywanymi eksperymentami. Proces ten odbywa się w trzystopniowym wymienniku ciepła, w którym ciekły amoniak przechodzi proces wrzenia, a energia cieplna potrzebna do zmiany jego stanu skupienia pochodzi z gorących spalin. Paliwo jest następnie kierowane do przegrzewacza. Model wykorzystuje uproszczone podejście zero wymiarowe oparte na bilansie energetycznym w celu określenia końcowych temperatur gazu. Analiza ta choć uproszona jest wystarczająca do osiągnięcia celów pracy. Więcej informacji na temat szczegółowych modeli regazyfikacji wymaganych w przypadku projektowania instalacji można znaleźć w publikacji [1].

Podczas wrzenia w regazyfikatorze temperatura amoniaku pozostaje stała, podczas gdy temperatura spalin obniża się, dostarczając energię wymaganą do odparowania paliwa.

$$T_{sp\_he\_IV\_out} = T_{sp\_he\_IVps} - \frac{(C_{p\_wrzenia\_paliwa} \cdot \dot{M}_{paliwa})}{C_{p\_sp\_he\_IV} \dot{M}_{sp}} \quad (56)$$

gdzie:  $C_{p\_wrzenia\_paliwa}$  – ciepło wrzenia  $NH_3$ ,  $C_{p\_sp\_he\_IV}$  – ciepło właściwe spalin w regazyfikatorze

W celu zwiększenia wykorzystania energii zgromadzonej w paliwie i zminimalizowania różnicy temperatur między czynnikami grzewczymi i chłodzącymi, spaliny są kierowane z przegrzewacza III do drugiego stopnia regazyfikatora – tak zwanego przegrzewacza regazyfikatora. Tutaj odparowane paliwo o temperaturze około  $-33^\circ C$  podgrzewane jest przez spaliny z III do temperatury wyższej niż temperatura otoczenia. Temperaturę spalin za wymiennikiem ciepła oblicza się za pomocą równania (57).

$$T_{sp\_he\_IV\_ps} = T_{sp\_he\_III} - C_{p\_paliwa\_he\_IVps} \cdot \dot{M}_{paliwa} \frac{\epsilon_{ht}(T_{sp\_he\_III} - T_{wrzenia\_paliwa})}{C_{p\_sp\_he\_IVps} \dot{M}_{sp}} \quad (57)$$

gdzie:  $T_{wrzenia\_paliwa}$  – temperatura wrzenia paliwa,  $C_{p\_paliwa\_he\_IVps}$  – ciepło właściwe paliwa w przegrzewaczu,  $C_{p\_sp\_he\_IVps}$  – ciepło właściwe spalin w przegrzewaczu

Wykorzystując temperatury wlotowe i wylotowe spalin w przegrzewaczu regazyfikatora oraz temperaturę magazynowania amoniaku, można oszacować temperaturę wylotową paliwa z analizowanego wymiennika ciepła:

$$T_{pow\_he\_IV} = T_{wrzenia\_paliwa} + C_{p\_sp\_he\_IVps} \dot{M}_{sp} \frac{(T_{sp\_he\_III} - T_{sp\_he\_IVps})}{C_{p\_paliwa\_he\_IVps} \cdot \dot{M}_{paliwa}} \quad (58)$$

Powietrze jest dostarczane do instalacji za pomocą dmuchawy. Wydajność dmuchawy zależy od sprawności izentropowej wynoszącej 25% i zmian ciśnienia strumienia gazu. Aby zapewnić, że dmuchawa działa w sposób rzeczywisty, różnice ciśnienia przed ( $p_{dm\_in}$ ) oraz za ( $p_{dm\_out}$ ) są określone na podstawie danych komercyjnych. Moc wymaganą do przetłoczenia powietrza oblicza się następująco:

$$P_{dm} = \dot{V}_{pow} \cdot (p_{dm\_out} - p_{bl\_in}) \quad (59)$$

Rzeczywista praca dmuchawy określana jest z uwzględnieniem sprawności izentropowej maszyny:

$$P_{r\_dm} = \frac{P_{dm}}{\epsilon_i} \quad (60)$$

Straty izentropowe związane są z dyssypacją energii w procesach nieodwracalnych, uwzględniających tarcie ruchomych części dmuchawy jak i czynnika przetłaczanego. Skutkuje to emisją energii w drodze przekazywania ciepła podnosząc energię wewnętrzną oraz nieodłącznie temperaturę przetłaczanego powietrza.

$$T_{dm\_out} = \frac{p_{dm\_out}}{p_{dm\_in}} \cdot T_{pow\_in} + \frac{(P_{r\_dm} - P_{dm})}{\dot{M}_{pow} C_{p\_pow\_out}} \quad (61)$$

Podczas pracy stosów SOFC pod obciążeniem, pewna część paliwa nie jest wykorzystywana w reakcji elektrochemicznej. W przeprowadzonych symulacjach stopnia wykorzy-



stania paliwa (FU) przyjęto w zakresie 0,50-0,75. Nieprzereagowane paliwo kierowane jest do dopalacza, który stanowi górne źródło ciepła w instalacji. Ciepło to jest wykorzystywane do przegrzania gazów wlotowych. Moc dopalacza ( $P_{dop}$ ) jest obliczana na podstawie ilości wodoru na wylocie ogniów i zakładając całkowite spalanie wodoru.

$$P_{dop} = \dot{M}_{sp\_FC\_out} \cdot X_{H_2FC\_out} \cdot LHV_{H_2} \cdot 10^{-3} \quad (62)$$

gdzie:  $\dot{M}_{sp\_FC\_out}$  – strumień masy produktów poreakcyjnych stosu SOFC,  $X_{H_2FC\_out}$  – zawartość masowa wodoru w gazach poreakcyjnych,  $LHV_{H_2}$  – wartość opałowa wodoru

Założono również, że amoniak ulega całkowitej dekompozycji w reaktorze i/lub w stosie i nie dostaje się do dopalacza. Po procesach elektrochemicznych w SOFC i późniejszym spalaniu wodoru w dopalaczu, spaliny składają się z tlenu, azotu i pary. W zależności od rozpatrywanego przypadku zimne powietrze jest wtryskiwane do dopalacza w celu obniżenia temperatury gazów kierowanych do reaktora amoniaku. Celem tej procedury jest ochrona i wydłużenie żywotności komponentów instalacji.



Całkowity strumień masy tlenu, pary wodnej i spalin, w tym wtryskiwanego powietrza na wylocie palnika, biorąc pod uwagę wykorzystanie  $H_2$  w palniku oraz zmianę masy tlenu i wody podczas reakcji utleniania określa się następująco:

$$\dot{M}_{sp\_dop\_out} = \dot{M}_{H_2O\_dop\_out} + \dot{M}_{O_2\_dop\_out} + \dot{M}_{N_2\_dop\_out} + \dot{M}_{pow\_inj} \quad (64)$$

Zakładając wtrysk powietrza na wylocie z palnika temperaturę gazów po procesie spalania i po wymieszaniu z chłodnym powietrzem oblicza się kolejno:

$$T_{sp\_dop\_I} = \frac{\dot{M}_{O_2\_FC\_out} C_{pO_2\_FC\_out} T_{SOFC} + \dot{M}_{N_2\_FC\_out} C_{pN_2\_FC\_out} T_{SOFC}}{\dot{M}_{sp\_dop\_out} \cdot C_{p_{sp\_dop\_out}}} + \frac{\dot{M}_{H_2\_FC\_out} C_{pH_2\_FC\_out} T_{SOFC} + \dot{M}_{H_2O\_FC\_out} C_{pH_2O\_FC\_out} T_{SOFC} + P_{dop}}{\dot{M}_{sp\_dop\_out} \cdot C_{p_{sp\_dop\_out}}} \quad (65)$$

$$T_{sp\_dop\_II} = \frac{\dot{M}_{sp\_dop\_out} T_{sp\_dop\_I} C_{p_{sp\_dop\_out}} + \dot{M}_{pow\_inj} T_{dm\_out} C_{p_{dm\_out}}}{\left( \frac{\dot{M}_{sp\_dop\_out}}{\dot{M}_{sp\_dop\_out} + \dot{M}_{pow\_inj}} C_{p_{sp\_dop\_out}} + \left( 1 - \frac{\dot{M}_{sp\_dop\_out}}{\dot{M}_{sp\_dop\_out} + \dot{M}_{pow\_inj}} \right) C_{p_{dm\_out}} \right) (\dot{M}_{sp\_dop\_out} + \dot{M}_{pow\_inj})} \quad (66)$$

Analizowaną instalację scharakteryzowano trzema rodzajami sprawności: elektryczną, netto oraz całkowitą:

$$\eta_{el} = \frac{P_{el}}{LHV_{paliwa} \dot{M}_{paliwa}} \quad (67)$$

$$\eta_{net} = \frac{P_{el} - P_{r\_bl} - P_a}{LHV_{paliwa} \dot{M}_{paliwa}} \quad (68)$$

$$\eta_{tot} = \frac{P_{el} + Q}{LHV_{paliwa} \dot{M}_{paliwa}} \quad (69)$$

gdzie:  $P_{el}$  – moc elektryczna stosu,  $LHV_{paliwa}$  – wartość opałowa paliwa,  $\dot{M}_{paliwa}$  – strumień masy paliwa,  $Q$  – ciepło odbierane w wymienniku ciepła przez zewnętrzne źródło

Część równań, dotycząca stosu SOFC została rozwiązana zgodnie z zasadami modelu ROM. Zestaw równań rozwiązywanych podczas wykonywania analizy numerycznej przedstawiono w Tabeli 11. Ponieważ metoda ta została szeroko opisana w literaturze [91,92] i nie została szczegółowo omówiona w poniższej pracy. Istotą modelu jest przybliżenie omawianych zjawisk obwodami elektrycznymi opisanymi oporem jonowym  $R_1$  oraz elektronowym  $R_2$ . Zgodnie z fizyką zjawisk zachodzących w ogniwach paliwowych, transport jonów oraz elektronów związany jest ze spadkiem napięcia zgodnie z równaniem (70) i wzrostu energii wewnętrznej warstw funkcjonalnych związanej z procesami nieodwracalnymi. Maksymalna napięcie ogniwa  $E_{max}$  opisane równaniem (71) związana jest z siłą elektromotoryczną wynikającą z różnicy ciśnienia parcjalnego między stroną paliwową i powietrzną ogniwa. Ponieważ elektrolit jest przewodnikiem jonowym zamknięcie obwodu elektrycznego umożliwia przepływ ładunków opisane liczbowo w modelu wykorzystując gęstość prądu elektrycznego ( $i$ ) w odniesieniu do powierzchni aktywnej ( $A$ ) ogniwa. Maksymalna gęstość prądu elektrycznego – równanie (73) wynika z ilości dostępnych do wykorzystania ładunków elektrycznych, których wartość jest wprost proporcjonalna do ilości dostarczanego paliwa w postaci wodoru. Ponieważ, w pracy analizowana jest praca instalacji zasilanej  $NH_3$  wymagane jest wprowadzenie równoważnika wodoru ( $\dot{n}_{H_2,eq}$ ) uwzględniającego ilość paliwa zmagazynowanego w amoniaku. Oporności  $r_1$  oraz  $r_2$  charakteryzują wykorzystane w procesie produkcji ogniwa materiały [91,92] i bazują na danych eksperymentalnych badanych ogniw. Moc elektryczna stosu obliczana jest z uwzględnieniem gęstości prądu elektrycznego ( $i$ ), powierzchni aktywnej ( $A$ ) ogniwa oraz napięcia ogniwa ( $E_{SOFC}$ ) w zależności od obciążenia i przemnożona dla zakładanej liczby ogniw ( $z_o$ ) w systemie.

**Tabela 11. Równania ROM wykorzystane w modelu instalacji SOFC na statku.**

Opis	Równanie	Nr
Napięcie ogniwa uwzględniając straty elektronowe oraz jonowe	$E_{SOFC} = \frac{E_{max} - i_{max}\eta_{FE}r_1}{\frac{r_1}{r_2}(1 - \eta_{FE}) + 1}$	(70)
Napięcie maksymalne ogniwa	$E_{max} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{H_2an} p_{O_2cat}^{1/2}}{p_{H_2Oan} p_{O_2ref}^{1/2}}$	(71)
Prąd maksymalny	$i_{max} = \frac{2F\dot{n}_{H_2,eq}}{A}$	(72)
Równoważnik wodoru	$\dot{n}_{H_2,eq} = \dot{n}_{H_2} + 1.5\dot{n}_{NH_3}$	(73)
Współczynnik wykorzystania paliwa (FU)	$\eta_{FE} = \frac{ i }{i_{max}}$	(74)
Oporność jonowa ogniwa	$r_1 = \sum \frac{\delta_{elektrolit}}{\sigma_{1elektrolit}} + \sum \frac{\delta_{FE}}{\sigma_{1,FE}} + \sum \frac{\delta_{OE}}{\sigma_{1,OE}}$	(75)
Oporność elektronowa ogniwa	$r_2 = \sum \frac{\delta_{elektrolit}}{\sigma_{2elektrolit}} + \sum \frac{\delta_{FE}}{\sigma_{2,FE}} + \sum \frac{\delta_{OE}}{\sigma_{2,OE}}$	(76)
Moc elektryczna stosu ogniw	$P_{el} = z_o i A E_{SOFC}$	(77)

## 6. Plan badawczy

### 6.1. Plan badawczy pojedynczych ogniw SOFC

Zgodnie z publikacjami [74,80], ogniwa paliwowe SOFC mogą być zasilane bezpośrednio amoniakiem również podczas długotrwałej pracy. W celu weryfikacji i określenia możliwości zastosowania badanych w Instytucie Energetyki ogniw typu SOFC, prowadzone są liczne badania eksperymentalne, w tym wykonana została seria pomiarów I-V na pojedynczych półtechnicznych ogniwach o powierzchni aktywnej  $16 \text{ cm}^2$ . Wyniki eksperymentów wykorzystano do walidacji modelu matematycznego wykorzystującego narzędzia CFD. Badania wykonano w celu określenia wpływu grubości podłoża na stopień krakingu amoniaku. Jak zauważono w przeglądzie literaturowym, część z autorów wykonujących badania na stosach SOFC uzyskiwała niepełną konwersję amoniaku [79,80], która mogła być związana z ilością katalizatora w warstwie anodowej. Naukowcy przyjmowali różne założenia uwzględniające temperaturę pracy, przepływy paliw jak i obciążenia. Dodatkowo wykonywali je na różnych konfiguracjach ogniw, co rodzi komplikacje względem określenia czy objętość katalizatora znajdująca się w danym podłożu umożliwia pełną konwersji  $\text{NH}_3$  w ogniwie paliwowym. Kishimoto i inni [21] w analizie eksperymentalnej wykazali, że stopień dekompozycji amoniaku na tej samej objętości katalizatora niklowego może być zależny od wielu czynników m.in. od składu gazu. Jeden z wniosków wskazywał na to, że wysoka ilość wodoru może redukować poziom krakingu  $\text{NH}_3$ . Zatem większa ilość amoniaku dostarczana do ogniw, rozkłada się na większą ilość wodoru redukując dynamikę reakcji. Ponadto wymaga większej objętości katalizatora oraz prowadzi do silniejszego wpływu temperaturowego związanego z endotermiczną reakcją krakingu. Może to prowadzić do zwiększonej emisji  $\text{NH}_3$  lub przechłodzenia ogniw w stanach pracy o niższym obciążeniu prądowym.

W związku z powyższym oraz braku porównania rezultatów przeprowadzanych w tych samych warunkach dla DA-SOFC o różnej grubości podłoża anodowego, postanowiono wykonać eksperyment dla dwóch konfiguracji ogniw (wstęp do badań na stosach), Ni-YSZ/YSZ/GDC-LSCF  $400 \mu\text{m}$  oraz Ni-YSZ/YSZ/GDC-LSCF  $1000 \mu\text{m}$ . Badania miały charakter poprzedzający pomiary stosów ogniw SOFC. Celem tego zabiegu było określenie możliwości pracy ogniw w trybie DA-SOFC. Różnica w zastosowanym materiale elektrody powietrznej między pomiarami elektrochemicznymi pojedynczych ogniw (LSCF) oraz stosów (LSC) nie miała istotnego wpływu na kraking zachodzący na elektrodzie paliwowej. Zatem wnioski odnoszące się do wpływu amoniaku na eksploatację pojedynczych ogniw przyjęto za słuszne dla późniejszych badań na stosach ogniw. W Tabeli 12 zebrano podstawowe dane techniczne, tj. specyfikację badanych ogniw.

Podczas eksperymentów wykonano badania w temperaturze  $700^\circ\text{C}$ . Badania pracy ogniw w stabilnych warunkach pod obciążeniem obejmował 100 godzin z uwzględnieniem wcześniejszego przerwania eksperymentu w przypadku wystąpienia komplikacji w eksperymencie m.in. pęknięcie ogniwa. Przed rozpoczęciem i po zakończeniu 1000 godzinowego eksperymentu wykonano serie pomiarów zależności prądowo-napięciowych (przyp. I-V), na wybranych przepływach paliwa w celu charakteryzacji osiągów ogniw. W Tabeli 13 przedstawiono przepływy gazów anodowych, dla których wykonywano pomiary I-V. Przepływy dobrano

w taki sposób, aby sumarycznie (uwzględniając kompletny proces krakingu amoniaku w trybie DA-SOFC) uzyskać 200 Nml min<sup>-1</sup>, gdyż jest to standardowy sumaryczny przepływ wykorzystywany w IEn do pomiarów półtechnicznych ogniw SOFC. Dla każdego z ogniw wykonano jednorazowo pomiary na czystym wodorze w celach referencyjnych.

**Tabela 12. Dane techniczne badanych ogniw**

<b>Opis</b>	<b>Ogniwo I</b>	<b>Ogniwo II</b>
Konfiguracja	Ni-YSZ/YSZ/GDC-LSCF	Ni-YSZ/YSZ/GDC-LSCF
Grubość podłoża anodowego	400 μm	1 000 μm
Obszar aktywny	16 cm <sup>2</sup>	16 cm <sup>2</sup>

**Tabela 13. Zestawienie przepływów objętościowych, do pomiarów I-V.**

	<b>Strumień objętości NH<sub>3</sub> (anoda)</b>	<b>Ekwiwalentny strumień objętości wodoru</b>	<b>Strumień objętości N<sub>2</sub></b>	<b>Całkowity strumień objętości</b>	<b>Strumień objętości powietrza (katoda)</b>
	ml min <sup>-1</sup>	ml min <sup>-1</sup>	ml min <sup>-1</sup>	ml min <sup>-1</sup>	ml min <sup>-1</sup>
1.	93,3	140	60	200	500
2.	66,6	100	100	200	500
3.	50,0	75	125	200	500
4.	33,3	50	150	200	500
5.	-	100	100	200	500

## **6.2. Plan badawczy stosów ogniwo SOFC**

### **6.2.1. Referencyjne obciążenie systemów napędowych**

Przed dopuszczeniem nowej jednostki do pracy na morzu, statek przechodzi szereg pomiarów eksploatacyjnych m. in. musi spełnić wymogi dla systemów przetwarzania energii elektrycznej. Dla silników Diesla wykorzystywanych na pokładzie opracowane są dedykowane testy przed dopuszczeniem do eksploatacji. Natomiast w przypadku ogniwo paliwowych jako stosunkowo młodej technologii nie ma jeszcze wymogów pomiarowych dla dużych jednostek transportowych. Powodem jest brak ich zastosowania na skalę przemysłową w transporcie.

W przepisach pojawia się jednak zapis dotyczący zastosowania baterii na pokładzie, w którym określone jest, że w przypadku zastosowania zestawu akumulatorów jako głównego źródła zasilania, moc zestawu musi być 2 razy większa od mocy znamionowej wymaganej do napędu statku [107]. W związku z tym interesującym rozwiązaniem jest połączenie zestawu baterijnego z instalacją SOFC. W 2021 Haseltalab i in. [108] wykazali, że statek może być w pełni zasilany przez instalację zawierającą stopy SOFC i baterie. Ich porównanie pokazuje, że emisje mogą być nawet o 50% niższe niż w przypadku konwencjonalnego silnika wysokoprężnego. Wybrane badania dostępne w literaturze koncentrują się na systemach zarządzania energią na statku zasilanych bateriami, ogniwami paliwowymi czy silnikami wysokoprężnymi [108–111].

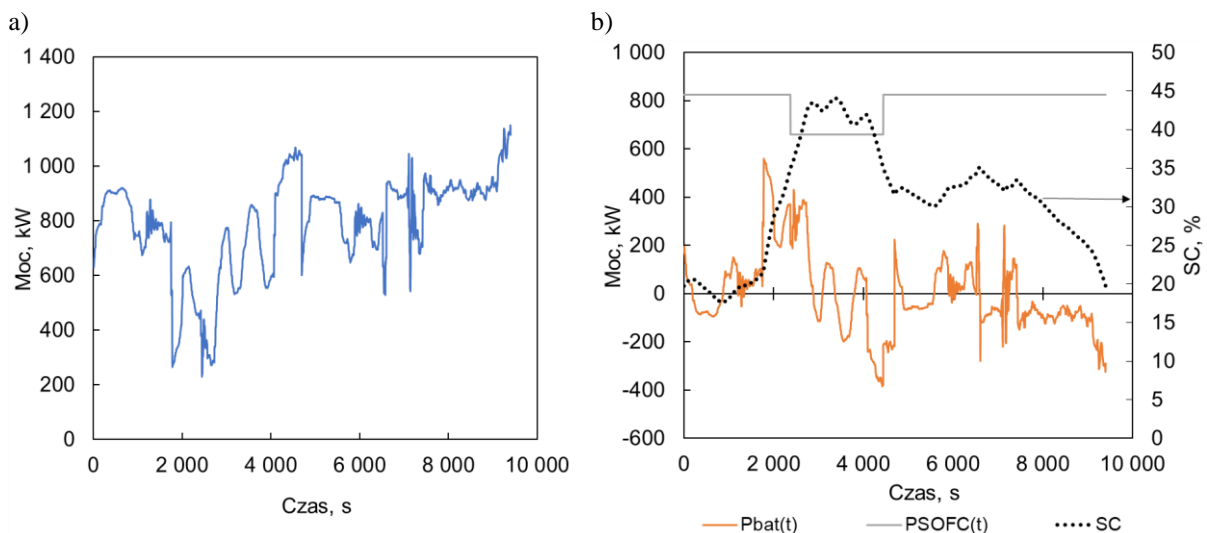
Podczas przygotowania planu badawczego, w celu określenia standardowego cyklu pracy dynamicznego obciążenia ogniwo typu SOFC, wykorzystano dane techniczne i specyfikację silników zasilających barkę rzeczną [108–111]. Podczas wyboru jednostki kierowano się danymi dostępnymi w literaturze oraz faktem, że rozwiązania wypracowane w transporcie wodnym śródlądowym mogą być pierwszym krokiem do wdrażania amoniaku i ogniwo paliwowych w większych jednostkach stosowanych w transporcie morskim. Ponadto wykorzystane profile obciążeń posłużyły do stworzenia dynamicznego cyklu pracy i nie wykluczają podobnego trybu pracy na jednostce eksploatowanej w sektorze morskim. Zatem mimo iż, temat rozprawy dotyczy zastosowania technologii SOFC oraz NH<sub>3</sub> jako paliwa w transporcie morskim, a wykorzystane dane dotyczą jednostki śródlądowej stwierdza się, że nie wyklucza to osiągnięcia założonych celów pracy i nie odbiega merytorycznie od przedmiotu pracy.

### **6.2.2. Określenie punktów pracy – wynik modelu instalacji SOFC na statku**

Bazując na badaniach Haseltalab i in. [108] zawierających dane dwóch cykli pracy tego samego silnika Diesla o mocy 1 200 kW zainstalowanego na barce rzecznej stworzono jedną sumaryczną charakterystykę pracy statku przedstawioną na Rys. 25a. Całkowita długość stworzonego sumarycznego cyklu wyniosła ok. 9 200 s i symuluje rzeczywisty cykl pracy barki rzecznej. Pierwsza część cyklu od 0 do około 4 600 s dotyczy zasymulowanej przez autorów dokumentu cyklu uwzględniając udoskonalony system zarządzania energią [108]. Druga część od 4 600 do 9 200 s jest rzeczywistym, zmierzonym cyklem pracy barki [108].

W celu uzyskania stabilnego stanu pracy zestawu SOFC + baterie, charakterystyka obciążenia statku (Rys. 25a) została zapętlona. Spowodowało to powstanie hipotetycznego cyklu pracy statku składającego się z powtarzalnej jednostki o długości ok. 9 200 s. Wykorzystując algorytm opisany w Rozdziale 5.2, opracowane zostały zależności mocy od czasu (Rys. 25b) instalacji SOFC oraz zestawu baterii umożliwiające całkowite pokrycie zapotrzebowania na moc napędową statku zapętlonego cyklu z (Rys. 25a). W ten sposób wykazano, że instalacja energetyczna baterii połączonych z instalacją SOFC w takiej konfiguracji umożliwią nieprzerwaną pracę statku jednocześnie nie wykazując przeładowania ani rozładowania modułu baterii. W procesie bilansowania zapotrzebowania na moc napędową statku określono jakiej wielkości zestaw baterijny wymagany jest do zasilania statku przy założeniu mocy znamionowej instalacji SOFC równej 825kW.

Cykl pracy statku (Rys. 25a) obejmuje zmianę obciążenia silników na poziomie mocy od 13,7% do 69,7% w stosunku do ich całkowitej mocy w tym od 27,7% do 140% mocy zainstalowanej w module SOFC oraz 26,9% do 135% mocy zainstalowanej w bateriach. Zgodnie z modelem moduł SOFC działa w dwóch stanach pracy – przy obciążeniu znamionowym 825 kW (100% obciążenia) oraz przy obciążeniu częściowym 660 kW (80% obciążenia) (Rys. 25b). Podczas pracy moduł SOFC nieprzerwanie ładował baterie. Akumulatory działały w zakresie mocy od – 380 kW (tryb rozładowywania – więcej energii wymagane jest do napędu statku niż dostarcza SOFC) do 550 kW (tryb ładowania – instalacja SOFC produkuje więcej energii niż wymagane jest do napędu statku). Poziom naładowania baterii waha się od 18 do 45% – brak przeładowania i całkowitego rozładowania akumulatorów. Moc znamionowa instalacji wynosi 2 300 kW co odpowiada 50% maksymalnej mocy statku. Tabela 14 przedstawia wszystkie założenia modelowe, a w Tabela 15 przedstawiono wybrane rezultaty.



**Rys. 25 Wyniki analizy numerycznej cyklu pracy statku zasilanego instalacją SOFC+baterie a) hipotetyczny cykl pracy statku założony w badaniach na podstawie danych eksperymentalnych z [108] b) Obciążenie baterii, stosów SOFC oraz sumaryczny poziomi naładowania baterii określone za pomocą algorytmu z Rozdziału 5.2, gdzie Pbat(t) – moc zestawu bateryjnego (wartości ujemne dotyczą procesu rozładowania), PSOFC(t) – moc instalacji SOFC, SC – poziom naładowania baterii**

**Tabela 14. Założenia modelowe instalacji SOFC + baterie**

Opis	Symbol	Wartość	Jednostka
Moc instalacji SOFC	$P_{SOFC}$	825	kW
Moc jednej baterii	$P_{b1}$	75	kW
Pojemność jednej baterii	$C_1$	25,9	kWh
Sprawność instalacji SOFC	$\eta$	0,498	-

**Tabela 15. Wyniki analizy cyklu pracy statku zasilanego instalacją SOFC + baterie**

Opis	Symbol	Wartość	Jednostka
Liczba baterii	$z$	17	-
Całkowita moc baterii	$P_{bat}$	1 475	kW
Całkowita pojemność baterii	$C$	440	kWh
Moc całkowita systemu SOFC, zintegrowanego z bateriami	$P_{cał}$	2 300	kW
Moc maksymalna statku	$P_{max}$	1 150	kW
Stosunek mocy maksymalnej do zainstalowanej	$P_{max}/P_{cał}$	0,50	-

### 6.2.3. Określenie obciążenia stosu oraz przepływów elektrodowych - wstępne wyniki modelu instalacji SOFC

Wykorzystując model instalacji opisany w Rozdziale 5.3 wykonano wstępną analizę numeryczną na potrzeby planu badawczego. Obliczenia przeprowadzono dla instalacji zawierającej 10-ogniowy stos SOFC. Na ich podstawie określono składy paliw oraz obciążenia stosu dla realizowanego planu badawczego. Do obliczeń wykorzystano zarchiwizowane dane 10-ogniowego stosu SOFC zasilanego wodorem przeprowadzone przez pracowników Instytutu Energetyki, jeszcze przed rozpoczęciem prac badawczych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej. Wstępne obliczenia wykonano dla trzech stanów pracy:

- a) praca z mocą znamionową,
- b) praca z mocą częściową,
- c) praca w warunkach przeciążenia.

Wyniki wstępnej analizy numerycznej zebrano w Tabeli 16. Na podstawie zawartych w niej danych określono przepływ paliwa o strumieniu objętości  $1,5 \text{ NI NH}_3 \text{ min}^{-1}$  dla warunków znamionowych. Dla tego przypadku dla średniej temperatury stosu oraz obciążenia prądowego 24 A ( $FU = 0,74$ ) uśrednione napięcie pojedynczego ogniwa wynosiło około 0,86 V. W rzeczywistości napięcie każdego z ogniw różni się nieznacznie ( $\pm 2\%$ ) od pozostałych. Sprawność elektryczna stosu wyniosła ok. 50%. Dla pracy przy zredukowanym obciążeniu (80% znamionowego obciążenia i przepływu) oraz przy przeciążeniu sprawność stosu (120% znamionowego obciążenia i przepływu) nie różniła się więcej niż o 1%. Moc elektryczna mieściła się w przedziale 160-230 W, co pokrywa się z typowymi osiągnięciami stosów SOFC pracujących w podobnych warunkach.

**Tabela 16. Parametry instalacji SOFC oszacowane na podstawie istniejącego zbioru danych**

Opis	Liczba ogniw, -	$V_{NH_3}$ , NI NH <sub>3</sub> min <sup>-1</sup>	$P_{el}$ , kW	I, A	U, V	$\eta_{el}$ , -
Praca w warunkach znamionowych	10	1,5	0,20	24,0	0,86	0,498
Praca przy mocy częściowej	10	1,2	0,16	19,2	0,87	0,507
Praca w warunkach przeciążenia	10	1,8	0,23	28,8	0,84	0,489

#### 6.2.4. Założenia eksperymentalne

Eksperymenty wykonywano na stosach z ogniwami produkcji Elcogen w następującej konfiguracji: elektroda paliwowa NiO-8YSZ, elektrolit 8YSZ, warstwa barierowa GDC i elektroda tlenowa LSC. Szczegóły dotyczące grubości poszczególnych warstw zebrano w Tabeli 17. Stosy ogniw zawierające 3, 9 oraz 10 ogniw w zależności od przeprowadzanego eksperymentu badano w 5 wybranych stanach pracy symulujących pracę statku:

1. praca z mocą znamionową,
2. pracę z mocą częściową,
3. pracę portowa 'idiling',
4. symulacja standardowego cyklu pracy,
5. praca w warunkach przeciążenia.

**Tabela 17. Opis warstw funkcjonalnych ogniw wykorzystanych w badaniach stosów SOFC zgodnie z danymi producenta [112]**

Warstwa	Opis
Elektroda paliwowa	Ni-8YSZ, 400 ± 40 μm
Elektrolit	8YSZ, 3 μm
Elektroda powietrzna	GDC+LSC, 15 μm

W pierwszej serii pomiarów eksperymentalnych położono nacisk na zbadanie stabilności pracy stosów SOFC przy ich zasilaniu amoniakiem bez uwzględnienia krakingu zewnętrznego. W tych eksperymentach uwzględniono analizę:

- 1a. pracy stosu zasilanego czystym amoniakiem dostarczanym bezpośrednio do ogniw paliwowych (kraking wewnętrzny),
- 1b. pracy stosu zasilanego mieszaniną NH<sub>3</sub> z H<sub>2</sub> oraz z N<sub>2</sub> symulującą pre-kraking na poziomie 51,5%,
- 1c. pracy stosu zasilanego czystym amoniakiem przy braku obciążenia prądowego (OCV).

W drugim bloku realizowano badania z wykorzystaniem zintegrowanego reaktora katalitycznego do dekompozycji amoniaku oraz przy zasilaniu stosu mieszaniną wodoru i azotu. Szczegóły oraz rodzaje badań zestawiono w Tabeli 18 oraz Tabeli 19.

W większości eksperymentów stos ogniw pracował w warunkach wysokiego wykorzystania paliwa (ok 75%, długotrwała praca w warunkach wyższego wykorzystania paliwa mogłaby prowadzić do zwiększonej degradacji ogniw w stosie), umożliwiając uzyskanie nawet ponad 60% sprawności produkcji energii elektrycznej. Taki stan pozwala na pracę instalacji



w warunkach, w których większość energii chemicznej zmagazynowanej w paliwie konwertowana jest na energię elektryczną. Aby zachować poziom wykorzystania paliwa wraz ze zmianą obciążenia zmieniano przepływ paliwa. Badania przeprowadzono w temperaturze około 680°C. Eksperyment nr 3 oraz nr 5 przeprowadzane były dla dwóch wybranych przepływów, a eksperyment nr 5 również dla dwóch obciążeń prądowych (Tabela 19).

W eksperymentach przeprowadzanych z użyciem amoniaku, do stosu dostarczano dodatkowo wodór o strumieniu objętości równy 0,05 Nl min<sup>-1</sup> w celu ochrony uszczelnień oraz przepływomierzy głównej linii zasilającej stanowisko. Badania stosu ze zmianą cykli pracy (Symulacja standardowego cyklu pracy) przeprowadzono w dwóch zapętlonych okresach (35 min oraz 1:30 h) zmienianych w czasie 8 h.

