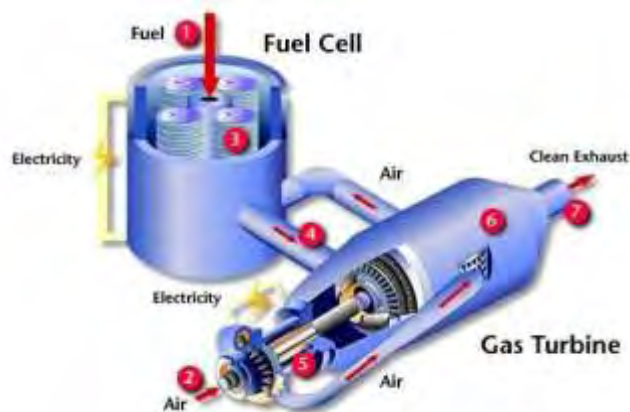


# ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΜΕ  
ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ  
ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ – ΑΕΡΙΟΣΤΡΟΒΙΛΟΥ  
SOFC - GT



Εργασία Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης  
του Ευάγγελου Α. Ντούρλια  
*Διπλ. Μηχανολόγου Μηχανικού Βιομηχανίας*

Επιβλέπων

Π. Ε. Τσιακάρης

# ΒΟΛΟΣ 2013

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	4
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	6
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	7
<b>1. ΤΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΟ</b>	
1.1 Εισαγωγή – Ιστορική αναδρομή	9
1.2 Ορισμός του Φυσικού Αερίου	13
1.3 Χρήσεις του Φυσικού Αερίου	14
1.3.1 Το Φυσικό Αέριο στη βιομηχανία	15
1.3.2 Φυσικό Αέριο και παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας	18
1.3.3 Το Φυσικό Αέριο στη χημική βιομηχανία	21
1.3.4. Το Φυσικό Αέριο ως καύσιμο στα μέσα μεταφοράς	22
1.4 Φυσικό Αέριο και περιβάλλον	24
1.4.1 Βασικοί ρύποι από την καύση του Φυσικού Αερίου	25
<b>2. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ</b>	
2.1 Εισαγωγή – Ιστορική αναδρομή	28
2.2 Αρχή Λειτουργίας των Ηλεκτροχημικών Στοιχείων Καυσίμου	30
2.3 Γενικά Χαρακτηριστικά	33
2.3.1 Κυριότεροι Τύποι Ηλεκτροχημικών Στοιχείων Καυσίμου	35
2.4 Καύσιμα των Ηλεκτροχημικών Στοιχείων Καυσίμου	43
2.5 Τα Ηλεκτροχημικά Στοιχεία Καυσίμου και το Περιβάλλον	44
2.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των Ηλεκτροχημικών Στοιχείων Καυσίμου	45
2.7 Εφαρμογές των Ηλεκτροχημικών Στοιχείων Καυσίμου	46
2.7.1 Τα Ηλεκτροχημικών Στοιχείων Καυσίμου στα αυτοκίνητα	47
2.7.2 Χρησιμοποίηση των Ηλεκτροχημικών Στοιχείων Καυσίμου σε εμπορικές και οικιακές εφαρμογές	52
2.7.3 Τα Ηλεκτροχημικά Στοιχεία Καυσίμου σε κύκλους παραγωγής ισχύος	55
2.8 Ηλεκτροχημικό Στοιχείο Καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC)	55
2.8.1 Περιγραφή και λειτουργία ενεργειακού συστήματος με χρήση SOFC	55
2.8.2 Δομή και λειτουργία ενός Ηλεκτροχημικού Στοιχείου Καυσίμου SOFC	59
2.8.2.1 Βασικά στοιχεία ενός Ηλεκτροχημικού Στοιχείου Καυσίμου SOFC	59

2.8.2.2	Τύποι Ηλεκτροχημικών Στοιχείων Καυσίμου SOFC	61
2.8.2.3	Βασικές διαστάσεις και χαρακτηριστικά στοιχεία ενός Ηλεκτροχημικού Στοιχείου Καυσίμου SOFC	63
2.9	Σύγχρονες ερευνητικές δραστηριότητες	65

### **3. ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΤΑ SOFC**

3.1	Γενικά	67
3.2	Αναμόρφωση με ατμό	68
3.3	Αναμόρφωση CH <sub>4</sub> από CO <sub>2</sub>	72
3.4	Μερική οξείδωση	76
3.5	Αυτόθερμη αναμόρφωση	79
3.6	Εσωτερική και εξωτερική αναμόρφωση	81
3.6.1	Έμμεση εσωτερική αναμόρφωση	82
3.6.2	Άμεση εσωτερική αναμόρφωση	83
3.7	Μέθοδοι απομάκρυνσης του CO από το προϊόν της αναμόρφωσης	83
3.8	Παρούσα χρήση τεχνολογιών αναμόρφωσης και αξιολόγησή τους	85

### **4. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΥΜΠΑΡΑΓΩΓΗΣ SOFC-GT**

4.1	Γενικά	87
4.2	Υβριδικά συστήματα Ηλεκτροχημικών Στοιχείων Καυσίμου SOFC-GT	89
4.3	Τα Ηλεκτροχημικά Στοιχεία Καυσίμου σε κύκλους παραγωγής ισχύος	93
4.4	Τεχνικά Χαρακτηριστικά	98
4.5	MTG – SOFC. Κατανεμημένη Παραγωγή Ισχύος	100
4.6	MTG – SOFC. Κεντρική Παραγωγή Ισχύος	102
4.7	Θερμοδυναμική ανάλυση υβριδικών συστημάτων SOFC-GT τροφοδοτούμενων με υγρά καύσιμα.	104
4.7.1.	Διατάξεις SOFC-GT	104
4.7.2	Απόδοση	106
4.7.3	Συνολική επένδυση κεφαλαίου (Total Capital Investment TCI)	108
4.8	Μελέτη απόδοσης υβριδικού συστήματος Ηλεκτροχημικού Στοιχείου Καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη και αεριοστροβίλου (SOFC-GT), που σχεδιάστηκε για χρήση με μεθάνιο και λειτουργεί με μη σχεδιασμένα καύσιμα	109
4.8.1	Διαμόρφωση συστήματος	110
4.8.2	Μοντέλο SOFC	112
4.8.3	Απόδοση μερικού φορτίου	113
4.8.4	Μέτρα αύξησης παραγωγής ενέργειας για μη σχεδιασμένα καύσιμα	117

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

1.1.1	Η πηγή του Drake, στο Titusville.	11
1.3.1	Κατανάλωση του Φυσικού Αερίου, ανά τομέα	15
1.3.2.1	Συμμετοχή μορφών ενέργειας στην ηλεκτροπαραγωγή, παγκοσμίως	19
1.3.4.1	Χρήση φυσικού αερίου σε λεωφορείο	23
1.4.1	Εκπομπές ρύπων από διάφορα καύσιμα	25
1.4.1.1	Σχηματισμός εκπομπών CO <sub>2</sub> σε χιλιόγραμμα για κάθε παραγόμενη κιλοβατώρα ισχύος, για διάφορα καύσιμα	26
1.4.1.2	Εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα	27
2.1.1	Σχηματική αναπαράσταση ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου (Η.Σ.Κ)	28
2.1.2	Αρχή λειτουργίας ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου	29
2.2.1	Βασική αρχή λειτουργίας ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου	31
2.3.1.1	Αλκαλικό στοιχείο καυσίμου	35
2.3.1.2	Στοιχείο καυσίμου με ηλεκτρολύτη φωσφορικού οξέος	36
2.3.1.3	Η βασική δομή ενός PEMFC	37
2.3.1.4	Η βασική δομή του MCFC	39
2.3.1.5	Ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου άμεσης επαφής μεθανόλης	40
2.3.1.6	Αρχή λειτουργίας ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου με στερεό ηλεκτρολύτη	41
2.6.1	Βαθμός απόδοσης μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος	46
2.7.1.1	Σχηματική αναπαράσταση αυτοκινήτου με Η.Σ.Κ.	48
2.7.1.2	Necar 4	51
2.7.2.1	Εμπορικό ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου PEMFC	53
2.8.1.1	Ολοκληρωμένο σύστημα ενέργειας (BOP) με τα επιμέρους στοιχεία του	58
2.8.2.1	Ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου τύπου SOFC και τα βασικά του μέρη	60
2.8.2.2.1	Επίπεδος σχεδιασμός SOFC	62
2.8.2.2.2	Κυλινδρικός σχεδιασμός SOFC	63
2.8.2.3.1	Τρισδιάστατο σχέδιο ενός επίπεδου SOFC	64
2.8.2.3.2	Σχετική διάταξη τμημάτων μιας συστοιχίας επίπεδων SOFCs	64
3.2.1	Ολοκληρωμένο σύστημα επεξεργασίας φυσικού αερίου με χρήση προ-αναμορφωτή και εσωτερική	71

	αναμόρφωση σε SOFC	
3.4.1	Σχηματική απεικόνιση των βασικών στοιχείων ενός αντιδραστήρα μερικής οξείδωσης – POX	78
3.4.2	Αντιδραστήρας μερικής οξείδωσης με καταλύτη	78
3.5.1	Αντιδραστήρας αυτόθερμης αναμόρφωσης	80
3.6.1	Άμεση και έμμεση εσωτερική αναμόρφωση	82
4.3.1	Κύκλος ισχύος με ανάκτηση θερμότητας	94
4.3.2	Διαμόρφωση συστήματος με ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου	94
4.3.3	Συνδυασμένος κύκλος SOFC-Αεροστροβίλου	95
4.3.4	Συνδυασμένος κύκλος 2 SOFC-Αεροστροβίλου	96
4.4.1	Micro Turbine Generator-Solid Oxide Fuel Cell (MTG-SOFC)	100
4.4.2	MTG-MCFC	100
4.5.1	MTG-SOFC 220KW	101
4.6.1	GTE-SOFC 300MW	103
4.7.1.1	Διατάξεις SOFC-GT	105
4.7.2.1	Απόδοση του HSs	106
4.7.2.2	Μέγιστο της απόδοσης	107
4.7.3.1	Ελάχιστες τιμές της συνολικής επένδυσης κεφαλαίου	108
4.8.1.1	Διαμόρφωση του υβριδικού συστήματος SOFC-GT	111
4.8.2.1	Γεωμετρικό προφίλ του σωληνοειδούς SOFC	112
4.8.3.1	Ηλεκτροχημική απόδοση και παράμετροι λειτουργίας του υβριδικού συστήματος SOFC-GT που τροφοδοτείται με μεθάνιο	113
4.8.3.2	Ηλεκτροχημική απόδοση και παράμετροι λειτουργίας του υβριδικού συστήματος SOFC-GT που τροφοδοτείται με υδρογόνο	115
4.8.3.3	Ηλεκτροχημική απόδοση και παράμετροι λειτουργίας του υβριδικού συστήματος SOFC-GT που τροφοδοτείται με αιθανόλη	116
4.8.3.4	Γραμμή λειτουργίας του αεριοστροβίλου, για διαφορετικά καύσιμα σε λειτουργία μερικού φορτίου	117
4.8.4.1	Ενίσχυση της ισχύος εξόδου του υβριδικού συστήματος υδρογόνου, με διαφορετικές μεθόδους	118
4.8.4.2	Γραμμή λειτουργίας του αεριοστροβίλου σε διαφορετικές περιπτώσεις ενίσχυσης της ισχύος	119

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

1.2.1	Συστατικά του φυσικού αερίου ανάλογα με την προέλευσή του	14
2.3.1	Ταξινόμηση των κυριότερων τύπων Η.Σ.Κ	42
2.3.2	Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια καθώς και η μεταφορά ηλεκτρονίων	43
2.3.3	Προτεινόμενοι ηλεκτροκαταλύτες για Η.Σ.Κ.	43
2.7.1.1	Κατασκευαστικά στοιχεία για το NECAR 4	51
2.7.1.2	Χαρακτηριστικά στοιχεία του FCEV	52
2.8.1.1	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα SOFC	57
2.8.2.3.1	Τυπικές διαστάσεις των SOFC	64
2.8.2.3.2	Ηλεκτροχημικές ιδιότητες και στοιχεία μεταφοράς τυπικού SOFC	65
2.8.2.3.3	Συνθήκες λειτουργίας τυπικού SOFC	65
4.2.1.1	Εφαρμογές των ενεργειακών συστημάτων GT-HTFC	91
4.2.1.2	Λίστα άμεσων αναγκών για την αντιμετώπιση προβλημάτων στα υβριδικά συστήματα	92
4.3.1	Χαρακτηριστικά του κύκλου ισχύος	94
4.3.2	Χαρακτηριστικά του συνδυασμένου κύκλου	95
4.3.3	Χαρακτηριστικά του συνδυασμένου κύκλου με 2 SOFC	96
4.8.1.1	Αντιδράσεις στο σωληνοειδή SOFC	110

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ανάγκη για καθαρή ενέργεια και για μείωση των εκπομπών καυσαερίων ενισχύει τη διερεύνηση εναλλακτικών λύσεων για παραγωγή ενέργειας. Για τους λόγους αυτούς, παρατηρείται τις τελευταίες δεκαετίες μια προσπάθεια εφαρμογής προηγμένων συστημάτων μετατροπής ενέργειας και μια τάση για την ανάπτυξη διεργασιών φιλικών προς το περιβάλλον.

Στα προηγμένα συστήματα μετατροπής ενέργειας συγκαταλέγονται τα Ηλεκτροχημικά Στοιχεία Καυσίμου (Η.Σ.Κ.), ενώ η εκμετάλλευση του φυσικού αερίου, στα συστήματα αυτά, αποτελεί μια φιλική διεργασία προς το περιβάλλον. Τα Η.Σ.Κ. χαρακτηρίζονται από υψηλές αποδόσεις μετατροπής της χημικής ενέργειας των καυσίμων σε ηλεκτρική, ενώ σε σύγκριση με τα υπόλοιπα συμβατικά συστήματα (ΜΕΚ, κλπ), είναι περισσότερο φιλικά προς το περιβάλλον. Εάν τα υψηλής θερμοκρασία ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου συνδυαστούν με θερμικούς κύκλους και ιδιαίτερα με αεριοστρόβιλους (Gas Turbines GTs), τότε οι αποδόσεις τους είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες.

Στην παρούσα εργασία γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση που αφορά, στο φυσικό αέριο ως καύσιμο, στα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου, στις μεθόδους αναμόρφωσης του φυσικού αερίου καθώς επίσης και στα υβριδικά συστήματα που προκύπτουν από τον συνδυασμό ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου και αεριοστρόβιλους.

## **ABSTRACT**

The need for clean energy and fuel reduction empowers the research for alternative solutions in the field of energy production. Therefore, in the past decades, there has been an effort to apply advanced systems for converting, efficiently and environmentally friendly, energy,

The advanced systems of converting energy include the electrochemical fuel cells, while the use of natural gas, in these systems is a process friendly to the environment. The electrochemical fuel cells, are characterized by high efficiency of converting the chemical energy of fuels into electricity, while in comparison to the rest of the conventional systems, are more friendly to the environment. Particularly by combining them with conventional energy converting systems and especially with gas turbines GTs, a remarkable efficiency enhancement could be obtained.

In this thesis a review on the literature in the fields of the natural gas as a fuel, the electrochemical fuel cells, the methods of reforming the natural gas and the hybrid systems that consist of Electrochemical Fuel Cells and Gas Turbines is presented.



# 1. ΤΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΟ

## 1.1 Εισαγωγή – Ιστορική αναδρομή

Τα αέρια καύσιμα είναι γνωστά στον άνθρωπο από την αρχαιότητα, παρόλο που δεν είχε κατανοήσει τη φύση και την ωφελιμότητά τους. Τα συναντούμε στη φύση, είτε με τη μορφή πιδάκων από τη γη μετά από μεγάλους σεισμούς ή τοπικές γεωλογικές μεταβολές, είτε με τη μορφή εκλύσεων βιοαερίου σε ελώδεις περιοχές (τις συγκεκριμένες περιοχές τις ονόμαζαν τόπους θανάτου ή σκοτεινές περιοχές) ή εκρήξεις από τυχαία φυσικά γεγονότα (π.χ. κεραυνούς). Με βάση την εμπειρία, του ο άνθρωπος γνώριζε ότι τα αέρια αυτά προκαλούσαν βλάβες στον ανθρώπινο οργανισμό. Συνήθως τα αέρια καύσιμα ο άνθρωπος τα «συναντούσε» στις περιοχές όπου υπήρχαν επιφανειακές πηγές αργού πετρελαίου ή έρχονταν στην επιφάνεια κατά τη διάρκεια αναζήτησης νερού (σκάψιμο πηγαδιών). Οι μεγαλύτερες ποσότητες αργού πετρελαίου και οι εκκλήσεις αερίων καυσίμων που συνόδευαν την εμφάνισή του, παρατηρήθηκαν στην αρχαία Μεσοποταμία. Οι Βαβυλώνιοι (κάτοικοι της Μεσοποταμίας) βάφτισαν το αργό πετρέλαιο νάφθα[1].

Οι πρώτες ενδείξεις για ύπαρξη φυσικού αερίου ανέρχονται μεταξύ 6000 και 2000 π.Χ. στο Ιράν. Στην αρχαία Κίνα οι επιστήμονες και οι τεχνολόγοι της εποχής ήταν οι πρώτοι που χρησιμοποίησαν το φυσικό αέριο σε βιομηχανική κλίμακα για την παραγωγή του αλατιού. Ανοίχθηκαν γύρω στα 900-1000 φρεάτια και το αέριο μεταφερόταν με αγωγούς από μπαμπού. Αυτό συνέβη το χρονικό διάστημα των δυναστειών του Κιν (221-207 π.Χ.) και Χαν (202 π.Χ.-9 μ.Χ.).

Ο άνθρωπος όμως δεν ευτύχησε ή δε μπόρεσε να επινοήσει μεθόδους ελέγχου και εκμετάλλευσης των αερίων καυσίμων παρά μόνο στα τέλη του 18<sup>ου</sup> αιώνα με την κατανόηση της ωφελιμότητας των ιδιοτήτων του φωταερίου που ήταν παραπροϊόν της απόσταξης του γαιάνθρακα (ορυκτός άνθρακας) [1].