**Tabela 18. Założenia eksperymentalne dotyczące stanów pracy – badanie stabilności pracy stosów SOFC przy zasilaniu amoniakiem bez uwzględnienia zewnętrznego krakingu**

Opis eksperymentu	Liczba ogniów	Paliwo	Kraking	VNH <sub>3</sub> , Nl min <sup>-1</sup>	VH <sub>2</sub> , Nl min <sup>-1</sup>	V <sub>eqH<sub>2</sub></sub> , Nl min <sup>-1</sup>	I, A	FU
1a. Praca przy mocy znamionowej – amoniak	10	NH <sub>3</sub>	Wewnętrzny	1,50	0,05	2,30	24,0	0,75
1b. Praca przy mocy znamionowej – prekraking	9	NH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub>	Pre-kraking 50%	1,44	1,08	3,10	21,6	0,35
1c. Praca na OCV – amoniak	3	NH <sub>3</sub>	Wewnętrzny	0,45	0,05	0,725	24,0	0

**Tabela 19. Założenia eksperymentalne dotyczące stanów pracy – zewnętrzny kraking lub praca na gazach symulowanych**

Opis eksperymentu	Liczba ogniów	Paliwo	Kraking	VNH <sub>3</sub> , Nl min <sup>-1</sup>	VH <sub>2</sub> , Nl min <sup>-1</sup>	V <sub>eqH<sub>2</sub></sub> , Nl min <sup>-1</sup>	I, A	FU
1d. Praca przy mocy znamionowej – amoniak	10	NH <sub>3</sub>	Pre-kraking 100%	1,50	0,05	2,30	24,0	0,75
1e. Praca przy mocy znamionowej – wodór + azot – referencyjny	10	H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>	Brak	2,25	0	2,25	24,0	0,75
2. Praca przy mocy częściowej	10	NH <sub>3</sub>	Pre-kraking 100%	1,20	0,05	1,85	19,2	0,75
3. Praca portowa	10	NH <sub>3</sub>	Pre-kraking 100%	0,211 0,423	0,05	0,342 0,684	0,76	0,15 0,075
4. Symulacja standardowego cyklu pracy	10	NH <sub>3</sub>	Pre-kraking 100%	1,5 1,2	0,05	2,25 1,85	24 19,2	0,75
5. Przeciążenie stosu	10	NH <sub>3</sub>	Pre-kraking 100%	1,80	0,05	2,75	28,8	0,75



## 7. Wyniki badań

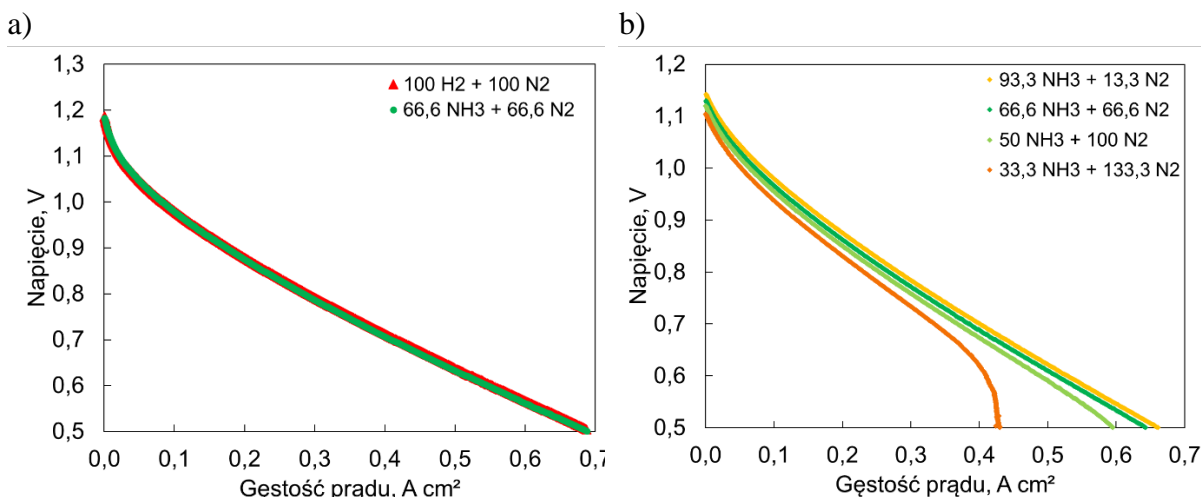
### 7.1. Wyniki badań pojedynczych ogniw DA-SOFC

#### 7.1.1. Badania eksperymentalne

Badania ogniw półtechnicznych o wymiarach  $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$  i powierzchni aktywnej  $A = 16\text{ cm}^2$  w trybie DA-SOFC wykonano jako wstęp do badań stosów  $\text{NH}_3$ -SOFC. Eksperymenty rozpoczęto każdorazowo standardowym procesem rozruchu opisanym w Rozdziale 4.2. W pierwszej kolejności wykonano badania ogniwa z ASL o grubości  $1\ 000\ \mu\text{m}$ . Po redukcji elektrody paliwowej w atmosferze  $\text{H}_2$  i  $\text{N}_2$  trwającej 24 h w temperaturze  $700^\circ\text{C}$  ogniwo zasilono mieszkanką  $\text{NH}_3$ :  $66,6\text{ Nml min}^{-1}$  oraz  $\text{N}_2$ :  $66,6\text{ Nml min}^{-1}$ . Uwzględniając kompletny kraming amoniaku w ogniwie, przepływy ekwiwalentne powinny wynosić  $\text{H}_2$ :  $100\text{ Nml min}^{-1}$  oraz  $\text{N}_2$ :  $100\text{ Nml min}^{-1}$ . Na katodzie ogniwa utrzymywano przez cały eksperyment stały strumień przepływu wynoszący  $500\text{ Nml min}^{-1}$  powietrza. Po ustabilizowaniu warunków wykonano pomiary zależności napięcia ogniwa od natężenia prądu ogniw zasilanych czterema mieszaninami  $\text{NH}_3$  z  $\text{N}_2$  oraz referencyjne z użyciem mieszaniny  $\text{H}_2$  z  $\text{N}_2$ . Na Rys. 26a zestawiono referencyjną charakterystykę I-V oraz odpowiadający jej pomiar dla DA-SOFC. Osiągi ogniwa zasilanego amoniakiem praktycznie nie różnią się od wyników ogniwa zasilanego wodorem, w całym zakresie zmian gęstości prądu. Oznacza to, że bezpośredni wewnętrzny nie wykazuje istotnego wpływu na kinetykę reakcji elektrochemicznych ogniwa.

Zmniejszenie zawartości paliwa, obniża osiągi DA-SOFC (Rys. 26b), co jest charakterystyczne dla ogniw paliwowych, gdyż zmniejsza się dostępna ilość ładunków – czyli maksymalnego prądu elektrycznego, jaki może być transportowany między elektrodami ogniwa zamkniętym obwodem. Pomiary nie wykazały niepożądanych zjawisk. Uzyskane w czasie badań charakterystyki mają gładki przebieg z wyraźnym podziałem na strefę strat aktywacyjnych i omowych. Dla przepływów  $\text{NH}_3$ :  $33,3\text{ Nml min}^{-1}$  oraz  $\text{N}_2$ :  $133,3\text{ Nml min}^{-1}$  widoczna jest również strefa strat koncentracyjnych charakteryzująca się nieliniowym spadkiem napięcia dla gęstości prądu powyżej  $0,4\text{ A cm}^{-2}$ . Pomiary I-V nie wykazują skokowych zmian wartości czy nieciągłości co wydaje się potwierdzać stabilną kinetykę reakcji również dla niskich przepływów  $\text{NH}_3$ . Ogniwa mogą pracować w szerokim zakresie przepływów jak i obciążeń elektrycznych, wykazując, że DA-SOFC może potencjalnie zastąpić  $\text{H}_2$ -SOFC.

W dalszej części badań ogniwo DA-SOFC z ASL o grubości  $1\ 000\ \mu\text{m}$  poddano 100 godzinnym pomiarom dla przepływów:  $\text{NH}_3$ :  $66,6\text{ Nml min}^{-1}$  oraz  $\text{N}_2$ :  $66,6\text{ Nml min}^{-1}$  czyli ok.  $4,16\text{ Nml min}^{-1}\ \text{NH}_3$  na każdy  $\text{cm}^2$  powierzchni aktywnej ogniwa. Rys. 27a przedstawia stabilną pracę ogniwa do ok. 40 h eksperymentu. Na wykresie zaobserwować można lekki wzrost napięcia, który jest typowy dla pracy ogniw w początkowej fazie (do ok. 200 h). Następnie widoczny jest skokowy spadek napięcia nie przekraczający 5mV (Rys. 27b). Po tym zjawisku napięcie ogniwa zaczęło sukcesywnie spadać. Zmierzone charakterystyki I-V przed (ok. 35 h) oraz po (ok. 60 h) wystąpieniu zjawiska, wykazały dostrzegalny spadek napięcia ogniwa. W związku z tym podjęto decyzję o przerwaniu badań i wykonaniu analizy *post-mortem* ogniwa (Rozdział 7.3. Analiza *post-mortem*).



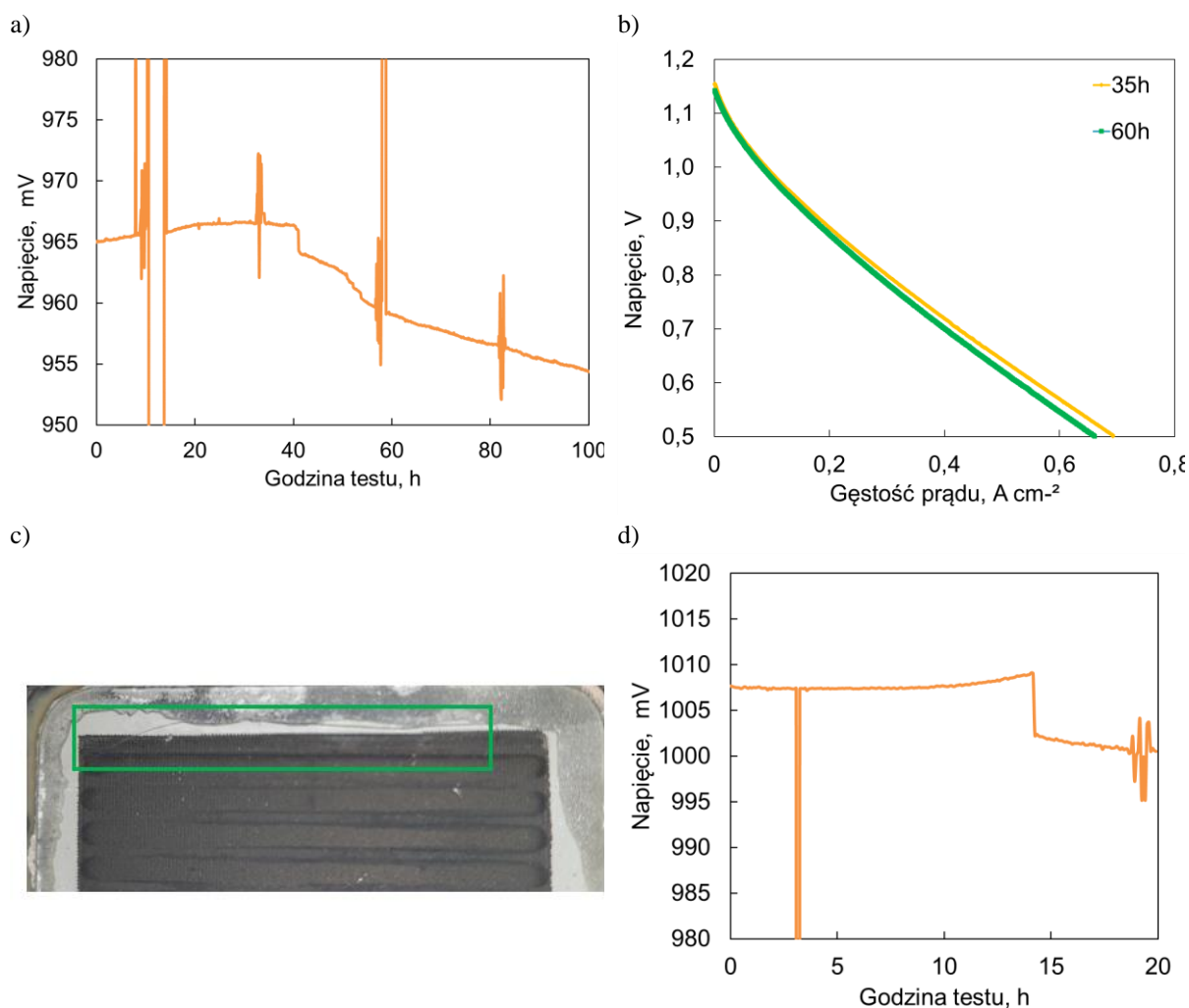
**Rys. 26. Osiągi ogniwa SOFC o powierzchni aktywnej  $A = 16 \text{ cm}^2$ : a) charakterystyki I-V dla przepływu  $\text{NH}_3$ :  $66,6 \text{ Nml min}^{-1}$  oraz  $\text{N}_2$ :  $66,6 \text{ Nml min}^{-1}$  oraz ekwiwalentu  $\text{H}_2$  oraz  $\text{N}_2$ ; b) zestawienie charakterystyk I-V dla 4 wybranych przepływów mieszanki  $\text{NH}_3$  i  $\text{N}_2$**

Po wygaszeniu pieca standardową procedurą obejmującą chłodzenie w tempie  $1^\circ\text{C min}^{-1}$  oraz wyjęciu ogniwa ze stanowiska badawczego, zaobserwowano na jego powierzchni pęknięcie (Rys. 27c). Pęknięcie to nie mogło wiązać się ze standardową procedurą chłodzenia, której tempo jest mniejsze niż  $1^\circ\text{C min}^{-1}$ . Tak niski stopień zmiany temperatury nie wpływa istotnie na różnice temperatury między stroną paliwową, a powietrzną, a nie niesie za sobą niebezpieczeństwa wystąpienia naprężeń, które mogą powodować pęknięcie ogniwa. Procedura ta została również wielokrotnie wykorzystana w innych badaniach wykonywanych w Instytucie Energetyki i nie zaobserwowano pęknięć. Stwierdzono, że powstanie pęknięcia spowodowało skokową redukcję napięcia w 40 h eksperymentu (Rys. 27a), powodując nieuszczelnienie oraz przeciek gazów roboczych między stroną katodową i anodową. Istotny spadek napięcia widoczny jest również na charakterystykach prądowo napięciowych w 35 i 60 h pomiarów (Rys. 27b).

Następnie, w celu weryfikacji zaobserwowanego zjawiska, wykonano badania w trybie DA-SOFC na analogicznym ogniwie. Jediną różnicą, była grubość ASL wynosząca  $400 \mu\text{m}$ . Ogniwo to wykonane zostało przez innego producenta, z tego względu mimo, iż materiałowo składało się z tych samych warstw, charakteryzowała je inna mikrostruktura, zwłaszcza w części paliwowej (Rozdział 7.3. Analiza *post-mortem*). Ma to istotne znaczenie, gdyż po niecałych 15 godzinach pracy na przepływie anodowym:  $\text{NH}_3$ :  $66,6 \text{ Nml min}^{-1}$  oraz  $\text{N}_2$ :  $66,6 \text{ Nml min}^{-1}$  zaobserwowano nagły spadek napięcia (Rys. 27d). Po standardowej procedurze chłodzenia na ogniwie również zaobserwowano pęknięcie. Ponieważ, pęknięcie powstawało w obu przypadkach na wlocie paliwa, tj. w miejscu największej koncentracji  $\text{NH}_3$ , a w związku z tym obszaru najbardziej narażonego na endotermiczny wpływ reakcji krakingu paliwa uznano, że prawdopodobne są dwie główne przyczyny pęknięć nityfikacja ASL lub/ oraz naprężenia termiczne związane z reakcjami.

Pęknięcie ogniwa SOFC podczas zasilania  $\text{NH}_3$ , teoretycznie wyklucza możliwość pracy ogniwa w trybie DA-SOFC. Pęknięcie i przeciek gazów, któremu przypisuje się spadek napięcia (Rys. 27a, Rys. 27d), mimo iż wartość liczbową spadku jest niskie wyklucza długotrwałą pracę ogniwa, gdyż przejawia się w sukcesywnym spadku osiągniętych wartości napięcia w czasie

w obu przypadkach i spodziewa się dalszych uszkodzeń i rozwarstwiania SOFC. Ze względu na badania numeryczne oraz planowane badania stosów SOFC nie wykonano kolejnych eksperymentów na ogniwach  $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ .



Rys. 27. Wyniki eksperymentów DA-SOFC: a) charakterystyka napięcia od czasu dla 100 h badania z widocznym spadkiem napięcia ok. 40 h – ogniwo o grubości ASL ok. 1 000  $\mu\text{m}$ ; b) pomiary I-V przed i po pęknięciu ogniwa – ogniwo 1 000  $\mu\text{m}$ ; c) pęknięcia ogniwa w okolicy wlotu paliwa – ogniwo 1 000  $\mu\text{m}$ ; d) charakterystyka napięcia od czasu dla 20 h badania z widocznym spadkiem napięcia ok. 10 h – ogniwo o grubości ASL ok. 400  $\mu\text{m}$

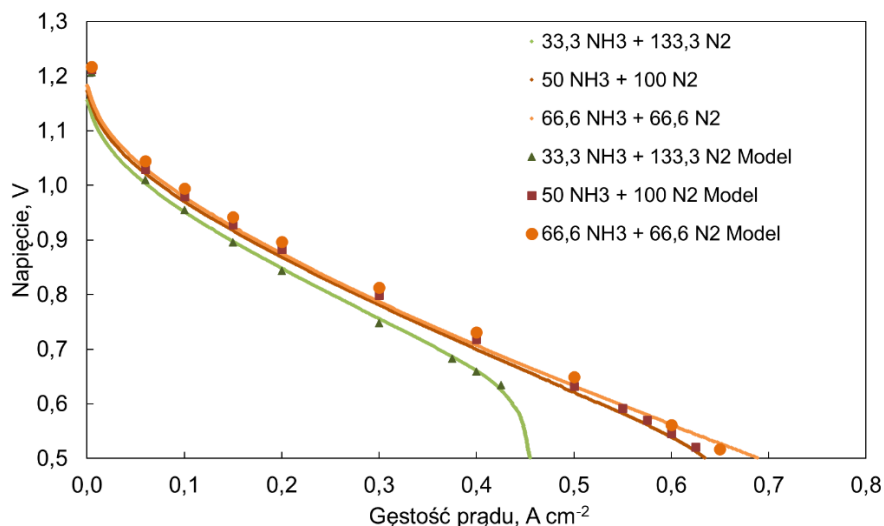
### 7.1.2. Analiza numeryczna

#### a) Założenia modelu numerycznego oraz jego walidacja

Analiza numeryczna DA-SOFC uwzględniająca kraking amoniaku na katalizatorze niklowym elektrody paliwowej (przyp. DIC), przeprowadzona została za pomocą zmodyfikowanego modelu OFC [89,90]. Celem badania była próba zobrazowania wpływu reakcji endotermicznych na termodynamikę procesów zachodzących w ogniwie SOFC. Analizę podzielono na trzy części: (i) test porównawczy (ii) numeryczne zestawienie wyników dla trzech różnych grubości podpór anodowych, odpowiednio 200  $\mu\text{m}$ , 400  $\mu\text{m}$  i 1 000  $\mu\text{m}$  ogniwa zasilanego 4,16

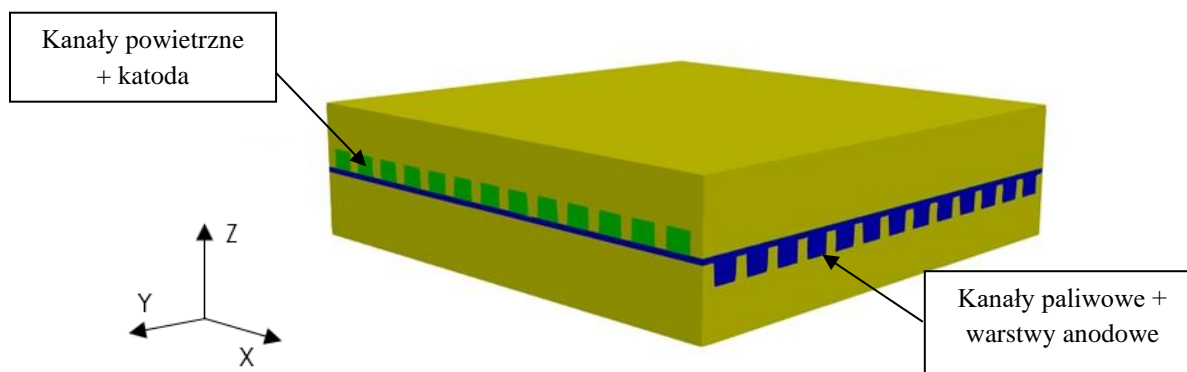
$\text{Nml min}^{-1} \text{NH}_3$  oraz (iii) symulacja pracy przy zredukowanym przepływie  $\text{NH}_3$ :  $1,63 \text{ Nml min}^{-1}$  na każdy  $\text{cm}^2$  powierzchni aktywnej dla docelowego ogniwa stosowanego w stosie.

Analizy numeryczne przeprowadzono dla trybów galwanostaticznych. Rys. 28 pokazuje zestawienie wyników eksperymentu jak i rezultaty modelowania numerycznego przedstawione na wykresie I-V. Odchylenia napięcia między eksperymentem, a modelem są mniejsze niż 5%. Rozwinięty w ramach pracy model dobrze odzwierciedla dane eksperymentalne w obszarze elektrochemicznym.



**Rys. 28.** Walidacja eksperymentalna rozwiniętego w ramach pracy modelu numerycznego OFC, opisanego w Rozdziale 5.1, przez porównanie z wynikami eksperymentalnymi

W części numerycznej dokonano analizy ogniwa o powierzchni aktywnej  $A = 16 \text{ cm}^2$ , uwzględniając 8 warstw obliczeniowych: (i) interkonektor, (ii) kanały powietrzne, (iii) katoda, (iv) elektrolit, (v) warstwa funkcjonalna anody (przyp. AFL), (vi) warstwa nośna anody (przyp. ASL), (vii) kanały paliwowe oraz (viii) interkonektor. Domena obliczeniowa zawiera 576 000 objętości skończonych –  $80 \times 80 \times 90$  (X,Y,Z),  $460\ 800 - 80 \times 80 \times 72$  (X,Y,Z) i  $422\ 400 - 80 \times 80 \times 66$  (X,Y,Z), odpowiednio dla  $1\ 000 \mu\text{m}$ ,  $400 \mu\text{m}$  i  $200 \mu\text{m}$  grubości ASL ogniwa paliwowego. Rys. 29 przedstawia geometrię 3D poddaną analizie numerycznej wraz z układem współrzędnych. W przypadku cieńszych warstw ASL SOFC liczba komórek została zmniejszona w kierunku Z zgodnie z redukcją wymiaru ogniwa w odniesieniu do ogniwa o grubości ASL równej  $1\ 000 \mu\text{m}$ , aby pozostawić taki sam rozmiar objętości skończonych



**Rys. 29.** Model numeryczny ogniwa o powierzchni aktywnej  $A = 16 \text{ cm}^2$

Tabela 20 oraz Tabela 21 zawierają wszystkie założone wartości parametrów przyjętych w badaniach numerycznych oraz właściwości materiałowe poszczególnych warstw ogniwa. W czasie  $t=0$  s (warunek początkowy), przyjęto homogeniczną gęstość prądu elektrycznego równą  $0,125 \text{ A cm}^{-2}$  zdefiniowaną na interfejsie AFL oraz elektrolitu. Obliczenia przeprowadzono dla dwóch wartości temperatury, zakładając stałą temperaturę ścianki interkonektora równą odpowiednio  $650^\circ\text{C}$  i  $700^\circ\text{C}$ . Założenia te opierają się na typowych nastawach pieca elektrycznego stosowanego w badaniach eksperymentalnych. Na ściankach warstw funkcjonalnych (AFL, ASL, elektrolitu i katody) przyjęto adiabatyczny warunek brzegowy (gradient temperatury w kierunku normalnym do powierzchni ścian równy zero). Temperatury wlotu gazu ( $T_{\text{powIn}}$ ,  $T_{\text{paliwaIn}}$ ) były równe założonej temperaturze ścianki interkonektora.

**Tabela 20. Parametry wejściowe modelu SOFC**

Parametr	Symbol	Wartość	Jednostka	Referencja
Temperatura wlotowa powietrza	$T_{\text{powIn}}$	650; 700	$^\circ\text{C}$	-
Temperatura wlotowa paliwa	$T_{\text{paliwaIn}}$	650; 700	$^\circ\text{C}$	-
Temperatura ścian interkonektora	$T_w$	650; 700	$^\circ\text{C}$	-
Gęstość prądu elektrycznego w czasie 0	$i_{\text{in}}$	0,125	$\text{A cm}^{-2}$	-
Ciśnienie wylotowe gazów	$p_0$	1,013	bar	-
Współczynnik symetrii parametrów aktywacyjnych anody	$\alpha_{\text{an}}$	0,59	-	[113]
Współczynnik symetrii parametrów aktywacyjnych katody	$\alpha_{\text{cat}}$	0,65	-	[113]
Współczynnik przed wykładniczy dla gęstości prądu wymiany – anoda	$\gamma_{\text{an}}$	$1,83 \cdot 10^9$	$\text{A cm}^{-2}$	[114,115]
Współczynnik przed wykładniczy dla gęstości prądu wymiany – katoda	$\gamma_{\text{cat}}$	$1,516 \cdot 10^{11}$	$\text{A cm}^{-2}$	[114,115]
Energia aktywacji anody	$E_{\text{aktH}_2\text{O}}$	105,04	$\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	[114,115]
Energia aktywacji katody	$E_{\text{aktO}_2}$	139,9	$\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	[114,115]
Liczba wymienianych elektronów	$z$	2,0	-	[113,114]
Parametr dostrajania napięcia	$R_{\text{hat}}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$\Omega \text{ cm}^2$	-
Współczynnika relaksacji	$r_f$	0,5	-	-
Temperatura referencyjna	$T_0$	273,15	K	-

**Tabela 21. Parametry mikrostruktury modelu SOFC**

Parametr	Symbol	ASL	AFL	Interkonektor	Elektrolit	Katoda	Jednostka
Średnica porów	$d_{\text{cl}}$	0,65	0,15	–	–	8,0	$\mu\text{m}$
Porowatość	$E$	0,30	0,30	–	–	0,4	-
Krętość	$T$	1,0	1,0	–	–	3,0	-
Współczynnik przewodzenia ciepła	$K$	4,5	4,5	24	2,1	3,0	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
Ciepło właściwe	$c_p$	560	560	660	620	750	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
Gęstość,	$P$	–	–	7 900	5 960	–	$\text{kg m}^{-3}$

## b) Wyniki symulacji ogniwa z powierzchnią aktywną $A = 16 \text{ cm}^2$

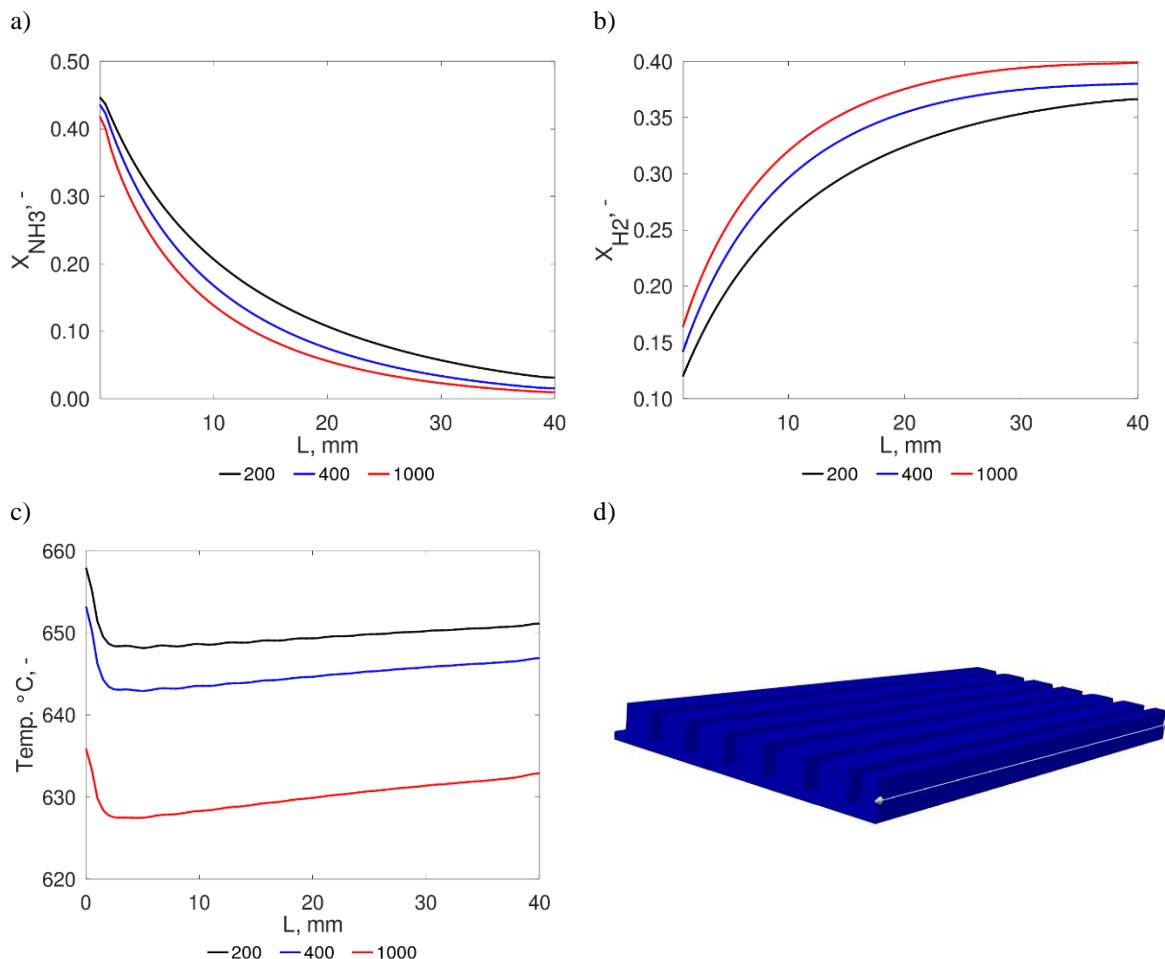
Analizę numeryczną przeprowadzono w punkcie pracy ogniwa dla przepływu:  $\text{NH}_3$ :  $66,6 \text{ Nml min}^{-1}$  oraz  $\text{N}_2$ :  $66,6 \text{ Nml min}^{-1}$  czyli ok.  $4,16 \text{ Nml min}^{-1} \text{ NH}_3$  na każdy  $\text{cm}^2$  powierzchni aktywnej. Wykazano, że dla wszystkich badanych grubości podłoża, amoniak jest obecny na wylocie kanałów paliwowych (Rys. 30a). Pokrywa się to ze wskazaniem detektora umiejscowionego w czasie realizacji eksperymentu przy wylocie gazów anodowych. Wyniki odczytane z pomiarów wzdłuż ASL poniżej środkowego kanału ogniwa wskazują, że w gazach wylotowych jest co najmniej 1%  $\text{NH}_3$ . Charakterystyka zawartości  $\text{NH}_3$  wzdłuż ogniwa ma w początkowej części większy kąt nachylenia, który następnie maleje wraz z oddalaniem się od wlotu paliwa. Związane jest to ze wzrostem zawartości wodoru wzdłuż kanału w związku z rozkładem  $\text{NH}_3$  (Rys. 30b) jak i ze zmianą temperatury wewnątrz ogniwa (Rys. 30c) – oba te czynniki zgodnie z badaniami Kishimoto et al. [21] redukują poziom rozkładu  $\text{NH}_3$ . Różnica w ilości  $\text{H}_2$  na wylocie z ogniwa widoczna na Rys. 30b dla badanych przypadków wynika z pełniejszej dekompozycji  $\text{NH}_3$  w grubszej warstwie nośnej. Dodatkowo związane jest to ze zredukowanym oporem przepływu dla cieńszych warstw nośnych. W przypadku wysokich obciążeń skala zużycia wodoru wymaga efektywniejszej penetracji warstwy nośnej przez wodór, a relatywnie duża ilość wytwarzanej pary wodnej ogranicza ten proces. Wynika to między innymi z efektywnej średnicy cząsteczek pary wodnej wynoszącej  $2.6 \text{ \AA}$ , która jest większa od efektywnej średnicy wodoru równej  $2.3 \text{ \AA}$ . Dodatkowo, dla grubszych ogniw wodór ma dłuższą drogę do przebycia, aby dostać się do warstwy funkcjonalnej. Z tego powodu, ilość wodoru w przekroju symetrycznym ogniwa, jest niższa dla cieńszych ogniw, gdyż gaz szybciej dociera do warstwy funkcjonalnej, a jednocześnie większa jego część w obszarze wylotu z ogniwa jest związana z azotem w amoniaku. Więcej na ten temat transportu  $\text{H}_2$  w mikrostrukturze SOFC opisano w publikacji [90].

Należy dodać, że intensywniejszy rozkład  $\text{NH}_3$  na początku ogniwa, wynikający z większej zawartości katalizatora, powoduje również większy gradient temperatury na wlocie paliwa dla ogniw o najgrubszym podłożu. Temperatura wewnątrz ASL jest najwyższa dla ogniwa o grubości ASL  $200 \text{ \mu m}$ . Ponadto, różnica w temperaturze między  $1000 \text{ \mu m}$ , a  $400 \text{ \mu m}$  jest wyższa niż między  $400 \text{ \mu m}$  a  $200 \text{ \mu m}$ . Może być to spowodowane mniejszą objętością ciała stałego, a więc niższą bezwładnością cieplną cienkiej warstwy, gdyż – dla takiej samej pojemności cieplnej materiału, temperatura materiału o mniejszej objętości spada i wzrasta szybciej. Z powodu redukcji krakingu amoniaku związanej z mniejszą ilością katalizatora i jednocześnie bliższej odległości środka ogniwa (czyli miejsca, w którym wykonywano pomiar określonej numerycznie temperatury) od gorącej ścianki (temperatura ścian interkonektora wynosi  $700^\circ\text{C}$ ), kanałów powietrznych (temperatura wlotowa powietrza równa  $700^\circ\text{C}$ ) oraz warstwy funkcjonalnej (obszar reakcji egzotermicznych) temperatura w cieńszym ogniwie powinna być wyższa. Hipotezę tą potwierdzają wyniki analizy numerycznej (Rys. 30c).

Najistotniejszym jest jednak fakt, że wpływ reakcji endotermicznych zredukował temperaturę wewnątrz ASL o około  $70^\circ\text{C}$  dla  $1000 \text{ \mu m}$ ,  $55^\circ\text{C}$  dla  $400 \text{ \mu m}$  oraz  $50^\circ\text{C}$  dla  $200 \text{ \mu m}$ . Jest to znaczący spadek temperatury, który może powodować istotne naprężenia termiczne. W tym kontekście należy zauważyć, że ogniwa SOFC są ceramiczne, a wysoki gradient temperatury może doprowadzić do ich pęknięcia. Wnioskuje się zatem, że zmiana grubości ogniwa ma silny wpływ na rozkład temperatury w kanale paliwowym, co może mieć znaczący wpływ



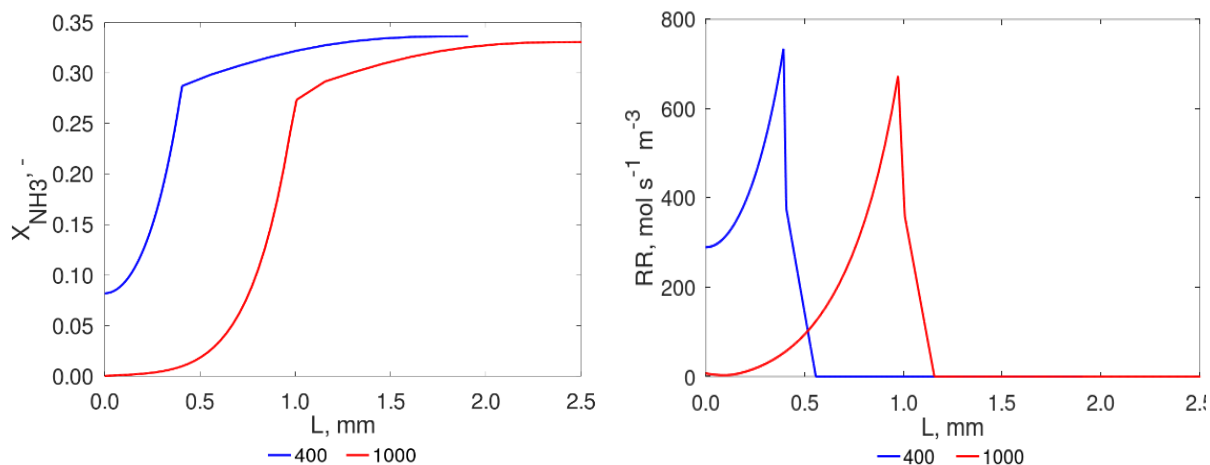
na degradację oraz pękanie ogniwi. Jednak, w przypadku cieńszej warstwy nośnej mniejsze naprężenia termiczne mogą być wystarczające, aby uszkodzić jej strukturę. Wydaje się, że dalszym ciekawym i istotnym kierunkiem badań może być określenie minimalnych naprężeń powodujących pęknięcie ogniwa, a następnie porównanie ich z naprężeniami termicznymi powstającymi na skutek reakcji endotermicznych krakingu amoniaku.