Στην Ευρώπη η ύπαρξη του φυσικού αερίου ήταν ακόμη άγνωστη και ανακαλύφθηκε το 1659 στην Αγγλία. Το 1670 άρχισε να παράγεται φυσικό αέριο από απόσταξη ανθράκων, ενώ το 1790 άρχισε να χρησιμοποιείται για φωτισμό δρόμων και σπιτιών [2].

Το 1792, ο W. Murdock κατόρθωσε να ελέγξει το παραγόμενο φωταέριο από την απόσταξη του γαιάνθρακα και να το διοχετεύσει με δίκτυο φωτίζοντας έτσι το σπίτι του (Redruth της Κορνουάλης στη Μεγάλη Βρετανία). Μετά από αυτό η εξέλιξη στην εκμετάλλευση του φωταερίου ήταν ραγδαία [1]. Το φωταέριο, όμως, λόγω της μεγάλης ποσότητας μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και υδρογόνου, που περιείχε στο μείγμα του, ήταν τοξικό για τον άνθρωπο και υπερβολικά εκρηκτικό. Για το λόγο αυτό στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα καταργήθηκε η χρήση του και αντικαταστάθηκε από το φυσικό αέριο. Οι πρώτες αναφορές για το φυσικό αέριο έχουν καταγραφεί από την εποχή του προφήτη Μωϋσή το 1200 π.Χ. περίπου. Η τυχαία ανάφλεξη πιδάκων μεθανίου, στα όρη της Παλαιστίνης, θεωρήθηκαν ως θεϊκό σημάδι και γι' αυτό ονομάστηκαν «θεϊκές φωτιές». Η αρχαία κατάρα των βάλτων, το βιοαέριο της σήψης οργανικών υλικών, έγινε αντιληπτό, από τον Ιταλό επιστήμονα A. Volta, στις βαλτώδεις εκτάσεις της λίμνης Maggiore το 1776 και λόγω της ευφλεκτότητας του ονομάστηκε από αυτόν «εύφλεκτος αέρας των βάλτων». Ο όρος φυσικό αέριο καθιερώθηκε το 1865 από τον Γερμανό φυσικό επιστήμονα Hofmann [1].

Το 1859 ο Αμερικανός G. H. Bissel πραγματοποίησε την πρώτη γεώτρηση για εξόρυξη αργού πετρελαίου στην Πενσυλβανία των Ηνωμένων Πολιτειών. Με την έναρξη εξόρυξης αργού πετρελαίου άρχισε και η επεξεργασία του με τη διαδικασία της απόσταξης που ήταν γνωστή αλλά τελειοποιήθηκε και προσαρμόστηκε τις ανάγκες της Βιομηχανίας Πετρελαίου. Κατά το πρώτο διάστημα των εξορύξεων αργού πετρελαίου το φυσικό αέριο που υπήρχε στο πετρελαϊκό πεδίο, διέφευγε στην ατμόσφαιρα (ή έκλειναν την γεώτρηση) γιατί δεν είχε αναπτυχθεί η τεχνολογία μεταφοράς, αποθήκευσης και εκμετάλλευσής του. Τα αέρια γεωτρήσεων όπως επίσης και τα παραγόμενα, από την απόσταξη του αργού πετρελαίου, παραπροϊόντα (βενζίνη κλπ.) θεωρούνταν ως μη εκμεταλλεύσιμα και απορρίπτονταν στο περιβάλλον [1].

Στις 27 Αυγούστου 1859 ο Edwin Drake άντλησε φυσικό αέριο από βάθος 22 μέτρων στην πόλη Titusville της Pennsylvania (Σχήμα 1.1.1). Η ανακάλυψη αυτή οδήγησε

στην κατασκευή του πρώτου αγωγού μεταφοράς φυσικού αερίου στις Η.Π.Α. Ο αγωγός αυτός είχε διάμετρο 6,5cm και μήκος 9km μεταξύ της πηγής και της κατοικημένης περιοχής. Η εντυπωσιακή ανακάλυψη του Edwin Drake αποτέλεσε και αποτελεί μία από τις μεγαλύτερες και πιο κερδοφόρες βιομηχανίες [4].



**Σχήμα 1.1.1** Η πηγή του Drake, στο Titusville [3].

Κατά το 19<sup>ο</sup> αιώνα το φυσικό αέριο χρησιμοποιούταν αποκλειστικά για φωτισμό. Μετά το 1890, ο ηλεκτρισμός παίρνει τη θέση του αερίου και αρχίζουν να αναζητούνται νέες εφαρμογές του Φ.Α. Ο Robert Bunsen το 1885 κατασκεύασε τους πρώτους καυστήρες φυσικού αερίου, παράλληλα με την εξέλιξη των θερμοστατών. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να δοθεί η δυνατότητα εκμετάλλευσης της θερμογόνου δύναμης και να αναγνωριστούν γενικά οι θερμικές ιδιότητες ενός νέου καυσίμου, το οποίο έμελλε να χρησιμοποιηθεί για θέρμανση και άλλες οικιακές χρήσεις [4].

Η χρησιμότητα του στη βιομηχανία και ηλεκτροπαραγωγή ήταν σχετικά μικρή μέχρι το Β' Παγκόσμιο πόλεμο, γεγονός που οφειλόταν κυρίως στη μη ανάπτυξη των αγωγών μεταφοράς του. Ένας από τους πρώτους μεγάλους αγωγούς κατασκευάστηκε το 1891. Είχε μήκος 192km και μετέφερε αέριο από τις πηγές στο κέντρο της Indiana και του Chicago. Δεν χρησιμοποιούσε συμπιεστή για τη μεταφορά του καθότι το αέριο βρισκόταν στο υπέδαφος σε πίεση 35atm περίπου. Η πίεση αυτή ήταν αρκετή για να επιτρέψει τη μεταφορά του φυσικού αερίου χωρίς να είναι αναγκαία η παρουσία σταθμών συμπίεσης [4].

Μετά το 2<sup>ο</sup> Παγκόσμιο πόλεμο, με την ανάπτυξη της τεχνολογίας κατασκευής αγωγών για τη μεταφορά του φυσικού αερίου, αλλά και την ανάπτυξη της τεχνολογίας

των εξορύξεων και των αγωγών για τη μεταφορά φυσικού αερίου σε μεγάλες αποστάσεις, καθιερώθηκε πλέον η χρήση του φυσικού αερίου ως πηγής ενέργειας με πολλαπλές εφαρμογές [4].

Στο παρελθόν το να ανακαλύψει κανείς κοιτάσματα φυσικού αερίου, χωρίς πετρέλαιο, θεωρούνταν αποτυχία εξαιτίας του αυξημένου κόστους μεταφοράς του αερίου από τους χώρους παραγωγής στους χώρους κατανάλωσης. Βέβαια από τότε μέχρι σήμερα η κατάσταση αυτή έχει αλλάξει για τρεις βασικούς λόγους:

α) Έχει γίνει πλέον συνείδηση ότι τα αποθέματα του πετρελαίου είναι περιορισμένα και συνεχώς εξαντλούνται, ενώ αντίθετα οι ενεργειακές ανάγκες, ιδιαίτερα των βιομηχανικών περιοχών, αυξάνονται συνεχώς [5].

β) Η παραγωγή της ενέργειας αποτελεί μία από τις κύριες πηγές περιβαλλοντικής επιβάρυνσης. Τόσο κατά την παραγωγή της, όσο και κατά τη μετατροπή και χρήση των διαφόρων ενεργειακών μορφών εκλύονται τεράστιες ποσότητες αερίων ρύπων που συμβάλλουν στην υποβάθμιση της ποιότητας του περιβάλλοντος, σε τοπικό επίπεδο (φωτοχημικό νέφος, όξινη βροχή), αλλά και σε παγκόσμια κλίμακα (φαινόμενο θερμοκηπίου). Η περιβαλλοντική διάσταση του ενεργειακού προβλήματος έχει ήδη αναγνωρισθεί σε διεθνές επίπεδο και τείνει να αποτελέσει βασική παράμετρο για τη διαμόρφωση ενεργειακής πολιτικής. Ειδικότερα, στα πλαίσια της Ευρωπαϊκής Ένωσης οι ενεργειακές στρατηγικές και τα ειδικότερα μέτρα που προτείνονται, έχουν σαφή προσανατολισμό προς την αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών προβλημάτων που συνδέονται με την παραγωγή και τη χρήση της ενέργειας. Το φυσικό αέριο παίζει έναν όλο και πιο σημαντικό ρόλο, τόσο ως καύσιμη πρώτη ύλη υψηλής ποιότητας, καθώς ρυπαίνει πολύ λιγότερο από το πετρέλαιο και φυσικά τον άνθρακα, όσο και ως πρώτη ύλη για την τεράστια αγορά καυσίμων υδρογονανθράκων [5].

γ) Η κατανομή των κοιτασμάτων του φυσικού αερίου είναι πολύ διαφορετική από αυτή του πετρελαίου, γεγονός που προφανώς θα έχει σημαντικές γεωπολιτικές επιπτώσεις. Αξίζει βέβαια να σημειωθεί ότι το μεγαλύτερο μέρος των αποθεμάτων που έχουν ανακαλυφθεί τα τελευταία χρόνια, βρίσκεται σε απομακρυσμένες περιοχές που απέχουν μεγάλες αποστάσεις από τα μεγάλα κέντρα κατανάλωσης με αποτέλεσμα το κόστος μεταφοράς του φυσικού αερίου να είναι απαγορευτικό. Οι περιοχές αυτές

βρίσκονται στην Ν.Α Ασία στην ζώνη του Ειρηνικού, στη Μέση Ανατολή και στην Αφρική [5].

Η Ευρώπη ήταν ο μεγαλύτερος εισαγωγέας φυσικού αερίου ως το 1959. Τη χρονιά αυτή έγινε η πρώτη γεώτρηση στην Ευρώπη που έδωσε φυσικό αέριο (Slochteren της Ολλανδίας) για να ακολουθήσει η ανεύρεση φυσικού αερίου, το 1965, στο υποθαλάσσιο επίπεδο της Μαύρης Θάλασσας, που δικαιοδοτικά (υφαλοκρηπίδα) ανήκει στην Μ. Βρετανία. Στα τέλη της δεκαετίας του '70 ανακαλύφθηκαν οι μεγαλύτερες ποσότητες φυσικού αερίου στον κόσμο (Ρωσία-Σιβηρία). Μετά από αυτό το γεγονός οι εξελίξεις ήταν ραγδαίες. Όλες οι χώρες της Ευρώπης συνδέθηκαν με δίκτυα φυσικού αερίου που προέρχεται από τη Ρωσία.

Το φυσικό αέριο και το υγραέριο έχοντας μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη από το φωταέριο και χωρίς να έχουν την τοξικότητα που είχε αυτό, το αντικατέστησαν σε όλες τις εγκαταστάσεις κατανάλωσης. Η απαίτηση μεγαλύτερης ποσότητας αέρα για την καύση του φυσικού αερίου επέβαλε την αντικατάσταση όλων των συσκευών κατανάλωσης που έως τότε χρησιμοποιούνταν.

Σήμερα το φυσικό αέριο και το υγραέριο χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, την κίνηση οχημάτων, καθώς επίσης στα οικιακά δίκτυα και στη Βιομηχανία [5].

## **1.2 Ορισμός του Φυσικού Αερίου**

Γενικά τα αέρια καύσιμα είναι μια μορφή ενέργειας η οποία προορίζεται κυρίως για βιομηχανική και οικιακή χρήση. Περιλαμβάνουν μια μεγάλη ποικιλία αερίων συστατικών, μερικά από τα οποία βρίσκονται μέσα στη γη, ενώ άλλα παράγονται βιομηχανικά. Σήμερα το κυριότερο αέριο καύσιμο είναι το φυσικό αέριο [1].

Το φυσικό αέριο είναι ένα μίγμα αερίων υδρογονανθράκων, που βρίσκονται σε κοιλότητες του υπεδάφους. Το φυσικό αέριο, στο υπέδαφος, μπορεί και να συνυπάρχει με το αργό πετρέλαιο. Η σύσταση των πηγών του φυσικού αερίου διαφέρει σημαντικά ανάλογα με τις περιοχές εξόρυξης του. Το κύριο συστατικό του είναι το μεθάνιο σε ποσοστό 85%-95%. Στη σύστασή του συμπεριλαμβάνονται και βαρύτεροι υδρογονάνθρακες όπως αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο κλπ. Επίσης περιέχει άζωτο,

διοξείδιο του άνθρακα, υδρόθειο και υδρατμούς [6]. Στον πίνακα 1.2.1. παρουσιάζεται η σύσταση του Ρωσικού και του Αλγερινού φυσικού αερίου [7].

Το φυσικό αέριο λέγεται ότι βρίσκεται σε «ξηρή» κατάσταση, εάν απουσιάζουν τα πιο βαριά κλάσματα των υδρογονανθράκων από το μεθάνιο ή σε «υγρή» κατάσταση εάν περιέχει σημαντικές ποσότητες προπανίου, βουτανίου και πεντανίου [2].

**Πίνακας 1.2.1** Συστατικά του φυσικού αερίου ανάλογα με την προέλευσή του [7].

Τυπική Σύσταση Φυσικού Αερίου		
ΣΥΣΤΑΣΗ	ΡΩΣΙΚΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ	ΑΛΓΕΡΙΝΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ
Περιεκτικότητα (% κ.ο.) σε :		
Μεθάνιο (CH <sub>4</sub> )	98	91.2
Αιθάνιο (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	0.6	6.5
Προπάνιο (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	0.2	1.1
Βουτάνιο (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	0.2	0.2
Πεντάνιο (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ) και βαρύτερα	0.1	-
Άζωτο (N <sub>2</sub> )	0.8	1.0
Διοξείδιο του άνθρακα (CO <sub>2</sub> )	0.1	-
Ανωτέρα Θερμογόνοσ Δύναμη	από 8,600 kcal/Nm <sup>3</sup> έως 9,500 kcal/Nm <sup>3</sup>	από 9,640 kcal/Nm <sup>3</sup> έως 10,650 kcal/Nm <sup>3</sup>
Το φυσικό αέριο δεν περιέχει στερεά σώματα		

Στη συνέχεια δίνονται ορισμένα χρήσιμα στοιχεία σχετικά με τις χρήσεις του φυσικού αερίου, καθώς επίσης και με τον τρόπο που επιβαρύνεται το περιβάλλον από τα διάφορα καύσιμα.

### 1.3 Χρήσεις του Φυσικού Αερίου

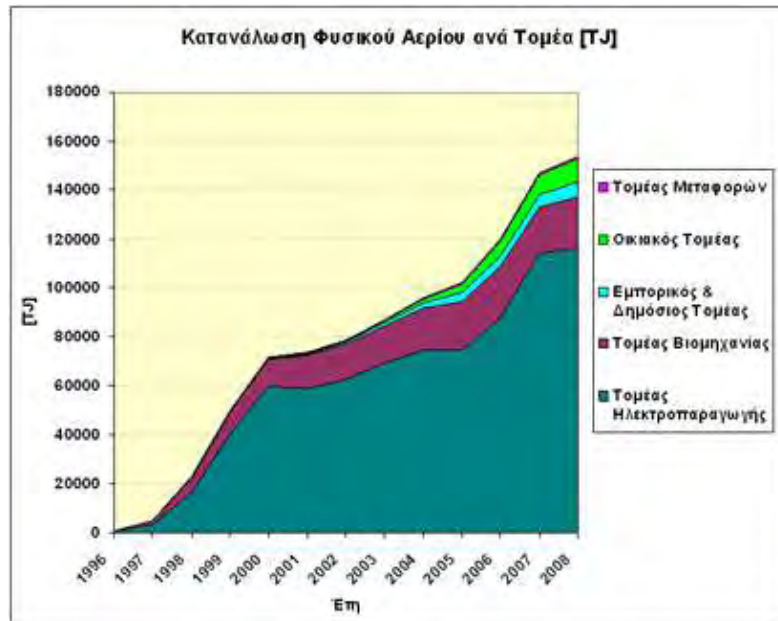
Η κατανάλωση του φυσικού αερίου, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.3.1. αυξάνεται με ταχύ ρυθμό.

Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι αυξάνονται συνεχώς οι νέοι καταναλωτές φυσικού αερίου. Οι βασικοί καταναλωτές του φυσικού αερίου θα μπορούσαν να καταταχθούν στις ακόλουθες κατηγορίες:

α) Βιομηχανικός τομέας

- β) Εμπορικός τομέας
- γ) Οικιακός τομέας
- δ) Εταιρείες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας

Τα σημαντικά πλεονεκτήματα του φυσικού αερίου, αλλά και η εκδήλωση των δύο πετρελαϊκών κρίσεων, οδήγησαν, την τελευταία εικοσαετία, σε μια σημαντική αύξηση της κατανάλωσής του [7].



Σχήμα 1.3.1 Κατανάλωση του Φυσικού Αερίου, ανά τομέα [7].

Το φυσικό αέριο λόγω των σημαντικών πλεονεκτημάτων του σε σχέση με τα άλλα καύσιμα βρίσκει ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών. Αναλυτικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στους ακόλουθους τομείς:

- Στο βιομηχανικό τομέα για θερμικές χρήσεις αλλά και ως πρώτη ύλη για παραγωγή χημικών προϊόντων (κυρίως αμμωνία μεθανόλη).
- Στην ηλεκτροπαραγωγή.
- Ως καύσιμο στα μέσα μεταφοράς.
- Στον εμπορικό και στον οικιακό τομέα για θέρμανση χώρων, παραγωγή ζεστού νερού χρήσεως, μαγείρεμα και σε άλλες εξειδικευμένες χρήσεις.

### 1.3.1 Το Φυσικό Αέριο στη βιομηχανία

Η συμμετοχή του φυσικού αερίου στην παγκόσμια ενεργειακή οικονομία επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την κατανάλωση ενέργειας στη βιομηχανία. Ο βιομηχανικός χώρος λόγω της δυνατότητάς του να απορροφά σημαντικές ποσότητες ενέργειας έχει συνεισφέρει στη βιωσιμότητα πολλών έργων φυσικού αερίου σε διάφορες χώρες του κόσμου, αποτελώντας ταυτόχρονα σημαντικό παράγοντα της λειτουργικότητάς τους [8].

Η κατανάλωση του φυσικού αερίου στη βιομηχανία καλύπτει το 30% περίπου της συνολικής κατανάλωσης του στις χώρες του ΟΟΣΑ (Οργανισμός Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης). Η αυξημένη αυτή διείσδυση του φυσικού αερίου στη βιομηχανία που προβλέπεται να συνεχιστεί και στην επόμενη δεκαετία είναι αποτέλεσμα της ολοένα αυξανόμενης προσπάθειας για σταδιακή απεξάρτηση από το πετρέλαιο, αλλά και των σημαντικών πλεονεκτημάτων που διαθέτει το φυσικό αέριο ως βιομηχανικό καύσιμο [8].

#### Θερμικές χρήσεις στη βιομηχανία

Η κατανάλωση του φυσικού αερίου για τις θερμικές χρήσεις της βιομηχανίας αποτελεί το κύριο πεδίο εφαρμογών του. Αυτές μπορούν να ταξινομηθούν στις ακόλουθες δύο κατηγορίες [8]:

- α) Έμμεσες θερμικές χρήσεις και
- β) Άμεσες θερμικές χρήσεις.

Στις έμμεσες θερμικές χρήσεις, η ενέργεια που παράγεται από την καύση μεταφέρεται με θερμιδοφόρα ρευστά σε διάφορα σημεία των βιομηχανιών, όπου και καταναλώνεται. Η διαδικασία αυτή γίνεται με τη χρήση λεβήτων. Τα πιο συνηθισμένα θερμιδοφόρα ρευστά είναι ο ατμός, το ζεστό νερό και το λάδι ανάλογα με τη θερμοκρασία που απαιτείται στην τελική χρήση [8].

Σε όλες σχεδόν τις βιομηχανίες υπάρχουν λέβητες θέρμανσης χώρων και ζεστού νερού χρήσεως. Σε πολλές μονάδες απαιτείται έμμεση κατανάλωση ενέργειας κατά την παραγωγική διαδικασία με την ύπαρξη συνήθως ατμοπαραγωγής. Ατμός θέρμανσης συχνά απαιτείται στις βιομηχανίες τροφίμων και ποτών (για αποστειρώσεις, θέρμανση πρώτων υλών, ξηράνσεις κλπ.), στην κλωστοϋφαντουργία (στα βαφεία υφασμάτων, παραγωγή σύνθετων ινών κλπ.), στις βιομηχανίες καπνού (στην ξήρανση των φύλλων),



χημικών προϊόντων (στην παραγωγή χρωμάτων, συνθετικών ρητινών, φαρμακευτικών προϊόντων), χαρτιού, ελαστικού κλπ [8].

Στις άμεσες θερμικές χρήσεις η καύση πραγματοποιείται αποκεντρωμένα στο χώρο τελικής κατανάλωσης της ενέργειας. Τέτοιες χρήσεις, οι οποίες σημειώνεται ότι απαιτούν συνήθως πολύ χρόνο, υπάρχουν στις βιομηχανίες τσιμέντου (στους περιστροφικούς κλιβάνους παραγωγής κλίνκερ), μετάλλων (στους φούρνους τήξεως, βαφής, ομοιογενοποίησης κλπ.), ύαλου (στους φούρνους παραγωγής του γυαλιού), οικοδομικών υλικών (παραγωγή τούβλων, κεραμικών, άσβεστου), μεταλλικών κατασκευών, ηλεκτρικών συσκευών και σε διάφορες βιομηχανίες για εξειδικευμένες ξηράσεις [8].

#### Πλεονεκτήματα φυσικού αερίου στις βιομηχανικές θερμικές χρήσεις

Το φυσικό αέριο μπορεί να υποκαταστήσει άλλα καύσιμα (κυρίως υγρά), προσφέροντας όλα αυτά τα πλεονεκτήματα που το έχουν αναγάγει σε βασικό βιομηχανικό καύσιμο σ' ολόκληρο σχεδόν τον κόσμο. Τα πλεονεκτήματα αυτά σε σχέση με άλλα υποκατάστατα είναι τα παρακάτω:

α) *Συνεχής παροχή καυσίμου*: Η σύνδεση των βιομηχανιών με το δίκτυο φυσικού αερίου εξασφαλίζει τον εύκολο ενεργειακό εφοδιασμό τους και τις αποδεσμεύει από την ανάγκη διατήρησης αποθηκευτικών χώρων για υγρά καύσιμα, με αποτέλεσμα την εξοικονόμηση του κεφαλαίου που δεσμεύεται στα αποθηκευμένα καύσιμα [8].

β) *Μειωμένες εκπομπές ρύπων*: Η περιβαλλοντική συνεισφορά του φυσικού αερίου είναι αναγνωρισμένη διεθνώς και συνίσταται κυρίως στο μηδενισμό της έκλυσης διοξειδίου του θείου, τέφρας, αιθάλης και στη μείωση των εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα, άκαυστων υδρογονανθράκων και οξειδίων του αζώτου.

Επιπλέον, η χρήση του φυσικού αερίου οδηγεί σε μειωμένη έκλυση διοξειδίου του άνθρακα συνεισφέροντας με αυτόν τον τρόπο στην αντιμετώπιση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Οι μειωμένες εκπομπές ρύπων κατά την καύση του φυσικού αερίου πέραν της συνεισφοράς τους στην αντιμετώπιση της ρύπανσης του περιβάλλοντος επιδρούν θετικά και στη λειτουργικότητα των βιομηχανιών λόγω της συμβολής τους στη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης και στη μείωση των αναγκών συντήρησης [8].

γ) *Μειωμένο λειτουργικό κόστος διαχείρισης καυσίμου και συντήρησης:* Η χρήση υγρών καυσίμων συνδέεται με την ύπαρξη ορισμένων λειτουργικών εξόδων τα οποία με τη χρήση του φυσικού αερίου μειώνονται ή και μηδενίζονται. Τέτοια έξοδα γίνονται για:

- 1) Προθέρμανση, άντληση και διασκορπισμό (εκνέφωση) των καυσίμων πριν την καύση,
- 2) Συντήρηση των εγκαταστάσεων.

Η πρώτη κατηγορία εξόδων δεν υπάρχει με τη χρήση φυσικού αερίου, ενώ τα έξοδα που εντάσσονται στη δεύτερη κατηγορία μειώνονται αισθητά λόγω της φύσης του καυσίμου και της περιορισμένης εκπομπής ρυπαντών που μειώνουν τις εναποθέσεις στα τοιχώματα του μηχανολογικού εξοπλισμού.

δ) *Αυξημένη ενεργειακή απόδοση:* Η χρήση του φυσικού αερίου έχει αποδειχθεί ότι συνεισφέρει σε μικρό ή σε μεγαλύτερο ποσοστό στην εξοικονόμηση ενέργειας στο βιομηχανικό χώρο επειδή οι επιφάνειες εναλλαγής θερμότητας είναι καθαρότερες από ότι κατά τη χρήση πετρελαίου εξαιτίας της έλλειψης αποθέσεων από τέφρα, κάπνα και θείο και συνεπώς η μεταφορά θερμότητας είναι μεγαλύτερη. Επίσης, η περίσσεια αέρα κατά την καύση φυσικού αερίου (10-15%) είναι μικρότερη, σε σύγκριση με την καύση πετρελαίου (20-30%), γεγονός που μειώνει τις απώλειες θερμότητας στην καμινάδα και η έλλειψη εκπομπών οξειδίων του θείου επιτρέπει τη χρήση συστημάτων ανάκτησης θερμότητας χωρίς κινδύνους διαβρώσεων.

Το όφελος από την αυξημένη ενεργειακή απόδοση εξαρτάται από το είδος της βιομηχανίας και είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τις βιομηχανίες στις οποίες το κόστος των καυσίμων αποτελεί μεγάλο ποσοστό του συνολικού κόστους παραγωγής. Τέτοιες είναι οι βιομηχανίες οικοδομικών υλικών, μετάλλων, χαρτιού, ζάχαρης, βαφής υφασμάτων [8].

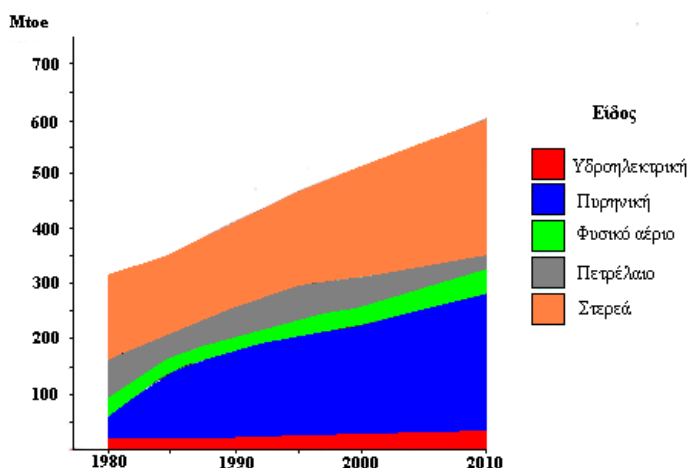
ε) *Ευχέρεια χειρισμού-ελέγχου-βελτίωση ποιότητας προϊόντων:* Το φυσικό αέριο προσφέρει αυξημένες δυνατότητες χειρισμού και ελέγχου των συνθηκών θέρμανσης. Το πλεονέκτημα αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στις άμεσες θερμικές χρήσεις του φυσικού αερίου και ειδικά στους φούρνους.

στ) *Αποκέντρωση θερμικών χρήσεων:* Η εύκολη διανομή του φυσικού αερίου, αλλά και η μειωμένη έως μηδενική έκλυση ρύπων που βλάπτουν τον εξοπλισμό και τα προϊόντα, δίνει τη δυνατότητα αποκέντρωσης της χρήσης του καυσίμου. Έτσι, με καύση φυσικού

αερίου στα σημεία τελικής χρησιμοποίησης της ενέργειας, μπορεί να γίνει αντικατάσταση της θέρμανσης με ατμό από άμεση θέρμανση [8].

### 1.3.2 Φυσικό Αέριο και παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας

Η διάρθρωση της παραγωγής ηλεκτρισμού από πρωτογενείς μορφές ενέργειας έχει μεταβληθεί σημαντικά κατά τα τελευταία 30 χρόνια. Στο σχήμα 1.3.2.1. παρουσιάζεται η συμμετοχή των διαφόρων μορφών ενέργειας στην ηλεκτροπαραγωγή, παγκοσμίως [9].



Σχήμα 1.3.2.1 Συμμετοχή μορφών ενέργειας στην ηλεκτροπαραγωγή, παγκοσμίως [9].

Οι πιο σημαντικές μεταβολές της πρωτογενούς μορφής ενέργειας για ηλεκτροπαραγωγή είναι:

- Από το 1973, η χρήση του πετρελαίου στην παραγωγή ηλεκτρισμού έχει μειωθεί σημαντικά, λόγω της αντικατάστασής του από τον άνθρακα, την πυρηνική ενέργεια, το φυσικό αέριο και σε μικρότερο βαθμό από την υδροηλεκτρική ενέργεια. Αυτή η διαφοροποίηση των μορφών ενέργειας για την ηλεκτροπαραγωγή εκτιμάται ότι έχει ισορροπήσει το ενεργειακό ισοζύγιο.
- Η Ευρωπαϊκή Κοινοτική Οδηγία του 1975 υποχρέωσε τις χώρες-μέλη της, να περιορίσουν τη χρήση του φυσικού αερίου για ηλεκτροπαραγωγή. Η οδηγία στηριζόταν στη λογική ότι το φυσικό αέριο παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα όταν καταναλώνεται σε εναλλακτικές χρήσεις, γι' αυτό και η χρησιμοποίησή του στην ηλεκτροπαραγωγή πρέπει να επιτρέπεται μόνο σε περιπτώσεις τεχνικής και οικονομικής αναγκαιότητας ή σε περιπτώσεις που έχουν να κάνουν με την προστασία

του περιβάλλοντος. Το παραπάνω γεγονός συντέλεσε στη μείωση της συμμετοχής του φυσικού αερίου στην ηλεκτροπαραγωγή. Σημειώνεται ότι η οδηγία αυτή αποσύρθηκε στις αρχές του 1991 [10].

Γενικά, η περιβαλλοντική συμπεριφορά του φυσικού αερίου σε σύγκριση με τον άνθρακα και το πετρέλαιο αναμένεται να ευνοήσει τη χρήση του στην ηλεκτροπαραγωγή για δύο κυρίως λόγους:

- Το κόστος ελέγχου των εκπομπών για το SO<sub>2</sub> και τα NO<sub>x</sub> είναι γενικά χαμηλό για το φυσικό αέριο. Πρώτον, γιατί δεν απαιτούνται συστήματα ελέγχου του SO<sub>2</sub> στις μονάδες αερίου και δεύτερον γιατί ο έλεγχος των NO<sub>x</sub> με τεχνολογίες όπως η SCR (Selective Catalytic Reduction) είναι πιο δαπανηρός για τα άλλα καύσιμα [10].
- Κατά τη διάρκεια λειτουργίας μίας μονάδας φυσικού αερίου είναι λιγότερο πιθανό να χρειασθεί νέα επένδυση για έλεγχο των εκπομπών από ότι στις ανθρακικές και πετρελαϊκές μονάδες [10].

Το ευνοϊκό κλίμα που έχει διαμορφωθεί διεθνώς για την ενίσχυση του ρόλου του φυσικού αερίου στην ηλεκτροπαραγωγή ενισχύει την απόφαση για εγκατάσταση μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύσιμο το φυσικό αέριο [10].

Η εκμετάλλευση του φυσικού αερίου για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος έχει πολλά πλεονεκτήματα. Το φυσικό αέριο ως καύσιμο στους αεροστρόβιλους προσφέρει παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με βαθμό απόδοσης 53%, σε μονάδες συνδυασμένου κύκλου, σε σύγκριση με τις συμβατικές μονάδες που έχουν απόδοση 35–40%. Στη Βρετανία έχει κατασκευαστεί σταθμός συνδυασμένου κύκλου 1350MW με βαθμό απόδοσης 56%. Ένα ακόμα πλεονέκτημα του φυσικού αερίου είναι ότι οι μονάδες παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος με φυσικό αέριο απαιτούν μικρό κόστος εγκατάστασης. Για παράδειγμα, η εγκατάσταση μιας ηλεκτρικής μονάδας με φυσικό αέριο απαιτεί τα μισά κεφάλαια απ' ότι μιας ηλεκτρικής μονάδας με άνθρακα. Επίσης, λόγω του ότι η παραπάνω μονάδα θεωρείται «καθαρή», οι μονάδες αυτές μπορούν να τοποθετηθούν κοντά στα αστικά κέντρα, μειώνοντας της απώλειες κατά τη μεταφορά ηλεκτρικού ρεύματος [11].

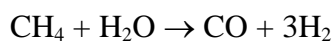
Το φυσικό αέριο βρίσκει ευρεία εφαρμογή στα συστήματα συμπαραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας. Με τις μονάδες αυτές είναι δυνατόν ο συνολικός βαθμός απόδοσης στο σημείο κατανάλωσης να ανέλθει πάνω από 85%. Αντίθετα, στα συμβατικά

συστήματα συμπαραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας ο βαθμός απόδοσης είναι περίπου 53%. Θεωρητικά η συμπαραγωγή μπορεί να επιτευχθεί και με άλλα ορυκτά καύσιμα. Λόγω όμως της τιμής του πετρελαίου και του αυξημένου κόστους εγκατάστασης και συντήρησης των συμβατικών μονάδων συμπαραγωγής, αλλά και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που δημιουργούν, η λειτουργία τους κρίνεται απαγορευτική. Έτσι το φυσικό αέριο εμφανίζεται ως η μόνη λύση για τη διάδοση των μονάδων συμπαραγωγής [11].

### 1.3.3 Το Φυσικό Αέριο στη χημική βιομηχανία

Η μεγάλη ποικιλία των προϊόντων της χημικής βιομηχανίας (υγρά καύσιμα, πρόσθετα καυσίμων, λιπαντικά, πλαστικά προϊόντα, λιπάσματα, διαλυτικά χρώματα, συνθετικές πρωτεΐνες, συνθετικές ίνες, κόλλες κλπ) είναι αποτέλεσμα μιας σειράς ενδιάμεσων προϊόντων που παράγονται από τρεις βασικές πρώτες ύλες: το πετρέλαιο, τον άνθρακα και το φυσικό αέριο. Συγκεκριμένα, από το πετρέλαιο παράγεται το 60% περίπου των συνολικών ποσοτήτων των ενδιάμεσων προϊόντων (αιθυλένιο, προπυλένιο, αρωματικοί υδρογονάνθρακες), από τον άνθρακα το 10% και από το φυσικό αέριο το υπόλοιπο 30% με τη μορφή μεθανόλης (CH<sub>3</sub>OH) και υδρογόνου, απαραίτητου για την παραγωγή αμμωνίας (NH<sub>3</sub>) [12].

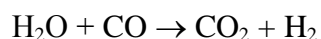
Οι χρησιμοποιούμενες μέθοδοι για τη χρήση του φυσικού αερίου στις χημικές βιομηχανίες περιλαμβάνουν ένα αρχικό στάδιο παραγωγής του λεγόμενου συνθετικού αερίου. Πρόκειται για μία διαδικασία που συνίσταται στη θερμική αντίδραση του μεθανίου, του φυσικού αερίου, με υδρατμούς παρουσία νικελίου που λειτουργεί ως καταλύτης. Η αντίδραση του μεθανίου έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου (αέριο σύνθεσης) [12]:



Η παραπάνω αντίδραση είναι ενδόθερμη με αποτέλεσμα για την διεξαγωγή της να απαιτούνται μεγάλα ποσά θερμότητας. Πρακτικά, η διαδικασία παραγωγής αερίου σύνθεσης περιλαμβάνει τα εξής: θέρμανση σωλήνων που περιέχουν τον καταλύτη και

τη διοχέτευση μέσα σε αυτούς του φυσικού αερίου και των υδρατμών. Η διάμετρος κάθε σωλήνα είναι μικρή για καλύτερη μετάδοση θερμότητας, ενώ το μήκος του είναι σχετικά μεγάλο, ώστε να υπάρχει αρκετός χρόνος για την αποκατάσταση της επιθυμητής θερμοδυναμικής ισορροπίας. Μία βιομηχανική μονάδα παραγωγής αερίου σύνθεσης μπορεί να διαθέτει μέχρι και χίλιους τέτοιους σωλήνες. Η υψηλή θερμοκρασία (που φθάνει τους 900<sup>0</sup>C), η πίεση των αερίων (20bar) και η παρουσία υδρογόνου αποτελούν ιδιαίτερα δύσκολες συνθήκες και απαιτούν πολύπλοκο εξοπλισμό, που συνεπάγεται αύξηση του κόστους. Αυτό σημαίνει μεγάλη αρχική επένδυση και υψηλό κόστος λειτουργίας [12].