**Rys. 30. Rozkład wybranych parametrów wewnątrz ASL: a) zawartość objętościowa amoniaku, b) zawartość objętościowa wodoru b) temperatura, d) linia poprowadzona w ASL poniżej centralnego kanału, wzdłuż której sporządzono wykresy.**

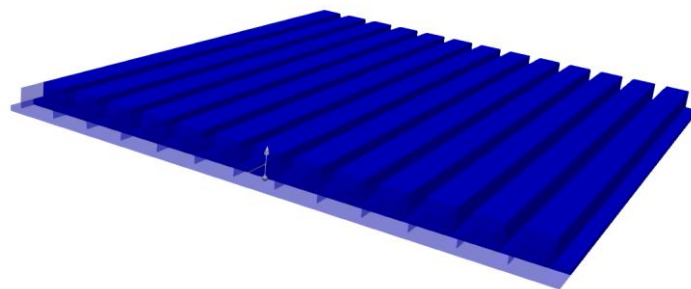
Na Rys. 30a można zauważyć, że zawartość amoniaku na wylocie z ogniwi (Rys. 30a) nie przekracza 3,5% (dla ogniwa o grubości ASL równej 200  $\mu\text{m}$ ). Tym samym, można stwierdzić, że kraking wewnętrznych zachodzący w ogniwie jest niecałkowity – co potwierdził także detektor umiejscowiony w czasie eksperymentu przy wylocie gazów anodowych. W badaniach numerycznych najniższa uzyskana wartość zawartości amoniaku na wylocie z ogniwa wykazała 9 600 ppm dla grubości ALS równej 1 000  $\mu\text{m}$ . Natomiast dla grubości ASL 400  $\mu\text{m}$  zawartość amoniaku na wylocie wyniosła około 15 300 ppm. Ilość amoniaku na wylocie była 2 razy wyższa dla ASL = 400  $\mu\text{m}$  w porównaniu do 200  $\mu\text{m}$  (31 000 ppm), natomiast dla 1 000  $\mu\text{m}$  była jedynie 0,5 razy wyższa w porównaniu do ogniwa o podłożu o grubości 400  $\mu\text{m}$ . Wskazuje to na fakt, że wzrost ilości nieprzereagowanego  $NH_3$ , nie jest wprost proporcjonalny do grubości ASL, a stosowanie bardzo cienkich ogniwi dla DA-SOFC powoduje znaczną redukcję maksymalnego przepływu paliwa, jaki może być dostarczony do SOFC, w celu uniknięcia emisji  $NH_3$ . Powyższa, analiza wskazuje również, że w przypadku wdrożenia technologii

DA-SOFC potrzebny będzie właściwy dobór natężenia przepływu amoniaku oraz grubości ogniwa, w celu zapewnienia całkowitej konwersji  $\text{NH}_3$ . Choć analiza numeryczna wykazała najwyższy gradient temperatury dla ogniwa o grubości 1 000  $\mu\text{m}$  to wydaje się, że zastosowanie grubszych ogniw w tym przypadku jest korzystniejsze. Aczkolwiek dalsze badania z założonymi niższymi przepływami  $\text{NH}_3$  na każdy  $\text{cm}^2$  ogniwa mogą pokazać, czy tryb DA-SOFC jest możliwy w ogniwach o cienkich warstwach nośnych ogniw SOFC.



a)

b)



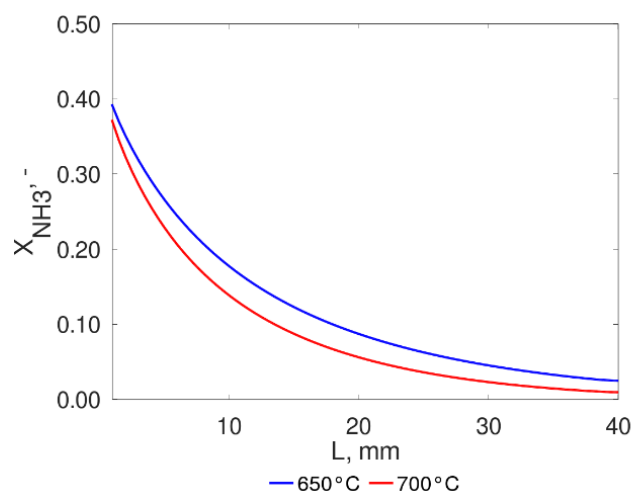
c)

**Rys. 31. Rozkład wybranych parametrów w ASL, AFL i kanale paliwowym w odległości 2 mm od wlotu: a) zawartość objętościowa amoniaku, b) szybkość reakcji amoniaku, c) linia utworzona od interfejsu elektrolit/anoda przez warstwy anodowe i kanał paliwowy 2 mm za wlotem paliwa**

Rys. 31c pokazuje porównanie ogniw wzdłuż osi Z, czyli w głąb grubości ogniwa w odległości 2 mm od wlotu, z uwzględnieniem kanału paliwowego, w obszarze, w którym zgodnie z Rys. 30c temperatura w kanale ogniwa jest najniższa. Można zauważyć, że w przypadku ASL o grubości 400  $\mu\text{m}$  występuje niekompletny kraking amoniaku w głąb ogniwa, który powoduje, że  $\text{NH}_3$  dociera do warstwy funkcjonalnej oraz interfejsu z elektrolitem i może redukować kinetykę reakcji elektrochemicznych wodoru i tlenu (Rys. 31a) – czego jednak nie zaobserwowano w badaniach elektrochemicznych. Zbiega się to również z charakterystyką szybkości rozkładu  $\text{NH}_3$  (Rys. 31b – Wartości  $R_{\text{dec}} = 0$  odnoszą się do kanału paliwowego, gdzie kraking już nie występuje), co potwierdza występowanie reakcji na interfejsie elektrolit-AFL. Ponadto kraking w AFL może wpływać na wyższe naprężenia lokalne, ponieważ reakcje endo- i egzotermiczne zachodzą w niewielkim obszarze na powierzchni materiału Ni-YSZ. Może się to również wiązać ze zwiększoną nitryfikacją ze względu na występowanie szeregu reakcji fizykochemicznych w jednej warstwie. W związku z tym postanowiono wykonać w ramach analiz *post-mortem* pomiar SEM/EDS (Rozdział 7.3) mający na celu wykrycie

potencjalnej obecności azotu w ASL, AFL oraz elektrolicie. Nitryfikacja rozważana była za możliwy powód wcześniejszego nagłego spadku osiągnięć (pęknięcia ogniwa) o grubości 400  $\mu\text{m}$  (w 15 h eksperymentu) w porównaniu do ogniwa o grubości 1 000  $\mu\text{m}$  (w 40 h eksperymentu).

Na Rys. 32 porównano (podobnie jak na Rys. 30a) zawartość  $\text{NH}_3$  wzdłuż ogniwa o podłożu grubości 1 000  $\mu\text{m}$  przy założonej temperaturze ścian interkonektorów równej kolejno 650°C oraz 700°C. Pomiary wykonywano w warstwie nośnej pod kanałem centralnym ogniwa. Założenia dla analizy w 650°C były analogiczne do założeń modelu w 700°C, czyli temperatura gazów wlotowych była równa temperaturze ściany interkonektorów. Można zauważyć, że dla niższej temperatury, ilość  $\text{NH}_3$  w gazach poreakcyjnych wzrasta z 9 600 ppm w 700°C do 24 000 w 650°C. Jest to związane z niższymi właściwościami katalitycznymi materiału w niższej temperaturze i zgodne ze wzorem (28) określającym współczynnik rozkładu  $\text{NH}_3$  na katalizatorze niklowym zaproponowanym przez Kishimoto et al. [21].



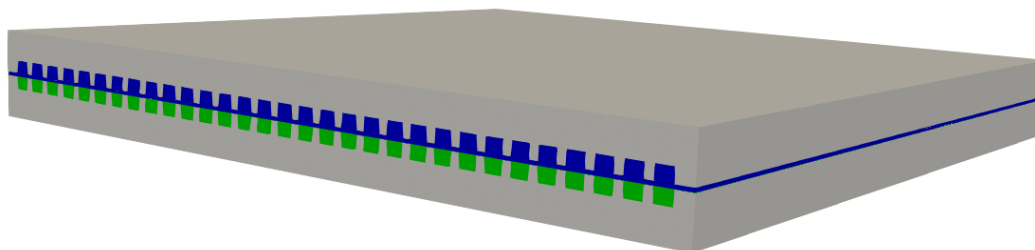
**Rys. 32. Rozkład objętościowej zawartości amoniaku wzdłuż linii wewnątrz ASL dla temperatury gazów wlotowych oraz pieca równej 650 i 700°C.**

### c) Analiza numeryczna ogniwa o powierzchni aktywnej $A = 90,25 \text{ cm}^2$

Pocienianie ogniwa jak i redukcja temperatury podnosi poziom nieprzereagowanego amoniaku. Ponieważ w pomiarach stosów wykorzystano ogniwa SOFC o grubości podłoża 400  $\mu\text{m}$ , przeprowadzono dodatkową symulację numeryczną w celu zobrazowania gradientu temperatur wzdłuż docelowo używanych w stosach ogniw. Na podstawie modelowania wstępnego 0D instalacji SOFC przedstawionego w Rozdziale 6.2 oraz wyników badań na ogniwach półtechnicznych zredukowano przepływ z 4,16  $\text{Nml min}^{-1} \text{ NH}_3$  do ok. 1,65  $\text{Nml min}^{-1} \text{ NH}_3$  na każde  $\text{cm}^2$  powierzchni aktywnej ogniwa. Czyli dla ogniwa o powierzchni aktywnej 90,25  $\text{cm}^2$  przepływ  $\text{NH}_3$  na pojedyncze ogniwo wynosił 150  $\text{Nml min}^{-1}$ . Przepływ zredukowano w celu zmniejszenia wpływu reakcji endotermicznej na ogniwo oraz uzyskania pełnego krakingu amoniaku. Domena obliczeniowa ogniwa 9,5  $\text{cm} \times 9,5 \text{ cm}$  ( $A = 90,25 \text{ cm}^2$ ) została przedstawiona na Rys. 33.

Analiza numeryczna DA-SOFC ogniwa z  $A = 90,25 \text{ cm}^2$  została wykonana z tymi samymi założeniami co analiza ogniwa półtechnicznego. Różnica wynikała jedynie, z opisanej

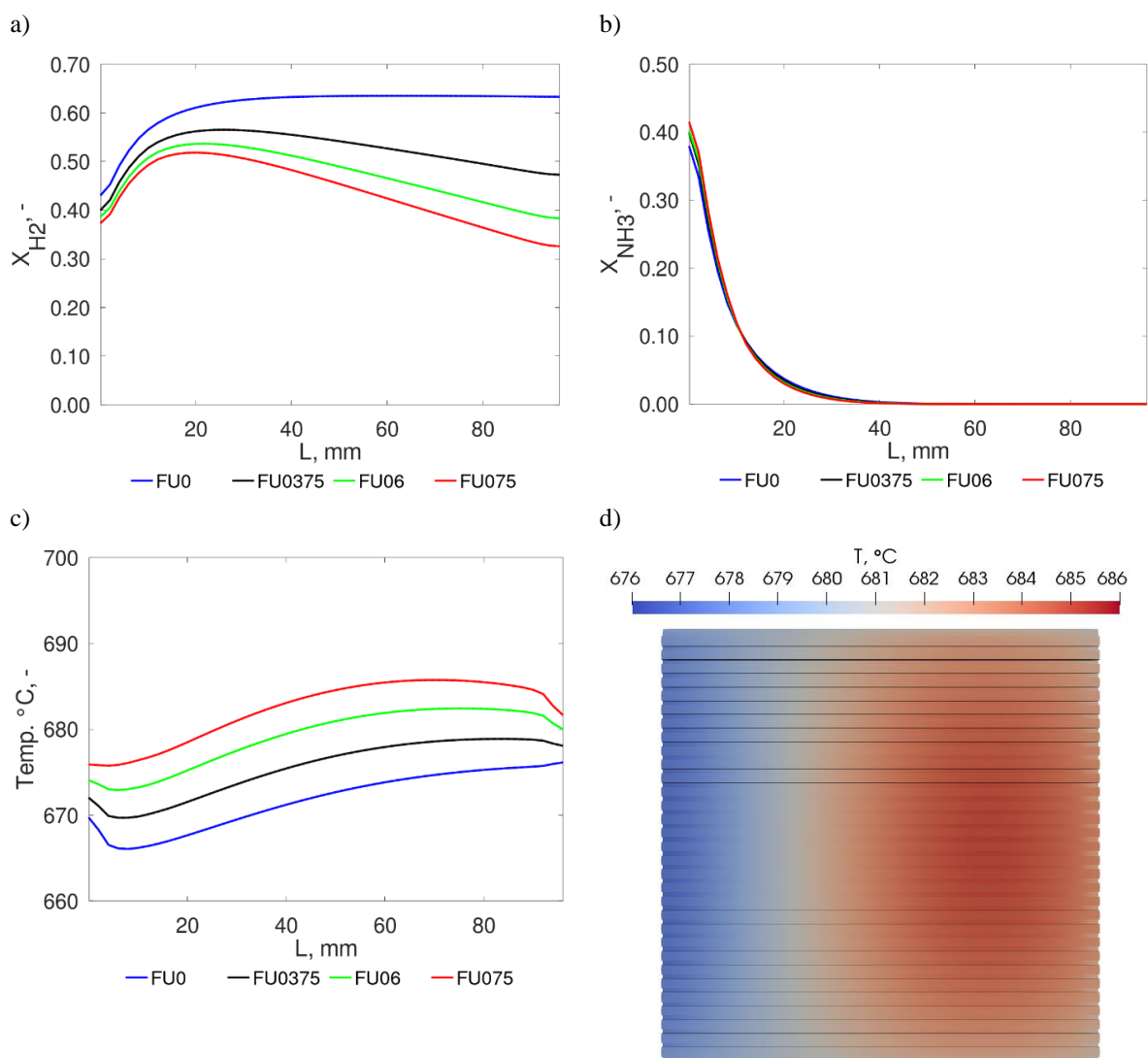
powyżej zmiany przepływu oraz redukcji temperatury do  $680^{\circ}\text{C}$ . Siatka numeryczna składała się z 663 552 objętości skończony –  $48 \times 192 \times 72$  (X,Y,Z), a przepływ krzyżowy zmieniono na przeciwny zgodnie z tym stosowanym w stosach SOFC.



**Rys. 33. Model numeryczny ogniwa o powierzchni aktywnej  $A = 90,25 \text{ cm}^2$**

Obliczenia numeryczne wykonano dla 4 poziomów wykorzystania paliwa (przyp. FU): (i) 0 – tryb OCV, (ii) 0,375 – praca na niskim obciążeniu, (iii) 0,6 – praca na zredukowanym obciążeniu oraz (iv) praca na obciążeniu znamionowym ( $FU = 0,75$ ). Celem symulacji było zobrazowanie wpływu zmian stanu pracy na warunki termodynamiczne wewnątrz ogniwa. Rys. 34a przedstawia zawartość wodoru w ASL pod centralnym kanałem. Dla trybu OCV ilość wodoru na początku wzrasta z powodu krakingu, następnie stabilizuje się, gdyż zamknięty obwód blokuje możliwość transportu ładunków i występowania reakcji elektrochemicznych. Wraz ze wzrostem obciążenia ilość objętościowej zawartości  $\text{H}_2$  na wylocie maleje. Wzrost między  $FU = 0$ ;  $FU = 0,375$  i  $FU = 0,70$  jest wprost proporcjonalny co jest zgodne z teorią. Jedyną zauważalną nieścisłość wiąże się z ilością  $\text{H}_2$ . Różnica między oczekiwaną wartością  $X_{\text{H}_2} = 0,75$  dla  $FU = 0$ , a wynikową  $X_{\text{H}_2} = 0,64$  wyniła ok. 15%.

Wyniki z Rys. 34b pokazują, że dla każdego trybu pracy zachodzi pełen kraking i można stwierdzić, że jest on niezależny od obciążenia prądowego. Pomijalne różnice w zawartości amoniaku przedstawione na Rys 34b związane są z różnym gradientem temperatur w ogniwie zależności od obciążenia (Rys. 34d). W tym przypadku w odróżnieniu od wyników dla ogniwa półtechnicznych, spadek temperatury w bliskiej odległości od wlotu paliwa jest nawet kilkakrotnie niższy i wynosi maksymalnie  $15^{\circ}\text{C}$  dla współczynnika wykorzystania paliwa  $FU = 0$  (Rys. 34c). Następnie w dalszej części ogniwa temperatura wzrasta nawet powyżej temperatury pracy. Wiąże się to z mniejszym wpływem reakcji endotermicznych, gdyż strumień paliwa na  $\text{cm}^2$  powierzchni aktywnej jest prawie trzykrotnie mniejszy. Efekt rozkładu temperatury jest też związany z konfiguracją przepływu między częścią anodową, a katodową, która jest przeciwny. Powietrze wlotowe ogrzewa się na początku od reakcji elektrochemicznych, a później oddaje ciepło w obszarze wzmożonych reakcji endotermicznych. Wydaje się to być zjawiskiem pożądanym, aczkolwiek może prowadzić do powstania innych typów naprężeń, gdyż część ogniwa ma wyższą temperaturę od metalowych elementów, a część niższą. Niski spadek temperatury (nie przekraczający  $15^{\circ}\text{C}$ ) jest obiecujący w kwestii bezawaryjnej pracy stosów ogniwa w trybie DA-SOFC.



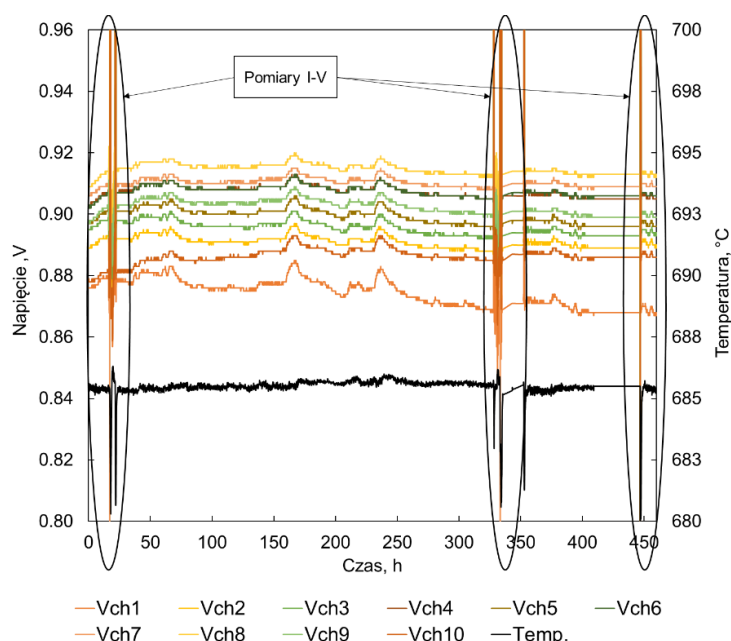
**Rys. 34. Rozkład wybranych parametrów wewnątrz ASL pod kanałem centralnym ogniwa: a) zawartość objętościowa  $H_2$ , b) zawartość objętościowa  $NH_3$ , c) temperatura, d) linia wizualizacja rozkładu temperatur po stronie paliwowej ogniwa.**

Powyższe badania potwierdziły, że grubość nośnika anodowego wpływa na poziom krakingu  $NH_3$  w ogniwie SOFC. Jednak pocienianie ogniwa jak i redukcja temperatury pracy może podnieść kilkukrotnie ilość emitowanego  $NH_3$  i wynieść kilka procent (dla ogniwa z ASL o grubości  $200 \mu m$  w  $700^\circ C$   $X_{NH_3}=3\%$ ). Dla wysokiego strumienia przepływu  $4,16 Nml \text{ min}^{-1}$  amoniaku na  $cm^2$  powierzchni aktywnej ogniwa zaobserwowano spadek temperatury w związku z reakcjami endotermicznymi nawet o  $70^\circ C$ . Tak wysoki lokalny spadek temperatury może prowadzić do pęknięcia ogniwa. Natomiast dla mniejszego strumienia ( $1,65 Nml \text{ min}^{-1}$   $NH_3$  na  $cm^2$  powierzchni aktywnej ogniwa) maksymalny spadek temperatury wyniósł  $10^\circ C$ . Z tego względu w części eksperymentalnej na stosach pracujących w trybie DA-SOFC zdecydowano się na niskie przepływy paliwa.

## 7.2. Wyniki eksperymentów na stosach NH<sub>3</sub>-SOFC

### 7.2.1. Eksperyment referencyjny

Pomiary referencyjne zostały wykonane w celu zebrania danych z H<sub>2</sub>-SOFC. Osiągi oraz charakterystyki pracy wykorzystano do porównania ze stosem NH<sub>3</sub>-SOFC. Eksperyment przeprowadzono na mieszance gazów N<sub>2</sub> i H<sub>2</sub> (25:75), symulujących przepływ produktów krakingu amoniaku. Pomiary referencyjne wykonano na stałym obciążeniu prądowym przy stopniu wykorzystania paliwa na poziomie 75% i trwał około 450 h. W czasie eksperymentu przeprowadzono okresowo pomiary elektrochemiczne – charakterystyki I-V. Na Rys. 35 przedstawiono przebieg zmiany napięcia poszczególnych ogniw wchodzących w skład stosu. Moment wykonywania charakterystyki prądowo napięciowej obrazują zaznaczone elipsami na rysunku fluktuacje – wysokie zmiany napięcia w krótkim czasie. Ponadto na rysunku widoczne są wahania napięcia oraz temperatury związane z niezależnymi od konstrukcji stanowiska i sposobu prowadzenia pomiarów czynnikami zewnętrznymi. Problemy te zostały wyeliminowane co doprowadziło do ustabilizowania warunków pomiarowych od 264 h.

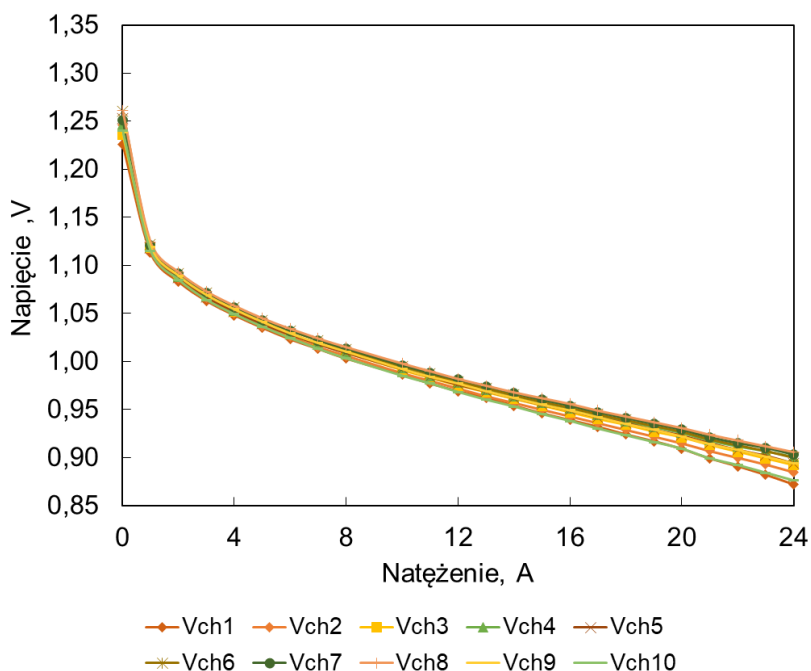


**Rys. 35. Badania referencyjne na mieszance gazów H<sub>2</sub> i N<sub>2</sub> symulującej przepływ składowych amoniaku po całkowitym krakingu.**

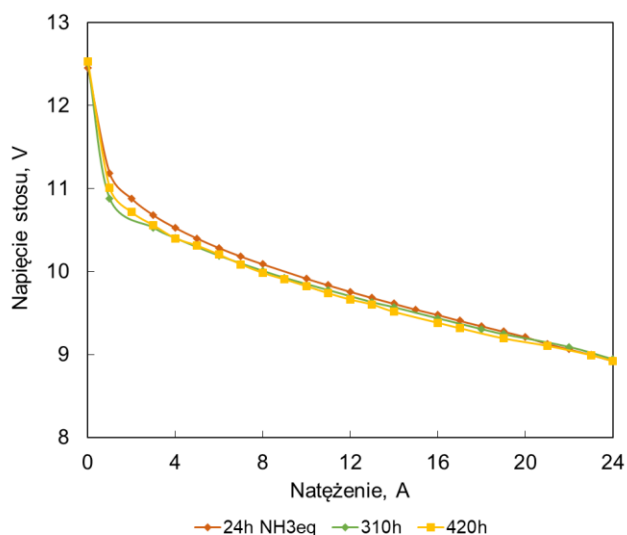
Referencyjny pomiar zależności I-V dla poszczególnych ogniw na przepływie standardowym 5,0 H<sub>2</sub> oraz 5,0 N<sub>2</sub> Nl min<sup>-1</sup> oraz na przepływach imitujących zasilanie stosu czystym NH<sub>3</sub> i NH<sub>3</sub> rozcieńczonym azotem: (i) H<sub>2</sub>: 2,25 Nl min<sup>-1</sup> + N<sub>2</sub>: 0,75 Nl min<sup>-1</sup>; (ii) H<sub>2</sub>: 2,25 Nl min<sup>-1</sup> + N<sub>2</sub>: 2,25 Nl min<sup>-1</sup>; (iii) H<sub>2</sub>: 2,25 Nl min<sup>-1</sup> + N<sub>2</sub>: 6,0 Nl min<sup>-1</sup>). Badania na przepływie standardowym podczas zmiany obciążenia od 0 do 30A (Rys. 36a) wykazało stabilną pracę ogniw w stosie. Pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych wykonane dla przepływów H<sub>2</sub>: 2,25 Nl min<sup>-1</sup> + N<sub>2</sub>: 0,75 Nl min<sup>-1</sup> wykazały brak istotnych zmian napięcia stosu w czasie (Rys. 36c). Co wskazuje na niski poziom degradacji stosu w czasie. Różnice zauważalne są tylko w obszarze aktywacyjnym dla współczynnika wykorzystania paliwa FU < 0,1. Spadek napięcia w tym obszarze względem czasu nie przekracza 3%. Rozcieńczenie gazu azotem do pomiarów charakterystyk I-V, również nie spowodowało większych zmian napięć

co świadczy mi. in. o dobrym rozplywie paliwa na ogniwa zarówno na początku eksperymentu jak i po 400 h pracy stosu. Około 3% niższego napięcia dla paliwa rozcieńczonego pojawiają się dopiero przy wysokich stopniach wykorzystania paliwa, co jest wynikiem redukcji dyfuzyjności paliwa z powodu dużej ilości gazu inertnego.

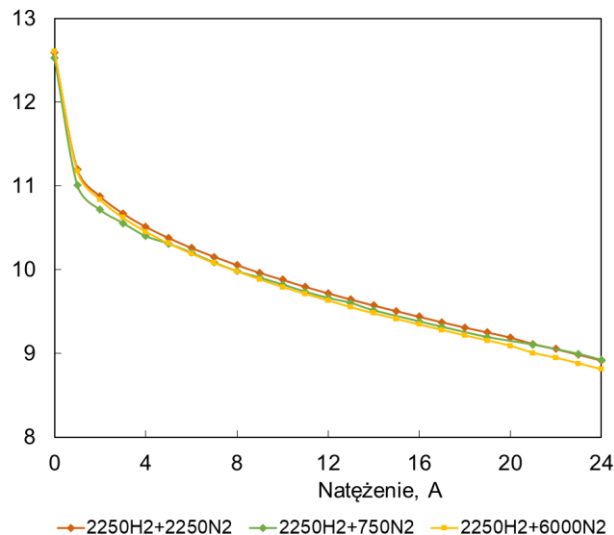
a)



b)



c)



**Rys. 36. Zestawienie charakterystyk prądowo-napięciowych dla stosu referencyjnego a) zbiór wyników ze wszystkich ogniw w stosie b) sumaryczne wyniki dla pomiarów referencyjnych po 24, 310 oraz 420 godzinach eksperymentu c) porównanie wyników po 300 h pracy dla zmiennego przepływu gazu inertnego (zawartość paliwa 75%, 50%, 27%)**

## 7.2.2. Praca przy mocy znamionowej

### a) Tryb DA-SOFC

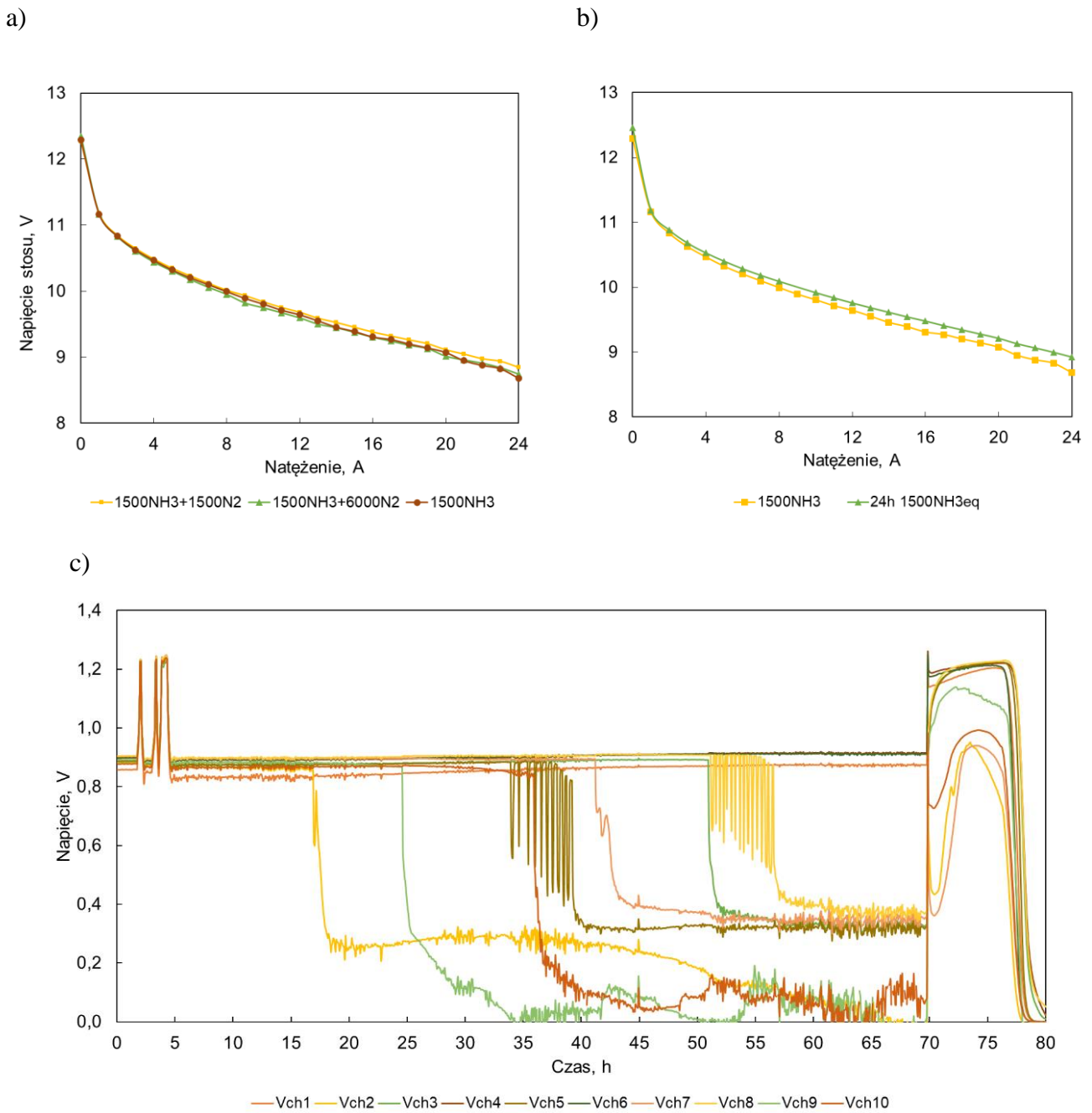
Następnie wykonano serię pomiarów na stosach zasilanych amoniakiem. Pierwszy eksperyment pracy przy obciążeniu znamionowym przeprowadzono z wykorzystaniem stosu zawierającego 10 ogniw, w trybie DA-SOFC. Mimo pęknięcia pojedynczych ogniw DA-SOFC wykazanego we wcześniejszych badaniach postanowiono sprawdzić występowanie zjawiska również w stosie uwzględniając niższe strumienie przepływu ( $1,65 \text{ Nml min}^{-1} \text{ NH}_3$  na każdy  $\text{cm}^2$  powierzchni aktywnej ogniwa, czyli sumarycznie  $1,5 \text{ Nl min}^{-1} \text{ NH}_3$  na stos) założone na podstawie analizy numerycznej.

Po rozruchu zweryfikowano parametry elektrochemiczne stosu zasilanego początkowo mieszaniną wodoru i azotu w proporcjach odpowiadających produktom krakingu  $\text{NH}_3$  ( $\text{H}_2$ :  $2,25 \text{ Nl min}^{-1}$  +  $\text{N}_2$ :  $0,75 \text{ Nl min}^{-1}$ ). Następnie stopniowo zmieniano kompozycję gazu anodowego, zastępując dotychczasowe paliwo amoniakiem, aż do osiągnięcia docelowego przepływu czystego  $\text{NH}_3$  wynoszącego  $1,5 \text{ Nl min}^{-1}$  (pozostawiono również przepływ  $\text{H}_2$  równy  $0,05 \text{ Nl min}^{-1}$ , ze względu na ochronę regulatorów  $\text{H}_2$  i  $\text{N}_2$  przed przepływem wstecznym i korozyjnym działaniem amoniaku). Po osiągnięciu oczekiwanego przepływu i stabilizacji, ponownie zmierzono zależność napięcia stosu od natężenia prądu, z uwzględnieniem dodania do paliwa dodatkowego gazu inertnego ( $\text{N}_2$ ). Charakterystyki prądowo napięciowe zmierzone dla stosu zasilanego  $\text{NH}_3$  przedstawia Rys. 37a. Wyniki wykazują pomijalny wpływ rozcieńczenia paliwa azotem na osiągi stosu, świadcząc do dobrego rozprzysięcia gazów na poszczególne ogniwa. Z porównania (Rys. 37b) zmierzonych zależności I-V z wynikami ze stosu referencyjnego wnioskuje się, że osiągi stosu zasilanego amoniakiem są zbliżone, choć nieco niższe w stosunku do tych uzyskanych na mieszaninie  $\text{H}_2$  i  $\text{N}_2$  (różnice w napięciu stosu przy nominalnym obciążeniu 24 A nie przekracza 3%), tak jak to miało miejsce dla wyników badań pojedynczych ogniw.

Po wstępnych badaniach stwierdzono prawidłową pracę wszystkich ogniw stosu i pozostawiono go w warunkach pracy przy mocy znamionowej, tj. pod obciążeniem równym 24 A (stopień wykorzystania paliwa ok. 75%). Przebieg całego eksperymentu przedstawia wykres na Rys. 37c. Praca w warunkach ustalonych mocy znamionowej zaczyna się ok. 5 godziny badania. Po upływie ok. 12 godzin zaobserwowano nagły spadek napięcia ogniwa nr 2 do poziomu poniżej 0,3 V. Po kolejnych około 7 h podobnemu regresowi uległo ogniwo nr 9, którego napięcie po pierwszym gwałtownym spadku, zaczęło stopniowo zbliżać się do zera. W miarę upływu czasu zjawisko powtarzało się dla kolejnych ogniw. Każdemu incydentowi spadku napięcia towarzyszył skokowy wzrost temperatury rejestrowany na termoparach umieszczonych wewnątrz stosu, który po analizie *post-mortem* (Rozdział 7.3) można identyfikować z lokalnym pożarem związanym z nieszczelnością między warstwami stosu. Skokowy spadek napięcia na ogniwach w stosie był dużo wyższy od tego obserwowanego dla pojedynczych ogniw (ponad 0.5V w porównaniu do 10mV) i miał niestabilny charakter. Wynikać to może z pojawienia się kontaktu elektrycznego między poszczególnymi powtarzalnymi pakietami (przyp. SRU) w stosie powodującego przepływ ładunków elektrycznych zewnętrznym obwodem omijając ogniwo. Tłumaczyłoby to również skoki napięcia wynikające ze zmieniającej się powierzchni kontaktu między poszczególnymi SRU. Awaria, całkowicie wykluczyła dalszą pracę stosu. Po upływie



ok. 70 godzin podjęto decyzję o zakończeniu pomiarów i odstawieniu stosu ze względu na uszkodzenie 7 z 10 ogniw. Szczegółowa analiza powodów awarii została przedstawiona w Rozdziale 7.3.