Κατά τη διεξαγωγή της παραπάνω αντίδρασης πραγματοποιούνται και άλλες αντιδράσεις, όπως αυτή του νερού με μονοξείδιο του άνθρακα, που οδηγεί στην αύξηση της παραγωγής υδρογόνου (water gas shift):



Ανάλογα με την επιθυμητή χρήση του αερίου σύνθεσης (παραγωγή αμμωνίας, μεθανόλης), τροποποιείται κατάλληλα η πορεία της αντίδρασης με το διαχωρισμό των παραγόμενων προϊόντων και την ανακύκλωσή τους, ώστε να επιτευχθεί η κατάλληλη αναλογία υδρογόνου [12].

Το παραγόμενο υδρογόνο χρησιμεύει βασικά για την παραγωγή αμμωνίας, η οποία με τη σειρά της χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή λιπασμάτων. Από την άλλη πλευρά, από το μονοξείδιο του άνθρακα του αερίου σύνθεσης παράγεται η μεθανόλη που αποτελεί μετά την αμμωνία το δεύτερο πιο εμπορικό προϊόν. Η ιδιαίτερη σημασία που έχει αποκτήσει το προϊόν αυτό οφείλεται στην αυξανόμενη χρήση του στην παραγωγή υγρών καυσίμων και ιδιαίτερα των καυσίμων στα οποία υπάρχουν περιορισμοί όσον αναφορά την ποσότητα των περιεχομένων προσθέτων μόλυβδου [12].

### **1.3.4 Το Φυσικό Αέριο ως καύσιμο στα μέσα μεταφοράς**

Πολλά είναι τα προβλήματα που σχετίζονται γενικότερα με τα μέσα μεταφοράς και τα οποία αντιμετωπίζονται από τέσσερις διαφορετικές κατευθύνσεις [12]:

- Εξέλιξη της τεχνολογίας στο σχεδιασμό αυτοκινήτων με στόχο τη μείωση εκπομπών ρύπων (καταλύτες, τα αυτοκίνητα χαμηλής κατανάλωσης).
- Ελάττωση της χρήσης των Ι.Χ. αυτοκινήτων, με την παράλληλη ανάπτυξη των μέσων μαζικής μεταφοράς.
- Βελτίωση της ποιότητας των σημερινών καυσίμων.
- Χρησιμοποίηση οχημάτων που κινούνται με εναλλακτικά καύσιμα.

Σήμερα, η εφαρμογή του φυσικού αερίου στις μεταφορές προωθείται κυρίως για περιβαλλοντικούς λόγους, ιδιαίτερα στα μεγάλα αστικά κέντρα όπου παρουσιάζεται υψηλή ατμοσφαιρική ρύπανση και το γνωστό σε όλους νέφος. Το μεθάνιο, ως κύριο συστατικό του φυσικού αερίου, δεν επιδρά στη δημιουργία του νέφους. Οι συγκεντρώσεις άλλων ενώσεων υδρογονανθράκων είναι επίσης σημαντικά χαμηλές και ιδιαίτερα σε σύγκριση με το πετρέλαιο κίνησης [13]. Η στάθμη θορύβου των λεωφορείων φυσικού αερίου είναι χαμηλότερη σε σχέση με τα πετρελαιοκίνητα. Τα οχήματα φυσικού αερίου θεωρούνται υψηλής ασφάλειας ακόμη και στην περίπτωση τροχαίων ατυχημάτων.

Στην Ιταλία, όπου εδώ και πολλά χρόνια έχουν κινηθεί πάνω 250.000 αυτοκίνητα και 5.000 φορτηγά με φυσικό αέριο, δεν έχουν αναφερθεί περιπτώσεις πυρκαγιών ή εκρήξεων ως αποτέλεσμα τροχαίων ατυχημάτων [12].

Από όλα τα παραπάνω γίνονται σαφή τα πλεονεκτήματα του φυσικού αερίου έναντι του πετρελαίου κίνησης, ιδιαίτερα στα οχήματα δημόσια χρήσης (λεωφορεία, φορτηγά) για κυκλοφορία εντός αστικών κέντρων, όπου η χρήση του φυσικού αερίου είναι σημαντικά πιο οικονομική.

Η αποθήκευση του φυσικού αερίου στα οχήματα γίνεται σε αέρια μορφή, σε ειδικές μπουκάλες υψηλής πίεσης (της τάξης των 200bar), όπου το φυσικό αέριο φυλάσσεται συμπιεσμένο για να καταλαμβάνει όσο το δυνατόν μικρότερο χώρο. Με τον τρόπο αυτό το αυτοκίνητο αποκτά ικανοποιητική αυτονομία. Η αυτονομία κίνησης είναι περίπου 200 με 250km για επιβατικά αυτοκίνητα και 300 με 450km για λεωφορεία. Οι μπουκάλες είναι από χάλυβα ή αλουμίνιο επενδεδυμένο με fiber glass. Η τροφοδοσία του καυσίμου στη μηχανή γίνεται με ειδικές διατάξεις μείωσης της πίεσης, ρύθμισης της θερμοκρασίας με εναλλαγή θερμότητας με το ψυκτικό υγρό του κινητήρα και ρύθμισης του λόγου καυσίμου-αέρα. Ο ανεφοδιασμός των οχημάτων φυσικού αερίου

επιτυγχάνεται με παρεμβολή συμπιεστών, που συνδέουν το όχημα με το δίκτυο παροχής [13].



**Σχήμα 1.3.4.1** Χρήση φυσικού αερίου σε λεωφορείο [13].

#### **1.4 Φυσικό Αέριο και περιβάλλον**

Η συνεχής επιβάρυνση της ατμόσφαιρας από τους διάφορους ρύπους, που εκπέμπονται από διάφορες δραστηριότητες, οδηγεί σύμφωνα με τους επιστήμονες στη μακροπρόθεσμη αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του περιβάλλοντος [14].

Παράγοντες που μπορούν να συμβάλλουν στην αναστροφή της παραπάνω τάσης είναι η προώθηση τεχνολογιών ελέγχου ρύπων ή η μετάβαση σε νέα καύσιμα πιο φιλικά στο περιβάλλον, όπως π.χ. το φυσικό αέριο.

Ο έλεγχος των ρύπων αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα για το σχεδιασμό νέων συστημάτων καύσης. Το ερώτημα που τίθεται είναι: ποιες ενώσεις χαρακτηρίζονται ως ρύποι; Ρύποι θεωρούνται τα οξειδία του θείου, οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες, τα οξειδία του αζώτου, το μονοξείδιο του άνθρακα και τα αέρια που συντελούν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, όπως  $N_2O$  και κυρίως το διοξείδιο του άνθρακα [14].

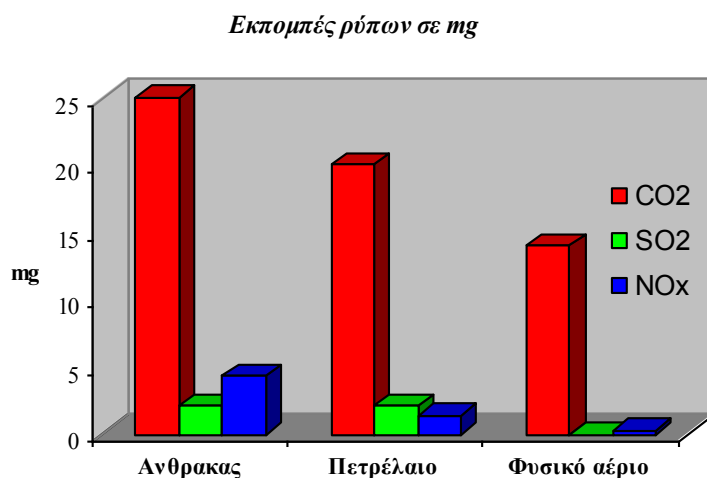
Οι πρωτογενείς ρύποι εκπέμπονται απευθείας από διάφορες δραστηριότητες και οι δευτερογενείς σχηματίζονται από τις αντιδράσεις των πρωτογενών ρύπων που πραγματοποιούνται στα διάφορα ατμοσφαιρικά στρώματα και επηρεάζουν τη χλωρίδα και πανίδα με διάφορους τρόπους.

Μπροστά στην ορατή απειλή της μεταβολής του κλίματος, η Ευρωπαϊκή Ένωση προχώρησε στη λήψη μιας σειράς μέτρων με τη βοήθεια των οποίων επιδιώκει τη μείωση εκπομπών  $CO_2$ . Το φυσικό αέριο έρχεται να συμβάλει στην επίτευξη του στόχου αυτού με την αντικατάσταση των μονάδων εξωτερικής καύσης που χρησιμοποιούν πετρέλαιο και άνθρακα, επειδή εκπέμπει μειωμένους ρύπους. Η αντικατάσταση αυτή



δεν αποτελεί σημαντική λύση με αποτέλεσμα να επιβάλλεται η αναζήτηση νέων τεχνολογιών καύσης, π.χ. κατασκευή νέων καταλυτικών ή μη αντιδραστήρων. Η Ευρωπαϊκή Ένωση χρηματοδοτεί σε συνεργασία με βιομηχανίες επιστημονικά κέντρα για την ανάπτυξη τεχνολογιών καύσης [14]. Στο σχήμα 1.4.1. απεικονίζεται η σύγκριση της παραγωγής ρύπων του φυσικού αερίου, του πετρελαίου και του άνθρακα.

Οι εκπομπές σε μονοξείδιο του άνθρακα, υψηλούς υδρογονάνθρακες, διοξείδιο του θείου, σκόνη και κάπνα αποτελούν στο φυσικό αέριο παράγοντες που μπορούν να παραμεληθούν.



**Σχήμα 1.4.1** Εκπομπές ρύπων από διάφορα καύσιμα [14].

#### **1.4.1 Βασικοί ρύποι από την καύση του Φυσικού Αερίου**

Βασικοί ρύποι της καύσης του φυσικού αερίου είναι τα οξείδια του αζώτου, το διοξείδιο του άνθρακα και το μονοξείδιο του άνθρακα[1,15].

##### **α) Οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>)**

Τα οξείδια του αζώτου αποτελούν περισσότερο από το 10% των εκπεμπόμενων ετησίως ρυπαντών της ατμόσφαιρας. Τα οξείδια του αζώτου που δημιουργούνται από την καύση του φυσικού αερίου είναι το μονοξείδιο του αζώτου και διοξείδιο του αζώτου (NO και NO<sub>2</sub>). Τα άτομα του αζώτου αντιδρούν, ως γνωστό κατά τη διεργασία της καύσης, με τα άτομα του οξυγόνου για να παράγουν 8 δυνατούς συνδυασμούς ή μόρια, τα οποία αποτελούν τα οξείδια του αζώτου [15].

Η ύπαρξη του μονοξειδίου του αζώτου (NO) στην ατμόσφαιρα αποτελεί μία σχετικά πρόσφατη ανακάλυψη. Το μονοξείδιο του αζώτου οξειδώνεται πιο αργά από το οξυγόνο ή γρηγορότερα από το όζον, με αποτέλεσμα να παράγεται διοξείδιο του αζώτου. Το διοξείδιο του αζώτου είναι τοξικό αέριο, με βαθιά κόκκινη απόχρωση και με χαρακτηριστική ενοχλητική οσμή νιτρικού οξέος. Σχηματίζεται κατά την καύση αζώτου και οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες (>1200°C) και όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ποσότητα εκπομπής του [15].

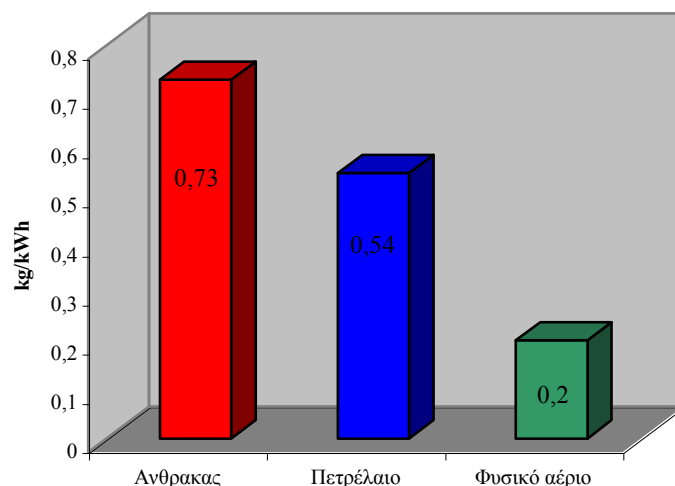
Το διοξείδιο του αζώτου είναι μια ουσία οξειδωτική με αποτέλεσμα τα μέταλλα να οξειδώνονται με μεγάλη ευκολία και να παρουσιάζουν σημάδια διάβρωσης. Επίσης αποτελεί τον καταλύτη των φωτοχημικών αντιδράσεων, οι οποίες οδηγούν στη δημιουργία αιθαλομίχλης.

#### β) Διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>)

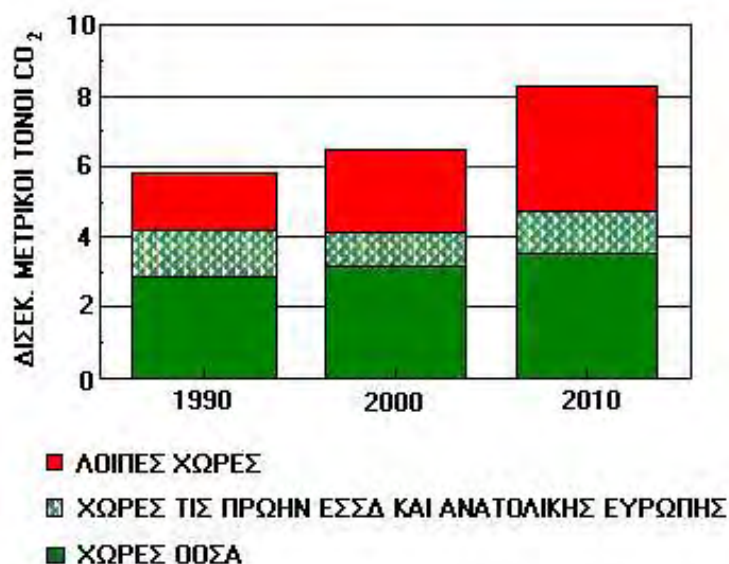
Το διοξείδιο του άνθρακα παράγεται κατά την καύση των καυσίμων (άνθρακας, πετρέλαιο, φυσικό αέριο). Ο άνθρακας που περιέχεται στο καύσιμο μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα.

Πολλές εκθέσεις της Επιτροπής Προστασίας Περιβάλλοντος της Ευρωπαϊκής Ένωσης επισημαίνουν ότι το φαινόμενο του θερμοκηπίου οφείλεται στο CO<sub>2</sub> το οποίο συνεχώς αυξάνεται. Σε σύγκριση με το λιγνίτη και το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο διαθέτει την ευνοϊκή αναλογία άνθρακα με υδρογόνο (1:4) και για το λόγο αυτό είναι μικρός ο σχηματισμός του διοξειδίου του άνθρακα (σχήμα 1.4.1.1) [15].

Η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα αυξάνεται συνεχώς κατά σταθερό ποσοστό (σχήμα 1.4.1.2). Από την αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα είναι πιθανό να συμβούν ορισμένα φαινόμενα. Έτσι, σύμφωνα με τελευταίες μελέτες, πιθανόν να επηρεασθεί η φωτοσύνθεση. Επίσης, όπως έχει αναφερθεί, έχει επίδραση στις γήινες κλιματολογικές συνθήκες εξαιτίας του γνωστού φαινομένου του θερμοκηπίου [9].



**Σχήμα 1.4.1.1** Σχηματισμός εκπομπών CO<sub>2</sub> σε χιλιόγραμμα για κάθε παραγόμενη κιλοβατώρα ισχύος, για διάφορα καύσιμα [15].



**Σχήμα 1.4.1.2** Εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα [9].

#### γ) Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)

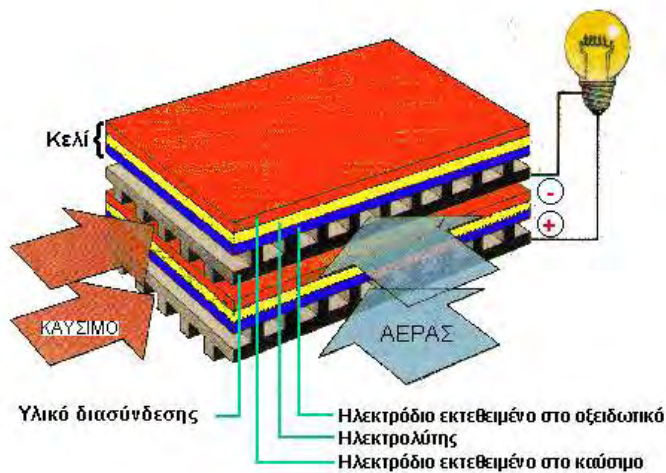
Το μονοξείδιο του άνθρακα παράγεται, ως γνωστό, κατά την ατελή καύση των ανθρακούχων καυσίμων. Η μεγαλύτερη πηγή μονοξειδίου του άνθρακα (CO) είναι οι μηχανές εσωτερικής καύσης με ποσοστό περίπου 75%. Είναι αέριο άχρωμο, άοσμο, διαλύεται ελάχιστα στο νερό και είναι αναφλέξιμο. Γενική άποψη των επιστημόνων είναι ότι πρέπει να περιοριστούν οι εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα από τις

ανθρώπινες δραστηριότητες και κυρίως από τις μηχανές εσωτερικής καύσης, καθότι η περιεκτικότητα του στις πόλεις κυμαίνεται κατά μέσο ετήσιο όρο 3-13ppm, ενώ μακριά από αυτές η τιμή βρίσκεται στο 0,1ppm περίπου. Η συμβολή του μονοξειδίου του άνθρακα στη δημιουργία της φωτοχημικής αιθάλης γίνεται σοβαρή, όταν η συγκέντρωσή του υπερβαίνει τα 100ppm [15].

## **2. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ**

### **2.1 Εισαγωγή – Ιστορική αναδρομή**

Τα Ηλεκτροχημικά Στοιχεία Καυσίμου Η.Σ.Κ. (fuel cells), σε κάποιους γνωστά και ως ενεργειακές κυψέλες ή ως ηλεκτροχημικά κελιά, είναι συστήματα τα οποία μετατρέπουν τη χημική ενέργεια ενός καυσίμου (φυσικό αέριο, υδρογόνο, βενζίνη, μεθανόλη κ.λ.π.) απευθείας σε ηλεκτρική, παρακάμπτοντας το ενδιάμεσο και ενεργοβόρο στάδιο της μετατροπής της σε θερμότητα, που εμφανίζεται στα συμβατικά συστήματα παραγωγής ισχύος [16,44].



**Σχήμα 2.1.1** Σχηματική αναπαράσταση ενός Ηλεκτροχημικού Στοιχείου Καυσίμου [44].

Η δομή των Η.Σ.Κ. βασίζεται στην ύπαρξη ενός ηλεκτρολύτη και δύο ηλεκτροδίων (ηλεκτροκαταλυτών: ενός σε ρόλο ανόδου και ενός σε ρόλο καθόδου), όπως ακριβώς συμβαίνει στις κοινές μπαταρίες. Η μόνη τους διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι, συγκριτικά με τα συμβατικά συστήματα, έχουν τη δυνατότητα να παράγουν συνεχώς ηλεκτρική ενέργεια με πολύ μεγαλύτερες αποδόσεις, χωρίς ποτέ να χρειάζονται φόρτιση, με τη προϋπόθεση βέβαια ότι τροφοδοτούνται συνεχώς με κάποιο καύσιμο.

Στη συνέχεια γίνεται μια σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση η οποία κρίνεται σκόπιμη για την καλύτερη κατανόηση της αρχής λειτουργίας και των εφαρμογών των Η.Σ.Κ [16-42,44].

Η παρατήρηση της απευθείας μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική έγινε για πρώτη φορά το 1839 στην Αγγλία, κατά τη διάρκεια ενός ηλεκτροχημικού πειράματος. Η παρατήρηση αυτή έμελλε να οδηγήσει στην ανάπτυξη των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου.



Σχήμα 2.1.2 Αρχή λειτουργίας Ηλεκτροχημικού Στοιχείου Καυσίμου [44].

Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης του νερού, ο Sir William Grove παρατήρησε ότι, όταν διέκοπτε την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος (άνοιγε το κύκλωμα), άρχιζε να ρέει ένα νέο ηλεκτρικό ρεύμα με αντίθετη όμως φορά. Το ρεύμα αυτό παραγόταν από την αντίδραση των προϊόντων, τα οποία είχαν σχηματισθεί στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Η παρατήρηση αυτή, οδήγησε τον Grove στην εξής υπόθεση: *εφόσον το ηλεκτρικό ρεύμα καταφέρει και διασπά το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο, εάν τα στοιχεία αυτά αντιδράσουν μεταξύ τους στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, πιθανόν να παραχθεί εκτός από νερό και ηλεκτρισμός* [17,44].

Η υπόθεση αυτή αποτέλεσε το ξεκίνημα για την ανάπτυξη της θεωρίας για τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου η οποία υλοποιήθηκε αργότερα από τον Άγγλο Sir Humphry Davy, ο οποίος, διεξάγοντας μια χημική αντίδραση σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου, κατάφερε να παράγει ηλεκτρισμό.

Το 1894, ο Γερμανός φυσικοχημικός Willhem Ostwald συνειδητοποίησε τη μεγάλη διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού που είναι δυνατό να αναπτυχθεί στα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου. Αυτός, μελετώντας τις “νέες” αυτές συσκευές, ανακάλυψε τις μεγάλες δυνατότητές τους και στη συνέχεια έκανε τη σημαντικότερη ίσως διαπίστωση: *οι συσκευές αυτές έχουν τη δυνατότητα να μετατρέπουν απευθείας τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική χωρίς να υπόκεινται στον περιορισμό του Carnot.*

Παρά τις σημαντικές έρευνες του W. Ostwald, τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου απέκτησαν εμπορικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον μόνο στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα και συγκεκριμένα το 1932 έπειτα από τις έρευνες του μηχανικού Francis Bacon. Η επιτυχία του F. Bacon στηρίχθηκε στη χρησιμοποίηση δύο ηλεκτροδίων με τη μορφή λεπτών μεταλλικών στρωμάτων και με διαφορετικά μεγέθη πόρων. Αυτός, τον Αύγουστο του 1959, μελετώντας τη λειτουργία των ηλεκτροχημικών στοιχείων σε

σχετικά υψηλές θερμοκρασίες ( $>200^{\circ}\text{C}$ ) και πιέσεις (40Atm), κατάφερε να κατασκευάσει ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου συνολικής ισχύος 5kW [16-42,44].

Αξίζει να σημειωθεί ότι η έρευνα για τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου δέχθηκε σημαντική ώθηση στις δεκαετίες του '50 και '60, εξαιτίας των αμερικανικών διαστημικών προγραμμάτων.

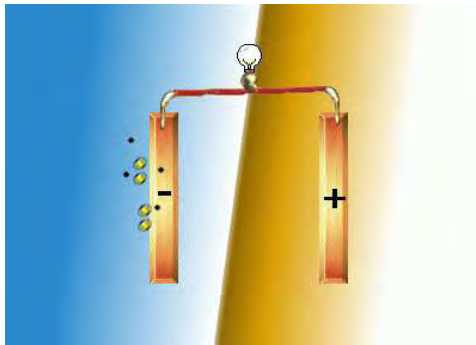
Τέτοια ηλεκτροχημικά στοιχεία χρησιμοποιήθηκαν στο διαστημικό πρόγραμμα Gemini και στις διαστημικές πτήσεις των Apollo και Voyager. Ακόμη και σήμερα, η Αμερική εξακολουθεί να είναι πρωτοπόρος στις έρευνες που αφορούν στα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου.

Σήμερα, με την πρόοδο της τεχνολογίας, τα Η.Σ.Κ. έχουν αρχίσει να διεισδύουν και σε άλλους τομείς έρευνας, όπως αυτούς που αφορούν στην αυτοκινητοβιομηχανία και στους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (Chrysler, Mercedes-Benz, ONSI, Siemens κ.λ.π.).

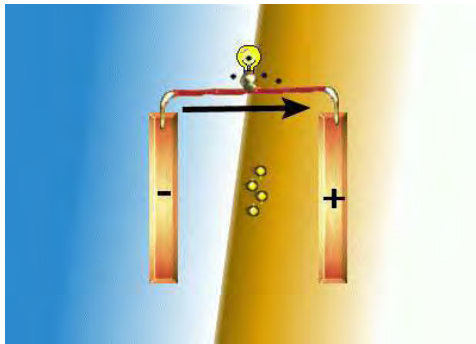
Παράλληλα με την Αμερική, αξιόλογες έρευνες γίνονται σήμερα και στην Ιαπωνία, ενώ αντίστοιχη δραστηριότητα παρουσιάζεται τα τελευταία χρόνια στην Ευρώπη και ιδιαίτερα στην Γαλλία, Αγγλία, Ολλανδία και στην Ελλάδα (Πάτρα, Θεσσαλονίκη, Βόλος) [16-42,44].

## **2.2 Αρχή Λειτουργίας των Ηλεκτροχημικών Στοιχείων Καυσίμου**

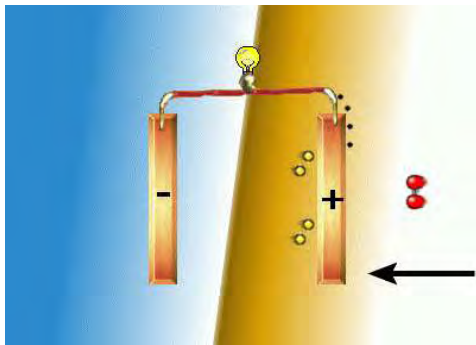
Όπως ήδη αναφέρθηκε, τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου είναι συσκευές που αποτελούνται από έναν ηλεκτρολύτη και δύο ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος), όπως ακριβώς και οι κοινές μπαταρίες. Ο ηλεκτρολύτης παίζει το ρόλο του αγωγού ιόντων, ενώ τα ηλεκτρόδια το ρόλο του αγωγού ηλεκτρονίων. Η βασική διαφορά των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου από τις κοινές μπαταρίες είναι ότι αυτά δεν χρειάζονται φόρτιση και ότι, συντροφοδοτούμενα συνεχώς με κάποιο καύσιμο (φυσικό αέριο, υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα κ.λ.π) και με κάποιο οξειδωτικό (αέρα ή οξυγόνο), παράγουν συνεχώς ηλεκτρική ενέργεια. Το καύσιμο και το οξειδωτικό τροφοδοτούνται στη άνοδο και στην κάθοδο αντίστοιχα [44].



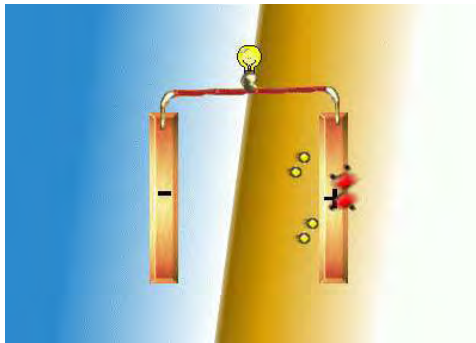
Είσοδος  $H_2$  και απελευθέρωση ηλεκτρονίων από το  $H_2$  στην άνοδο.



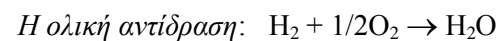
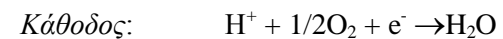
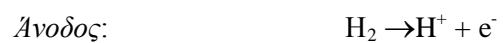
Ροή  $e^-$  από την άνοδο προς την κάθοδο μέσω του εξωτερικού κυκλώματος και κίνηση των πρωτονίων διαμέσου του ηλεκτρολύτη προς τη κάθοδο.



Είσοδος  $O_2$  στην κάθοδο.



Αντίδραση μεταξύ των  $e^-$  των πρωτονίων ( $H^+$ ) και των μορίων  $O_2$ . Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι ακόλουθες:



**Σχήμα 2.2.1** Βασική αρχή λειτουργίας ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου [59].

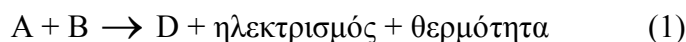
Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2.1, καθώς εισάγεται το οξειδωτικό μέσο μέσα στο Η.Σ.Κ. δέχεται ηλεκτρόνια από την κάθοδο. Το οξειδωτικό στη συνέχεια μετατρέπεται σε ανιόν και διαχέεται μέσα από τον ηλεκτρολύτη προς την άνοδο, όπου αντιδρά με το



καύσιμο, αποδίδοντας τα προσληφθέντα ηλεκτρόνια, τα οποία συνεχίζουν τον κύκλο τους, δημιουργώντας έτσι μια διαφορά δυναμικού (Η.Ε.Δ).

Η λειτουργία των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου στηρίζεται στην εξίσωση των Gibbs και Helmholtz, σύμφωνα με την οποία η χημική ενέργεια μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική με απόδοση ίση προς τη θεωρητική μετατροπή της σε θερμότητα. Με άλλα λόγια, η ποσότητα της ηλεκτρικής ενέργειας, που παράγεται από ένα καύσιμο, είναι σχεδόν ίση με τη θερμαντική του ισχύ. Σύμφωνα με τους Gibbs και Helmholtz, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, που διεξάγονται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη, είναι σχεδόν ίση με την ποσότητα της ηλεκτρικής ενέργειας [44].

Παρά το γεγονός ότι οι αντιδράσεις που διεξάγονται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη εξαρτώνται από το είδος τόσο του ηλεκτρολύτη όσο και του καυσίμου, στις περισσότερες περιπτώσεις η ολική αντίδραση που πραγματοποιείται θα μπορούσε να περιγραφεί ως εξής:



όπου με A παριστάνεται το οξειδωτικό (οξυγόνο ή αέρας), με B το καύσιμο (υδρογόνο, βενζίνη, αλκοόλη κ.α.) και με D τα προϊόντα της αντίδρασης. Όπως φαίνεται παραπάνω, η χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στα Ηλεκτροχημικά Στοιχεία Καυσίμου είναι εξώθερμη με αποτέλεσμα να παράγεται θερμότητα, η οποία είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί για την αύξηση της απόδοσης του Η.Σ.Κ. ή για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με τις παραδοσιακές θερμικές μηχανές. Η θερμότητα αυτή είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί και για τη συντήρηση της αντίδρασης [44].

Στις διεπιφάνειες ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη των περισσότερων τύπων των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου, διεξάγονται οι ημιαντιδράσεις που απεικονίζονται στο σχήμα 2.2.1.

Στα Η.Σ.Κ. η μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική δε θα είχε κανένα ενδιαφέρον, εάν δε συνοδευόταν και από αρκετά υψηλές αποδόσεις. Αυτές οφείλονται στην έλλειψη του ενδιάμεσου σταδίου της μετατροπής της χημικής ενέργειας σε θερμική (που εμφανίζεται στα συμβατικά συστήματα), με αποτέλεσμα η λειτουργία των Η.Σ.Κ. να μην υπόκειται στους περιορισμούς του θεωρητικού κύκλου της μηχανής

του Carnot. Έτσι, οι αποδόσεις των ηλεκτροχημικών στοιχείων ξεπερνούν σε πολλές περιπτώσεις το 70%. Βέβαια, εάν χρησιμοποιηθεί και η θερμότητα που παράγεται από την αντίδραση τότε είναι δυνατό να επιτευχθούν αποδόσεις μέχρι και 90% [44].

### 2.3 Γενικά Χαρακτηριστικά

Τα γενικά χαρακτηριστικά ενός Η.Σ.Κ. εντοπίζονται κυρίως στο είδος και στον τύπο του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων-καταλυτών που το συνθέτουν. Τα δύο αυτά χαρακτηριστικά είναι υπεύθυνα για την απόδοση, την ομαλή λειτουργία και το χρόνο ζωής του ηλεκτροχημικού στοιχείου.

Ο ηλεκτρολύτης χαρακτηρίζεται ως η *καρδιά* του ηλεκτροχημικού στοιχείου. Στους περισσότερους τύπους Η.Σ.Κ. ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται κάποιο κατάλληλο υγρό διάλυμα (π.χ. διάλυμα καυστικού καλίου KOH ή διάλυμα φωσφορικού οξέος H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), ενώ τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί ηλεκτροχημικά στοιχεία στα οποία ο ηλεκτρολύτης τους βρίσκεται στη στερεά κατάσταση (π.χ. ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια).

Η βασική λειτουργία του ηλεκτρολύτη στηρίζεται στο γεγονός ότι αυτός επιτρέπει στο εσωτερικό του την μετακίνηση *ιόντων*. Απαραίτητη προϋπόθεση για να κριθεί ένας ηλεκτρολύτης κατάλληλος για ένα Η.Σ.Κ., είναι να διαθέτει μεγάλη ιοντική και ελάχιστη ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, ώστε να αποφεύγονται οι απώλειες και να διατηρείται η ομαλή λειτουργία του Η.Σ.Κ. Όταν ένας ηλεκτρολύτης επιτρέπει και τη διέλευση των ηλεκτρονίων, τότε παρουσιάζονται προβλήματα βραχυκύκλωσης με αποτέλεσμα τη μη ομαλή λειτουργία του στοιχείου. Παράλληλα, ο ηλεκτρολύτης λειτουργεί και ως διαχωριστική επιφάνεια ανάμεσα στο οξειδωτικό και το καύσιμο, με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η απευθείας αντίδραση τους μέσα στο ηλεκτροχημικό στοιχείο [44].

Εκτός από τις παραπάνω βασικές λειτουργίες, ο ηλεκτρολύτης προσδιορίζει και τις συνθήκες λειτουργίας ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου. Έτσι, η θερμοκρασία λειτουργίας των ηλεκτροχημικών στοιχείων εξαρτάται άμεσα από το είδος του ηλεκτρολύτη.

Στα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου με υγρό ηλεκτρολύτη, όπως είναι τα αλκαλικά και αυτά με ηλεκτρολύτη φωσφορικού οξέος, η θερμοκρασία λειτουργίας

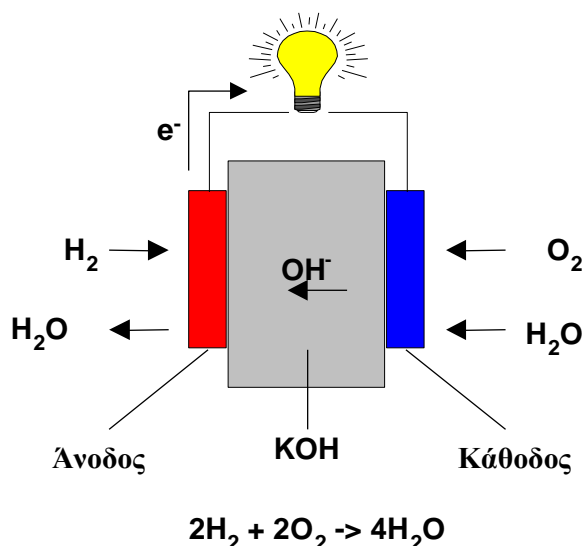
είναι σχετικά χαμηλή (<250°C). Το γεγονός ότι ο ηλεκτρολύτης είναι σε υγρή φάση δεν επιτρέπει τη λειτουργία του στοιχείου σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες δεδομένου ότι σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 250°C αυτός αλλοιώνεται κυρίως λόγω εξάτμισης. Εξαιτίας των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας, στα στοιχεία με υγρό ηλεκτρολύτη χρησιμοποιούνται ακριβοί ηλεκτροκαταλύτες για την επαρκή κατάλυση της αντίδρασης, με αποτέλεσμα την αύξηση του λειτουργικού κόστους των στοιχείων αυτών [44].