**Rys. 37.** Wyniki badań pracy stosu z wewnętrznym krakingiem amoniaku; a) zestawienie pomiarów I-V dla paliwa z różną zawartością gazu inertnego, b) zestawienie pomiarów I-V ogniwa zasilanego bezpośrednio amoniakiem z eksperymentem referencyjnym, c) przebieg zmian napięcia ogniw w czasie eksperymentu

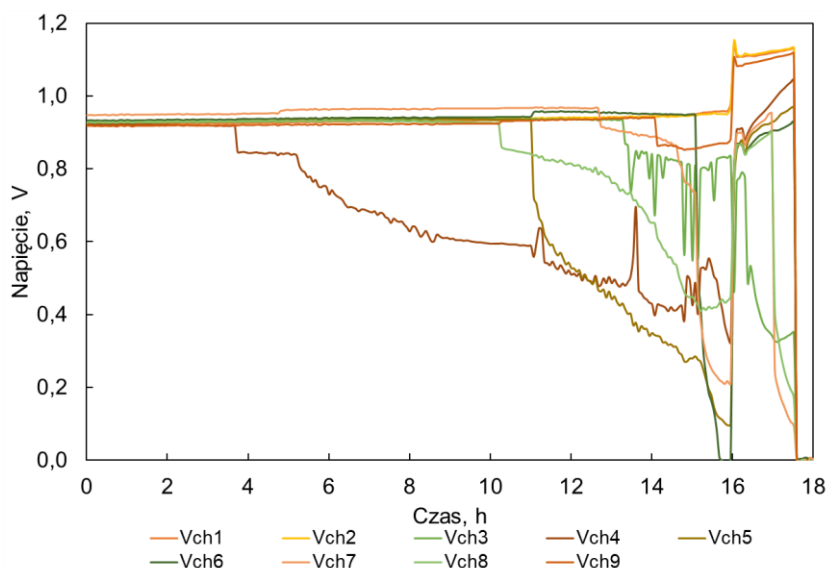
Mimo niepowodzenia zdecydowano się na przeprowadzenie kolejnych dwóch pomiarów z krakingiem wewnętrznym. W pierwszym amoniak rozcieńczono mieszkanką  $H_2$  i  $N_2$  imitując 50% kraking zewnętrzny. Celem eksperymentu było określenie czy przy założeniu częściowego krakingu i rozcieńczenia amoniaku, a zatem zmianie właściwości fizykochemicznych paliwa, awaria również wystąpi. W drugim eksperymencie przeprowadzono pomiary w trybie OCV dla ostatecznej weryfikacji, czy uszkodzenie ogniw zachodzi tylko w przypadku obciążenia prądowego wywołującego egzotermiczne reakcje elektrochemiczne w anodowej warstwie funkcjonalnej ogniw SOFC. Ogniwa oraz elementy stosu poddano analizie *post-mortem* (Rozdział 7.3).

#### **b) DA-SOFC z 50% zawartością $NH_3$**

Kolejny eksperyment przeprowadzono na stosie 9-ogniowym. Zmiana ilości ogniw związana była z redukcją kosztów stosu zakładając na podstawie wniosków z poprzednich pomiarów możliwość awarii. Stos zasilano mieszaniną  $NH_3$ ,  $H_2$  i  $N_2$  symulującą wstępny kraking połowy paliwa (P-C=50%). Celem pomiarów była weryfikacji niekorzystnego oddziaływania paliwa na badany obiekt w przypadku niższego stężenia paliwa w przestrzeni porowatej ogniwa.

Po rozruchu wykonano charakterystyki I-V dla mieszaniny wodoru oraz azotu, po czym powtórzono je dla docelowej kompozycji paliwa. Pomiary wykazały prawidłowe działanie stosu. Następnie przystąpiono do badań w warunkach ustalonych przy znamionowym obciążeniu prądowym równym 24 A. Ze względu na zwiększony sumaryczny strumień paliwa stopień jego wykorzystania był w tym przypadku znacznie niższy ( $FU = 0,35$ ) niż miało to miejsce w poprzednim eksperymencie (Tryb pracy DA-SOFC). Docelowe przepływy paliwa wynosiły  $NH_3$ :  $1,45 \text{ NI min}^{-1}$  +  $H_2$ :  $1,08 \text{ NI min}^{-1}$  +  $N_2$ :  $0,36 \text{ NI min}^{-1}$ .

Przebieg badań stosu pod obciążeniem znamionowym przedstawiono na Rys. 38. Po upływie nieco ponad 3 h od rozpoczęcia, na ogniwie nr 4 zaobserwowano nagły spadek napięcia o około 50 mV. Napięcie ogniwa, pomimo spadku ustabilizowało się i wciąż osiągało dopuszczalny poziom, a incydent ten nie zakłócił pracy stosu w znaczący sposób. Po upływie ok. 2 h od tego momentu, napięcie zaczęło ulegać ciągłemu, systematycznemu spadkowi. Po upływie ok. 10,5 h od rozpoczęcia pomiarów, spadkowi zaczęło ulegać napięcie na ogniwie nr 8. W kolejnych godzinach obserwowano awarię pracy kolejno 5, 9, 3 i 6 ogniwa. W 16 h trwania eksperymentu podjęto decyzję o jego przerwaniu i odstawieniu stosu ze względu na uszkodzenia ogniw. Taka charakterystyka spadku napięcia zwróciła uwagę, na to że powodem uszkodzeń stosu może nie być pęknięcie ogniw tak jak w przypadku badań z Rozdziału 7.1, a zwieranie się poszczególnych SRU.

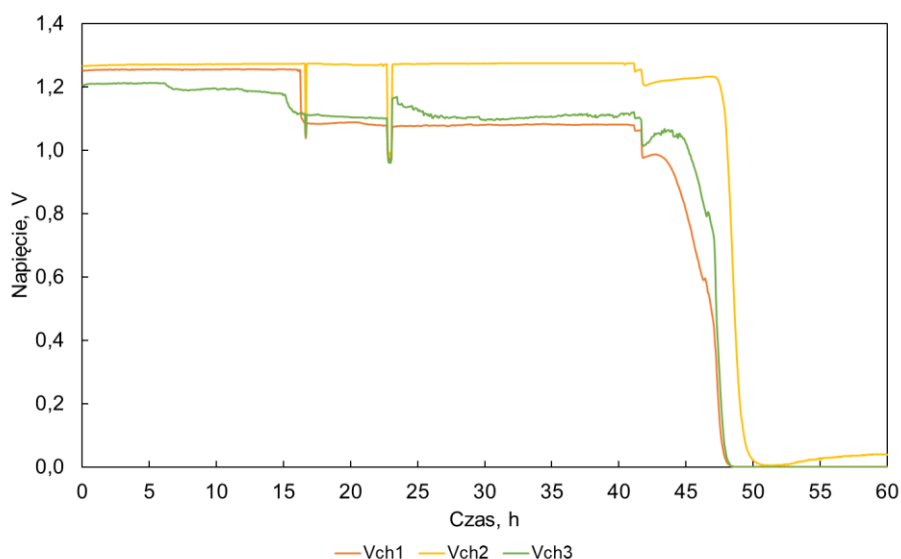


**Rys. 38. Przebieg napięcia w czasie ogniw stosu pracującego z w trybie symulującym 50% pre-kraking amoniaku**

Pomiary miały zbliżony przebieg do poprzedniego eksperymentu dla DA-SOFC. Stwierdza się, że przyczyny są tożsame z tymi wywołującymi awarie w poprzednich badaniach. Rozcieńczenie paliwa nie poprawiło pracy stosu. Z tego względu uważa się, że zastosowanie częściowego krakingu paliwa przed stosem nie rozwiąże awarii stosu. Istotne jest jednak zwrócenie uwagi na fakt, że w eksperymencie zamiast zmniejszyć przepływ amoniaku i zastąpić go azotem oraz wodorem, przepływ amoniaku pozostawiono na stałym poziomie dostarczając dodatkowo  $H_2$  oraz  $N_2$ . Zredukowanie ilości amoniak i zastąpienie go azotem oraz wodorem mogłoby obniżyć destruktywny wpływ paliwa na pracę stosu.

### c) Badanie DA-SOFC w trybie OCV

Po pomiarach DA-SOFC oraz stosu zasilanego paliwem symulującym 50% kraking amoniaku, w których doszło do uszkodzenia stosów podczas pracy na znamionowym obciążeniu wykonany został eksperyment na stosie składającym się z trzech ogniw. Celem testu była weryfikacji niekorzystnego oddziaływania paliwa na badany obiekt również w trybie pracy bez obciążenia prądowego – trybie OCV. Podczas eksperymentu stos zasilany był paliwem o strumieniu objętości  $NH_3$ :  $0,45 \text{ Nl min}^{-1}$  ( $150 \text{ Nml min}^{-1}$  ogniwo $^{-1}$ ). Jak można zaobserwować na Rys. 39 po około 6 h nastąpiła pierwsza zauważalna reakcja ogniwa o nr 3, jednak spadek napięcia był pomijalnie mały. Przez następne 9 h nie zauważono zmian w charakterystyce prądowo-napięciowej stosu. W 15 h testu nastąpił widoczny spadek napięcia na wspomnianym ogniwie nr 3. Po kolejnej godzinie uszkodzone zostało ogniwo nr 1, krótki okres między awariami może wskazywać na bezpośredni związek między nimi. Awarię środkowego ostatniego dobrze działającego ogniwa zarejestrowano ok. 40 h testu. Następnie zakończono eksperyment. Praca w trybie OCV zredukowała gradient temperatur występujący na ogniwie związany z występowaniem przeciwstawnych reakcji – endotermicznego krakingu amoniaku i egzotermicznych reakcji elektrochemicznych, co również skłoniło do wniosku, że wynikiem awarii w przypadku stosów może nie być pęknięcie ogniw.



**Rys. 39. Przebieg napięć dla eksperymentu przeprowadzonego na stosie DA-SOFC w trybie OCV**

Eksperyment przeprowadzony na stosie zawierającym trzy ogniwa zakończył część eksperymentów stosów w trybie DA-SOFC. Podjęta została decyzja o zastosowaniu zintegrowanego cieplnie zewnętrznego reaktora katalitycznego do dekompozycji amoniaku przed wlotem paliwa na stos. Na podstawie pierwszej części wykonanych badań na pojedynczych ogniwach oraz stosach wnioskuje się, że SOFC nie mogą pracować w trybie wewnętrznego krakingu amoniaku w obecnej budowie stosów co szerzej zostało opisane w Rozdziale 7.3.

#### **d) Kraking zewnętrzny**

Ze względu na uszkodzenia ogniwa, jakie występowały podczas badań pracy w trybie DA-SOFC, w kolejnym eksperymencie zastosowany zewnętrzny reaktor krakingu amoniaku. Rozwiązanie to pozwala wyeliminować korozyjne oddziaływanie  $\text{NH}_3$  na elementy stosu oraz ogniwa (Rozdział 7.3. Analiza *post-mortem*). Paliwem w tym przypadku była mieszanina  $\text{H}_2$  oraz  $\text{N}_2$  w proporcjach objętościowych 3:1, z niewielką domieszką resztkowego (nieprzereagowanego) amoniaku. Nie wykonywano pomiarów składu gazu między reaktorem, a stosem SOFC. Test rozpoczęto procedurą standardowego rozruchu. Po jej zakończeniu wykonano charakterystyki prądowo-napięciowe, po czym stos pozostawiono w trybie pracy nominalnej, pod obciążeniem elektrycznym 24 A, przy zachowaniu stopnia wykorzystania paliwa równego ok. 75% – przepływy na stronę anodową wyniosły  $\text{NH}_3$ :  $1,5 \text{ Nl min}^{-1}$  +  $\text{H}_2$ :  $0,05 \text{ Nl min}^{-1}$ .

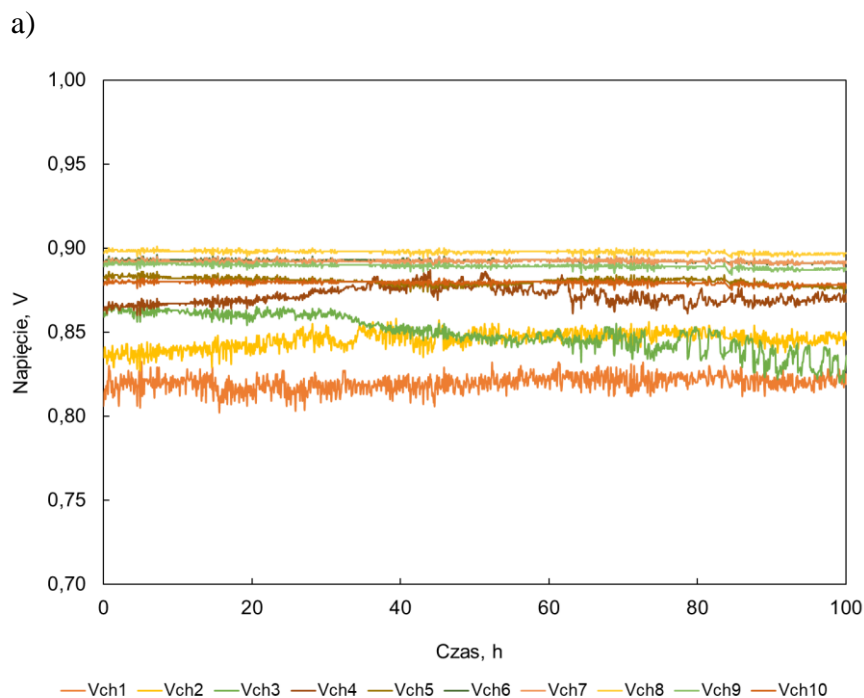
Podczas trwającego blisko 100 h eksperymentu, którego przebieg przedstawiono na Rys. 40a, osiągi stosu były poprawne, a jego działanie pozostawało prawidłowe. Nie doszło w tym przypadku do poważnej awarii żadnego z ogniwa, wyraźny spadek napięcia w trakcie testu odnotowano jedynie dla ogniwa nr 3. Biorąc pod uwagę uśrednione napięcie z pięciu pierwszych i ostatnich godzin testu zaobserwowano spadek o ok. 3,9%. Pozostałe ogniwa nie wykazały jakichkolwiek oznak degradacji. Należy jednak nadmienić, że czas trwania testu był zdecydowanie zbyt krótki, aby wiarygodnie oceniać stopień degradacji.

Napięcie referencyjnego ogniwa nr 6 mieściło się w przedziale 0,888-0,896 V, co oznacza, że jego osiągi były o ok. 3-4% wyższe od uzyskanych w modelu teoretycznym,

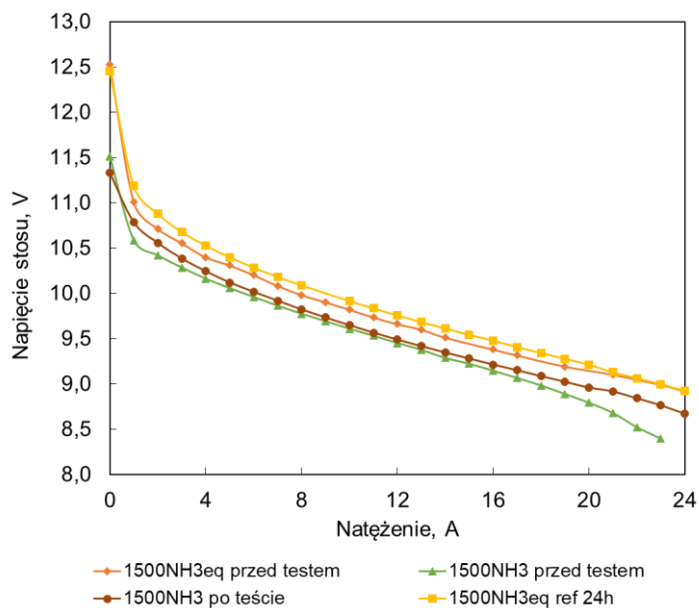
przekładając się tym samym na zwiększenie mocy i sprawności instalacji względem zakładanych – wyniki wstępnej analizy numerycznej przedstawiono w Rozdziale 6.2.3.

Po zakończeniu eksperymentu ponownie dokonano weryfikacji parametrów elektrochemicznych stosu. Zestawienie charakterystyk prądowo-napięciowych wykonanych przed i po eksperymencie oraz pomiaru wykonanego na tym samym stosie i na stosie referencyjnym na przepływie symulującym przepływ amoniaku przedstawiono na Rys. 40b. W porównaniu do testu referencyjnego, badany stos charakteryzował się nieco niższymi ogólnymi osiąganiami, co może mieć związek z drobną zmianą warunków pracy przez włączenie do układu reaktora lub jest efektem gorszych niepowtarzalnych właściwości użytych ogni. Sumaryczne napięcia ogni zasilanych amoniakiem przed rozpoczęciem testu były niższe w stosunku do ekwiwalentnego przepływu wodoru i azotu o ok. 1-2%, w zależności od poziomu obciążenia prądowego. Po zakończeniu testu osiągi stosu nie pogorszyły się, a nawet uległy niewielkiej poprawie, widocznej w szczególności przy wyższym stopniu wykorzystania paliwa (obciążenie w zakresie powyżej 16 A). W przypadku tak krótkiego testu, ma to jedynie znaczenie w kontekście umożliwiającym określenie, że reaktor katalityczny działał prawidłowo i stos nie uległ awarii jak w poprzednich eksperymentach. Nie można wykluczyć, że do stosu prawdopodobnie docierały znikome ilości amoniaku, które jednak nie wpływały w istotny sposób na kinetykę reakcji elektrochemicznych.

Eksperyment krótkoterminowy wykazał stabilność pracy stosu w warunkach mocy nominalnej. Zastosowanie zewnętrznego reaktora krakingu wyeliminowało uszkodzenia ogni do jakich dochodziło podczas testów DA-SOFC.



b)

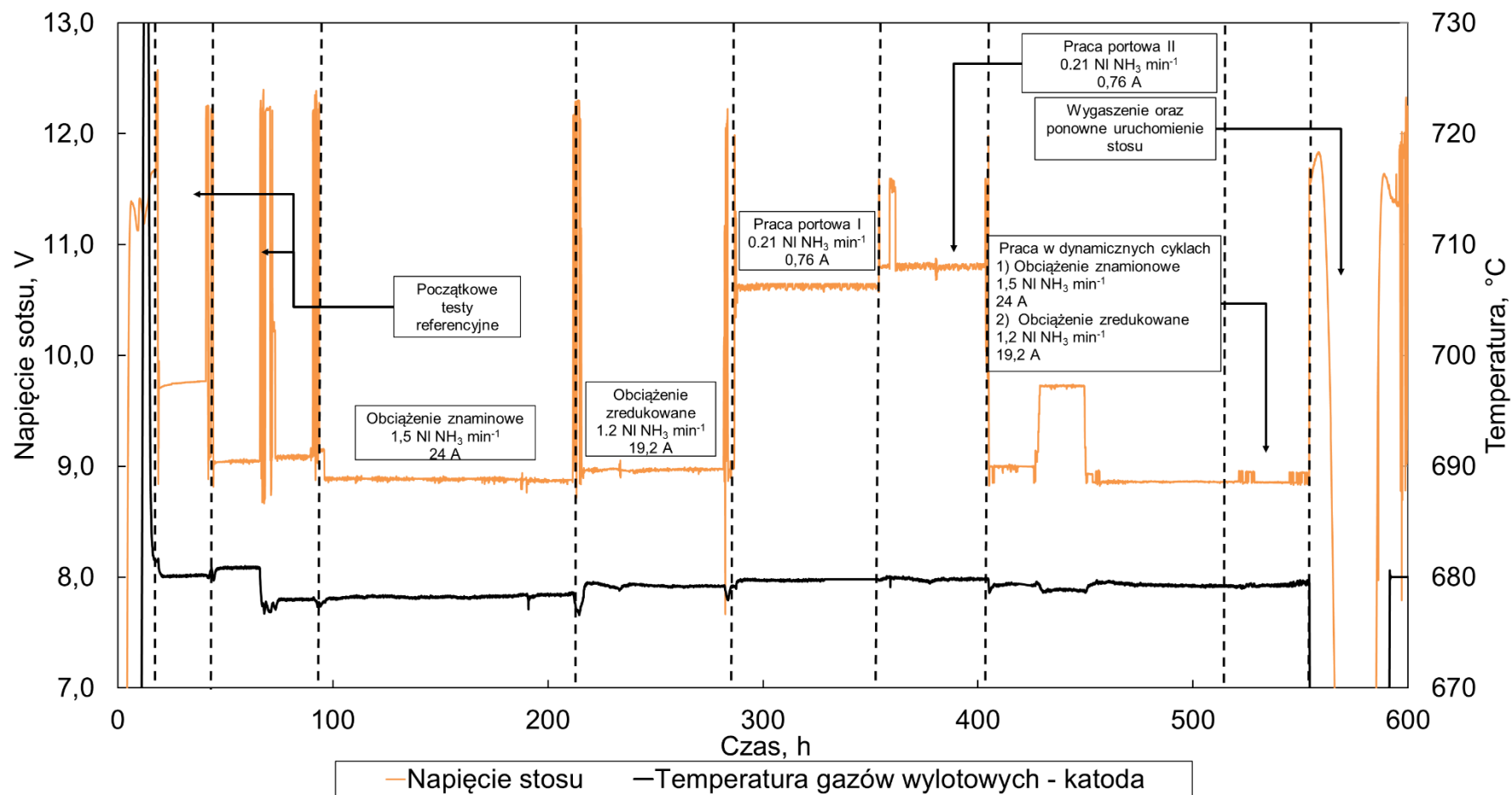


**Rys. 40.** Wyniki eksperymentu dla stosu NH<sub>3</sub>-SOFC z zewnętrznym reaktorem krakingu. a) przebieg napięcia ogniw w okresie 100 h b) zestawienie krzywych I-V wykonanych przed i po teście z wynikami referencyjnymi – 1500NH<sub>3</sub> oznacza przepływ amoniaku 1500 ml min<sup>-1</sup>, skrót „eq” odnosi się do przepływu symulowanego, a „ref” do pomiarów na stosie referencyjnym.

### 7.2.3. Badanie wybranych stanów pracy stosu NH<sub>3</sub>-SOFC z reaktorem zewnętrznym

Następnie przeprowadzono eksperyment długoterminowy uwzględniający wybrane tryby pracy (1-4) opisane w Rozdziale 6.2.4. Wyniki dla tej części badań zestawiono na wykresie zbiorczym uwzględniającym całkowite napięcie stosu w odróżnieniu od wcześniejszych rozdziałów, w których zestawiono napięcia poszczególnych ogniw. Zabieg ten miał na celu przejrzyste zestawienie rezultatów eksperymentu długoterminowego, w którym występowały częste zmiany obciążenia i przepływu gazów anodowych.

Eksperyment podzielono na kilka części zobrazowanych na Rys. 41. Pierwsze 100 h zostało przeznaczone na pomiary referencyjne na mieszance H<sub>2</sub> oraz N<sub>2</sub> w stosunku objętościowym 75:25, którą następnie zmieniono na amoniak poddany krakingowi w zintegrowanym ze stosem reaktorze. W czasie pierwszych 550 h eksperymentu – do momentu wyłączenia stosu poziom degradacji wynosił około 0,38% uwzględniając wszystkie tryby pracy. Zakłada się, że degradacja od ok 200 h (co zostało omówione w dalszej części rozdziału) zachodzi stabilnie i perspektywie 1 000 h wynosiłaby ok. 0,8%. W eksperymencie uwzględniono wszystkie tryby pracy z wyjątkiem badań przeciążenia. Trwał 600 h i zakończył się schłodzeniem stosu i jego ponownym uruchomieniem w celu weryfikacji osiągniętych po zatrzymaniu pracy urządzeń. Na Rys. 41 przedstawiono również przebieg temperatury gazów wylotowych ze stosu po stronie anodowej. W czasie eksperymentu zmiana temperatury gazów wylotowych nie przekraczała średnio wynosiła 680°C (± 4°C z wyjątkiem procesu chłodzenia i rozgrzewania stosu), także w trakcie pomiarów I-V. Wynika to z wysokiej bezwładności cieplnej zastosowanych materiałów do produkcji stosu, ich pojemności cieplnej oraz ich stosunkiem objętości do objętości obszaru występowania reakcji elektrochemicznych.



Rys. 41. Zależność napięcia od czasu uwzględniająca wybrane stany pracy dla stosu  $\text{NH}_3$ -SOFC pracującego temperaturze ok.  $680^\circ\text{C}$  zintegrowanego z zewnętrznym reaktorem krakingu

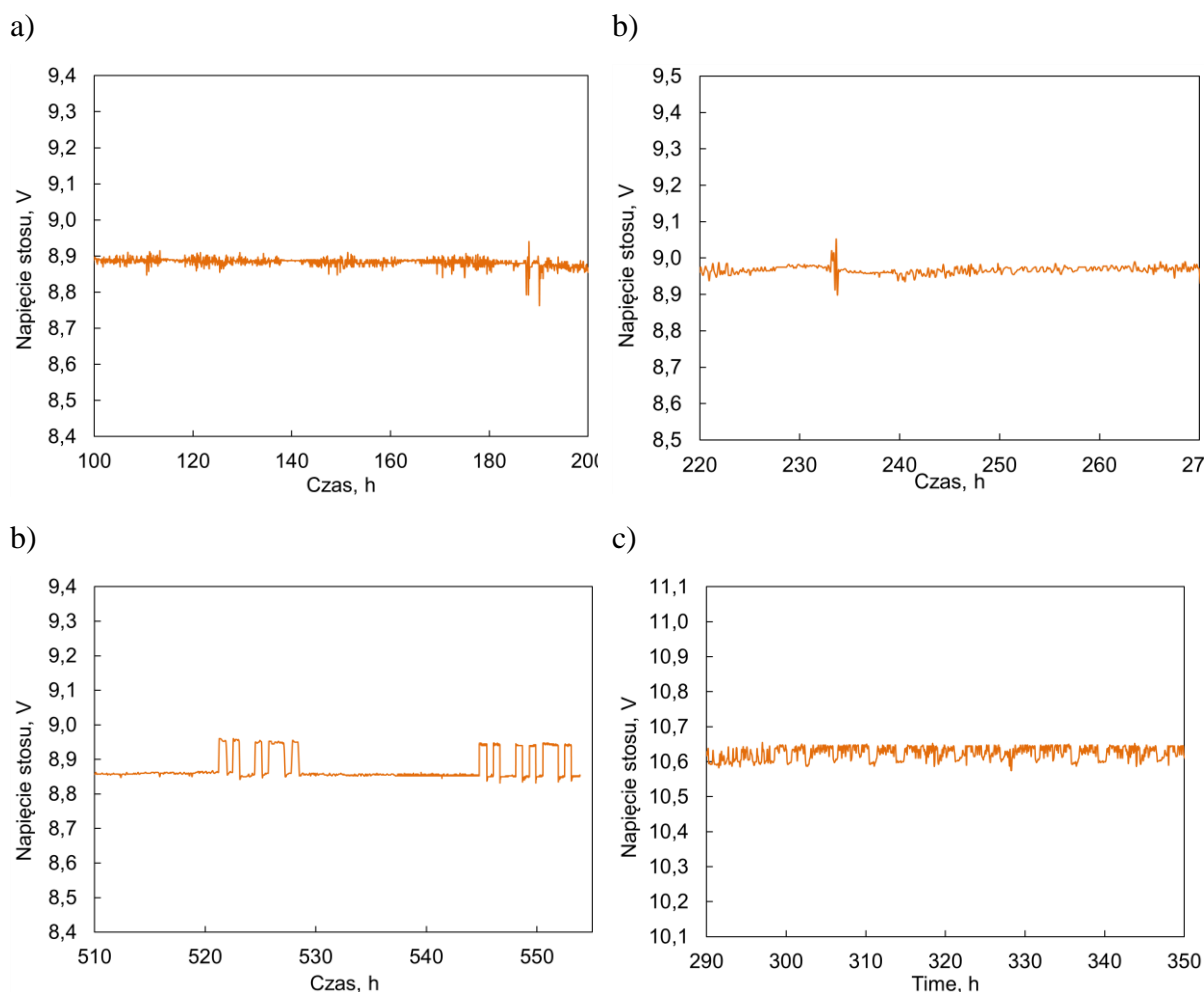
Eksperyment symulujący wybrane stany pracy stosu ze zintegrowanym reaktorem do zewnętrznego krakingu amoniaku rozpoczęto procedurą standardowego rozruchu trwającą ok. 12 h. Po jej zakończeniu wykonano charakterystyki I-V. Następnie w początkowej części badań stos zasilano H<sub>2</sub> i N<sub>2</sub> obciążając elektrycznie prądem o natężeniu 19,2 A. Następnie przepływ wodoru i azotu został zatrzymany i zastąpiono NH<sub>3</sub> o stałym objętościowym strumieniu przepływu równym 1,5 Nl min<sup>-1</sup>. Amoniak przepływał przez reaktor, rozkładając się do H<sub>2</sub> oraz N<sub>2</sub>. Stos NH<sub>3</sub>-SOFC obciążono 24 A zgonie z parametrami znamionowymi (eksperyment 1d, Tabela 19, Rozdział 6.2.4). Stopień wykorzystania paliwa wynosił około 0,75. Eksperyment trwał ponad 100 h (Rys. 42a). Pomiar napięcia nie wykazały degradacji stosu, jednakże pojawiały się oscylacje, związane z fluktuacjami ciśnienia NH<sub>3</sub> (2 bary(g) ± 0,1 barl) na reduktorze w stacji rozprężania. Wpływały one nieznacznie na pracę urządzenia do kontroli przepływu. Napięcie stosu oscylowało w przedziale 8,87 – 8,92 V. Nie zaobserwowano znaczącego spadku napięcia między początkiem i końcem eksperymentu tj. 100 h.

Dalsza część eksperymentu NH<sub>3</sub>-SOFC obejmowała pracę przy zredukowanym obciążeniu – eksperyment 2, Tabela 19, Rozdział 6.2.4. W tym trybie zredukowano obciążenie prądowe z 24 na 19,2 A oraz przepływ paliwa z 1,5 Nl NH<sub>3</sub> min<sup>-1</sup> do 1,2 Nl NH<sub>3</sub> min<sup>-1</sup> aby utrzymać FU = 0,75. Praca w stabilnych warunkach podczas tego eksperymentu obejmowała okres 50 h (Rys. 42b). Ponownie nie zaobserwowano znacznego spadku napięcia. Oscylacje napięcia były mniejsze niż w przypadku badania pod obciążeniem znamionowym – 8,97 – 8,98 mV.

Pomiary symulujące pracę dynamiczną – eksperyment 4, Tabela 19, Rozdział 6.2.4 – zgodnie z wynikami modelowania instalacji SOFC sprzężonej z magazynem bateryjnym oraz określonymi w Rozdziale 6.2.2 punktami pracy, obejmował dwa poziomy obciążenia 100% i 80% (patrz Rys. 25, Rozdział 6.2.2). Eksperyment dotyczył czasowej zmiany obciążenia między tymi dwoma poziomami. Przed rozpoczęciem pomiarów uśredniony spadek napięcia w czasie całego eksperymentu wynosił około 0,27%. Natomiast po dynamicznym trybie pracy obejmującym dwie kampanie po 8 h, w których zmiany napięcia występowały nie rzadziej niż co 100 min spadek napięcia był marginalny, gdyż wynosił poniżej 0,05%. Podczas eksperymentu napięcie stosu oscylowało w przedziale 8,83 – 8,86 V dla pracy w warunkach znamionowy oraz 8,93 – 8,95 V dla pracy w warunkach zredukowanego obciążenia (Rys. 42c).

Tryb pracy portowej NH<sub>3</sub>-SOFC dotyczył pracy na zredukowanym przepływie NH<sub>3</sub> do 15% przepływu znamionowego (0,211 Nl min<sup>-1</sup>) oraz obciążeniu I = 0,76 A. Wynikiem był stopień wykorzystania paliwa FU = 0,15 (Rys. 42d) – eksperyment 3, Tabela 19, Rozdział 6.2.4. Następnie wykonano pomiary dla alternatywnego punktu pracy trybu portowego, zakładającego 30% znamionowego przepływu paliwa (0,422 Nl min<sup>-1</sup>) przy obciążeniu I = 0,76 A. Wynikiem był stopień wykorzystania paliwa FU = 0,075. W obu przypadkach pojawiły się relatywnie wyższe fluktuacje napięcia niż dla poprzednich badań długoterminowego eksperymentu. Wiąże się je z mniejszą dokładnością regulatora przepływu związaną z eksploatacją na granicy przedziału pracy, jak i większym wpływem wspomnianych oscylacji ciśnienia na regulatorze stacji rozprężania NH<sub>3</sub>. Napięcie dla pomiarów z FU = 0,15 oscylowało w przedziale 10,59 – 10,64 V, a dla FU = 0,075 w przedziale 10,78 – 10,82 V. Ponownie w czasie realizacji obu trybów pracy portowej, czyli sumarycznie ponad 100 h nie zaobserwowano istotnej redukcji osiągniętych stosu.



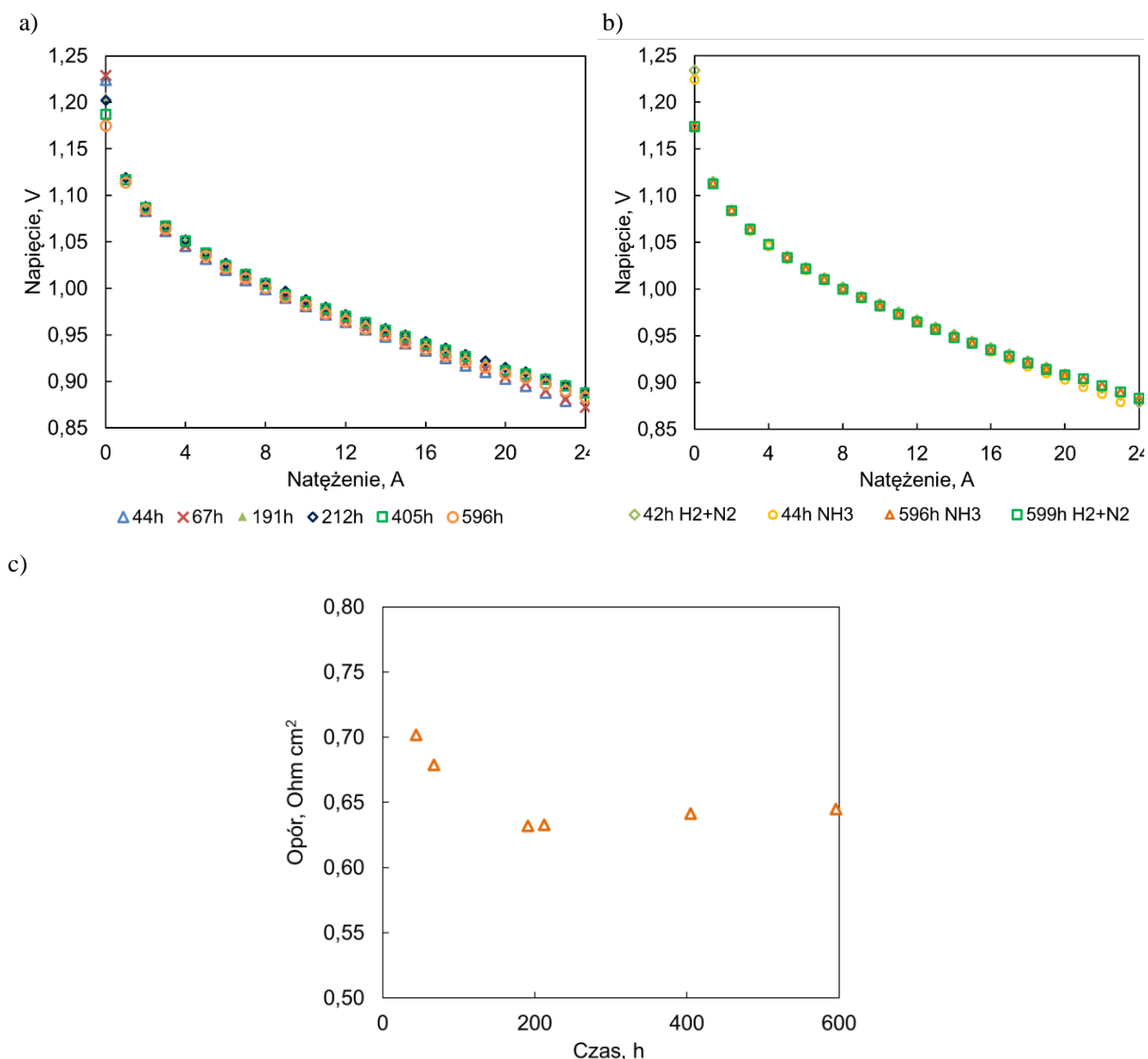


**Rys. 42.** Zależność napięcia od czasu dla stosu  $\text{NH}_3$ -SOFC pracującego w  $680^\circ\text{C}$  zintegrowanego z zewnętrznym reaktorem krawingu a) obciążenie znamionowe,  $I=24\text{ A}$  oraz przepływ  $\text{NH}_3$ :  $1,5\text{ NI min}^{-1}$ ; b) obciążenie zredukowane,  $I=19,2\text{ A}$  oraz przepływ  $\text{NH}_3$ :  $1,2\text{ NI min}^{-1}$ ; c) praca dynamiczna,  $I=24\text{A}$ ;  $I=19,2\text{ A}$  oraz przepływ  $\text{NH}_3$ :  $1,5\text{ NI min}^{-1}$ ;  $1,2\text{ NI min}^{-1}$  d) praca portowa  $I, 0,76\text{ A}$  oraz przepływ  $\text{NH}_3$ :  $0,21\text{ NI min}^{-1}$ .

W czasie krótkoterminowych eksperymentów poszczególnych trybów pracy wykonywano pomiary elektrochemiczne w celu weryfikacji osiągnięć stosu. Każde z ogniw charakteryzuje inne napięcie (różnice zazwyczaj nie przekraczają 2% – patrz rozdział 7.2.1 oraz 7.2.2), dlatego pomiary przedstawione na Rys. 43 odnoszą się do referencyjnego ogniwa. Z zestawienia pomiarów I-V (Rys. 43a) wywnioskować można, że eksploatacja stosu w czasie miała głównie wpływ na osiągi stosu przy obciążeniu powyżej 16 A czyli  $\text{FU} > 50\%$ , przy którym pojawiają się różnice w napięciu dla zestawionych pomiarów.

Pomiary referencyjne wykonane na tym samym stosie przy przepływie po stronie anodowej składającym się z 75 mol%  $\text{H}_2$  oraz 25 mol%  $\text{N}_2$  amoniaku, nie wykazał znacząco wyższych osiągnięć w porównaniu do wyników pomiarów przeprowadzonych w trybie  $\text{NH}_3$ -SOFC. Pozwala to wnioskować, że w reaktorze zewnętrznym zachodziła wysoka konwersja amoniaku, zwłaszcza że stos pracował 600 h bez uszkodzeń, co widoczne jest na Rys. 43b. Największe różnice zauważalne są dla obciążeń powyżej 20 A dla pomiarów przeprowadzonych w 44 h eksperymentu.

Na podstawie wyników I-V została obliczona (Rys. 43c) oporność powierzchniowa (ASR) referencyjnego ogniwa. Metoda określania ASR bazowała na analizie liniowej części wykresu I-V pomiędzy obciążeniem prądowym 12 A i 21 A. Wyniki wykazały, że w ciągu pierwszych 200 h eksperymentu osiągi ogniwa wzrosły, co charakteryzowało się spadkiem wartości ASR o około 10% między pomiarami z 44 h a 191 h. Związane było to z redukcją anody ogniwa, stabilizacją jego pracy oraz zmianami zachodzącymi w warstwach kontaktowych. Następnie wartość ASR sukcesywnie wzrastała. Po osiągnięciu najniższej wartości w 191 h, dalszy wzrost ASR zachodził wolniej. Między godziną 200 eksperymentu, a 400 ASR wartość ASR wzrosła o ok. 1,2%. Natomiast między 400, a 600 h eksperymentu ASR wzrosło już tylko o ok. 0,58%. Analiza wykazała, że zmiana stanów pracy, jak i praca w trybie dynamicznym nie spowodowały istotnego wzrostu degradacji stosu.



**Rys. 43. Charakterystyki I-V i analiza wyników elektrochemicznych a) Pomiary I-V dla znamionowego przepływu objętościowego NH<sub>3</sub>: 1,5 Nl min<sup>-1</sup> b) Pomiary I-V dla znamionowego przepływu objętościowego NH<sub>3</sub>: 1,5 Nl min<sup>-1</sup> w porównaniu do symulowanego przepływu NH<sub>3</sub> przy użyciu H<sub>2</sub> i N<sub>2</sub> c) ASR na podstawie wyników z zakresu prądu elektrycznego równego 12-21 A w wybranych godzinach eksperymentu.**

Podczas eksperymentu przeprowadzono pomiary umożliwiające analizę wpływu zmiany przepływu  $\text{NH}_3$  jak i  $\text{H}_2$  na osiągi stosu. Zasilanie stosu mieszanką  $\text{H}_2$ :  $500 \text{ Nml min}^{-1}$  +  $\text{N}_2$ :  $500 \text{ Nml min}^{-1}$  na każde ogniwo wykazało, że stos może pracować na ponad dwa razy większym nominalnym przepływie paliwa, co umożliwia pokrycie zapotrzebowania w szczególnych przypadkach wymagających przeciążenia. Zmierzona charakterystyka prądowo napięciowa wykazała gęstość mocy stosu na poziomie  $300 \text{ mW cm}^{-2}$  w  $680^\circ\text{C}$  co wykazuje wysoki potencjał stosu w porównaniu do przedstawionych w przeglądzie literaturowym. Badanie wykazuje, że stos pracujący w obniżonej temperaturze, względem dostępnych w literaturze wyników eksperymentów, może z powodzeniem uzyskać podobne gęstości mocy. Jednak planowany eksperyment w warunkach przeciążenia stosu przedstawiono w kolejnym rozdziale. Zabieg ten wykonano z powodów bezpieczeństwa, gdyż obawiano się, że w trybie wielogodzinnej pracy może dojść do uszkodzenia stosu.

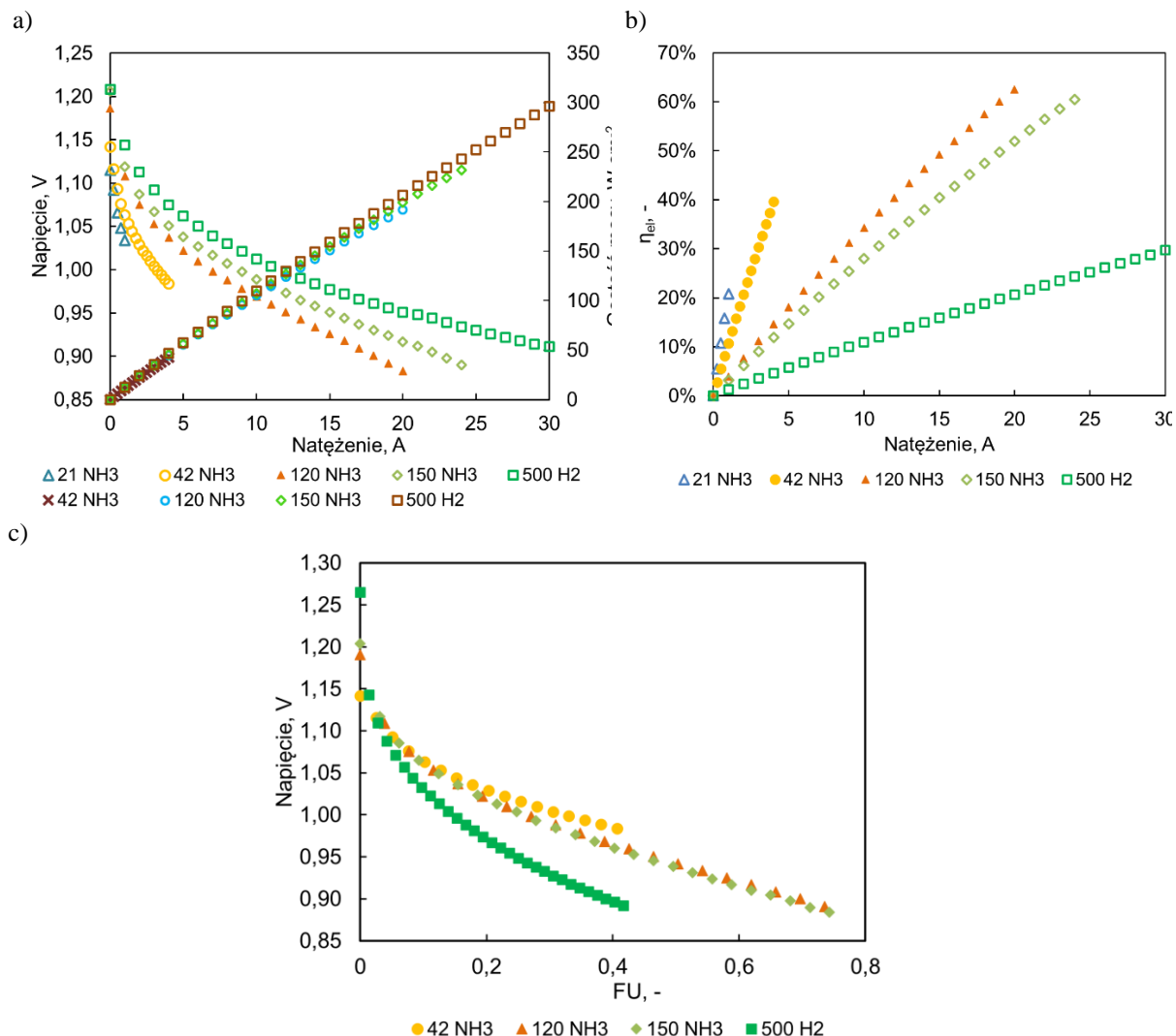
Natomiast pomiar w 405 h eksperymentu w trybie  $\text{NH}_3$ -SOFC dla nominalnego przepływu ( $150 \text{ Nml min}^{-1}$  ogniwo $^{-1}$ ) paliwa wykazał, że gęstość energii wyniosła  $240 \text{ mW cm}^{-2}$  co również wskazuje na konkurencyjność badanej technologii względem eksperymentów dostępnych w literaturze. Zgodnie z Rys. 43a charakterystyki I-V stosu wykonywane w czasie trwania eksperymentu nie odbiegały od siebie znacząco. Można zatem stwierdzić, że oszacowana gęstość energii osiągnięta jest przez referencyjne ogniwo stosu w całym badanym zakresie pracy. Z powodu niskiej różnicy napięcia między ogniwami, wartość tę można również przyjąć dla całego stosu ogniw SOFC.

Ponadto jak wynika z Rys. 44a, gęstość mocy nie osiągnęła maksymalnej wartości, gdyż krzywa na całej długości miała charakter wzrostowy. Z powodów bezpieczeństwa nie podjęto się dalszej próby obciążania stosu w celu określenia maksymalnej gęstości mocy stosu dla założonego przepływu paliwa. Oznacza to, że w temperaturze  $680^\circ\text{C}$  stos zasilany amoniakiem może osiągać wyższe gęstości mocy w odpowiednich dobranych warunkach pracy. Ma to znaczenie w perspektywie wdrożeniowej, gdyż jak zauważono wcześniej zastosowanie dodatkowego reaktora obniża gęstość energii instalacji. Zatem optymalizacja parametrów pracy może przynieść istotne korzyści z perspektywy czasu eksploatacji, ilości instalowanych ogniw w stosie, a także gęstości mocy instalacji (patrz rozdział 7.3), a co za tym idzie konkurencyjności technologii na rynku. W tym przypadku  $\text{NH}_3$ -SOFC wymaga odpowiednio kompaktowego projektu stosu jak i procesora paliwa uwzględniając przemyślane zarządzanie ciepłem instalacją umożliwiającą redukcję dostarczanego do instalacji powietrza chłodzącego.

Odnosząc się do wartości opałowej amoniaku, sprawność elektryczna stosu została określona na podstawie wybranych charakterystyk I-V (Rys. 44b). Najwyższą sprawność elektryczną odnotowano dla przepływu  $\text{NH}_3$ :  $120 \text{ Nml min}^{-1}$  ogniwo $^{-1}$  i wyniosła 62,54% ( $\text{FU} \approx 77\%$ ). Dla przepływu nominalnego ( $\text{NH}_3$ :  $150 \text{ Nml min}^{-1}$  ogniwo $^{-1}$ ) oraz dla  $\text{FU}=74\%$ , sprawność elektryczna wyniosła 60,51%. W tym punkcie napięcie referencyjnego ogniwa wynosiło 0,89 V, a moc elektryczna stosu 204 W.

Dodatkowo analiza wybranych stanów pracy na jednym stosie  $\text{NH}_3$ -SOFC wykazała, że dla niższych przepływów i dla niższych obciążeń, dla tego samego FU, stos uzyskuje wyższe napięcia. Osiągi ogniwa referencyjnego w funkcji FU przedstawiano na Rys. 44c, Wyniki przedstawione na Rys. 44 na przykładzie pojedynczego ogniwa stosu SOFC w pełni

przedstawiają zachowanie się stosu w zależności od obciążenia oraz natężenia przepływu wybranego paliwa. Pozwala to na określenie sprawności elektrycznej stosu w zależności od warunków pracy stosu. Udowodnienie, że stos SOFC może pracować w różnych stanach pracy wykazuje, jego większą elastyczność przy współpracy z niestabilnym odbiornikiem energii np. systemem napędu statku.



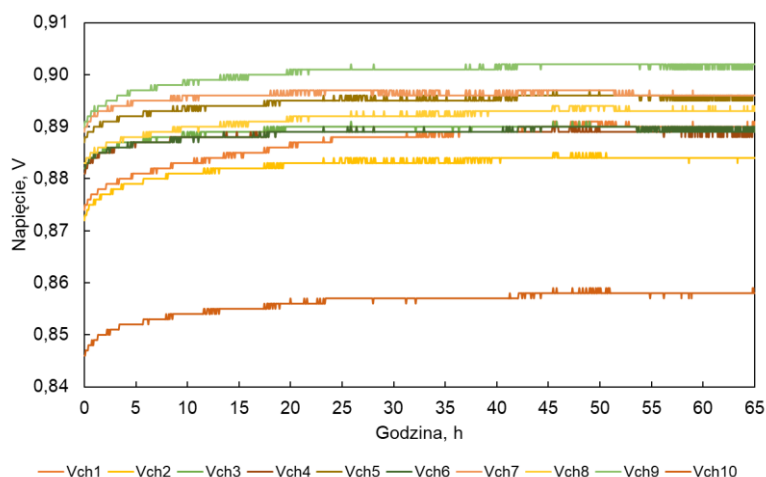
**Rys. 44. a) Charakterystyki I-V i I-P dla wybranych przepływów objętościowych na ogniwo, np. 150 NH<sub>3</sub> → 150 Nml NH<sub>3</sub> min<sup>-1</sup> ogniwo<sup>-1</sup> lub 500 H<sub>2</sub> → 500 Nml H<sub>2</sub> min<sup>-1</sup> ogniwo<sup>-1</sup>, b) sprawność elektryczna ogniwa dla wybranych przepływów objętościowych, c) charakterystyki V-FU dla wybranych przepływów objętościowych**

#### 7.2.4. Badania przeciążenia prądowego stosu

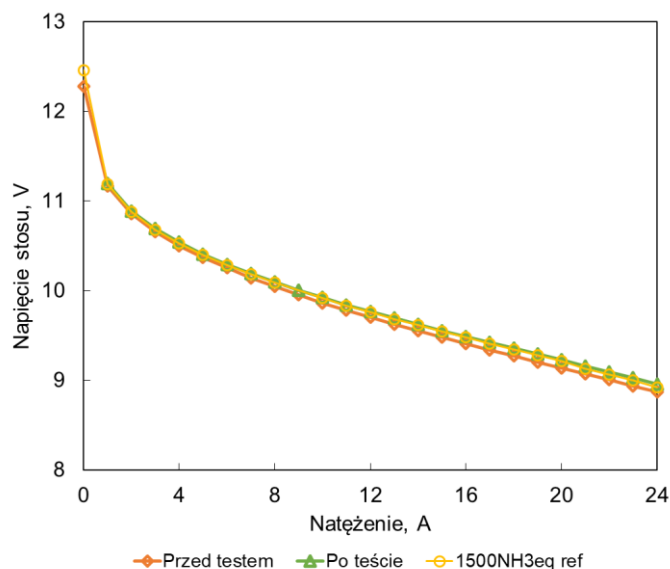
Pomiary pracy przy przeciążeniu stosu NH<sub>3</sub>-SOFC z zewnętrznym reaktorem krawingu posłużył zobrazowaniu wpływu czasowego ponadprzeciętnego wzrostu zapotrzebowania mocy w instalacji na pracę ogniw. Na statku sytuacja taka mogłaby mieć miejsce w momencie nieprzewidywanych manewrów i nie zakłada się, aby miała trwać dłużej niż kilka godzin. Przed zmianą warunków pracy wykonano charakterystykę I-V na znamionowych przepływach (NH<sub>3</sub>: 1,5 Nl min<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>: 0,05 Nl min<sup>-1</sup>), następnie na czas ok. 65 h stos został przyłączony na

tryb przeciążenia – na Rys. 45. Po zakończonym cyklu ponownie wykonano pomiar zależności napięcia stosu od natężenia prądu na znamionowych przepływach. W celu zachowania sprawności elektrycznej oraz współczynnika zużycia paliwa, wraz z wzrostem obciążenia (28,8 A), zwiększono przepływ  $\text{NH}_3$  ( $1,8 \text{ NI min}^{-1}$ ). Nie zaobserwowano znaczącego spadku oraz niepożądanych wahań napięcia ogniw w czasie trwania eksperymentu. Napięcie referencyjnego ogniwa nr 6 oscylowało w przedziale 0,885-0,890 V. Co oznacza, że ogniwo to miało średnio o ok. 4,86% wyższe osiągi od tych uzyskanych na podstawie obliczeń z użyciem modelu instalacji wykonanych przed analizą eksperymentalną (Rozdział 6.2.4.)

a)



b)



**Rys. 45. Wyniki eksperymentu dla stosu zintegrowanego z zewnętrznym reaktorem katalitycznym w warunkach przeciążenia a) przebieg napięcia ogniw w czasie b) zestawienie charakterystyk I-V przed i po teście z wynikami referencyjnymi**

Charakterystyki I-V wykonane dla przepływów znamionowych, przed i po teście, nie wykazały znaczących zmian w wartości napięcia po blisko 70 h pracy stosu w warunkach przeciążenia. Co więcej stos osiągnął sumarycznie wyższe napięcia dla natężeń prądu elektrycznego przekraczających 4 A. Wzrost ten może być związany z krótkim czasem eksploatacji stosu użytego w badaniach, czyli pracy w obszarze wzrostu parametrów pracy związanym z procesami zachodzącymi w warstwach funkcjonalnych. Zestawienie wykresu z eksperymentem referencyjnym wykazało, że osiągi stosu po teście w warunkach zwiększonego obciążenia nie odbiegają od normy oraz nie powodują uszkodzeń stosu. Zmiana parametrów pracy w skali długoterminowej nie jest więc niebezpieczna z perspektywy eksploatacji ogniw paliwowych.

### 7.2.5. Podsumowanie części eksperymentalnej

Obszerna analiza stanów pracy i zestawienie sprawności stosu od obciążenia jak i zużycia paliwa pozwala wybrać nominalny punkt pracy dla projektowanej instalacji pracującej w trybie  $\text{NH}_3$ -SOFC. Wskazując jednocześnie na zmiany jakie wynikają z pracy stosu poza projektowanym punktem pracy. Ostatecznie można wywnioskować, że stos  $\text{NH}_3$ -SOFC może osiągnąć wyższą moc elektryczną poza punktem pracy, jednak z powodu niższej sprawności konwersji energii chemicznej na elektryczną, czas eksploatacji stosu w tych punktach powinien być zredukowany. Ponadto, jak wykazano w literaturze wyższe obciążenia prądowe mogą prowadzić do szybszej degradacji stosu. Z tych względów łączenie instalacji SOFC z bateriami wydaje się nieść za sobą korzyści. Jednak możliwość pracy stosu w większej ilości stanów pracy niż dwa przyjęte na podstawie modelu instalacji SOFC sprzężonej z magazynem bateryjnym może pozwolić na redukcję mocy zainstalowanej w bateriach w stosunku do mocy zainstalowanej w stosach SOFC. Wydaje się być to interesującym zagadnieniem, które również powinno zostać zbadane.

Zbiór przedstawionych wyników wykazuje, że stos SOFC produkcji IEn może być zasilany amoniakiem z uwzględnieniem reaktora zewnętrznego i pracować w różnych stanach pracy wymaganych np. w transporcie wodnym. Wskazuje to na wysoki potencjał wdrożeniowy badanej technologii.

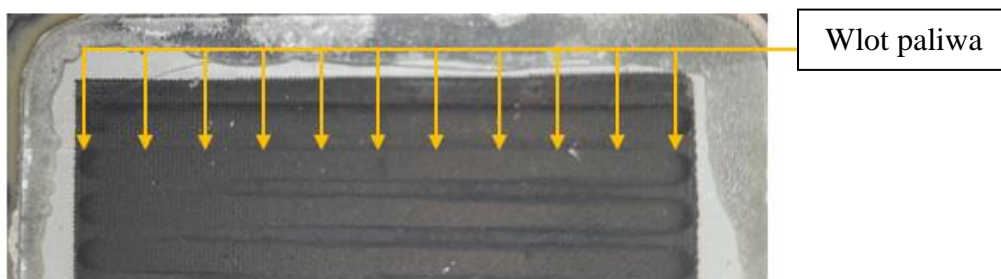
Zebrane dane umożliwiły przeprowadzenie analizy instalacji  $\text{NH}_3$ -SOFC pracującej w trzech trybach: DA-SOFC, z 50% pre-krakingiem oraz z pełnym krakingiem zewnętrznym, która została przedstawiona w kolejnym rozdziale. Choć udowodniono, że badane stosy bezpośrednio zasilane amoniakiem ulegają awarii, to zakłada się podobnie jak wykazał Kishimoto et al. [81], że istnieją lub mogą pojawić się w najbliższej przyszłości rozwiązania umożliwiające ich pracę w trybie DA-SOFC.

### 7.3. Analiza post-mortem

#### 7.3.1. Pojedyncze ogniwa

Analizę *post-mortem* podzielono na dwie części. W pierwszej części przedstawiono wyniki dla pojedynczych ogniw  $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$  z powierzchnią aktywną  $A = 16\text{ cm}^2$  pracujące w trybie DA-SOFC. Na Rys. 46 przedstawiono zdjęcie części pojedynczego ogniwa o warstwie nośnej ASL o grubości  $1\ 000\ \mu\text{m}$  z widocznym pęknięciem biegnącym wzdłuż kanału dostarczającego paliwo (sposób dostarczania paliwa zaznaczono strzałkami). Jak przedstawiono we wcześniejszej części rozprawy, uważa się, że jest to związane z wpływem reakcji endotermicznych krakingu  $\text{NH}_3$  i lokalnym przechłodzeniem ogniwa, w obszarze ich zintensyfikowanego występowania jak wykazano w Rozdział 7.1.2. Pęknięcia wystąpiły na granicy uszczelki przy wlocie paliwa – obszarze, w którym określa się, iż wpływ reakcji endotermicznych jest największy – w przypadku obu ogniw z grubością ASL równą  $400$  jak i  $1\ 000\ \mu\text{m}$ .

a)

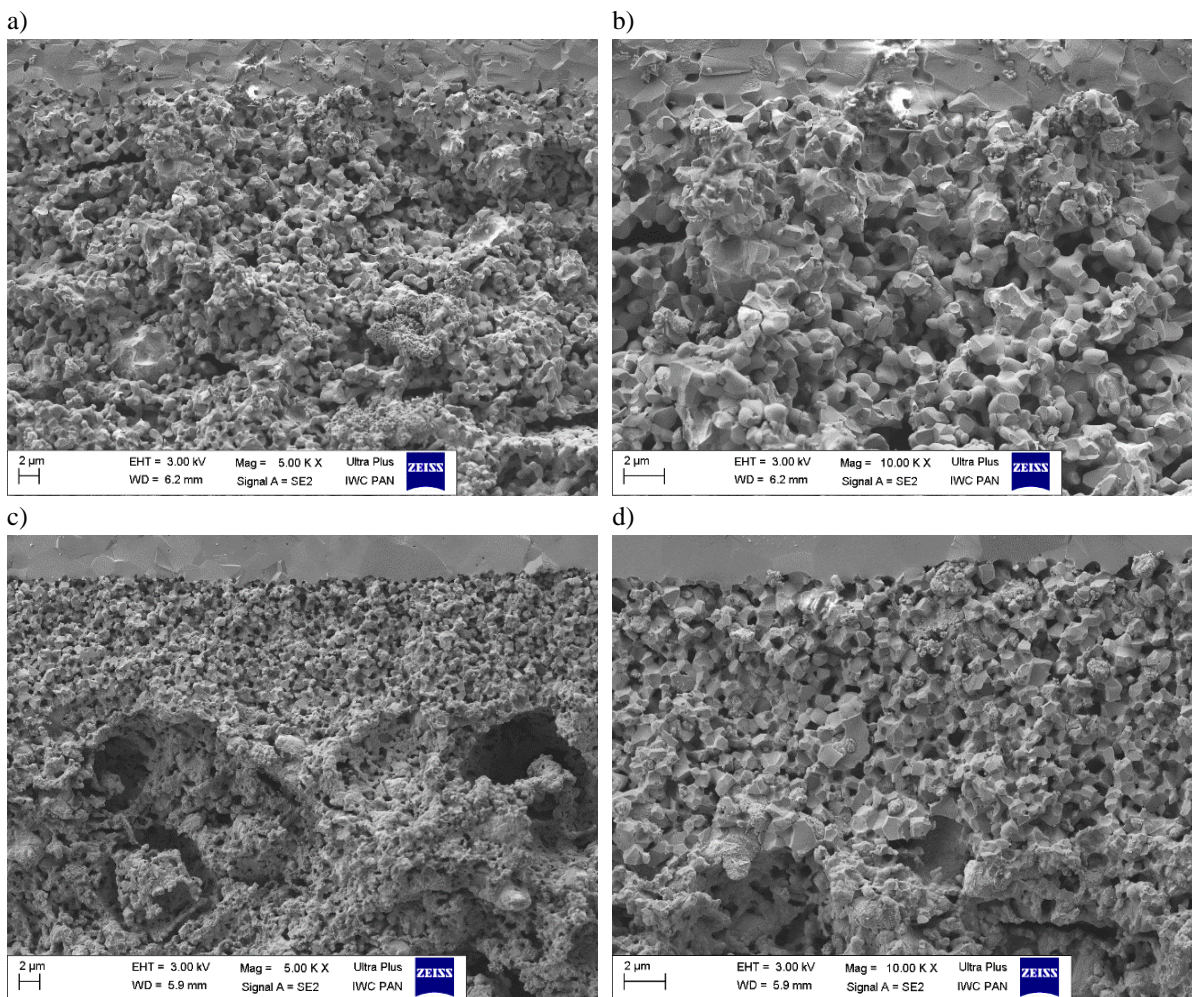


b)



Rys. 46. Zdjęcie ogniwa  $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$  pracującego w trybie DA-SOFC, a) zaznaczone linie dostarczenia paliwa, b) powiększenie w obszarze pęknięcia ogniwa

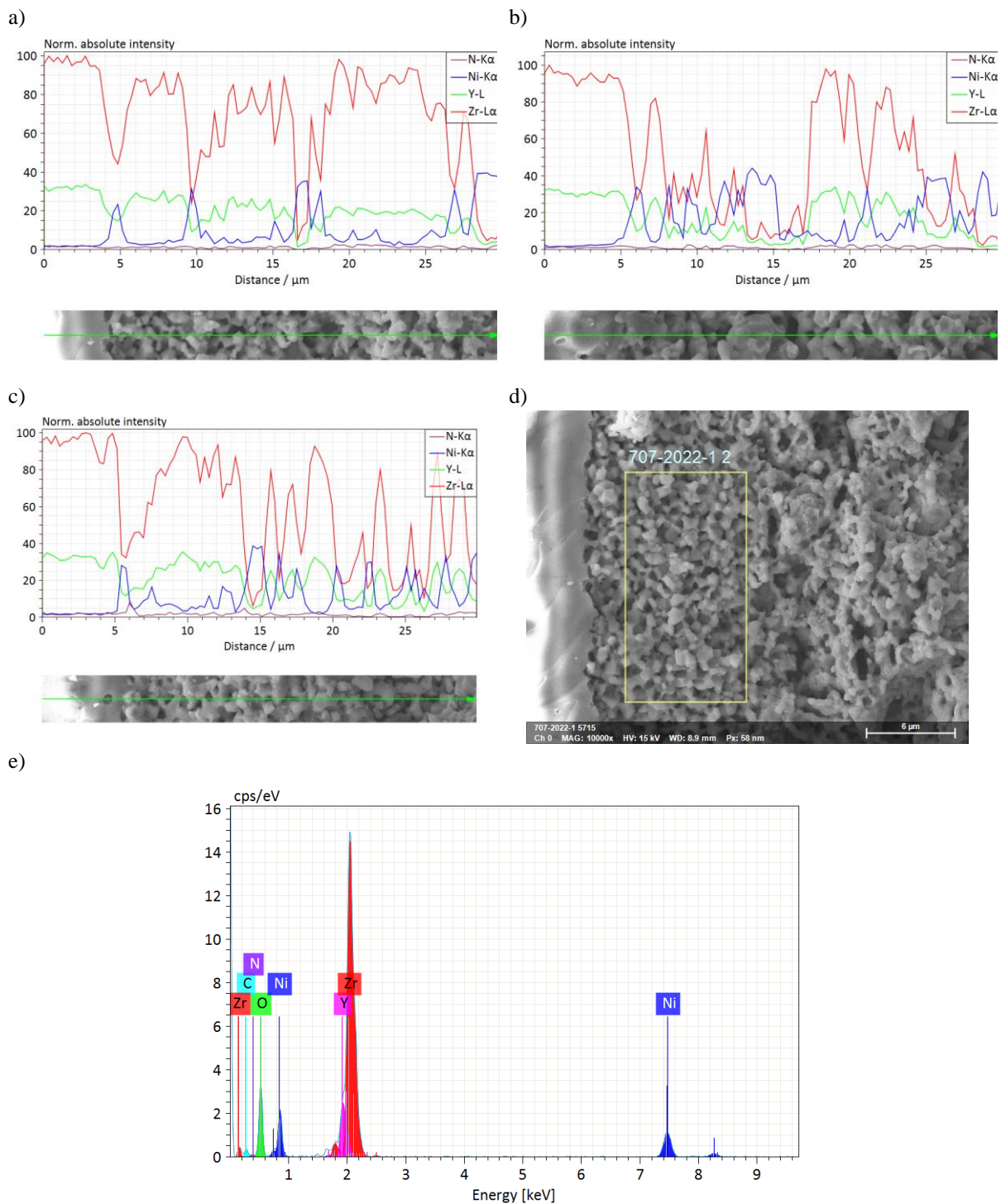
Na ogniwie nie zaobserwowano przebarwień ani szczególnych odbiegających od normy cech mogących wskazywać na występowanie innych zjawisk np. mechanizmów korozyjnych warstw ogniwa czy uszczelnienia, niż w przypadku ogniw zasilanych  $\text{H}_2$ . W celu weryfikacji występowania nitryfikacji ogniw, część funkcjonalną oraz nośną zbadano metodą SEM i SEM/EDS, w miejscu wystąpienia pęknięcia. Na Rys. 47 zestawiono zdjęcia mikrostruktury przełomu ogniw o grubości ASL równej  $400$  oraz  $1\ 000\ \mu\text{m}$ . Brak jest widocznych zmian w mikrostrukturze podłoża – zachowany został kształt porów, równomierny rozkład fazy metalicznej i tlenkowej w ceramce, nie dostrzega się wtrąceń. Podobnie w warstwie funkcjonalnej anody czy elektrolicie (Rys. 47a-d).



**Rys. 47. Zdjęcia SEM ogniw 5 cm × 5 cm pracujących w trybie DA-SOFC: a) przelom ogniwa o podłożu 1 000 μm, b) powiększenie przelomu na obszar AFL, c) przelom ogniwa o podłożu 400 μm, d) powiększenie na obszar AFL ogniwa.**

Liniowa analiza EDS przeprowadzona dla obszaru podłoża obejmuje elektrolit, AFL oraz początkową część ASL. Wykazuje ona śladowe (na granicy błędu) ilości azotu. Pozostałe wykryte elementy odpowiadają kompozycji chemicznej podłoża tj. cermetu Ni-8YSZ. Wynik dla ogniw DA-SOFC o podłożu 1 000 μm (Rys. 48a) 400 μm (Rys. 48b) wykazują występowanie azotu na poziomie poniżej 2% czyli w granicy błędu. Rezultaty pokrywają się z wynikami pomiarów wykonanymi dla ogniwa referencyjnego pracującego tylko na mieszance H<sub>2</sub> i N<sub>2</sub> (Rys. 48). Przeanalizowany został również przelom ogniwa referencyjnego w obszarze wlotu paliwa wraz z analizą ilościową pierwiastków z obszaru AFL. Wyniki dla ogniwa o grubości 400 μm przedstawiono na Rys. 48d oraz Rys. 48e. Odzwierciedlają one rezultaty pomiarów dla ogniwa 1 000 μm. Ilość azotu w badanym obszarze jest pomijalna.