Αντίθετα, όταν ο ηλεκτρολύτης είναι σε στερεά κατάσταση, η θερμοκρασία λειτουργίας ξεπερνάει τους 650°C, με αποτέλεσμα να μην απαιτούνται ακριβοί καταλύτες, αφού, σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες, οι αντιδράσεις καταλύονται επαρκώς και από λιγότερο δραστικούς καταλύτες, ενώ παράλληλα αυξάνεται και η ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη.

Οι καταλύτες, ή καλύτερα τα ηλεκτρόδια-καταλύτες, σε αντίθεση με τον ηλεκτρολύτη, επιτρέπουν τη διέλευση μόνο ηλεκτρονίων και όχι ιόντων. Έτσι, ταυτόχρονα με την καταλυτική τους δράση επιτρέπουν τη διέλευση των ηλεκτρονίων που αποδίδονται σε αυτά από την καύση του αναγωγικού μέσου (καύσιμο), δημιουργώντας στο κύκλωμα (ηλεκτροχημικό στοιχείο) μια διαφορά δυναμικού στην οποία οφείλεται και η παραγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος. Για το λόγο αυτό, τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι καλοί ηλεκτρικοί αγωγοί. Παράλληλα, απαιτείται από αυτά να παρουσιάζουν αφενός υψηλή χημική σταθερότητα απέναντι στο οξειδωτικό και στο καύσιμο, επειδή έρχονται σε άμεση επαφή με αυτά μέσα στο στοιχείο και αφετέρου καλή θερμική σταθερότητα [44].

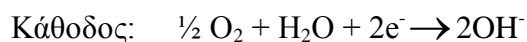
### **2.3.1 Κυριότεροι Τύποι Ηλεκτροχημικών Στοιχείων Καυσίμου**

#### **1) Αλκαλικό στοιχείο καυσίμου (Alkaline Fuel Cell - AFC).**



**Σχήμα 2.3.1.1** Αλκαλικό στοιχείο καυσίμου [59].

Οι ημιαντιδράσεις που διεξάγονται στα ηλεκτρόδια (άνοδο και κάθοδο) είναι οι ακόλουθες:



Τα αλκαλικά στοιχεία καυσίμου αναπτύχθηκαν πρώτα στην Ευρώπη από τον Grove και συνεχίζουν μέχρι σήμερα να απορροφούν το μεγαλύτερο ποσοστό των ερευνητικών δραστηριοτήτων στη Γηραιά Ήπειρο, αφού εξακολουθούν να είναι εκείνα που παράγουν το μεγαλύτερο ηλεκτρικό δυναμικό. Η ραγδαία εξέλιξη τους οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκαν πρώτα από τη NASA στα διαστημικά οχήματα και κατά δεύτερο λόγο στη χρήση τους από τις αμυντικές βιομηχανίες.

Σ' ένα τέτοιο στοιχείο καυσίμου, ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από ένα διάλυμα καυστικού καλίου (ΚΟΗ), η συγκέντρωση του οποίου εξαρτάται από τη θερμοκρασία λειτουργίας. Για σχετικά υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας (250°C), χρησιμοποιείται διάλυμα 85% κατά βάρος, ενώ για χαμηλές θερμοκρασίες (<120°C) η συγκέντρωση του διαλύματος κυμαίνεται μεταξύ 35-50% κατά βάρος. Για την αντίδραση στην άνοδο χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο νικελίου, ενώ για την αντίδραση στην κάθοδο χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο πλατίνας (Pt).

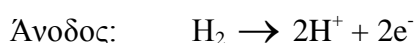
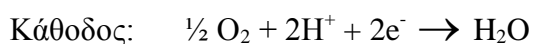
Η λειτουργία των αλκαλικών ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου θεωρείται ιδιαίτερα ικανοποιητική (υψηλές αποδόσεις, χρησιμοποίηση υλικών χαμηλού κόστους, μικρή διάβρωση των υλικών από το καυστικό κάλιο εξαιτίας της μικρής θερμοκρασίας λειτουργίας). Ωστόσο, το διοξείδιο του άνθρακα που βρίσκεται στον αέρα, αντιδρά με το καυστικό κάλιο και μειώνει την ενεργότητα του ηλεκτρολύτη ενώ παράλληλα κλείνει τους πόρους των ηλεκτροδίων μειώνοντας έτσι τη διάρκεια ζωής τους [44,59].

2) Ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου με ηλεκτρολύτη από φωσφορικό οξύ  
(Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC).



Σχήμα 2.3.1.2 Στοιχείο καυσίμου με ηλεκτρολύτη φωσφορικού οξέος [59].

Οι ημιαντιδράσεις που διεξάγονται στα ηλεκτρόδια αυτού του στοιχείου, είναι οι ακόλουθες:



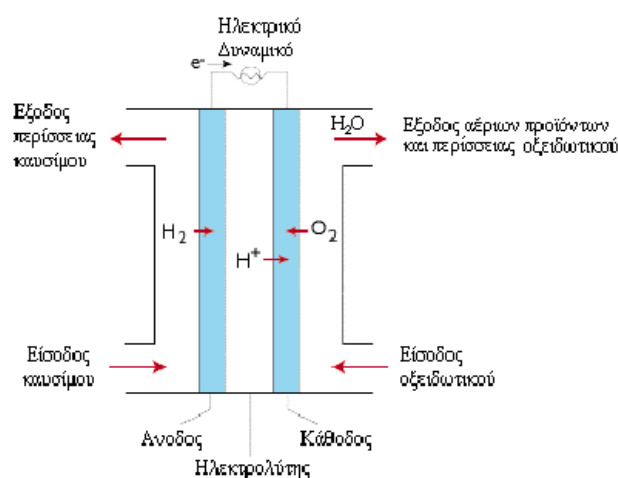
Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου με ηλεκτρολύτη φωσφορικού οξέος αναπτύσσονται εντατικά στις Η.Π.Α και στην Ιαπωνία τα τελευταία 20 χρόνια και είναι τα πιο ανεπτυγμένα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου. Τα στοιχεία αυτά χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη, διάλυμα φωσφορικού οξέος 95% σε φορέα πυριτικού καρβιδίου. Τα ηλεκτρόδια αποτελούνται από πλατίνα πάνω σε φορέα άνθρακα. Η θερμοκρασία λειτουργίας τους κυμαίνεται από 160 έως 220°C.

Τα κύρια μειονεκτήματά τους έχουν σχέση κυρίως με την απενεργοποίηση του καταλύτη. Παρά το γεγονός ότι τα στοιχεία αυτά λειτουργούν σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, η παρουσία του μονοξειδίου του άνθρακα σε ποσοστό μεγαλύτερο από

2% επιφέρει τη δηλητηρίαση του ηλεκτροκαταλύτη. Η παρουσία θείου στο καύσιμο, η διάβρωση του άνθρακα και η συμπύκνωση μεγάλων ποσοτήτων νερού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μειώνουν τη διάρκεια ζωής του καταλύτη [44,59].

### 3) Ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου αγωγού πρωτονίων (Proton Exchange Membrane - PEMFC)

Το PEMFC (σχήμα 2.3.1.3) αποτελείται από ηλεκτρολύτη στερεού πολυμερούς μέσα από τον οποίο διαχέονται τα ιόντα.

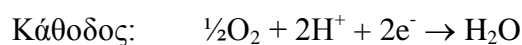


Σχήμα 2.3.1.3 Η βασική δομή ενός PEMFC [59].

Τα PEMFC, σύμφωνα με το U.S Department of Energy, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε χαμηλής ισχύος οχήματα, καθώς επίσης και σε υποδεέστερες εφαρμογές, όπως π.χ. στην αντικατάσταση των μπαταριών στις βιντεοκάμερες. Τα ηλεκτρόδια είναι κατασκευασμένα από πλατίνα και οι θερμοκρασίες λειτουργίας κυμαίνονται από 60-120°C. Τα PEMFC παρουσιάζουν πλεονεκτήματα ως προς: α) το μικρό κόστος κατασκευής, β) την υψηλή πυκνότητα ηλεκτρικής ισχύος, γ) το γεγονός ότι δεν επηρεάζονται από το διοξείδιο του άνθρακα και δ) τη μεγαλύτερη διάρκεια ζωής τους, η οποία ανέρχεται στις 100.000 ώρες λειτουργίας. Όσον αφορά τη διάρκεια ζωής θα πρέπει να αναφερθεί ότι ο μέσος όρος ζωής των υπολοίπων ηλεκτροχημικών στοιχείων δεν ξεπερνά τις 40.000 ώρες [44,59].

Τα κύρια μειονεκτήματά τους είναι η αφυδάτωση, το υψηλό κόστος της μεμβράνης και η δηλητηρίαση των ηλεκτροκαταλυτών ακόμη και από ελάχιστα

εκατομμυριοστά μονοξειδίου του άνθρακα (ppm CO). Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες:

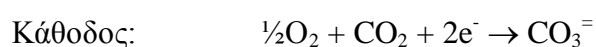


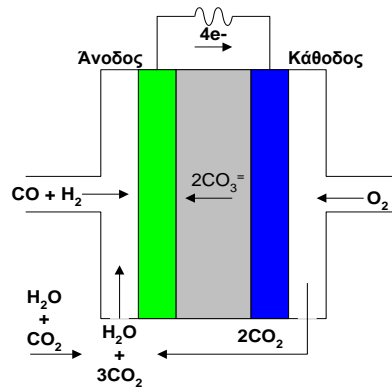
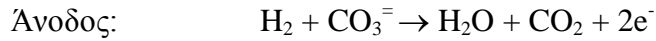
#### 4) Ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου με ηλεκτρολύτη από τηγμένα ανθρακικά άλατα (Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC)

Το MCFC (σχήμα 2.3.1.4.) είναι ηλεκτροχημικό στοιχείο στο οποίο, όταν συντροφοδοτείται μεθάνιο (το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου) και υδρατμός, λαμβάνει χώρα η αντίδραση αναμόρφωσης (προς H<sub>2</sub>) στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Το MCFC αποτελείται από ηλεκτρολύτη τηγμένων ανθρακικών αλάτων (LiKCO<sub>3</sub>), με θερμοκρασία λειτουργίας περίπου 650°C. Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας έχει σαν αποτέλεσμα τη χρησιμοποίηση φθηνού ηλεκτροκαταλύτη, συγκεκριμένα από νικέλιο, καθώς και τη μεγαλύτερη ευελιξία στη χρησιμοποίηση των διαθέσιμων καυσίμων. Η διάρκεια ζωής μπορεί να θεωρηθεί ως ένα ακόμη θετικό στοιχείο των MCFC, αφού μπορεί να φθάσει στις 40.000 ώρες.

Στην κάθοδο το O<sub>2</sub> και το CO<sub>2</sub> μετατρέπονται σε ανθρακικά ιόντα, τα οποία διαχέονται μέσα από τον ηλεκτρολύτη προς την άνοδο, όπου αντιδρούν με το H<sub>2</sub> προς σχηματισμό νερού απελευθερώνοντας ταυτόχρονα 2 ηλεκτρόνια. Βέβαια ως μειονέκτημα μπορεί να αναφερθεί η ανάγκη για συνεχή ανακύκλωση του διοξειδίου του άνθρακα. Η απόδοση των MCFC σε παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αγγίζει το 50%, ενώ οι εκπομπές που εμφανίζουν σε NO<sub>x</sub> και SO<sub>x</sub> είναι αμελητέες [44,59].

Γενικά, τα MCFC θεωρούνται μια πολύ ελπιδοφόρα επένδυση εξαιτίας του μικρού κόστους και της αποτελεσματικότητάς τους. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες:





Σχήμα 2.3.1.4 Η βασική δομή του MCFC [59].

5) Ηλεκτροχημικό στοιχείο βιοκαυσίμου (Biofuel Cell - BFC).

Το ηλεκτροχημικό στοιχείο βιοκαυσίμου, ή βιολογικό ηλεκτροχημικό στοιχείο, είναι αποτέλεσμα συνδυασμού της ανάπτυξης δύο τεχνολογιών: αυτής των Η.Σ.Κ. και της βιοτεχνολογίας. Τα βιολογικά Η.Σ.Κ. αποτελούνται και αυτά από μια άνοδο και μια κάθοδο που διαχωρίζονται από έναν ηλεκτρολύτη ο οποίος επιτρέπει τη ροή θετικά φορτισμένων ιόντων. Αντίθετα με τα συμβατικά Η.Σ.Κ. τα οποία συνήθως χρησιμοποιούν ακριβά μέταλλα για καταλύτες, τα βιολογικά στοιχεία χρησιμοποιούν ενζυματικούς καταλύτες.

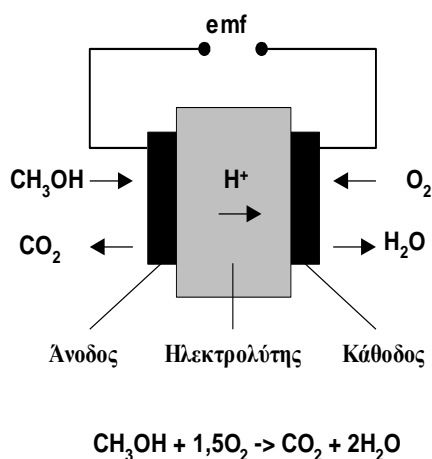
Υπάρχουν τρεις τύποι βιολογικού ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου: α) με άμεση τροφοδοσία, β) με έμμεση τροφοδοσία και γ) το φωτοβιοχημικό ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου. Στο πρώτο, το καύσιμο οξειδώνεται αμέσως στη κάθοδο, στο δεύτερο το καύσιμο πριν οξειδωθεί μετατρέπεται από μικροοργανισμούς, ενώ για τη λειτουργία του φωτοβιοχημικού στοιχείου απαιτείται υπεριώδης ακτινοβολία [59].

6) Ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου άμεσης επαφής μεθανόλης (Direct Methanol DMFC).

Τα DMFC (Direct Methanol Fuel Cells) αποτελούν ουσιαστικά ένα σύγχρονο τύπο των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου (σχήμα 2.3.1.5.).



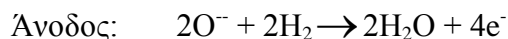
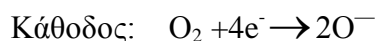
Η λειτουργία τους είναι παρόμοια με τα PMFC αφού χρησιμοποιούν για ηλεκτρολύτη μια πολυμερική μεμβράνη. Στα DMFC το καταλυτικό ηλεκτρόδιο της ανόδου απορροφά το υδρογόνο από την υγρή μεθανόλη αποτρέποντας με αυτόν τον τρόπο τη διαδικασία της αναμόρφωσης. Οι αποδόσεις των DMFC φθάνουν το 40% και λειτουργούν σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 50 ως 120<sup>0</sup>C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες έχουμε υψηλότερες αποδόσεις [44].



Σχήμα 2.3.1.5 Ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου άμεσης επαφής μεθανόλης [59].

#### 7) Ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC).

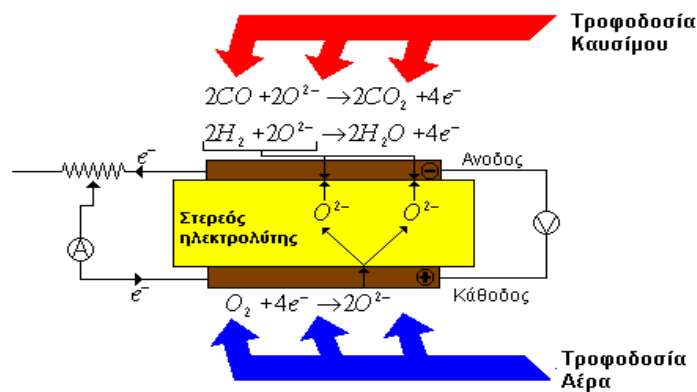
Οι ημιαντιδράσεις που διεξάγονται στα ηλεκτρόδια του ηλεκτροχημικού στοιχείου είναι οι ακόλουθες:



Οι θερμοκρασίες λειτουργίας των SOFC κυμαίνονται γύρω στους 800-1000<sup>0</sup>C. Η καινοτομία που συναντάται στο στοιχείο αυτό είναι η χρήση ενός στερεού ηλεκτρολύτη, ο οποίος είναι συνήθως κεραμικής μορφής και αποτελείται από δύο οξειδία διαφορετικού σθένους π.χ. ζirkονία και ύττρια. Ο ηλεκτρολύτης αυτός είναι αγωγός ιόντων οξυγόνου (O<sup>2-</sup>). Ανάλογα βέβαια με τη σύσταση του, ο στερεός ηλεκτρολύτης θα μπορούσε να είναι αγωγός άλλων ανιόντων (F, I κλπ) ή κατιόντων

( $H^+$ ,  $Ag^+$  κλπ). Η άνοδος αποτελείται συνήθως από έναν συνδυασμό κεραμικού και νικελίου σε ιδανικές αναλογίες ώστε να παρέχεται η απαιτούμενη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η κάθοδος αποτελείται από μεικτά οξείδια με δομή περοβσκίτη και παρουσιάζουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και υψηλή καταλυτική δραστηριότητα [44,59].

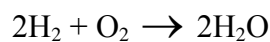
Η αρχή λειτουργίας των SOFC απεικονίζεται στο σχήμα 2.3.1.6. για την περίπτωση της οξείδωσης υδρογόνου. Ένα λεπτό στρώμα ηλεκτρολύτη είναι καλυμμένο με πορώδη ηλεκτρόδια και στις δύο πλευρές. Ο αέρας (ή το οξυγόνο) και το υδρογόνο εισέρχονται στην κάθοδο και στην άνοδο αντίστοιχα.