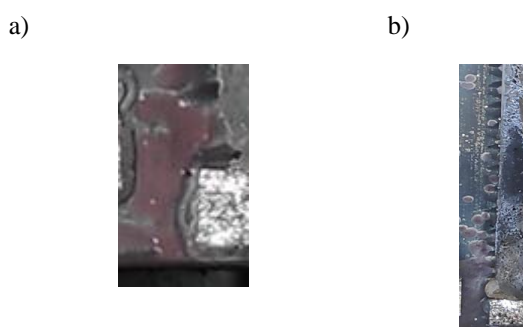




**Rys. 48. Analiza SEM/EDS ogniw półtechnicznych pracujących w trybie DA-SOFC: a) pomiar liniowy zawartości pierwiastków w AFL dla ogniwa referencyjnego zasilanego mieszanką  $H_2+N_2$  b) analogiczny pomiar w miejscu pęknięcia ogniwa DA-SOFC o grubości warstwy nośnej 1 000  $\mu m$ , c) analogiczny pomiar w miejscu pęknięcia ogniwa DA-SOFC o grubości warstwy nośnej 400  $\mu m$ , d) obszar pomiaru ilościowego EDS pierwiastków w AFL ogniwa DA-SOFC o grubości warstwy nośnej 400  $\mu m$ , e) spektrum EDS mapowania pierwiastków z zaznaczonego obszaru**

### 7.3.2. Stosy SOFC

Druga część analizy *post-mortem* poświęcona była badaniom komponentów stosów SOC poddanych testom. W stosach pracujących w trybie DA-SOFC zauważono zmianę zabarwienia interkonektorów oraz pojawienie się lokalnych zmian kształtów – powstania wypukłości – powierzchni interkonektorów w obszarze rozpływu paliwa po powierzchni interkonektora w bliskiej odległości wlotu  $\text{NH}_3$  na interkonektor, a przed wlotem na ogniwa (Rys. 49). Sugeruje to niepełną stabilność stosowanych warstw ochronnych i/lub materiałów, z których wykonany jest interkonektor w warunkach testowych. Zmiany kształtu i pojawienie się uwypukleń na materiale prawdopodobnie prowadziło do wystąpienia kontaktu elektrycznego między interkonektorem, a separatorem i przepływu ładunków elektrycznych obiegiem poza ogniwem SOFC. Zjawisko to tłumaczyłoby charakter zmian napięcia występujących na wykresach przedstawionych w Rozdziale 7.2.2 stosów pracujących w trybie DA-SOFC, czyli intensywnych (o ok. 0.5V) i niestabilizowanych zmian napięcia. W temperaturze  $680^\circ\text{C}$  wykorzystana stal jest podatna na zmiany plastyczne. W przypadku dostarczania paliwa w postaci  $\text{NH}_3$  i wystąpienia krakingu paliwa na powierzchni metalu zwiększa się objętość gazu, gdyż z jednego mola  $\text{NH}_3$  powstaje 1.5 mola  $\text{H}_2$  oraz 0.5 mola  $\text{N}_2$ . Z tego względu lokalny wzrost ciśnienia mógł doprowadzić do zmiany kształtu powierzchni metalowej. Zmiana kształtu interkonektora z jednej strony doprowadziła do kontaktu elektrycznego, a z drugiej do wymieszania się gazów między stroną paliwową, o czym świadczą zmiany zabarwienia na ogniwach (Rys. 50c) sugerujące lokalny pożar. Kilkustopniowy wzrost temperatury gazów wylotowych ze stosu wspomniany w Rozdziale 7.2.2, a obserwowany w momencie wystąpienia awarii każdego z ogniw spowodowany lokalnym pożarem niesie za sobą wysokie prawdopodobieństwo dalszych zmian plastycznych w stosie. W Rozdziale 7.2.2 jest to szczególnie widoczne, jak po kolejnej awarii ogniwa, następna występowała szybciej. Korozja elementów metalowych wskazuje, że wymagane są zmiany w obszarze stalowych elementów stosu. W stosach zasilanych gazami z reformera nie zaobserwowano podobnych zmian materiałów stalowych co umożliwiło przeprowadzenie badania od długości ponad 500h.

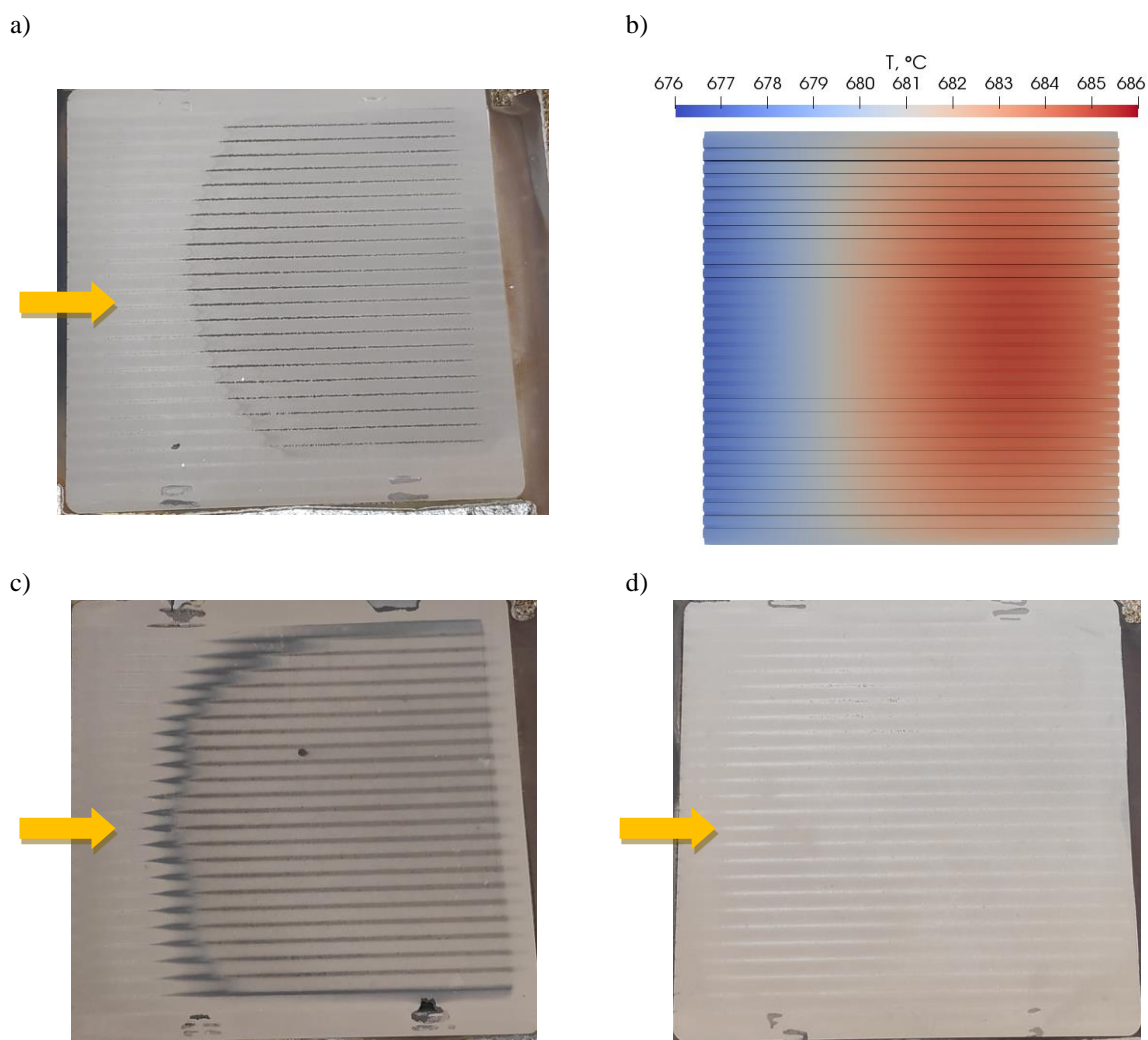


Rys. 49. Zdjęcia części interkonektorów po testach wykonanych w trybie DA-SOFC; a) widoczne przebarwienie, b) powstałe w metalu wybrzuszenia

Podczas analizy *post-mortem* stosów bezpośrednio zasilanych amoniakiem, na pojedynczych ogniwach zaobserwowano zmianę zabarwienia powierzchni elektrody paliwowej, odzwierciedlającą profil temperaturowy, co widoczne jest na Rys. 50. Przebarwienia zaobserwowano dla większości ogniw – efekt ten jest niezależny od położenia ogniwa w stosie. Kształt odbarwień pokrywa się z kształtem pola temperatur (Rys. 50a, b, c) uzyskanego w analizie, której wyniki przedstawiono w Rozdziale 7.1.2, oraz profilem występowania amoniaku

wzdłuż ogniwa. W ogniwach nie zaobserwowano jednak widocznych pęknięć w przeciwieństwie do badań na pojedynczych ogniwach. Sugeruje to, że bezpośrednią przyczyną nie było ich mechaniczne uszkodzenie. Co wydaje się potwierdzać wnioski uzyskane w Rozdziale 7.1.2 wskazujące, że niższy strumień paliwa ogranicza negatywny wpływ reakcji endotermicznych, z powodu występowania niższych gradientów temperatury. W takiej sytuacji spadek nadpęcia ogniwa wiązałby się z omówionym powyżej kontaktem między warstwami i/lub przeciekiem powietrza na stronę paliwową i spalania wodoru redukując potencjał elektrochemiczny ogniwa. Jednak w takim przypadku napięcie nie powinno spaść poniżej 0.7 V czyli potencjału występującego między elektrodami w przypadku braku dostarczania paliwa. Jednocześnie wzrost temperatury paliwa, spadek napięcia poniżej 0.7 V oraz silne przebarwienia na stronie anodowej sugeruje występowanie obu zjawisk.

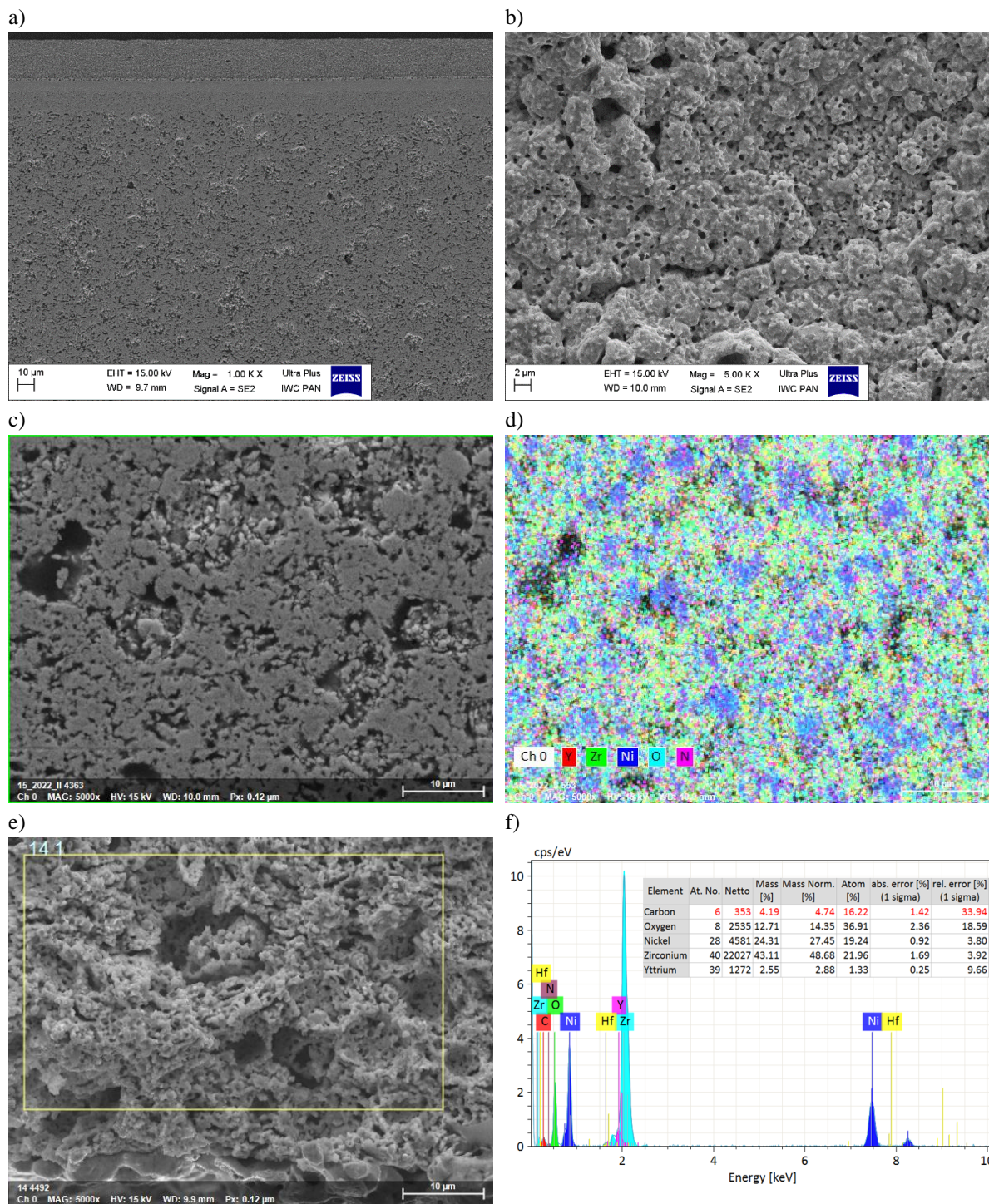
Dla stosu zasilanego gazami pochodzącymi z reaktora katalitycznego amoniaku nie zaobserwowano zmian zabarwienia elementów metalowych stosu, jak i powierzchni ogniw (Rys. 50d), które odnotowano dla DA-SOFC.



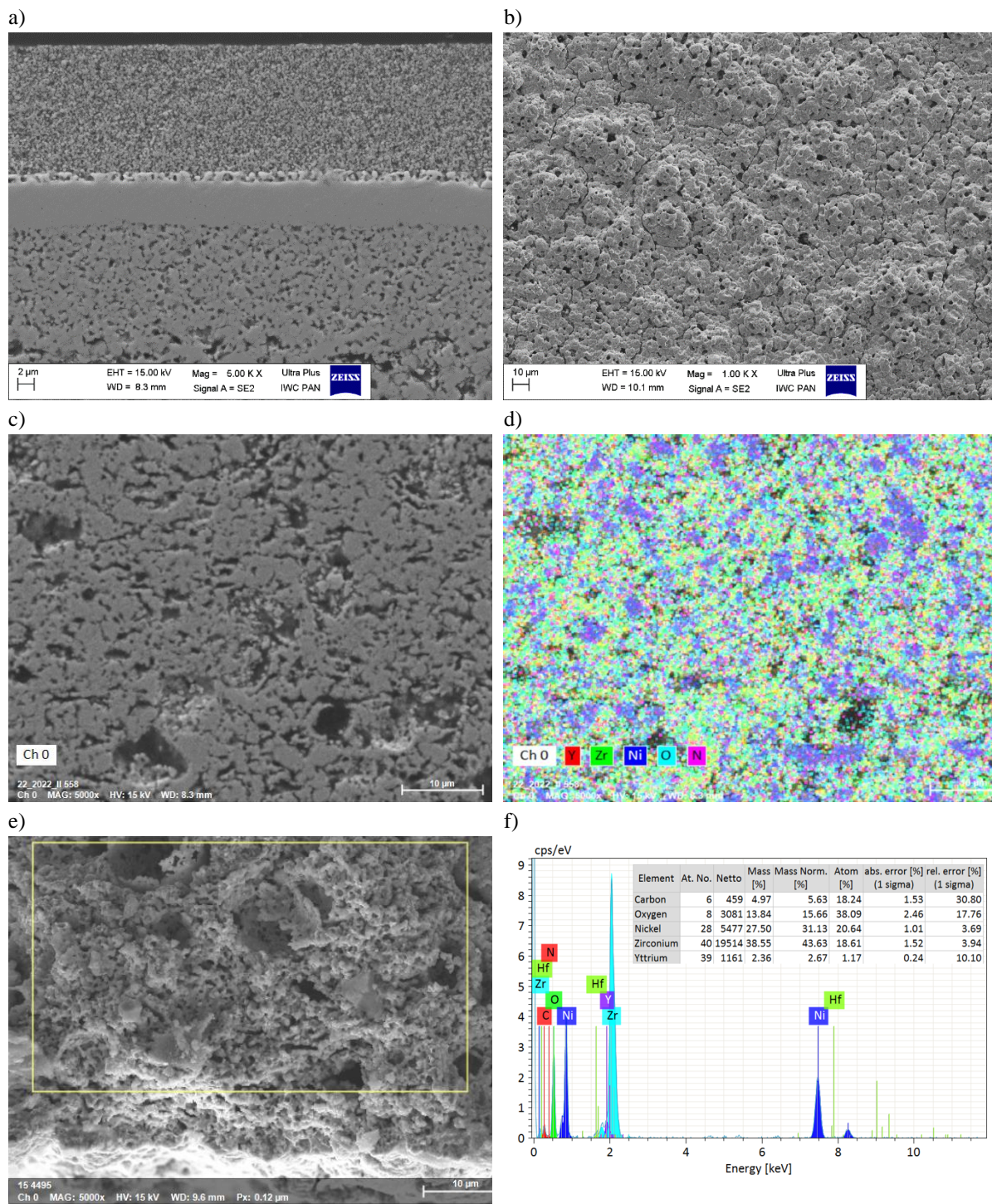
**Rys. 50.** Strona paliwowa ogniw SOFC z zaznaczoną strzałką wskazującą kierunek wpływu paliwa a) I wybrane ogniwo ze stosu po testach DA-SOFC, b) widok z symulacji OFC dla modelu, którego wyniki przedstawiono w Rozdziale 7.1 c) II wybrane ze stosu ogniwo po testach DA-SOFC, d) wybrane ogniwo ze stosu po badaniach z zastosowaniem zewnętrznego reaktora katalitycznego amoniaku

Celem określenia przyczyny widocznych przebarwień na ogniwach DA-SOFC – potencjalnej zmiany składu chemicznego powierzchni i/lub zmian w mikrostrukturze ogniw, powierzchnia ogniw, przełomy oraz zgłady (próbki ogniw zatopione w żywicy, które poddano szlifowaniu i polerowaniu przez zespół IEn) zostały zbadane metodami SEM i SEM/EDS. Na Rys. 51 zestawiono zdjęcia mikrostruktury powierzchni, przełamu i zgładu ogniwa ze stosów zasilanych bezpośrednio amoniakiem. Analogicznie do badania ogniw półtechnicznych brak jest widocznych zmian w mikrostrukturze podłoża Rys. 51b, e) – zachowany został kształt porów, równomierny rozkład fazy metalicznej i tlenkowej w cermecie, nie dostrzega się żadnych wydzieleni. Podobnie w funkcjonalnej warstwie anodowej czy elektrolicie. Degradacji nie uległa także elektroda powietrzna (Rys. 51a). Niewielkie zmiany można jedynie dostrzec na powierzchni podłoża tj. w strefie kontaktowej warstwy nośnej – głównie w ziarnach niklu (Rys. 51b), którego część podczas pracy ogniwa mogła wejść w reakcję w amoniakiem na skutek czego nastąpiła jej niewielka degradacja. Można przypuszczać, że w przypadku, gdyby test udało się przeprowadzić w wymiarze ponad 1 000 h degradacja niklu byłaby bardziej zauważalna. Analiza EDS przeprowadzona dla obszaru podłoża od strony kontaktu z paliwem, wykazuje śladowe (na granicy błędu ilości niklu), pozostałe wykryte elementy odpowiadają kompozycji chemicznej podłoża tj. cermetu Ni-8YSZ, natomiast zidentyfikowane jako Hf piki są standardowo obecne dla próbek zawierających 8YSZ (typowo zanieczyszczenie proszku).

Zestawienie zdjęć SEM (powierzchni, przełamu i zgładu) znajduje się na (Rys. 52a, Rys. 52c, Rys. 52e). Po analizie stwierdzono brak widocznych zmian mikrostruktury podłoża Ni-8YSZ oraz warstw funkcjonalnych. Wykonana analiza EDS, której wyniki przedstawione są na Rys. 52d oraz Rys. 52f również nie wykazała zmian składu powierzchni podłoża na wlocie paliwa, a występujący azot mieści się w granicy błędu jak dla pomiarów pojedynczych ogniw.



Rys. 51. Zdjęcia SEM stosu DA-SOFC: a) przekrój wybranego ogniwa, b) powierzchnia ogniwa po stronie paliwowej, c) zgląd d) mapa EDS zglądu, e) przelom oraz zaznaczony obszar pomiaru EDS (f) spektrum EDS z wybranego obszaru



**Rys. 52. Zdjęcia SEM stosu NH<sub>3</sub>-SOFC z zintegrowanym reaktorem krakingu: a) przekrój wybranego ogniwa, b) powierzchnia ogniwa po stronie paliwowej, c) zgląd d) mapa EDS zglądu, e) przelom oraz zaznaczony obszar pomiaru EDS (f) spektrum EDS z wybranego obszaru**

## 7.4. Wynik analiz numerycznych instalacji NH<sub>3</sub>-SOFC

### 7.4.1. Walidacja metody ROM oraz założenia modelu instalacji

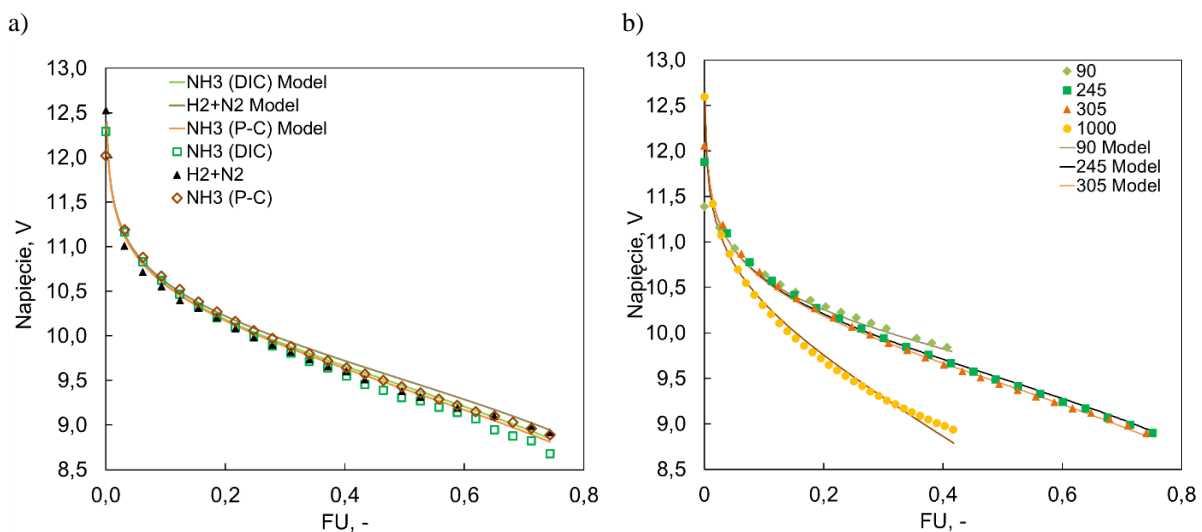
Analiza instalacji NH<sub>3</sub>-SOFC została wykonana na podstawie wyników uzyskanych z wykorzystaniem modelu opisanego w Rozdziale 5.3. W celu symulacji pracy stosu posłużono się metodą ROM, której walidację (Rys. 53) przeprowadzono wykorzystując wynik eksperymentalne charakterystyk I-V z Rozdziału 7.2. zmierzonych w temperaturze 680°C. Walidacja została przeprowadzona na pomiarach I-V wykonanych w trzech trybach pracy stosu: z wewnętrznym krakingiem amoniaku (przyp. DIC), pre-krakingiem paliwa (przyp. P-C) oraz na gazie symulowanym. Dla każdego z przypadków porównanie wykonano maksymalnie do stopnia wykorzystania paliwa –  $FU = 0,75$ . Odchyłka modelu od eksperymentu dla gazu symulowanego nie przekraczała 5%, dla trybu DIC oraz P-C nie przekraczała 3%.

Druga część walidacji została przeprowadzona dla wybranych przepływów anodowych. Porównanie wykonano dla wyników badań wykonanych dla 4 wybranych przepływów.

- (i) NH<sub>3</sub>: 42 Nml ogniwo<sup>-1</sup>,
- (ii) NH<sub>3</sub>: 120Nml ogniwo<sup>-1</sup>,
- (iii) NH<sub>3</sub>: 150 Nml ogniwo<sup>-1</sup> oraz
- (iv) H<sub>2</sub>: 500 Nml min<sup>-1</sup> ogniwo<sup>-1</sup> +N<sub>2</sub>: 500 Nml min<sup>-1</sup> ogniwo<sup>-1</sup>.

Ponieważ, w czasie eksperymentów z amoniakiem dostarczano do stosów 50 Nml min<sup>-1</sup> ogniwo<sup>-1</sup> H<sub>2</sub> w celu ochrony przepływomierza wodoru, który był zamontowany w linii paliwowej i używany w pomiarach referencyjnych to sumaryczny przepływ H<sub>2</sub> i N<sub>2</sub> na ogniwo po krakingu paliwa wynosił kolejno:

- (i) 90 Nml min<sup>-1</sup> ogniwo<sup>-1</sup>,
- (ii) 245 Nml min<sup>-1</sup> ogniwo<sup>-1</sup>,
- (iii) 305 Nml min<sup>-1</sup> ogniwo<sup>-1</sup> oraz
- (iv) 1 000 Nml min<sup>-1</sup> ogniwo<sup>-1</sup>.



Rys. 53. Walidacja modelu wynikami badań eksperymentalnych stosów w 680°C: a) porównanie między DIC, P-C i mieszaną H<sub>2</sub> z N<sub>2</sub>, b) porównanie między przepływami gazu anodowego dla 90, 245, 305 Nml min<sup>-1</sup> ogniwo<sup>-1</sup> wyrażonymi w całkowitym przepływie H<sub>2</sub> z N<sub>2</sub> przy założeniu pełnego pre-krakingu oraz dla testu referencyjnego zasilanego mieszaniną H<sub>2</sub> z N<sub>2</sub> z przepływem paliwa 1000 Nml min<sup>-1</sup> ogniwo<sup>-1</sup>

Największa różnica pomiędzy wynikami eksperymentu, a modelem porównana dla osiągow napięcia stosu w zależności od stopnia wykorzystania paliwa została zarejestrowana dla przepływu sumarycznego  $1\ 000\ \text{Nml}\ \text{min}^{-1}$  ogniwo<sup>-1</sup>, jednak nie przekraczała ona 7%.

#### 7.4.2. Analiza pracy instalacji NH<sub>3</sub>-SOFC różnych trybów pracy

Aby wiarygodnie odwzorować działanie instalacji, przyjęto szereg założeń na podstawie wiedzy i doświadczenia zgromadzonego w IEn. Po pierwsze, różnica temperatur między stroną powietrzną, a stroną paliwową na wlocie gazów do „*hot-boxa*” (zaizolowanej przestrzeni w instalacji, w której znajdują się stos oraz dodatkowe elementy instalacji np. wymiennik ciepła za stosem, dopalacz oraz reaktor katalityczny), nie mogła przekraczać 230°C (czyli zakładając temperaturę wylotową gazów z reaktora krakingu równą 680°C temperatura wlotowa powietrza nie może być niższa niż 450°C), aby ograniczyć potencjalne naprężenia termiczne i przechłodzenie części stosu. Po drugie, temperatura za dopalaczem nie mogła przekraczać 950°C w celu ograniczenia zużycia komponentów w potencjalnej instalacji. W analizie numerycznej przyjęto temperaturę roboczą stosu na poziomie 680°C, czyli temperatury, w której przeprowadzane były pomiary charakterystyk I-V wykorzystane do walidacji modelu. Zakładana temperatura uważana jest za punkt roboczy dla mierzonych stosów SOFC. Temperatura została określona na podstawie wyników eksperymentalnych badań stosów SOFC wykorzystanych do walidacji modelu. Tak jak przedstawiono w Rozdziale 7.2.3 oraz w Rozdziale 4.3, gdzie zobrazowano zmianę temperatury gazów wylotowych ze stosu przy zmianie trybu pracy, w czasie eksperymentu starano się utrzymywać temperaturę gazów wylotowych na poziomie 680°C umożliwiając wykonanie analiz numerycznych. Jak wykazano w Rozdziale 7.1 oraz co wynika z procesów termodynamicznych, temperatura wewnątrz stosu nie jest stała, i zmienia się między innymi przy wykonywaniu charakterystyk I-V. Jednak wysoka bezwładność temperaturowa stosu i pomiar temperatury gazów wylotowych, pozwala na założenie, że w trakcie testu średnia temperatura urządzenia była stała. Mimo, iż odbiega to od rzeczywistości to w ramach obliczeń numerycznych i porównania ze sobą wyników charakterystyk wykonywanych w tych samych warunkach założenie to uważa się za wystarczające. Natomiast z perspektywy systemu i stabilizacji temperatury *hot-boxa* zmiana temperatury wynikająca z egzotermicznych reakcji elektrochemicznych lub endotermicznych reakcji krakingu NH<sub>3</sub> została skompensowana poprzez zmianę ilości powietrza dostarczanego do modelowanych kominów SOFC. Powodem takich założeń był bezpośredni związek zwalidowanego modelu z eksperymentami przeprowadzonymi w założonej temperaturze oraz systematyczne podejście do przedstawionej analizy.

Na potrzeby obliczeń numerycznych założono, że powierzchnia aktywna ogniów wynosi 90,25 cm<sup>2</sup>, co było zgodne z ogniwami wykorzystanymi w części eksperymentalnej stosów. W badaniu uwzględniono straty przez izolację zgodnie z różnicą temperatur między stosem a temperaturą otoczenia oraz wydajnością urządzeń pomocniczych. Założenia podsumowano w Tabeli 22. W celu rzetelnego porównania wyników dla wszystkich przepływów, przyjęto stały stosunek powietrza chłodzącego dostarczanego bypassem przed stosem ( $\dot{V}_{\text{aBypass}}$ ) lub do palnika ( $\dot{V}_{\text{aDop}}$ ) do powietrza kierowanego na stos ( $\dot{V}_{\text{aS}}$ ) w zależności od wybranych współczynnika wykorzystania paliwa. Wartości te zebrano w Tabeli 23.



Tabela 22. Założone parametry instalacji

Parametr	Wartość
Uśredniona temperatura pracy stosu SOFC	680°C
Powierzchnia aktywna ogniw	90,25 cm <sup>2</sup>
Moc systemu automatyki (P <sub>a</sub> )	400 W
Sprawność inwertera (η <sub>i</sub> )	94%
Sprawność izentropowa dmuchawy	25%
Straty ciepłe stosu	500 W

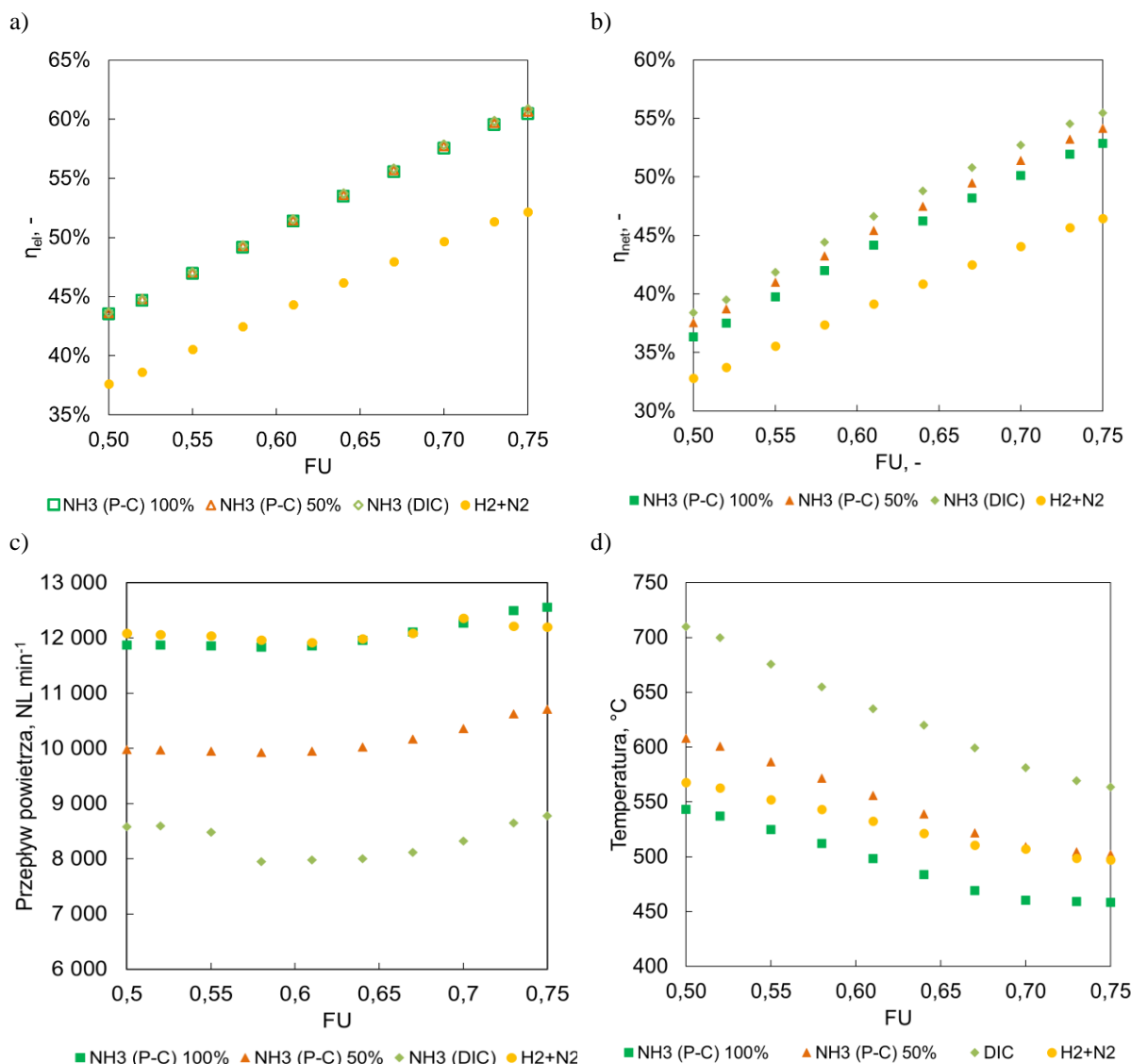
Tabela 23. Zakładane wartości stopnia wykorzystania paliwa (FU) i współczynniki przepływu powietrza dla bypassu oraz palnika

Nr	FU	$\dot{V}_{aBypass} \dot{V}_{aS}^{-1}$	$\dot{V}_{aBurner} \dot{V}_{aS}^{-1}$
1	0,75	0,177	0,140
2	0,73	0,177	0,170
3	0,70	0,185	0,230
4	0,67	0,192	0,244
5	0,64	0,201	0,227
6	0,61	0,208	0,209
7	0,58	0,209	0,203
8	0,55	0,208	0,208
9	0,52	0,209	0,209
10	0,50	0,211	0,209

Pierwsza część badania koncentrowała się na określeniu wydajności instalacji w wybranych trybach pracy: (i) w trybie pełnego zewnętrznego krakingu P-C = 100%, (ii) w trybie połowicznego krakingu (P-C = 50%) oraz (iii) trybie całkowitego krakingu wewnętrznego (DIC), czyli stanach pracy przyjętych do badań eksperymentalnych. Analizy przeprowadzono dla instalacji o mocy znamionowej 100 kWel składającego się z 5 800 ogniw. Wielkość jednostki została uznana za docelowy pojedynczy moduł instalacji wykorzystywanej np. w transporcie morskim. Dobór takiej mocy elektrycznej modułu SOFC pozwala na proste skalowanie, w zależności od mocy znamionowej statku.

Badania wykazały, że sprawność elektryczna (η<sub>el</sub>) dla każdej metody NH<sub>3</sub>-SOFC jest od 6% do 9% punktów procentowych (pp.) wyższa niż dla mieszaniny H<sub>2</sub> i N<sub>2</sub> (Rys. 54a) w zależności od stopnia wykorzystania paliwa. Różnica sprawności wzrasta wraz z jego wzrostem. Wyższe osiągi dla instalacji zasilanej amoniakiem wynikają z właściwości termodynamicznych paliw, a szczególnie LHV. Sprawność elektryczna stosu pracującego w trybie NH<sub>3</sub>-SOFC może przekraczać ponad 60%, co pokrywa się z pracami omówionymi w Rozdziale 2.2 [71,75]. Sprawność elektryczna stosu dla wszystkich typów NH<sub>3</sub>-SOFC osiągnę podobne rezultaty z różnicami mniejszymi niż 1%. Jest to związane z różnicami charakterystyk I-V dla każdej z mieszanki.

Dla trybów NH<sub>3</sub>-SOFC występują jednak znaczne różnice w sprawności elektrycznej netto instalacji ( $\eta_{net}$ ) (Rys. 54b). Wynika to z faktu, że tryb DA-SOFC wymaga ok. 1,5 razy mniej powietrza (Rys. 54c) niż podczas zasilania stosu mieszanką H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> oraz w przypadku całkowitego pre-krakingu amoniaku (P-C = 100%) w reaktorze katalitycznym. W wyniku czego sprawność netto instalacji uwzględniająca całkowity kraking wewnętrzny (DIC) jest o 2,5 pp. wyższa niż w przypadku P-C = 100% i 9 pp. wyższa niż w przypadku zasilania mieszanką H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>.



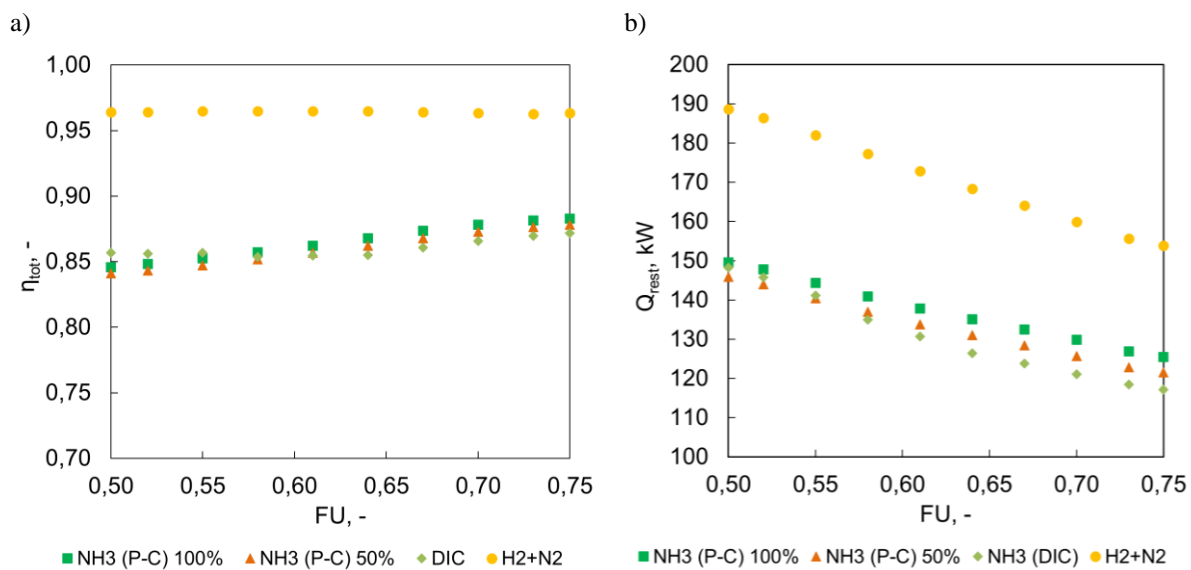
**Rys. 54. Porównanie wydajności instalacji zasilanej NH<sub>3</sub> zarówno w trybie P-C=100%, P-C=50%, jak i DIC oraz zasilanej H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>: a) sprawność elektryczna ogniwa, b) sprawność elektryczna netto instalacji, c) zapotrzebowanie na powietrze w celu osiągnięcia odpowiednich warunków temperaturowych w instalacji, d) temperatura wlotowa powietrza na stos**

Praca w trybie wewnętrznego krakingu umożliwia również instalacji w warunkach, w których temperatura powietrza wlotowego jest nie niższa niż 550°C (Rys. 54d). Z powodu pochłaniania części energii cieplnej emitowanej w czasie zachodzenia w reakcjach elektrochemicznych przez endotermiczne reakcje krakingu, temperatura powietrza chłodzonego może być podniesiona. Co stanowi zaletę względem instalacji zasilanej wodorem czy uwzględniającej

pre-kraking, gdyż minimalizuje to niebezpieczeństwo przechłodzenia ogniw związanej z temperaturą wlotową powietrza. Z drugiej strony jak to wykazano w części eksperymentalnej pracy stosy pracujące w trybie DA-SOFC ulegają awarii, czego nie zaobserwowano dla stosów parujących ze zintegrowanym reaktorem krakingu amoniaku. Jednak z perspektywy opisanej matematycznie instalacji wstępny pre-kraking amoniaku jest najbardziej niekorzystną opcją, ponieważ temperatura na wlocie stosu powietrze osiąga tylko 450°C (Rys. 54d), w związku z tym istnieje szansa, występowania uszkodzeń ogniw w aspekcie występowania naprężeń termicznych o innym podłożu niż omawiane reakcje endotermiczne zachodząca na anodzie ogniw w trakcie krakingu. Wymaga to w przypadku projektowania instalacji zwrócenia szczególnej uwagi w tym obszarze.

Zatem w przypadku wyboru tego rozwiązania, konieczne może być dodatkowe podgrzanie powietrza (np. elektryczną grzałką) przed wlotem na stos co obniży sprawność instalacji. Choć nie jest to odzwierciedlone na wykresach, analizy wykazały, że dla  $FU < 55\%$  w trybie bezpośredniego krakingu, przepuszczenie części paliwa przez reaktor może być konieczne w celu zmniejszenia potencjalnego przechłodzenia stosu i problemów z osiągnięciem temperatury pracy stosu równej 680°C. Taka ewentualność może zwiększyć zapotrzebowanie na powietrze o 10% do 15% jednocześnie obniżając sprawność elektryczną instalacji.

W przeciwieństwie do H<sub>2</sub>-SOFC, całkowita sprawność instalacji zasilanej NH<sub>3</sub>, zarówno w trybie DIC, jak i P-C, wzrasta wraz z wyższym stopniem wykorzystaniem paliwa (FU), jak pokazano na Rys. 55. Jednak różnica w całkowitej sprawności między minimalnym i maksymalnym FU w trybach NH<sub>3</sub>-SOFC nie przekracza 3%. Wskazuje to, że w przypadku instalacji zasilanych amoniakiem i przeznaczonych do produkcji energii elektrycznej lub kogeneracji, z perspektywy energetycznej korzystniejsza jest praca przy wysokim stopniu wykorzystania paliwa (FU). Istotnym jest, że przy niskim zużyciu paliwa całkowita sprawność systemu dla całkowitego lub połowicznego pre-krakingu P-C = 100%, P-C = 50% jest wyższa niż przy pracy w trybie całkowitego krakingu wewnętrznego (DIC). Związane jest to z niższym zapotrzebowaniem na powietrze, redukujące ilość ciepła wyprowadzanego z instalacji. Dane zestawione na Rys. 55b pokazują również, że w przypadku niskiego FU różnica w ciepłe, które można wykorzystać w kogeneracji dla każdego trybu NH<sub>3</sub>-SOFC, jest mniejsza niż w przypadku wysokiego stopnia wykorzystania paliwa. Różnica między sprawnością całkowitą ( $\Delta\eta_{tot}$ ) między H<sub>2</sub>-SOFC, a NH<sub>3</sub>-SOFC wynosi 8-11 pp. i jest związana z ciepłem spalania paliw, czyli to co amoniak zyskuje na sprawności elektrycznej w odniesieniu do wartości opałowej traci z powodu reakcji endotermicznych w trybie CHP. Tym samym, stwierdzić można, że dla stopnia wykorzystania paliwa  $FU < 0,58\%$  całkowita sprawność instalacji działającej w trybie całkowitego krakingu wewnętrznego jest wyższa niż przy pracy z wstępnym pre-krakingiem. Analiza ta podkreśla, że w przypadku technologii bezpośredniego krakingu amoniaku ogniwach wybór odpowiednich parametrów i trybów pracy może pomóc w zmniejszeniu strat energii.



**Rys. 55. Porównanie osiągnięć instalacji dla różnych trybów eksploatacji – P-C=100%, P-C=50%, DIC, H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>: a) całkowita sprawność netto instalacji, b) ciepło możliwe do wykorzystania w jednostce CHP**

### 7.4.3. Analiza zmian parametrów pracy instalacji NH<sub>3</sub>-SOFC z całkowitym pre-krakingiem w zależności od strumienia paliwa

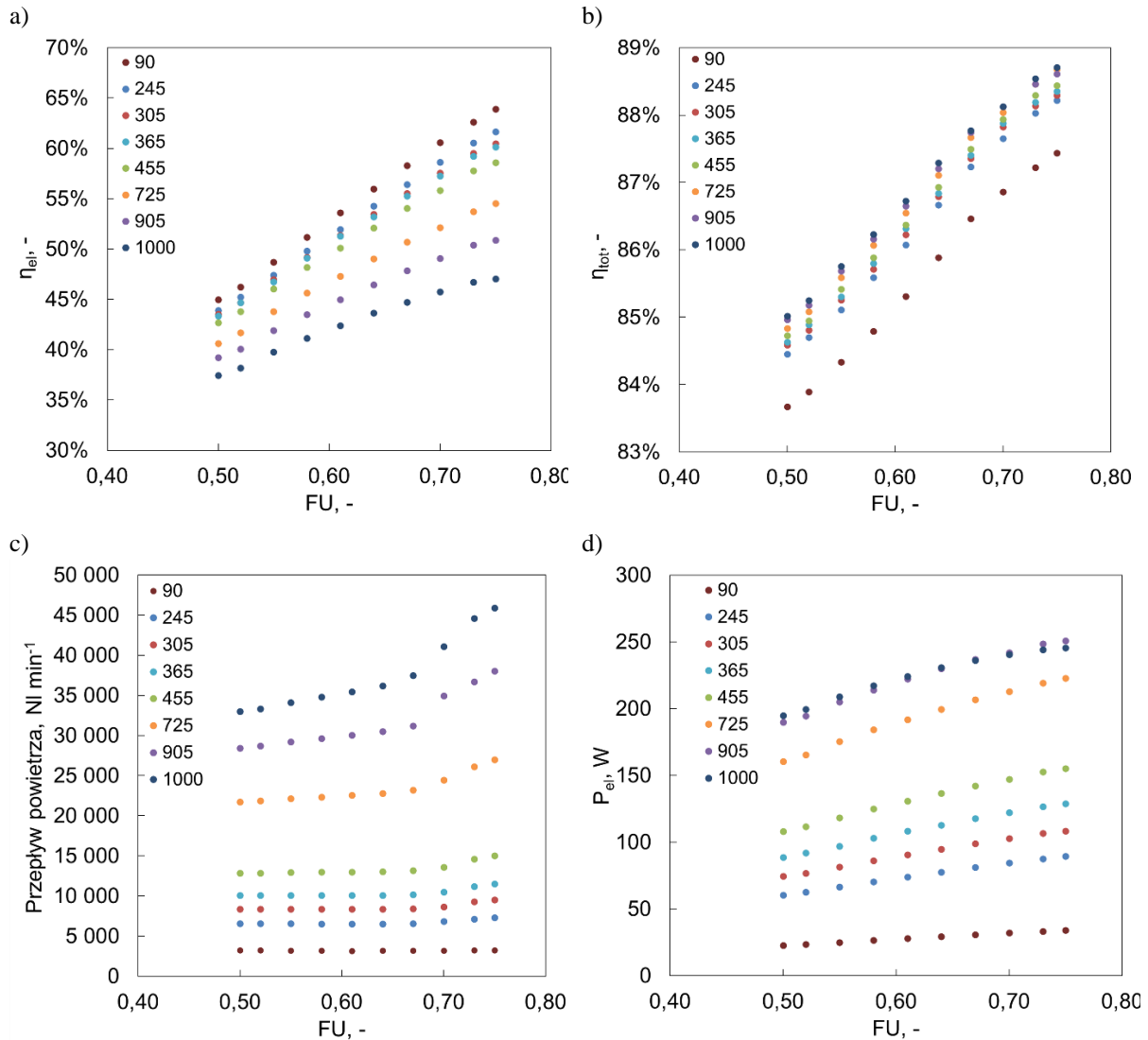
Mimo, że praca w trybie DA-SOFC wykazywał najwyższe wartości sprawności konwersji energii chemicznej paliwa na energię elektryczną, to część eksperymentalna wykazała, iż aktualnie stopy IEn nie mogą pracować w tym trybie. Kolejna część analizy numerycznej, skoncentrowana została zatem na określeniu wpływu zmiany przepływu paliwa na pracę instalacji tylko w trybie całkowitego pre-krakingu w reaktorze katalitycznym. Została ona przeprowadzona dla ośmiu przepływów paliwa. Przepływy zostały zdefiniowane przez całkowitą objętość gazów dostarczanych do ogni w jako mieszanina H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> w stosunku ok. 75:25. Badania dotyczą amoniaku, w związku z tym, w Tabeli 24 zebrano przepływy NH<sub>3</sub> dostarczanego do reaktora katalitycznego oraz odpowiadający im przepływ gazu za reaktorem. W przypadku fizycznie stworzonej instalacji nie zakłada się dostarczanie dodatkowo wodoru, jednak w celu rzetelnego wykorzystania zwalidowanych eksperymentalnie charakterystyk I-V bazujących na modelu ROM, w analizie numerycznej uwzględniono temperaturę pracy stosu równą 680°C oraz dodatkowo wódór w ilości 50 Nml min<sup>-1</sup> (5 ml min<sup>-1</sup> ogniwo<sup>-1</sup>).

**Tabela 24. Założone przepływy amoniaku oraz H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> dla analizy instalacji z uwzględnieniem dodatkowych 50 Nml min<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>**

	$\dot{V}_{\text{paliwa1}}$	$\dot{V}_{\text{paliwa2}}$	$\dot{V}_{\text{paliwa3}}$	$\dot{V}_{\text{paliwa4}}$	$\dot{V}_{\text{paliwa5}}$	$\dot{V}_{\text{paliwa6}}$	$\dot{V}_{\text{paliwa7}}$	$\dot{V}_{\text{paliwa8}}$
	Nml min <sup>-1</sup> ogniwo <sup>-1</sup>	Nml min <sup>-1</sup> ogniwo <sup>-1</sup>	Nml min <sup>-1</sup> ogniwo <sup>-1</sup>	Nml min <sup>-1</sup> ogniwo <sup>-1</sup>	Nml min <sup>-1</sup> ogniwo <sup>-1</sup>	Nml min <sup>-1</sup> ogniwo <sup>-1</sup>	Nml min <sup>-1</sup> ogniwo <sup>-1</sup>	Nml min <sup>-1</sup> ogniwo <sup>-1</sup>
Amoniak	42	120	150	180	225	360	450	500
Całkowity przepływ anodowy (H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> )	90	245	305	365	455	725	905	1 000

Analiza wydajności instalacji z reaktorem zewnętrznym w funkcji przepływu paliwa i całkowitym wstępnym krakingiem amoniaku (P-C=100%) ujawniła kilka ważnych zależności. Pierwsza z nich dotyczy sprawności instalacji składającej się z 5 800 ogni w. Im wyższe natężenie prądu elektrycznego, tym niższa sprawność elektryczna stosu (Rys. 56a). Sprawność elektryczna ( $\eta_{el}$ ) dla stopnia wykorzystania paliwa ok. 75% może spaść nawet o 15% przy 4-krotnym zwiększeniu gęstości natężenia prądu elektrycznego (co miało miejsce po zmianie przepływu z 245 na 1 000 Nml min<sup>-1</sup> ogniwo<sup>-1</sup>). Powodem są stosunkowo wyższe straty omowe przy wyższym obciążeniu stosu (patrz Rys. 53b - punkt odniesienia dla różnych przepływów paliwa). Ponadto, przy wyższych przepływach paliwa wytwarzana jest większa ilość energii (w tym energii cieplnej) i wymagane są znacznie większe wartości wolumetrycznego przepływu powietrza chłodzącego stos w celu utrzymania reżimu temperaturowego (950°C) w dopalaczu. Dodatkowo w pracy założono stałe straty przez izolację stosu niezależnie od przepływu. W związku z tym, aby utrzymać temperaturę stosu SOFC na poziomie 680°C przy względnie niezmiennych strat ciepła przez izolację, wymagane są większe przepływy powietrza chłodzącego dla wyższych przepływów paliwa. Całkowita sprawność ( $\eta_{tot}$ ) zmienia się o maksymalnie 1,5% punktów między najniższym i najwyższym przepływem paliwa (Rys. 56b), co oznacza, że przy wysokim przepływie paliwa znacznie więcej energii chemicznej paliwa jest konwertowane na ciepło. Jak można zauważyć na Rys. 56c i Rys. 56d, przepływ

paliwa wzrósł czterokrotnie, podczas gdy przepływ powietrza chłodzącego około 8-krotnie, porównując przypadki o przepływach 245 i 1 000 Nml min<sup>-1</sup> ogniwo<sup>-1</sup>. Powoduje to, że duża część energii w postaci ciepła jest przekazywana do powietrza. W związku z tym całkowita sprawność instalacji uwzględniająca ciepło powietrza w spalinach, w przeciwieństwie do wspomnianej sprawności elektrycznej, wzrasta wraz ze wzrostem przepływu.

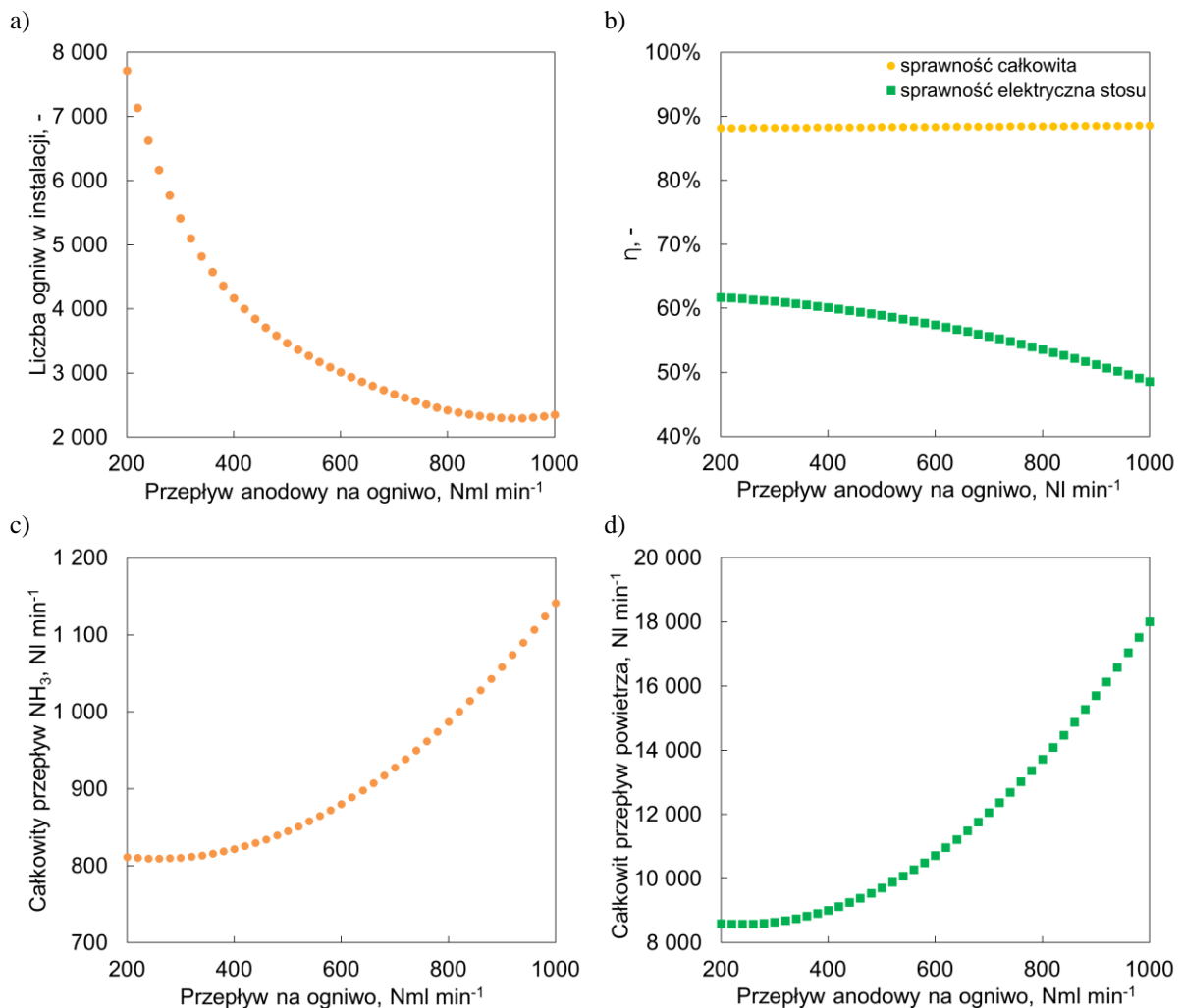


**Rys. 56. Wyniki dla instalacji NH<sub>3</sub>-SOFC pracującej w trybie P-C=100% zasilanej wybranymi przepływami gazu na pojedyncze ogniwo stosu: a) sprawność elektryczna stosu, b) całkowita sprawność netto, c) przepływ powietrza w instalacji, d) moc elektryczna instalacji**

Wcześniej wykazano, że wybór odpowiedniego trybu pracy i przepływu paliwa może skutkować zmniejszonym zużyciem paliwa i zwiększoną wydajnością elektryczną. W dalszej części pracy skupiono się na analizie odpowiedniego doboru przepływu anodowego dla instalacji o mocy 100 kW<sub>el</sub> w trybie P-C=100%.

Zakładając, że instalacja może działać przy niskich i wysokich przepływach anodowych, wymagany jest optymalny wybór punktu pracy. SOFC mogą pracować w szerokim zakresie gęstości prądu elektrycznego. Im wyższe obciążenie, tym wyższa produkcja energii elektrycznej,

aczkolwiek jak wykazano niższa sprawność. Rys. 57a przedstawia, w jaki sposób moc jednostkowa może być utrzymywana na tym samym poziomie przy zmianie liczby ogniw SOFC w instalacji. Wraz ze wzrostem przepływu anodowego zmniejsza się liczba ogniw w instalacji, a punkt pracy przesuwają się do wyższego zakresu gęstości prądu elektrycznego. Jednakże, jak wynika z Rys. 57a przy przepływie około  $900 \text{ Nml min}^{-1}$  ogniwo $^{-1}$ , liczba wymaganych ogniw w zależności od przepływu stabilizuje się, a później nawet wzrasta. Za taki efekt odpowiedzialne są dwa czynniki. Pierwszym z nich jest wyższe zapotrzebowanie na powietrze przy wysokich przepływach paliwa. Jak zostało wcześniej omówione większe zapotrzebowanie na powietrze powoduje niższą sprawność elektryczną instalacji. Jednocześnie wraz ze wzrostem przepływu spada sprawność elektryczna ogniw związana m. in z wyższymi stratami omowymi, jak to zostało wykazane m. in. na Rys. 57a. System zaprojektowany na moc  $100 \text{ kW}_{el}$  będzie wytwarzał więcej ciepła w takich warunkach w porównaniu z instalacją o małym przepływie paliwa (Rys. 57b). W rezultacie ogólna sprawność systemu jest prawie stała w całym badanym zakresie przepływu.



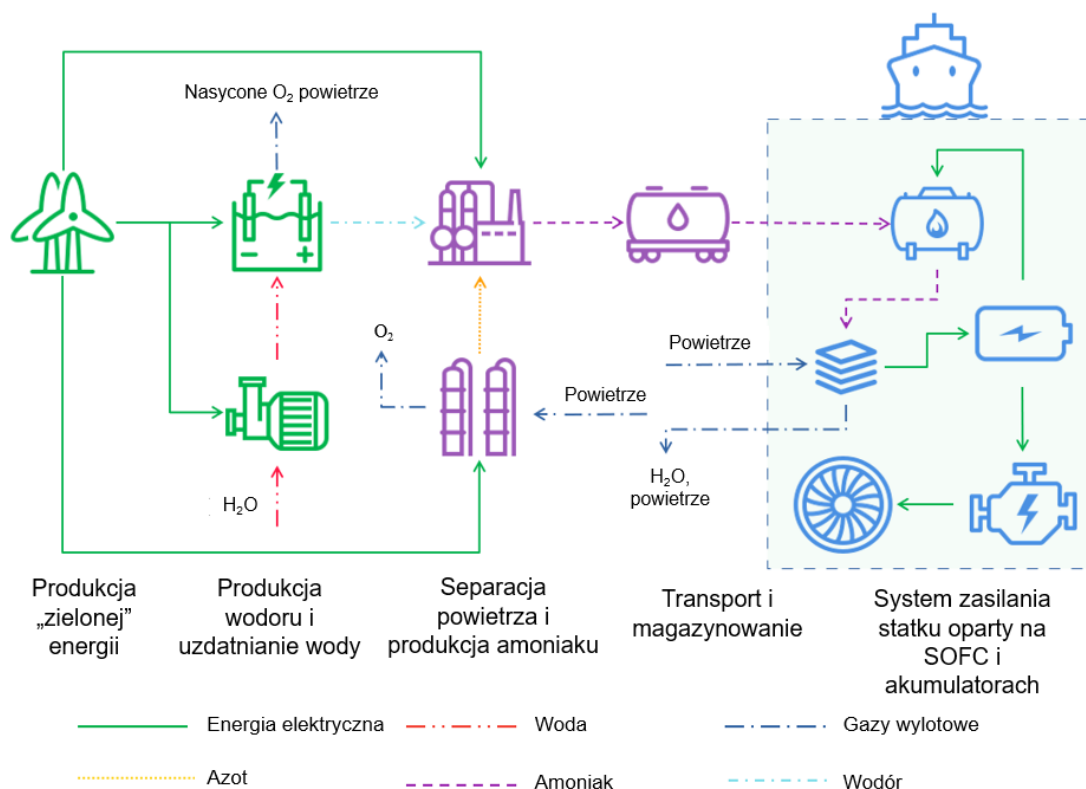
**Rys. 57. Podsumowanie wyników dla systemu o mocy znamionowej 100 kW w zależności od przepływu paliwa na pojedyncze ogniwo stosu SOFC: (a) liczba ogniw wymaganych w instalacji, (b) sprawność całkowita i elektryczna, (c) przepływ paliwa w instalacji, (d) przepływ powietrza w instalacji**

#### 7.4.4. Analiza sprawności łańcucha *Power-to-Ammonia-to-Power*

W ostatniej części w oparciu o literaturę przedmiotu, a także obliczenia własne, przygotowany został uproszczony obraz łańcucha *Power-to-Ammonia-to-Power*, który przedstawiono na Rys. 58. Aby proces ten był względnie ekologiczny to system  $\text{NH}_3$ -SOFC musi być zasilany „zielonym amoniakiem”. Z tego względu wszystkie gałęzi przemysłu wchodzącą w skład łańcucha muszą być zasilane energią elektryczną pochodzącą z OZE: jednostka separacji powietrza, instalacja uzdatniania wody, instalacja elektrolizy oraz proces Habera-Boscha. Wydaje się to dużym wyzwaniem z perspektywy systemu gospodarczego, jednak skutkiem ubocznym jest powstawanie nie tylko „zielonego” amoniaku, ale m.in. „zielonego” tlenu w jednostce separacji powietrza (ASU, ang. *air separation unit*). Wytworzony „zielony amoniak” jest transportowany i dostarczany na statek, gdzie w instalacji SOFC ponownie zamieniany jest na energię elektryczną do napędu jednostki.

Wszystkie wymienione procesy związane są z dyssypacją energii. Aby określić sprawność łańcucha *Power-to-Ammonia-to-Power* w zależności od uzyskanych w rozprawie wyników sprawności instalacji  $\text{NH}_3$ -SOFC w

Tabela 25 i Tabela 26 przedstawiono energochłonność i efektywność procesów wchodzących w jego skład. Głównymi źródłami straty w łańcuchu jest system przetwarzania paliwa na energię elektryczną w SOFC (sprawność procesu  $\approx 53\%$  – przyjęte dla instalacji z całkowitym pre-krakingiem w reaktorze katalitycznym) oraz proces Habera-Boscha (sprawność procesu  $69\%$ ).



Rys. 58. Schemat procesów produkcji  $\text{NH}_3$  z energią w pełni pochodzącą ze źródeł odnawialnych



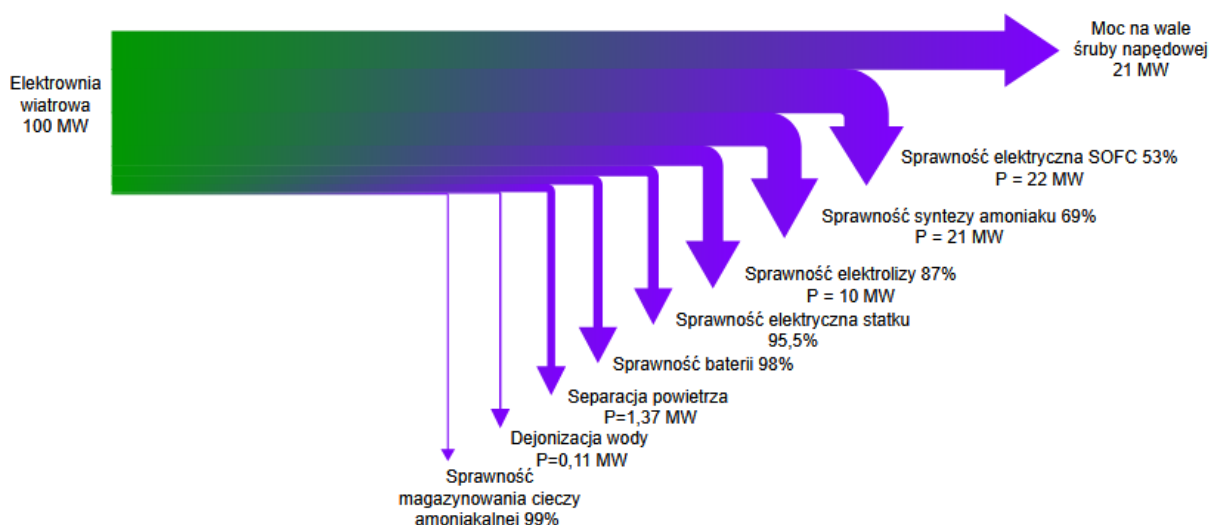
Tabela 25. Zapotrzebowanie na energię poszczególnych procesów – cena przemysłu dejonizacji (NFOSS), zapotrzebowanie na energię magazynowania obliczone na podstawie własnych zasobów.

Proces	Zapotrzebowanie energetyczne	Jednostka
Dejonizacja wody	5,75	kWh kgH <sub>2</sub> O <sup>-1</sup>
Jednostka separacji powietrza [116,117]	0,38	kWh kgN <sub>2</sub> <sup>-1</sup>
Synteza amoniaku [118]	9,00	kWh kgNH <sub>3</sub> <sup>-1</sup>
Magazynowanie [119]	1,32·10 <sup>-6</sup>	kWh kgNH <sub>3</sub> <sup>-1</sup>

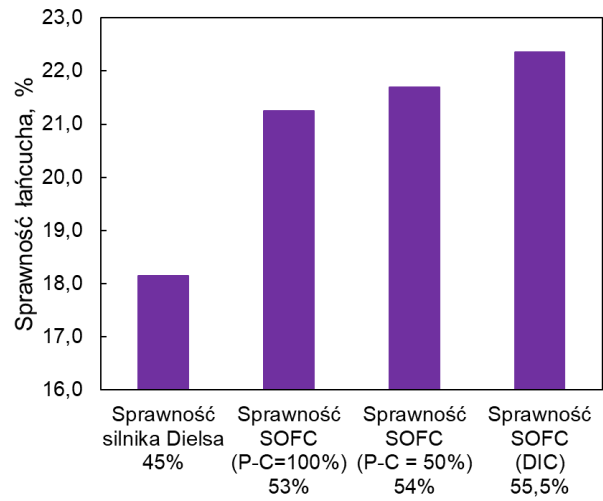
Tabela 26. Sprawność układów w łańcuchu Power-to-Ammonia-to-Power

Proces	Sprawność, %
Elektroliza [120]	87,0
Synteza amoniaku [118]	69,0
SOFC	53,0
Baterie [121]	98,0
System zasilania statku [122]	95,5
(transformator, automatyka, przetwornica, silnik)	

Rys. 59 przedstawia diagram Sankeya łańcucha *Power-to-Ammonia-to-Power* z uwzględnieniem mocy na wale śruby napędowej ok. 21 MW – statek dalekomorski. Jak wspomniano największe straty występują w układzie SOFC. Jednocześnie jest to sprawność wyższa od osiągniętych przez silniki Diesla (sprawność do 45%). Oznacza to, że sama zmiana systemu zasilania statku znacznie zwiększa efektywność całego łańcucha dostaw. Rozpatrując sprawność systemu konwersji energii na statku od poziomu 45% przyjętego dla silnik Diesla (zakładając, że silnik wysokoprężny zasilany NH<sub>3</sub> będzie charakteryzowała taka sama sprawność), przez 53% dla instalacji NH<sub>3</sub>-SOFC (P-C=100%) do 55,5% dla systemu DA-SOFC, możliwe jest podniesienia sprawności łańcucha o ok. 4,2% z 18,1% do 22,3% (Rys. 60).



Rys. 59. Diagram Sankeya zużycia amoniaku jako paliwa dla sprawności systemu z całkowity pre-krakingiem w reaktorze katalitycznym (P-C = 100%)



**Rys. 60. Wpływ wzrostu sprawności systemu konwersji energii SOFC na sprawność łańcucha *Power-to-Ammonia-to-Power* w porównaniu do sprawności łańcucha z wykorzystaniem silnika Diesla**

## 8. Podsumowanie

Zmiany zachodzące w ostatnich dekadach w gospodarce wiążą się między innymi z rygorystycznymi wymogami w zakresie redukcji emisji gazów cieplarnianych. W tym czasie widoczny jest intensywny wzrost odnawialnych źródeł energii, nowych technologii energetycznych oraz rozwiązań niskoemisyjnych. Trend ten spowodował wzmożone poszukiwania i rozwój systemów oraz procesów spełniających nowe wymagania rynkowe. Jedną z obiecujących technologii mogących spełnić te wymagania są stałotlenkowe ogniwa paliwowe zasilane amoniakiem. W niniejszej pracy przedstawiono przekrojową oraz krytyczną ocenę badawczą zastosowania  $\text{NH}_3$ -SOFC w sektorze transportu morskiego.

W pierwszej części pracy udowodniono, że badane, półtechniczne ogniwa SOFC ( $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ ) nie mogą pracować w trybie bezpośredniego krakingu wewnętrznego, gdyż ulegają pęknięciu. Zjawisko zostało zaobserwowane na ogniwach o grubości podłoża  $400 \text{ }\mu\text{m}$ , jak i  $1000 \text{ }\mu\text{m}$ . Parametry termodynamiczne gazów, których pomiar wewnątrz ogniwa nie jest możliwy, wyznaczono za pomocą modelowania numerycznego wykonanego w udoskonalonym w ramach realizacji pracy doktorskiej modelu OpenFuelCell. Został on rozwinięty w ramach pracy o dodatkowy człon źródłowy uwzględniający kraking amoniaku wewnątrz ogniwa oraz o dodatkowe człony określające straty koncentracyjne na obu elektrodach został zwalidowany własnymi danymi eksperymentalnymi. Model ten cechuje się mniejszym niż 5% błędem predykcji. W analizie *post-mortem* wykonanej z wykorzystaniem mikroskopii SEM-EDS nie zaobserwowano nitryfikacji ogniwa wykluczając jej wpływ na pękanie SOFC. Obserwacja pęknięcia pojedynczych ogniwa w trybie DA-SOFC nie pokrywa się z aktualną wiedzą dostępną w literaturze, czego przyczynę doszukuje się w braku badań wykonywanych na ogniwach o rozmiarach  $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ , gdzie występowanie gradientów temperatur może mieć większy wpływ na ich pękanie, a jedynie na ogniwach guzikowych o małej powierzchni aktywnej. Wskazuje to na wysokie ryzyko związane z wdrażaniem tej technologii bez uprzedniego rozkładu katalitycznego paliwa przed ogniwami. Przyczynę pęknięcia upatruje się zatem w wysokich gradientach temperatur (sięgających nawet  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ), określonych za pomocą rozwiniętego modelu OpenFuelCell oraz spowodowanych występowaniem przeciwstawnych reakcji egzo- oraz endotermicznych w anodowych warstwach ogniwa.