**Σχήμα 2.3.1.6** Αρχή λειτουργίας ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου με στερεό ηλεκτρολύτη [59].

Στη κάθοδο, τα ιόντα σχηματίζονται από το οξυγόνο του αέρα, σύμφωνα με την αντίδραση της καθόδου. Τα σχηματιζόμενα ιόντα διέρχονται μέσα από τον αεροστεγή στερεό ηλεκτρολύτη στην άνοδο όπου και οξειδώνονται με το υδρογόνο (καύσιμο) απελευθερώνοντας συγχρόνως το φορτίο τους. Τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται στην άνοδο μεταφέρονται πίσω στην κάθοδο, δημιουργώντας έτσι ένα κύκλωμα και επιτυγχάνοντας παράλληλα μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου, δηλαδή παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος [44,59].

Μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται μέσα στο στοιχείο, προκύπτει ουσιαστικά από το σχηματισμό του νερού από την αντίδραση του υδρογόνου με το οξυγόνο. Πράγματι, προσθέτοντας τις δύο μερικές αντιδράσεις, η συνολική αντίδραση που προκύπτει είναι η ακόλουθη:



Το γεγονός ότι το SOFC λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα. Ως γνωστό, η ταχύτητα (κινητική σταθερά) μιας αντίδρασης ευνοείται, σε υψηλές θερμοκρασίες παρέχοντας μεγαλύτερη μετατροπή. Έτσι γίνεται δυνατή η χρησιμοποίηση και άλλων καυσίμων λιγότερο αποδοτικών, σε σχέση με το υδρογόνο, όπως διάφοροι υδρογονάνθρακες και συνθετικό αέριο, χωρίς τη χρήση των ακριβών ευγενών μετάλλων σε ρόλο καταλύτη. Ένα ακόμη πλεονέκτημα των SOFC είναι και η δυνατότητα χρησιμοποίησης της θερμότητας που εκλύεται για τη λειτουργία άλλων θερμικών κύκλων, για την ολοκλήρωση χημικών διεργασιών και για την αναμόρφωση του φυσικού αερίου. Ο συνδυασμός των παραπάνω πλεονεκτημάτων μαζί με την ικανότητα των καταλυτών του να μη δηλητηριάζονται από το διοξείδιο άνθρακα που σχηματίζεται κατά τη καύση, καθώς και τα γενικότερα πλεονεκτήματα των Η.Σ.Κ., δίνουν σοβαρό κίνητρο για μια πιο εκτενή χρήση των SOFC στο μέλλον [59].

Τα κυριότερα μειονεκτήματα που εμφανίζουν τα SOFC οφείλονται κυρίως σε κατασκευαστικούς λόγους. Έτσι, πιθανές αιτίες αστοχίας τους μπορεί να είναι π.χ. η διάβρωση, η θερμική διαστολή και η ευθραυστότητα των εσωτερικών τους συνδέσεων. Στον πίνακα 2.3.1 παρουσιάζεται η ταξινόμηση των Η.Σ.Κ. ανάλογα με το είδος του ηλεκτρολύτη, καθώς και η θερμοκρασία λειτουργίας τους. Στον πίνακα 2.3.2. παρουσιάζονται εν συντομία οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια, καθώς επίσης και η μεταφορά ηλεκτρονίων. Τέλος στον πίνακα 2.3.3. παρουσιάζονται οι προτεινόμενοι ηλεκτροκαταλύτες ανάλογα με το είδος του ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου [45].

**Πίνακας 2.3.1** Ταξινόμηση των κυριότερων τύπων Η.Σ.Κ [59].

<i>Είδος Η.Σ.Κ.</i>	<i>Όνομασία</i>	<i>Ηλεκτρολύτης</i>	<i>Θερμοκρασία λειτουργίας</i>
Αλκαλικό	AFC	Διάλυμα ΚΟΗ	50 – 260°C
Φωσφορικού οξέος	PAFC	Φωσφορικό οξύ	50 – 200°C
Αγωγού πρωτονίων	PEMFC	Στερεό πολυμερές	60 – 120°C
Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων	MCFC	LiKCO <sub>3</sub>	600 – 650°C
Στερεού Ηλεκτρολύτη	SOFC	Σταθεροποιημένη ζirkονία με ύττρια	900 – 1000°C
Άμεσης επαφής Μεθανόλης	DMFC	Στερεό πολυμερές	50 – 120°C

**Πίνακας 2.3.2** Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια καθώς και η μεταφορά ηλεκτρονίων [59].

<i>Είδος Η.Σ.Κ.</i>	<i>Άνοδος</i>	<i>Μεταφορά Ιόντων</i>	<i>Κάθοδος</i>
Αλκαλικό	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\leftarrow OH^-$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
Φωσφορικού οξέος	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H^+ \rightarrow$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
Αγωγού πρωτονίων	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H^+ \rightarrow$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\leftarrow CO_3^{2-}$	$O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
Στερεού Ηλεκτρολύτη	$CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$ $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	$\leftarrow O^{2-}$	$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$

**Πίνακας 2.3.3** Προτεινόμενοι ηλεκτροκαταλύτες για Η.Σ.Κ. [59].

<i>Είδος Η.Σ.Κ.</i>	<i>Καταλύτης Ανόδου</i>	<i>Καταλύτης Καθόδου</i>
Αλκαλικό	Pt/Au, Pt, Ag	Pt/Au, Pt, Ag
Φωσφορικού οξέος	Pt	Pt/Cr/Co, Pt/Ni
Αγωγού πρωτονίων	Pt, Pt/Ru	Pt
Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων	Ni, Ni/Cr	Li/NiO
Στερεού Ηλεκτρολύτη	Ni/ZrO <sub>3</sub>	LaSrMnO <sub>3</sub>

## 2.4 Καύσιμα των Ηλεκτροχημικών Στοιχείων Καυσίμου

Στα πρώτα χρόνια της έρευνας για την ανάπτυξη των ηλεκτροχημικών στοιχείων, προτάθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι τύποι καυσίμων. Καύσιμα, όπως οι καθαροί υδρογονάνθρακες (δεκάνιο), η μεθανόλη, η αιθανόλη και οι υδραζίνες θεωρήθηκαν κατάλληλα για τα ηλεκτροχημικά στοιχεία. Από αυτά, οι υδραζίνες

αποδείχθηκε ότι είναι καρκινογόνες, ενώ η μεθανόλη (παρά τη δυνατότητα που έχει να μεταφέρεται εύκολα λόγω της υγρής μορφής της) και οι υδρογονάνθρακες είχαν μικρές αποδόσεις σε πυκνότητα ρεύματος.

Σήμερα, στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιείται το υδρογόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα. Εναλλακτικά καύσιμα για τα ηλεκτροχημικά στοιχεία θεωρούνται η αμμωνία, η μεθανόλη, το φυσικό αέριο καθώς επίσης το diesel, η νάφθα και η βενζίνη, εφόσον προηγουμένως υποστούν την κατάλληλη επεξεργασία (αναμόρφωση) [44].

Η κατεργασία των καυσίμων που αναφέρθηκαν έχει στόχο την παραγωγή ενός αερίου, πλούσιου σε υδρογόνο, δεδομένου ότι το υδρογόνο θεωρείται το πλέον κατάλληλο καύσιμο για τα ηλεκτροχημικά στοιχεία. Ο λόγος είναι ότι το υδρογόνο είναι το καύσιμο με τις μεγαλύτερες αποδόσεις σε πυκνότητα ρεύματος. Ένα αέριο μίγμα, πλούσιο σε υδρογόνο, είναι το αέριο σύνθεσης ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ), το οποίο όμως, εξαιτίας της παρουσίας του μονοξειδίου του άνθρακα, δημιουργεί κάποια προβλήματα στη λειτουργία του στοιχείου. Ένα επιπλέον μειονέκτημα που αποτρέπει τη χρησιμοποίηση του συνθετικού αερίου είναι το μεγάλο κόστος παραγωγής του.

Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί και η χρησιμοποίηση νέων καυσίμων, όπως η βιομάζα και στα βιοχημικά στοιχεία καυσίμου η γλυκόζη. Ιδιαίτερα, η χρησιμοποίηση της βιομάζας αποτελεί μια πρόκληση, γιατί μπορεί να παράγει, με διάφορους τρόπους, αρκετά από τα παραπάνω καύσιμα. Επιπλέον, δεν θα πρέπει να παραληφθεί και το γεγονός ότι η βιομάζα δεν έχει κάποιο κόστος παραγωγής, εφόσον ως βιομάζα θεωρούνται το ξύλο, το χαρτί, τα βιομηχανικά και τα αγροτικά απόβλητα κ.λ.π. [44].

## 2.5 Τα Ηλεκτροχημικά Στοιχεία Καυσίμου και το Περιβάλλον

Σε μια εποχή που οι απαιτήσεις για υψηλές αποδόσεις, ελαχιστοποίηση ρύπων και χρησιμοποίηση των ήδη διαθέσιμων φυσικών πόρων του πλανήτη μας γίνονται ολοένα και περισσότερες, τα Η.Σ.Κ. αποτελούν μια από τις πλέον ελπιδοφόρες προτάσεις της σύγχρονης τεχνολογίας.

Η συνεχής επιβάρυνση του πλανήτη από διάφορες ρυπογόνες ουσίες, όπως τα  $\text{NO}_x$ , το  $\text{SO}_2$ , το  $\text{CO}_2$  κ.α., έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη του φαινομένου του θερμοκηπίου. Η δράση αυτών των ρύπων, που προέρχονται από τα αυτοκίνητα και τις

βιομηχανίες, μπορεί να μειωθεί αισθητά, με την αντικατάσταση των συμβατικών μηχανών από Η.Σ.Κ., αφού τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται στα τελευταία παράγουν πολύ μικρότερες ποσότητες τέτοιων ρύπων. Επιπλέον, οι χαμηλές αποδόσεις των συμβατικών μηχανών καύσης έχουν σαν αποτέλεσμα αφενός τη διαφυγή μεγάλων ποσοτήτων θερμότητας στο περιβάλλον (ατμόσφαιρα, ποτάμια, λίμνες) προκαλώντας θερμική ρύπανση, αφετέρου την αλόγιστη σπατάλη των καυσίμων [44].

Η ρύπανση των συμβατικών μηχανών δεν περιορίζεται μόνο στην παραγωγή ρύπων σε μορφή ρευστού, αλλά και στη παραγωγή στερεών αποβλήτων (αιθάλη) τα οποία εναποτίθενται στο περιβάλλον με καταστροφικές συνέπειες.

Τέλος, δεν θα πρέπει να παραληφθεί ότι τα Η.Σ.Κ. συμβάλλουν δραστικά στη μείωση της ηχορύπανσης, εφόσον η χρήση τους μοιάζει με τη χρήση κάθε απλής ηλεκτρογεννήτριας με παραγωγή ελάχιστων θορύβων, σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα [44].

## **2.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των Ηλεκτροχημικών Στοιχείων Καυσίμου**

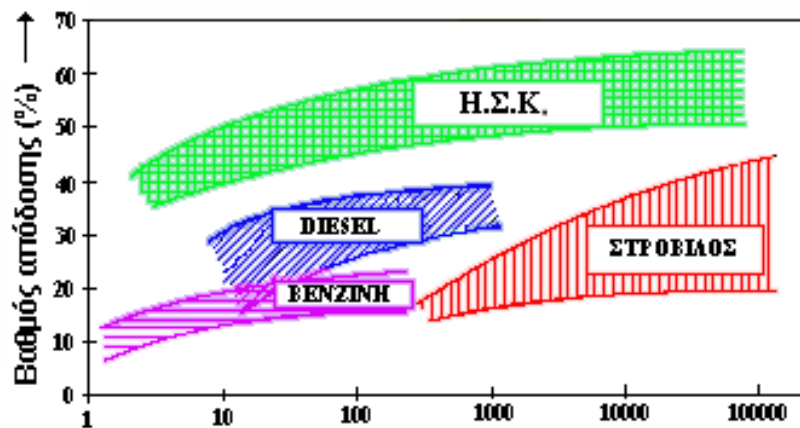
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των κελιών καυσίμου σε σύγκριση με άλλες συσκευές μετατροπής ενέργειας [44,59].

### **α) Πλεονεκτήματα**

- 1.** Καλύτερη εκμετάλλευση της χαμένης ενέργειας των ορυκτών καυσίμων εξαιτίας του υψηλού τους βαθμού απόδοσης.
- 2.** Μικρός δείκτης ρύπανσης.
- 3.** Μικρά έξοδα συντήρησης, αναλώσιμα κομμάτια.
- 4.** Ικανότητα χρησιμοποίησης χαμηλού κόστους καύσιμα σε συστήματα υψηλής θερμοκρασίας.
- 5.** Μικρός δείκτης θορύβου.
- 6.** Παραγωγή πόσιμου νερού σε συστήματα υδρογόνου-οξυγόνου (εφαρμογή στις διαστημικές αποστολές Apollo).
- 7.** Το σύστημα υδρογόνου-οξυγόνου αποτελεί ένα σύστημα αποθήκευσης ενέργειας για εφαρμογές στο διάστημα.

## β) Μειονεκτήματα

1. Υψηλό αρχικό κόστος λειτουργίας του συστήματος (καταλύτες, μεμβράνες, άλλα βοηθητικά εξαρτήματα).
2. Δυσκολία αποθήκευσης των αερίων καυσίμων εξαιτίας του βάρους και του όγκου τους.
3. Υψηλή τιμή του καθαρού υδρογόνου.
4. Έλλειψη υποδομής για διανομή υδρογόνου.
5. Περιορισμένη διάρκεια ζωής των κελιών καυσίμου (40.000 ώρες για τα όξινα και 10.000 ώρες για τα αλκαλικά).
6. Διάβρωση και μείωση της δραστηριότητας των ηλεκτροδίων με τη πάροδο του χρόνου.



Σχήμα 2.6.1 Βαθμός απόδοσης μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος [44].

## 2.7 Εφαρμογές των Ηλεκτροχημικών Στοιχείων Καυσίμου

Όταν ο Grove “ανακάλυψε” τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου, κανείς ίσως δε θα φανταζόταν την επανάσταση που θα έφερναν οι “νέες” αυτές συσκευές, καθώς επίσης και το ευρύ φάσμα των εφαρμογών τους.

Οι πρώτες εφαρμογές των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου αφορούσαν στα διαστημικά προγράμματα της NASA. Η πιο επιτυχημένη εφαρμογή τους ήταν η χρησιμοποίηση ενός AFC για το διαστημικό πρόγραμμα Apollo. Το αλκαλικό στοιχείο που χρησιμοποιήθηκε βασιζόταν στην τεχνολογία του 1930, με καύσιμο καθαρό υδρογόνο, θερμοκρασία λειτουργίας 200-240°C και με ηλεκτρολύτη ένα υδατικό

διάλυμα ΚΟΗ 45% κατά βάρος. Ακόμη και σήμερα, τα Η.Σ.Κ. χρησιμοποιούνται με επιτυχία στα διαστημικά προγράμματα [59].

Οι μηχανές εσωτερικής καύσης που κυριαρχούν, ως γνωστό, στο χώρο των μεταφορών μπορεί να έχουν αυξήσει τη δυνατότητα αυτόνομης μετακίνησης του ανθρώπου, αλλά παράλληλα είναι υπεύθυνες για την ρύπανση της ατμόσφαιρας, καθώς επίσης και για την ενεργειακή εξάρτηση από τα περιορισμένα κοιτάσματα πετρελαίου. Ωστόσο, πιστεύεται ότι στην επόμενη δεκαετία οι κατασκευές συμβατικών συστημάτων παραγωγής ισχύος (π.χ. ΜΕΚ, καυστήρες) θα έχουν τη δυνατότητα να αρχίσουν τη διάθεση μίας νέας γενιάς συστημάτων, πολύ οικονομικών και σχεδόν καθόλου ρυπογόνων. Το καύσιμο που θα χρησιμοποιούν δε θα είναι ένα και μοναδικό, αλλά θα υπάρχει η δυνατότητα επιλογής από μία σειρά εναλλακτικών και μάλλον περισσότερο φιλικών καυσίμων ως προς το περιβάλλον [59].

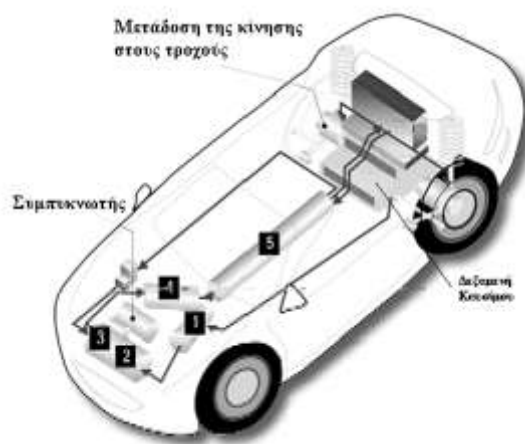
Μέχρι σήμερα τα Η.Σ.Κ. έχουν εφαρμοστεί στην αεροδιαστημική και σε στρατιωτικές εφαρμογές (όπως π.χ. η κίνηση υποβρυχίων). Η χρησιμοποίηση των Η.Σ.Κ. δεν έχει βρει ακόμη ευρεία αποδοχή στον βιομηχανικό και εμπορικό τομέα εξαιτίας του πολύ υψηλού τους κόστους. Όμως, οι τεχνολογικές εξελίξεις δίνουν τη δυνατότητα μαζικής παραγωγής Η.Σ.Κ. δημιουργώντας έτσι ένα σοβαρό ανταγωνιστή των συμβατικών συστημάτων παραγωγής ισχύος και ιδιαίτερα των κινητήρων εσωτερικής καύσης στο χώρο των μεταφορών. Μελέτες έχουν αποδείξει ότι παρά το αρχικό υψηλό κόστος κατασκευής ενός αυτοκινήτου με στοιχεία καυσίμου, η μαζική του παραγωγή επιφέρει κέρδος υψηλότερο από ότι η κατασκευή συμβατικών αυτοκινήτων [46].