Część eksperymentalna dotycząca stosów ogniwa paliwowych pozwala sformułować podobne wnioski. Zaobserwowano, iż stosy w trybie DA-SOFC także ulegają awarii, jednakże w tym przypadku, przyczyną wydaje się deformacja i korozja materiałów stalowych skutkująca pojawieniem się kontaktu elektrycznego między powtarzalnymi jednostkami stosu. Jednostki te wymagają separacji elektrycznej a przeciek paliwa/utleniacza między warstwami stosu oraz wynikający z przecieku lokalny pożar prowadzący do gwałtownego spadku napięcia ogniwa z powodu braku paliwa, tym samym powodując awarię stosu. W analizie *post-mortem* nie zidentyfikowano pęknięć poszczególnych ogniwa w badanych układach. Różnicy w przyczynie awarii w odniesieniu do pojedynczych ogniwa upatruje się w redukcji ilości paliwa co obniża efekty endotermiczne oraz w większej bezwładności termicznej stosów SOFC.

Część prac badawczych wykonana na stosie zintegrowanym z reaktorem krakingu amoniaku umożliwiła przeprowadzenie pełnych badań bez awarii uwzględniając ponad 500 h pomiar pracy w zmiennych warunkach obciążenia prądowego. Ponadto, badania te wykazały

wysoki potencjał zastosowania technologii w docelowych warunkach pracy. Pomiary metodą woltamperometrii liniowej pozwoliły określić, że osiągi stosów zasilanych zreformowanym  $\text{NH}_3$  są porównywalne do referencyjnych wykonywanych dla mieszaniny  $\text{H}_2$  z  $\text{N}_2$ . W pracy wdrożono nowatorski plan badawczy oparty na modelowaniu stanów pracy barki z uwzględnieniem zmierzonych na istniejącej jednostce poziomów obciążenia w zależności od czasu. Badania wybranych stanów pracy wraz z cyklem dynamicznym wykazały, że stos  $\text{NH}_3$ -SOFC zintegrowany z reaktorem krakingu katalitycznego w czasie 550 h eksperymentu charakteryzował się średnią degradacją na poziomie 0,38%. Dodatkowo, pomiary krzywych prąd-napięcie, wykonane podczas eksperymentów, pozwoliły na określenie zmiany rezystancji stosu w czasie. W pierwszych 200 h pomiaru zaobserwowano spadek ASR związany z początkowymi zmianami w warstwach funkcjonalnych stosu, następnie w ciągu kolejnych 200 h wartość ASR spadła o 1,2%, a w ostatnich 200 h o kolejne 0,6%. Wyniki prowadzą do konkluzji, że wraz z eksploatacją stosu jego osiągi spadają, jednak wzrost ASR maleje z czasem, co wydaje się obiecujące z perspektywy eksperymentów długoterminowych, jednak wymaga dalszych badań. Maksymalna zmierzona gęstość mocy stosu w trybie  $\text{NH}_3$ -SOFC wyniosła  $240 \text{ mW cm}^{-2}$  (405 h testu). Natomiast dla mieszaniny  $\text{H}_2$  z  $\text{N}_2$  uzyskano maksymalnie  $300 \text{ mW cm}^{-2}$  co wskazuje na możliwość dalszego zwiększania osiągnięć stosu również w trybie  $\text{NH}_3$ -SOFC. Uzyskane wyniki mieszczą się w zakresie dotychczas osiągniętych rezultatów gęstości mocy dostępnych w literaturze (od 180 do  $360 \text{ mW cm}^{-2}$ ). Jednak, zostały one zarejestrowane w obniżonej korzystnej z punktu eksploatacji oraz degradacji urządzenie temperaturze ( $680^\circ\text{C}$ ) w porównaniu do dostępnych danych badawczych. Najwyższą wartość sprawności elektrycznej stosu tj. 62,5% uzyskano dla pracy przy zredukowanym obciążeniu dla przepływu  $1,2 \text{ NI NH}_3 \text{ min}^{-1}$ .

W ostatniej części rozprawy omówiono zalety i ograniczenia systemu stałotlenkowych ogniw paliwowych zasilanych amoniakiem. Przeanalizowano kilka alternatywnych trybów: bezpośredni kraking wewnętrzny, pełny kraking zewnętrzny oraz połączenie obu trybów. Te trzy koncepcje zostały szczegółowo omówione oraz przedstawiono ich zalety i wady. Analiza koncentrowała się na jakościowej i ilościowej ocenie wykorzystania amoniaku jako paliwa do projektowej, jak i poza projektowej, pracy stosu SOFC. Z tego powodu zmieniono wybrane parametry w szerokim zakresie, aby ocenić wpływ na napięcie i moc modułu opartego na SOFC, a także na jego sprawność. Badania numeryczne wykorzystane w analizie zostały oparte na modelu zredukowanych obwodów, zweryfikowanym przy użyciu danych eksperymentalnych stosów SOFC zasilanych paliwem amoniakalnym. Przeprowadzone badania wykazały, że zakres działania systemu SOFC zasilanego  $\text{NH}_3$  może się znacznie różnić dla stałej liczby ogniw. Manipulacja wielkością przepływu gazu anodowego wraz z zmianą obciążenia i składu paliwa w trybach bezpośredniego krakingu amoniaku (DIC) na ogniwach oraz pre-krakingu (P-C) w reaktorze katalitycznym ma wpływ na sprawność elektryczną i całkowitą. Prace numeryczne wykazały, że sprawność elektryczna stosu SOFC o mocy 100 kW zasilanego amoniakiem może osiągnąć sprawność 60% (52% dla systemu zasilanego wodorem) w trybie DIC lub P-C. Sprawność netto systemu może wynosić 55%, 52% oraz 46% kolejno dla całkowitego bezpośredniego krakingu, pełnego pre-krakingu i dla systemu zasilanego wodorem. Ponadto, wykazano, że znaczny wzrost przepływu paliwa i praca na wysokim przeciążeniu (250% mocy znamionowej) wiąże się ze spadkiem sprawności

elektrycznej stosu. Zaobserwowano, że w takim przypadku sprawność elektryczna stosu spada z początkowej wartości powyżej 60% do wartości poniżej 50%. Jednak jednocześnie następuje wzrost całkowitej sprawności systemu z uwzględnieniem wykorzystania energii cieplnej o około 1,5%.

Przeprowadzone badania wykazały, że zastosowanie systemu  $\text{NH}_3$ -SOFC do napędzania jednostek transportu morskiego niesie za sobą korzyści w postaci zwiększonej sprawności systemu oraz redukcji emisji gazów cieplarnianych. Zastosowanie technologii SOFC w porównaniu do silnika Diesla o założonej sprawności 45% wykazały, że sprawność łańcucha *Power-to-Ammonia-to-Power* może wzrosnąć prawie o 3% co w kontekście jego całkowitej sprawności na poziomie 20% jest dużym benefitem. Aczkolwiek, aktualny poziom zaawansowania technologicznego wymaga zastosowania reaktora zewnętrznego krakingu amoniaku, co redukuje gęstość mocy systemu oraz prowadzi do większego zużycia materiału, co w ostatecznym rozrachunku może być istotnym czynnikiem w kwestii wyboru między ogniwami SOFC, a silnikami spalinowymi, a także w kontekście zastosowania samego paliwa względem  $\text{H}_2$  czy  $\text{CH}_4$ .

W ramach niniejszej pracy wykonano nowatorskie badania na ogniwach SOFC o konfiguracji Ni-YSZ/YSZ/GDC/LSC w temperaturze  $680^\circ\text{C}$  oraz stosach SOFC bezpośrednio i pośrednio zasilanych amoniakiem w warunkach dotychczas nie raportowanych w literaturze. Jednocześnie uzyskane wyniki badań eksperymentalnych uwzględniające sprawność elektryczną stosów równą ponad 60% dla gęstości mocy przekraczającej  $230 \text{ mW cm}^{-2}$  oraz wyniki badań numerycznych wskazujące na sprawność netto systemu bazującego na stosach SOFC powyżej 50% nie odbiegają od rezultatów literaturowych uzyskanych w wyższych temperaturach pracy pozwalających na pracę w korzystniejszych termodynamicznie warunkach. Ponadto, w ramach rozprawy rozwinięto i zwalidowano ogólnodostępny model OpenFuelCell umożliwiający zobrazowanie zjawisk termodynamicznych i elektrochemicznych zachodzących w ogniwie paliwowym w trójwymiarowym układzie współrzędnych. Działania te wraz z badaniami eksperymentalnymi pojedynczych ogniw wskazały, że optymalnym sposobem wykorzystania amoniaku w SOFC jest zastosowanie zewnętrznego reaktora katalitycznego amoniaku i w takiej konfiguracji mogą zostać zastosowane w systemach skombinowanych z bateriami wdrażanych na jednostkach transportu wodnego w tym morskiego. Jednak, stwierdza się również brak możliwości bezpośredniego wykorzystania amoniaku w ogniwach SOFC w badanych konfiguracjach i rozpatrywanej budowie stosu SOFC.



## Literatura

- [1] Machaj K, Kupecki J, Malecha Z, Morawski AW, Skrzypkiewicz M, Stanclik M, et al. Ammonia as a potential marine fuel: A review. *Energy Strategy Reviews* 2022;44. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2022.100926>.
- [2] IRENA. RENEWABLE CAPACITY STATISTICS 2020 2020;ISBN 978-9.
- [3] IMO MEPC. Fourth IMO Greenhouse Gas Study. 2021.
- [4] Rodrigue J-P. *The Geography of Transport Systems*. Fifth Edition. | Abingdon, Oxon ; New York, NY : Routledge, 2020.: Routledge; 2020. <https://doi.org/10.4324/9780429346323>.
- [5] UNCTAD. Review of Maritime Transport 2021. 2021.
- [6] Wan Z, Zhu M, Chen S, Sperling D. Pollution: Three steps to a green shipping industry. *Nature* 2016;530:275–7. <https://doi.org/10.1038/530275a>.
- [7] Hydrogen Europe. Ammonia as a Fuel for Shipping: Challenges and Opportunites, Part 1 2020.
- [8] DNV GL. Maritime Forecast To 2050. *Energy Transition Outlook 2019* 2021:118.
- [9] Horvath S, Fasihi M, Breyer C. Techno-economic analysis of a decarbonized shipping sector: Technology suggestions for a fleet in 2030 and 2040. *Energy Convers Manag* 2018;164:230–41. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.098>.
- [10] Balcombe P, Brierley J, Lewis C, Skatvedt L, Speirs J, Hawkes A, et al. How to decarbonise international shipping: Options for fuels, technologies and policies. *Energy Convers Manag* 2019;182:72–88. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.12.080>.
- [11] Smith TWP, Jalkanen JP, Anderson BA, Corbett JJ, Faber J, Hanayama S, et al. Third IMO Greenhouse Gas Study 2014. 2014.
- [12] DNV AS. Maritime Forecast To 2050. *Energy Transition Outlook 2021* 2021:118.
- [13] Raucci C, Bonello J-M, Suarez De La Fuente S, Smith T, Sogaard K. Aggregate investment for the decarbonisation of the shipping industry. UMAS 2020.
- [14] Chorowski M, Lepszy M, Machaj K, Malecha Z, Porwisiak D, Porwisiak P, et al. Challenges of Application of Green Ammonia as Fuel in Onshore Transportation. *Energies (Basel)* 2023;16:4898. <https://doi.org/10.3390/en16134898>.
- [15] National Oceanic and Atmospheric Administration; Environmental Protection Agency. Database of Hazardous Materials, Accessed 07.11.2021 n.d. <https://cameochemicals.noaa.gov/>.
- [16] Wang M, Kong W, Marten R, He X-C, Chen D, Pfeifer J, et al. Rapid growth of new atmospheric particles by nitric acid and ammonia condensation. *Nature* 2020;581:184–9. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2270-4>.
- [17] Ayvalı T, Edman Tsang SC, Van Vrijaldenhoven T. The Position of Ammonia in Decarbonising Maritime Industry: An Overview and Perspectives: Part II : Costs, safety and environmental performance and the future prospects for ammonia in shipping. *Johnson Matthey Technology Review* 2021;65:291–300. <https://doi.org/10.1595/205651321X16127941688787>.
- [18] European Commission. ShipFC Piloting Multi MW Ammonia Ship Fuel Cells. 2020.

- [19] LAUNCH OF AMON OFFSHORE: CARBON FREE SUPPLY SHIPS APPROVED BY CLASS AND FLAG. Braein, Karl Arthur . <https://www.amonmaritime.com/offshore/launch-of-amon-offshore-carbon-free-supply-ships-approved-by-class-and-flag/> 2022.
- [20] Redakcja CIRE.PL. W Elblągu pracuje pierwsza na świecie instalacja produkcji wodoru w elektrolizerze zintegrowanym z elektrociepłownią. <https://www.cire.pl/artykuly/serwis-informacyjny-cire-24/w-elblagu-pracuje-pierwsza-na-swiecie-instalacja-produkcji-wodoru-w-elektrolizerze-zintegrowanym-z-elektrociepownia> 2023.
- [21] Kishimoto M, Furukawa N, Kume T, Iwai H, Yoshida H. Formulation of ammonia decomposition rate in Ni-YSZ anode of solid oxide fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:2370–80. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.183>.
- [22] Lucentini I, Garcia X, Vendrell X, Llorca J. Review of the Decomposition of Ammonia to Generate Hydrogen. *Ind Eng Chem Res* 2021;60:18560–611. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00843>.
- [23] Shabani B, Hafttananian M, Khamani Sh, Ramiar A, Ranjbar AA. Poisoning of proton exchange membrane fuel cells by contaminants and impurities: Review of mechanisms, effects, and mitigation strategies. *J Power Sources* 2019;427:21–48. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.03.097>.
- [24] Zarabi Golkhatmi S, Asghar MI, Lund PD. A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2022;161:112339. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112339>.
- [25] Hagen A, Langnickel H, Sun X. Operation of solid oxide fuel cells with alternative hydrogen carriers. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:18382–92. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.065>.
- [26] Lan R, Tao S. Ammonia as a Suitable Fuel for Fuel Cells. *Front Energy Res* 2014;2. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2014.00035>.
- [27] Zhao JF, Liang QC, Liang YF. Simulation and Study of PEMFC System Directly Fueled by Ammonia Decomposition Gas. *Front Energy Res* 2022;10. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.819939>.
- [28] NAUTILIUS. The comparison of different technologies for on-board power supply of cruise ships n.d.
- [29] MAN Engines. On-road. Diesel engines, axles and transfer cases for trucks. <https://pdf.directindustry.com/pdf/man-engines-division-man-truck-bus/brochure-truck/81737-302605.html> n.d. <https://pdf.directindustry.com/pdf/man-engines-division-man-truck-bus/brochure-truck/81737-302605.html> (accessed May 23, 2023).
- [30] MacFarlane DR, Cherepanov P V., Choi J, Suryanto BHR, Hodgetts RY, Bakker JM, et al. A Roadmap to the Ammonia Economy. *Joule* 2020;4:1186–205. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.04.004>.
- [31] Hasan MH, Mahlia TMI, Mofijur M, Rizwanul Fattah IM, Handayani F, Ong HC, et al. A Comprehensive Review on the Recent Development of Ammonia as a Renewable Energy Carrier. *Energies (Basel)* 2021;14:3732. <https://doi.org/10.3390/en14133732>.
- [32] Mallouppas G, Yfantis EA. Decarbonization in Shipping Industry: A Review of Research, Technology Development, and Innovation Proposals. *J Mar Sci Eng* 2021;9:415. <https://doi.org/10.3390/jmse9040415>.



- [33] Demirel Y. Technoeconomics and Sustainability of Renewable Methanol and Ammonia Productions Using Wind Power-based Hydrogen. *Journal of Advanced Chemical Engineering* 2015;5. <https://doi.org/10.4172/2090-4568.1000128>.
- [34] Zhao Y, Setzler BP, Wang J, Nash J, Wang T, Xu B, et al. An Efficient Direct Ammonia Fuel Cell for Affordable Carbon-Neutral Transportation. *Joule* 2019;3:2472–84. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.07.005>.
- [35] Baldi F, Azzi A, Maréchal F. From renewable energy to ship fuel: ammonia as an energy vector and mean for energy storage. *Computer Aided Chemical Engineering*, vol. 46, 2019, p. 1747–52. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818634-3.50292-7>.
- [36] Al-Breiki M, Bicer Y. Comparative cost assessment of sustainable energy carriers produced from natural gas accounting for boil-off gas and social cost of carbon. *Energy Reports* 2020;6:1897–909. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.07.013>.
- [37] Hansson J, Brynolf S, Fridell E, Lehtveer M. The Potential Role of Ammonia as Marine Fuel—Based on Energy Systems Modeling and Multi-Criteria Decision Analysis. *Sustainability* 2020;12:3265. <https://doi.org/10.3390/su12083265>.
- [38] Hydrogen Europe; UMAS; YARA; EXMAR. Ammonia as a Fuel for Shipping: Challenges and Opportunities, 2020.
- [39] Kyocera. Energy Conversion Devices, Accessed 07.11.2021 n.d. <https://global.kyocera.com/prdct/ece/sofc/index.html>.
- [40] Sunfire. SICHERE VERSORGUNG MIT SAUBERER ENERGIE 2021.
- [41] Zhao Y, Jing R, Zhang Z. Feasibility of solid oxide fuel cell stationary applications in China's building sector and relevant progress. In: Sharifzadeh MBT-D and O of SOFC, editor. *Design and Operation of Solid Oxide Fuel Cells*, Elsevier; 2020, p. 359–93. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815253-9.00013-6>.
- [42] Mehrpooya M, Sadeghzadeh M, Rahimi A, Pouriman M. Technical performance analysis of a combined cooling heating and power (CCHP) system based on solid oxide fuel cell (SOFC) technology – A building application. *Energy Convers Manag* 2019;198:111767. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.06.078>.
- [43] Deepika P, Kumar MN, Sivasankar P. A Review : Bloom Box – a Solid Oxide Fuel Cell. *International Research Journal of Engineering and Technology* 2018;5:1562–7.
- [44] The Netherlands Enterprise Agency. Hydrogen Economy Development in Korea 2020:1–10.
- [45] Brus G, Raczkowski PF, Kishimoto M, Iwai H, Szmyd JS. A microstructure-oriented mathematical model of a direct internal reforming solid oxide fuel cell. *Energy Convers Manag* 2020;213:112826. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112826>.
- [46] Siddiqui O, Dincer I. A review and comparative assessment of direct ammonia fuel cells. *Thermal Science and Engineering Progress* 2018;5:568–78. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2018.02.011>.
- [47] Jeerh G, Zhang M, Tao S. Recent progress in ammonia fuel cells and their potential applications. *J Mater Chem A Mater* 2021;9:727–52. <https://doi.org/10.1039/d0ta08810b>.
- [48] Oh S, Oh MJ, Hong J, Yoon KJ, Ji H-I, Lee J-H, et al. A comprehensive investigation of direct ammonia-fueled thin-film solid-oxide fuel cells: Performance, limitation, and prospects. *IScience* 2022:105009. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.105009>.

- [49] Maffei N, Pelletier L, McFarlan A. A high performance direct ammonia fuel cell using a mixed ionic and electronic conducting anode. *J Power Sources* 2008;175:221–5. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.040>.
- [50] Zhang L, Yang W. Direct ammonia solid oxide fuel cell based on thin proton-conducting electrolyte. *J Power Sources* 2008;179:92–5. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.061>.
- [51] Sadeghi M, Jafari M, Hajimolana YS, Woudstra T, Aravind PV. Size and exergy assessment of solid oxide fuel cell-based H<sub>2</sub>-fed power generation system with alternative electrolytes: A comparative study. *Energy Convers Manag* 2021;228:113681. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113681>.
- [52] Siddiqui O, Ishaq H, Dincer I. Experimental investigation of improvement capability of ammonia fuel cell performance with addition of hydrogen. *Energy Convers Manag* 2020;205:112372. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112372>.
- [53] Hung YT, Shy SS. A pressurized ammonia-fed planar anode-supported solid oxide fuel cell at 1–5 atm and 750–850°C and its loaded short stability test. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:27597–610. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.064>.
- [54] Shy SS, Hung YT, Chou ZH, Bong ZL, Jhao JJ. Pressurized Ammonia and Syngas Planar Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells and Their Performance Stability Test. *ECS Trans* 2019;91:745–52. <https://doi.org/10.1149/09101.0745ecst>.
- [55] Wang Y, Gu Y, Zhang H, Yang J, Wang J, Guan W, et al. Efficient and durable ammonia power generation by symmetric flat-tube solid oxide fuel cells. *Appl Energy* 2020;270:115185. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115185>.
- [56] Luo Y, Liao S, Chen S, Fang H, Zhong F, Lin L, et al. Optimized coupling of ammonia decomposition and electrochemical oxidation in a tubular direct ammonia solid oxide fuel cell for high-efficiency power generation. *Appl Energy* 2022;307:118158. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.118158>.
- [57] Kishimoto M, Furukawa N, Kume T, Iwai H, Yoshida H. Formulation of ammonia decomposition rate in Ni-YSZ anode of solid oxide fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:2370–80. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.183>.
- [58] Molouk AFS, Okanishi T, Muroyama H, Matsui T, Eguchi K. Electrochemical and Catalytic Behaviors of Ni–YSZ Anode for the Direct Utilization of Ammonia Fuel in Solid Oxide Fuel Cells. *J Electrochem Soc* 2015;162:F1268–74. <https://doi.org/10.1149/2.1011510jes>.
- [59] Miyazaki K, Okanishi T, Muroyama H, Matsui T, Eguchi K. Development of Ni–Ba(Zr,Y)O<sub>3</sub> cermet anodes for direct ammonia-fueled solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2017;365:148–54. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.08.085>.
- [60] Wan Z, Tao Y, Shao J, Zhang Y, You H. Ammonia as an effective hydrogen carrier and a clean fuel for solid oxide fuel cells. *Energy Convers Manag* 2021;228:113729. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113729>.
- [61] Molouk AFS, Yang J, Okanishi T, Muroyama H, Matsui T, Eguchi K. Comparative study on ammonia oxidation over Ni-based cermet anodes for solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2016;305:72–9. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.085>.
- [62] Okura K, Miyazaki K, Muroyama H, Matsui T, Eguchi K. Ammonia decomposition over Ni catalysts supported on perovskite-type oxides for the on-site generation of hydrogen. *RSC Adv* 2018;8:32102–10. <https://doi.org/10.1039/C8RA06100A>.

- [63] Molouk AFS, Okanishi T, Muroyama H, Matsui T, Eguchi K. Electrochemical and Catalytic Behaviors of Ni–YSZ Anode for the Direct Utilization of Ammonia Fuel in Solid Oxide Fuel Cells. *J Electrochem Soc* 2015;162:F1268–74. <https://doi.org/10.1149/2.1011510jes>.
- [64] Miyazaki K, Okanishi T, Muroyama H, Matsui T, Eguchi K. Development of Ni–Ba(Zr,Y)O<sub>3</sub> cermet anodes for direct ammonia-fueled solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2017;365:148–54. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.08.085>.
- [65] Chakraborty D, Petersen HN, Elkjær C, Cagulada A, Johannessen T. Solid ammonia as energy carrier: Current status and future prospects. *Fuel Cells Bulletin* 2009;2009:12–5. [https://doi.org/10.1016/S1464-2859\(09\)70336-0](https://doi.org/10.1016/S1464-2859(09)70336-0).
- [66] Farhad S, Hamdullahpur F. Conceptual design of a novel ammonia-fuelled portable solid oxide fuel cell system. *J Power Sources* 2010;195:3084–90. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.115>.
- [67] Baniasadi E, Dincer I. Energy and exergy analyses of a combined ammonia-fed solid oxide fuel cell system for vehicular applications. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:11128–36. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.234>.
- [68] Maffei N, Pelletier L, Charland JP, McFarlan A. A direct ammonia fuel cell using barium cerate proton conducting electrolyte doped with gadolinium and praseodymium. *Fuel Cells* 2007;7:323–8. <https://doi.org/10.1002/fuce.200600038>.
- [69] Patel HC, Woudstra T, Aravind P v. Thermodynamic analysis of solid oxide fuel cell gas turbine systems operating with various biofuels. *Fuel Cells* 2012;12:1115–28. <https://doi.org/10.1002/fuce.201200062>.
- [70] Liu M, Peng R, Dong D, Gao J, Liu X, Meng G. Direct liquid methanol-fueled solid oxide fuel cell. *J Power Sources* 2008;185:188–92. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.06.076>.
- [71] Cinti G, Desideri U. SOFC fuelled with reformed urea. *Appl Energy* 2015;154:242–53. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.04.126>.
- [72] Cinti G, Discepoli G, Sisani E, Desideri U. SOFC operating with ammonia: Stack test and system analysis. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:13583–90. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.070>.
- [73] Satomi E, Iwai H, Suzuki S, Koide T, Takahashi Y, Eguchi K. Development of Ammonia-Fueled SOFC. *ECS Trans* 2017;78:2537–40. <https://doi.org/10.1149/07801.2537ecst>.
- [74] Okanishi T, Okura K, Srifa A, Muroyama H, Matsui T, Kishimoto M, et al. Comparative Study of Ammonia-fueled Solid Oxide Fuel Cell Systems. *Fuel Cells* 2017;17:383–90. <https://doi.org/10.1002/fuce.201600165>.
- [75] Tan WC, Iwai H, Kishimoto M, Brus G, Szmyd JS, Yoshida H. Numerical analysis on effect of aspect ratio of planar solid oxide fuel cell fueled with decomposed ammonia. *J Power Sources* 2018;384:367–78. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.03.011>.
- [76] Perna A, Minutillo M, Jannelli E, Cigolotti V, Nam SW, Han J. Design and performance assessment of a combined heat, hydrogen and power (CHHP) system based on ammonia-fueled SOFC. *Appl Energy* 2018;231:1216–29. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.138>.

- [77] Chitgar N, Emadi MA, Chitsaz A, Rosen MA. Investigation of a novel multigeneration system driven by a SOFC for electricity and fresh water production. *Energy Convers Manag* 2019;196:296–310. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.06.006>.
- [78] Stoeckl B, Preininger M, Subotić V, Schroettner H, Sommersacher P, Seidl M, et al. Ammonia as Promising Fuel for Solid Oxide Fuel Cells: Experimental Analysis and Performance Evaluation. *ECS Trans* 2019;91:1601–10. <https://doi.org/10.1149/09101.1601ecst>.
- [79] 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. *Energies (Basel)* 2020;13. <https://doi.org/10.3390/en13236173>.
- [80] Stoeckl B, Preininger M, Subotić V, Megel S, Folgner C, Hochenauer C. Towards a wastewater energy recovery system: The utilization of humidified ammonia by a solid oxide fuel cell stack. *J Power Sources* 2020;450. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227608>.
- [81] Kishimoto M, Muroyama H, Suzuki S, Saito M, Koide T, Takahashi Y, et al. Development of 1 kW-class Ammonia-fueled Solid Oxide Fuel Cell Stack. *Fuel Cells* 2020;20:80–8. <https://doi.org/10.1002/fuce.201900131>.
- [82] Selvam K, Komatsu Y, Sciazko A, Kaneko S, Shikazono N. Thermodynamic analysis of 100% system fuel utilization solid oxide fuel cell (SOFC) system fueled with ammonia. *Energy Convers Manag* 2021;249. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114839>.
- [83] Quach TQ, Giap VT, Lee DK, Pineda IT, Ahn KY. Parametric study of a high-performance ammonia-fed SOFC standalone system. *Journal of Mechanical Science and Technology* 2022;36:3193–201. <https://doi.org/10.1007/s12206-022-0550-7>.
- [84] Quach TQ, Giap VT, Keun Lee D, Pineda Israel T, Young Ahn K. High-efficiency ammonia-fed solid oxide fuel cell systems for distributed power generation. *Appl Energy* 2022;324. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119718>.
- [85] Bąkała M, Martsinchyk K, Motyliński K, Kupecki J, Machaj K. Numerical analysis of natural gas, hydrogen and ammonia fueled solid oxide fuel cell based micro cogeneration units with anodic gas recirculation. *Int J Hydrogen Energy* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.267>.
- [86] Hussain S, Yangping L. Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte. *Energy Transitions* 2020;4:113–26. <https://doi.org/10.1007/s41825-020-00029-8>.
- [87] Zarabi Golkhatmi S, Asghar MI, Lund PD. A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2022;161. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112339>.
- [88] Jeon DH. Computational fluid dynamics simulation of anode-supported solid oxide fuel cells with implementing complete overpotential model. *Energy* 2019;188:116050. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116050>.
- [89] Machaj K, Skrzyplikiewicz M, Niemczyk A, Kupecki J, Malecha Z, Chorowski M. Impact of Thickness on Direct Ammonia Decomposition in Solid Oxide Fuel Cells, Numerical and Experimental Research. *ECS Trans* 2023;111:2203–14. <https://doi.org/10.1149/11106.2203ecst>.
- [90] Machaj K, Kupecki J, Niemczyk A, Malecha Z, Brouwer J, Porwisiak D. Numerical analysis of the relation between the porosity of the fuel electrode support and functional

- layer, and performance of solid oxide fuel cells using computational fluid dynamics. *Int J Hydrogen Energy* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.166>.
- [91] Kupecki J, Jewulski J, Milewski J. Multi-Level Mathematical Modeling of Solid Oxide Fuel Cells. *Clean Energy for Better Environment*, InTech; 2012. <https://doi.org/10.5772/50724>.
- [92] Kupecki J, Milewski J, Jewulski J. Investigation of SOFC material properties for plant-level modeling. *Open Chem* 2013;11:664–71. <https://doi.org/10.2478/s11532-013-0211-x>.
- [93] Kupecki J, Milewski J, Jewulski J. Investigation of SOFC material properties for plant-level modeling. *Central European Journal of Chemistry* 2013;11:664–71. <https://doi.org/10.2478/s11532-013-0211-x>.
- [94] Kupecki J. Off-design analysis of a micro-CHP unit with solid oxide fuel cells fed by DME. *Int J Hydrogen Energy*, vol. 40, Elsevier Ltd; 2015, p. 12009–22. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.031>.
- [95] Kupecki J, Milewski J, Szczesniak A, Bernat R, Motylinski K. Dynamic numerical analysis of cross-, co-, and counter-current flow configuration of a 1 kW-class solid oxide fuel cell stack. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:15834–44. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.008>.
- [96] Jeon D, Beale SB, Choi H, Korea S, Pharoah JG. Computational study of heat and mass transfer issues in solid oxide fuel cells NRC Publications Archive Archives des publications du CNRC Computational study of heat and mass transfer issues in solid oxide Jeon , D . H . ; Beale , S . B . ; Choi , H . -W . ; 2010.
- [97] Beale S, Le AD, Roth H, Pharoah J, Choi H-W, De Haart LGJ, et al. Numerical and Experimental Analysis of a Solid Oxide Fuel Cell Stack. *ECS Trans* 2011;35:935–43. <https://doi.org/10.1149/1.3570074>.
- [98] Choi H-W, Berson A, Pharoah J, Beale S. Effect of the Porous Micro-Structural Properties on the Performance with the Cell Model in Solid Oxide Fuel Cells. *ECS Meeting Abstracts* 2011;MA2011-01:974–974. <https://doi.org/10.1149/ma2011-01/12/974>.
- [99] Nishida RT, Beale SB, Pharoah JG. Comparison of Solid Oxide Fuel Cell Stack Performance Using Detailed and Simplified Models. *ASME 2013 11th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology*, vol. 1, American Society of Mechanical Engineers; 2013, p. 1–10. <https://doi.org/10.1115/FuelCell2013-18137>.
- [100] Nishida R, Beale S, Pharoah JG. Impact of Manifolding on Performance of a Solid Oxide Fuel Cell Stack. *ECS Trans* 2013;57:2495–504. <https://doi.org/10.1149/05701.2495ecst>.
- [101] Beale SB, Choi HW, Pharoah JG, Roth HK, Jasak H, Jeon DH. Open-source computational model of a solid oxide fuel cell. *Comput Phys Commun* 2016;200:15–26. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2015.10.007>.
- [102] Beale SB, Choi H-W, Pharoah JG, Roth HK, Jasak H, Jeon DH. Open-source computational model of a solid oxide fuel cell. *Comput Phys Commun* 2016;200:15–26. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2015.10.007>.
- [103] Todd B, Young JB. Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modelling. *J Power Sources* 2002;110:186–200. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00277-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00277-X).

- [104] Błesznowski M, Sikora M, Kupecki J, Makowski Ł, Orciuch W. Mathematical approaches to modelling the mass transfer process in solid oxide fuel cell anode. *Energy* 2022;239. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121878>.
- [105] Janardhanan V. A detailed approach to model transport, heterogeneous chemistry, and electrochemistry in solid-oxide fuel cells. Universitätsverlag Karlsruhe, 2007. <https://doi.org/10.5445/KSP/1000007181>.
- [106] Chase MW, Curnutt JL, Downey JR, McDonald RA, Syverud AN, Valenzuela EA. JANAF Thermochemical Tables, 1982 Supplement. *J Phys Chem Ref Data* 1982;11:695–940. <https://doi.org/10.1063/1.555666>.
- [107] Prs SA. Część VIII – Urządzenia elektryczne i systemy sterowania – styczeń 2021 2021.
- [108] Haseltalab A, van Biert L, Sapra H, Mestemaker B, Negenborn RR. Component sizing and energy management for SOFC-based ship power systems. *Energy Convers Manag* 2021;245:114625. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114625>.
- [109] Al-Falahi MDA, Tarasiuk T, Jayasinghe SG, Jin Z, Enshaei H, Guerrero JM. Ac ship microgrids: Control and power management optimization. *Energies (Basel)* 2018;11:1–20. <https://doi.org/10.3390/en11061458>.
- [110] Haseltalab A, Negenborn RR. Model predictive maneuvering control and energy management for all-electric autonomous ships. *Appl Energy* 2019;251:113308. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113308>.
- [111] Yigit K, Acarkan B. A new electrical energy management approach for ships using mixed energy sources to ensure sustainable port cities. *Sustain Cities Soc* 2018;40:126–35. <https://doi.org/10.1016/j.scs.2018.04.004>.
- [112] Elcogen. SOFC technical data n.d.
- [113] Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition. vol. 30. Second. 2000.
- [114] Leonide A, Apel Y, Ivers-Tiffée E. SOFC Modeling and Parameter Identification by means of Impedance Spectroscopy. *ECS Meeting Abstracts* 2009;MA2009-01:1439–1439. <https://doi.org/10.1149/ma2009-01/42/1439>.
- [115] Stempien JP, Ni M, Sun Q, Chan SH. Thermodynamic analysis of combined solid oxide electrolyzer and fischer-tropsch processes. *Energy* 2015;81:682–90. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.01.013>.
- [116] Rizvi SFJ, Miran S, Azam M, Arif W, Wasif M, Garcia HP. Numerical Analysis of a Liquid Nitrogen (LN<sub>2</sub>) Engine for Efficient Energy Conversion. *ACS Omega* 2021;6:15663–73. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00582>.
- [117] Banaszkiwicz T, Chorowski M, Gizicki W. Comparative analysis of oxygen production for oxy-combustion application. *Energy Procedia*, vol. 51, Elsevier Ltd; 2014, p. 127–34. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.014>.
- [118] Rouwenhorst KHR, Van der Ham AGJ, Mul G, Kersten SRA. Islanded ammonia power systems: Technology review & conceptual process design. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2019;114:109339. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109339>.
- [119] Banaszkiwicz T, Chorowski M, Gizicki W, Jedrusyna A, Kielar J, Malecha Z, et al. Liquefied Natural Gas in Mobile Applications—Opportunities and Challenges. *Energies (Basel)* 2020;13:5673. <https://doi.org/10.3390/en13215673>.

- [120] Motylinski K, Wierzbicki M, Kupecki J, Jagielski S. Investigation of off-design characteristics of solid oxide electrolyser (SOE) operating in endothermic conditions. *Renew Energy* 2021;170:277–85. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.01.097>.
- [121] Barra PHA, de Carvalho WC, Menezes TS, Fernandes RAS, Coury DV. A review on wind power smoothing using high-power energy storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2021;137:110455. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110455>.
- [122] Ådnanes AK. *Abb* 2003-04-22 2003.