### **2.7.1 Τα Ηλεκτροχημικά Στοιχεία Καυσίμου στα αυτοκίνητα**

Για να κινηθεί ένα αυτοκίνητο απαιτείται μία ολόκληρη συστοιχία στοιχείων καυσίμου βάρους περίπου 125 κιλών και όγκου λίγο μεγαλύτερου της δεξαμενής καυσίμου ενός σύγχρονου αυτοκινήτου. Μολονότι το καύσιμο αυτών των στοιχείων είναι το υδρογόνο, το αυτοκίνητο μπορεί να μην εφοδιάζεται με καθαρό υδρογόνο, αλλά με κάποιον *φορέα υδρογόνου*, ο οποίος παράγει υδρογόνο κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του αυτοκινήτου. Στην περίπτωση όπου στο αυτοκίνητο αποθηκεύεται καθαρό υδρογόνο, αυτό γίνεται με διάφορους τρόπους όπως με τη μορφή



συμπιεσμένου αερίου ή σε υγρή μορφή. Ως φορέας υδρογόνου θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί μεθανόλη ή αιθανόλη. Σε αυτή την περίπτωση ένα αέριο μίγμα υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα παράγεται με την αντίδραση της μεθανόλης με ατμό και με τη βοήθεια ενός καταλυτικού υλικού. Από το αέριο αυτό μίγμα το στοιχείο καυσίμου χρησιμοποιεί το καύσιμο υδρογόνο που χρειάζεται [47]. Μολονότι η χρήση ενός φορέα υδρογόνου όπως η μεθανόλη περιπλέκει τα πράγματα, ένα τέτοιο καύσιμο μεταφέρεται και αποθηκεύεται πιο εύκολα και με μεγαλύτερη ασφάλεια σε σύγκριση με το καθαρό υδρογόνο. Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα του καθαρού υδρογόνου και των φορέων υδρογόνου θα αποτελέσουν αντικείμενο συζήτησης και εκτεταμένης έρευνας στο μέλλον, όταν θα διαδοθεί σιγά-σιγά η χρήση των αυτοκινήτων με Η.Σ.Κ. εις βάρος αυτών με κινητήρα εσωτερικής καύσης. Και τα δύο είδη καυσίμου μπορούν να παραχθούν από μία μεγάλη ποικιλία πρώτων υλών, όπως το φυσικό αέριο, τα αστικά απόβλητα, η βιομάζα και το κάρβουνο [47]. Η βασική δομή ενός αυτοκινήτου που χρησιμοποιεί στοιχεία καυσίμου για κινητήρα παρουσιάζεται στο σχήμα 2.7.1.1. [48].



**Σχήμα 2.7.1.1** Σχηματική αναπαράσταση αυτοκινήτου με Η.Σ.Κ. [48].

Οι βασικές διεργασίες που πραγματοποιούνται για την παραγωγή της απαιτούμενης ισχύος είναι οι ακόλουθες [47]:

1. Το υγρό καύσιμο μετατρέπεται σε αέρια προϊόντα για να εξασφαλιστεί καθαρότερη καύση (χωρίς αιθάλη).

2. Το καύσιμο αναμιγνύεται με ένα μικρό ποσό αέρα σε αντιδραστήρα μερικής οξειδωσης, παράγοντας υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα.
3. Ο ατμός και το CO αντιδρούν πάνω σε καταλύτη και παράγεται CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>.
4. Ο αέρας αντιδρά με το υπολειπόμενο CO πάνω σε καταλύτη προς σχηματισμό CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O.
5. Το αέριο προϊόν, των παραπάνω αντιδράσεων, πλούσιο σε H<sub>2</sub> τροφοδοτείται στη συστοιχία των στοιχείων καυσίμου, όπου παράγεται ηλεκτρική ενέργεια.

Τα αυτοκίνητα που χρησιμοποιούν καθαρό υδρογόνο μπορούν να έχουν τρεις φορές μικρότερη κατανάλωση καυσίμου από τα αντίστοιχα βενζινοκίνητα. Αν χρησιμοποιηθεί κάποιος φορέας υδρογόνου, τότε η κατανάλωση καυσίμου είναι 2,5 φορές μικρότερη. Έτσι, ακόμα κι αν το καύσιμο των Η.Σ.Κ. είναι ακριβότερο, αυτά μπορούν να εξακολουθήσουν να είναι ανταγωνιστικά με τους κινητήρες εσωτερικής καύσης, με την προϋπόθεση ότι η αρχική τιμή αγοράς ενός αυτοκινήτου με Η.Σ.Κ. δε θα είναι πολύ υψηλότερη από την τιμή ενός συμβατικού αυτοκινήτου [47].

Όπως τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα με μπαταρίες που ολοένα και περισσότερο κάνουν αισθητή την παρουσία τους στην αγορά, έτσι και τα αυτοκίνητα με Η.Σ.Κ. θα είναι πολύ πιο αθόρυβα και θα έχουν πολύ μικρότερες απαιτήσεις συντήρησης από τα αυτοκίνητα με κινητήρα εσωτερικής καύσης. Αυτό οφείλεται κυρίως στην ύπαρξη λιγότερων κινούμενων μηχανικών μερών και στην αντίστοιχη μείωση των φθορών κατά τη λειτουργία. Επίσης θα πρέπει να αναφερθεί ότι ένα από τα πλεονεκτήματα των αυτοκινήτων με Η.Σ.Κ. θα είναι η κίνησή τους με ηλεκτροκινητήρα. Οι ηλεκτροκινητήρες αποδίδουν περισσότερη ροπή στις χαμηλότερες ταχύτητες που χαρακτηρίζουν τις περισσότερες συνθήκες οδήγησης. Επίσης, η απόκριση των ηλεκτροκινητήρων στην αύξηση της ταχύτητας είναι πιο άμεση. Λόγω της αμεσότητας της απόκρισης και της μεγάλης ροπής από χαμηλές στροφές, είναι πιθανόν αυτά τα αυτοκίνητα να σχεδιάζονται με μικρότερη μέγιστη ισχύ, η οποία ελάχιστες φορές χρησιμοποιείται κατά την κίνηση στις πόλεις. Για να είναι άμεσα διαθέσιμη όλη η ισχύς κατά την εκκίνηση και την επιτάχυνση, τα Η.Σ.Κ. θα τα συμπληρώνει κάποιο σύστημα αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας, όπως μία συστοιχία από μπαταρίες. Το σύστημα αποθήκευσης θα φορτίζει από τα στοιχεία καυσίμου και θα παρέχει στον ηλεκτροκινητήρα την ισχύ που θα απαιτείται σε κάθε περίπτωση [47]. Επίσης, κατά το

φρενάρισμα η λειτουργία του κινητήρα θα αντιστρέφεται, οπότε η κινητική ενέργεια του οχήματος θα μετατρέπεται σε ηλεκτρική (από τον κινητήρα που θα λειτουργεί σαν γεννήτρια) και θα αποθηκεύεται πάλι στο σύστημα αποθήκευσης ενέργειας. Μ' αυτό τον τρόπο αναμένεται ότι θα γίνεται σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας που σήμερα αναλώνεται με τη μορφή θερμότητας στα φρένα. Το σύστημα αποθήκευσης ενέργειας των αυτοκινήτων με στοιχεία καυσίμου είναι σημαντικά μικρότερο και ελαφρύτερο από μία συστοιχία μπαταριών που κινεί ένα ηλεκτρικό αυτοκίνητο [47].

Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της τεχνολογίας των Η.Σ.Κ. είναι ότι τα αυτοκίνητα που θα τις χρησιμοποιούν θα μπορούν να ανεφοδιάζονται με καύσιμα με τρόπο και σε χρόνο ανάλογο με τα σημερινά βενζινοκίνητα αυτοκίνητα. Αυτό θα τους δώσει ένα σημαντικό πλεονέκτημα σε σύγκριση με τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα με μπαταρίες που χρειάζονται πολλές ώρες επαναφόρτισης σε πλήρη ακινησία. Η αυτονομία του αυτοκινήτου με στοιχεία καυσίμου θα εξαρτάται από τον τύπο του καυσίμου. Αν το καύσιμο είναι μεθανόλη, τότε η αυτονομία τους είναι συγκρίσιμη με αυτή των βενζινοκίνητων αυτοκινήτων. Αν το καύσιμο είναι καθαρό υδρογόνο, τότε η αυτονομία είναι μικρότερη, λόγω της χαμηλότερης ενεργειακής περιεκτικότητας του καθαρού υδρογόνου. Όμως και πάλι, με τη χρήση της κατάλληλης διάταξης αποθήκευσης υδρογόνου η αυτονομία είναι δυνατόν να φτάσει τα 400Km [47].

Για πρώτη φορά, τα Η.Σ.Κ. χρησιμοποιήθηκαν για μεταφορικούς σκοπούς στην Αμερική. Μεγάλη πρόοδο στα ηλεκτρικά αυτοκίνητα έχει πραγματοποιήσει και η αυτοκινητοβιομηχανία Chrysler. Η Chrysler έχει αναπτύξει ένα ηλεκτρικό αυτοκίνητο στο οποίο η παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος από το Η.Σ.Κ. κυμαίνεται από 20 έως 50kW. Η διάρκεια μεταξύ της κάθε επαναφόρτισης αντιστοιχεί σε 650Km λειτουργίας, ενώ η κατανάλωση του είναι 3,8lt ανά 130Km. Η επιτάχυνση από 0 σε 100Km/h επιτυγχάνεται σε λιγότερο από 7sec, ενώ ένα πολύ σημαντικό επιπλέον στοιχείο είναι η συνολική μείωση του βάρους του αυτοκινήτου κατά 40% [60].

Στην προσπάθεια των υπόλοιπων αυτοκινητοβιομηχανιών να ανταποκριθούν άμεσα στη νέα τεχνολογία, η General Motors και η Toyota (μαζί εκπροσωπούν το ένα τέταρτο της παγκόσμιας παραγωγής αυτοκινήτων) συμφώνησαν από κοινού να κυκλοφορήσουν το δικό τους μοντέλο αυτοκινήτου στοιχείων καυσίμου. Η Mercedes και η Ford έχουν επενδύσει περισσότερα από ένα δισ. δολάρια στην канаδική εταιρεία

Ballard, η οποία διενεργεί έρευνα σχετικά με τα Η.Σ.Κ. για λογαριασμό επίσης της Volkswagen, της Nissan, της BMW, της Honda και της Volvo [60].

Η Mercedes-Benz είχε παρουσιάσει το 1994 ένα αξιόλογο επίτευγμα: το NECAR II. Το NECAR II χρησιμοποιούσε ως καύσιμο το υδρογόνο. Η αυτοδυναμία του ανερχόταν στα 250km, η παραγωγή ισχύος στα 50kW, ενώ η τελική του ταχύτητα άγγιζε τα 110km/h [49,50].

Το 1997, η Mercedes-Benz παρουσίασε το NECAR III. Στο όχημα αυτό χρησιμοποιείται μια συστοιχία από 10 Η.Σ.Κ. τα οποία πετυχαίνουν παραγωγή ισχύος 250kW. Η συστοιχία αυτή δεν τροφοδοτείται με υδρογόνο αλλά με μεθανόλη, με αποτέλεσμα να μην απαιτούνται ογκώδεις ατσάλινοι κύλινδροι για την αποθήκευση του καυσίμου. Η δυνατότητα αποθήκευσης 40lt μεθανόλης στο όχημα παρέχει μια αυτοδυναμία 400km. Το 1999 η Mercedes παρουσίασε το τέταρτο στη σειρά μοντέλο της, το οποίο χρησιμοποιεί Η.Σ.Κ. το NECAR 4 (σχήμα 2.7.1.2.). Στον πίνακα 2.7.1.1. παρουσιάζονται τα βασικά του χαρακτηριστικά [49,50].



Σχήμα 2.7.1.2 Nekar 4 [49,50].

Πίνακας 2.7.1.1 Κατασκευαστικά στοιχεία για το NECAR 4 [49,50].

Σύστημα Στοιχείων Καυσίμου	Πυκνότητα Ισχύος	0.066 kW/kg
	Εύρος Διαφοράς Δυναμικού	185 - 280 Volts
Δεξαμενή Καυσίμου	Όγκος	38 lt
Στοιχεία Οχήματος	Παραγωγή Ισχύος	33 kW
	Αυτονομία	450 km
	Τελική Ταχύτητα	150 km/hr

Η Toyota παράλληλα παρουσίασε το 1997 το FCEV (Fuel Cell Electric Vehicle), το οποίο στηριζόταν στο μοντέλο RAV4. Το νέο αυτοκίνητο της Toyota στηρίζεται στην τεχνολογία των στοιχείων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (αξίζει να σημειωθεί ότι

είναι η τεχνολογία που χρησιμοποιείται αποκλειστικά στην αυτοκινητοβιομηχανία), με καύσιμο την μεθανόλη ως φορέα υδρογόνου. Στον πίνακα 2.7.1.2. παρουσιάζονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά του [49].

**Πίνακας 2.7.1.2** Χαρακτηριστικά στοιχεία του FCEV [39].

Σύστημα Στοιχείων Καυσίμου	Τύπος στοιχείου	PEMFC
	Μήκος/Πλάτος/Ύψος (mm)	1.080/500/240
	Παραγωγή Ισχύος	25 kW
Αναμορφωτής Μεθανόλης	Διάμετρος/Μήκος (mm)	300/600
Στοιχεία Οχήματος	Κίνηση	Μπροστά
	Αυτονομία	500 km
	Τελική Ταχύτητα	125 km/hr
	Μέγιστη Ισχύς	50 kW
	Μέγιστη Ροπή	190 Nm

### 2.7.2 Χρησιμοποίηση των Ηλεκτροχημικών Στοιχείων Καυσίμου σε εμπορικές και οικιακές εφαρμογές

Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου μπορούν να βρουν εφαρμογές τόσο στον εμπορικό όσο και στον οικιακό τομέα. Για παράδειγμα, αναφέρεται ότι οι εταιρείες Ballard και ALSTOM, οι οποίες αποτελούν τους κύριους κατασκευαστές Η.Σ.Κ., προώθησαν από κοινού στην αγορά ένα σύστημα στοιχείου καυσίμου για την κάλυψη των αναγκών σε ενέργεια. Η τεχνολογία των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου έχει στόχο την κατάκτηση της αγοράς [51]. Συγκεκριμένα, βρίσκουν εφαρμογή για θέρμανση :

- ⇒ σε δημόσια κτίρια, σπίτια, σχολεία, νοσοκομεία
- ⇒ σε πισίνες
- ⇒ σε εργασίες υπονόμων
- ⇒ σε κυβερνητικά κτίρια και βιομηχανικές εταιρείες

Οι εταιρίες αυτές αναπτύσσουν την τεχνολογία πάνω στα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου με ηλεκτρολύτη πολυμερική μεμβράνη (PEMFC). Το ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου με ηλεκτρολύτη πολυμερικής μεμβράνης είναι ένα σύστημα μετατροπής χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική με πλεονεκτήματα, την υψηλή απόδοση (50-60%), την προστασία του περιβάλλοντος και την αθόρυβη λειτουργία τους [51].

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η λειτουργία του PEMFC στηρίζεται σε μια λεπτή μεμβράνη η οποία επιτρέπει την κίνηση πρωτονίων και βρίσκεται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων. Η μεμβράνη αυτή ευθύνεται για τη μεταφορά ιόντων μεταξύ των ηλεκτροδίων και για το διαχωρισμό μεταξύ του καυσίμου από το οξειδωτικό (υδρογόνου/οξυγόνου ή υδρογόνου/αέρα). Η χρήση μεμβρανών, που βασίζονται σε φθοριομένα συστατικά τύπου teflon, εκπληρώνει τις απαιτήσεις σταθερότητας. Εναλλακτικά υλικά χρησιμοποιούνται λόγω του υψηλού κόστους και της τυπικά δύσκολης χρήσης υπερφθοριούχων υλικών. Για αυτό το λόγο, η εταιρεία Hoechst AG μαζί με την Fraunhofer ISE ανέπτυξαν νέες μορφές μεμβρανών σε προσιτές τιμές. Με τη λειτουργία ενός PEMFC είναι δυνατό να επιτευχθούν σημαντικά υψηλότεροι βαθμοί ηλεκτρικής απόδοσης σε σχέση με τα συμβατικά μέσα παραγωγής ενέργειας [51].

Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου ως συστήματα παραγωγής ισχύος είναι ιδανικά να χρησιμοποιηθούν στο μέλλον και ως πηγές σε αποκεντρωμένους σταθμούς ενέργειας. Σήμερα, η μέγιστη σημασία των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου για τα αποκεντρωμένα αποθέματα ενέργειας συγκρίνεται ήδη με την τεράστια επίδραση των μικροτσιπ που χρησιμοποιήθηκαν στη τεχνολογία των υπολογιστών τη δεκαετία του '70.

Το 1999, η ALSTOM έγινε ευρωπαϊκός προμηθευτής των πρώτων πρότυπων συστημάτων, όπου η παραγόμενη ισχύς ήταν της τάξεως των 250kW. Το παραπάνω έγινε σε προεργασία με τη Ballard (σχήμα 2.7.2.1.).

Αυτά τα συστήματα δεν προτίθενται απλά να αποδείξουν τις ικανότητες λειτουργίας τους σε υψηλό επίπεδο, αλλά και να βοηθήσουν στη παραγωγή ενέργειας στην Ευρώπη.



### Σχήμα 2.7.2.1 Εμπορικό ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου PEMFC [51].

Τα αυτόνομα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου χαρακτηρίζονται από τα ακόλουθα πλεονεκτήματα [51]:

Αμεσότητα στους καταναλωτές: Το ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου μπορεί να λειτουργήσει ως αποκεντρωμένη μονάδα ή ως εφεδρική μονάδα.

Απόδοση συστήματος πάνω από 40%: Η απόδοση του συστήματος αποτελεί αποφασιστικό παράγοντα στη παραγωγή ενέργειας, καθώς τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου προσφέρουν υψηλές αποδόσεις.

Χαμηλές εκπομπές ρύπων: Η θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού καυσίμου δεν είναι αρκετή για να επιτρέψει το σχηματισμό οξειδίων του αζώτου, ενώ το επίπεδο απόδοσης είναι αρκετά υψηλό για τη μείωση της ειδικής παραγωγής CO<sub>2</sub>.

Χαμηλή ηχορύπανση: Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου σε αντίθεση με τις συμβατικές μηχανές εσωτερικής καύσης δεν αποτελούνται από κινούμενα μέρη και έτσι δεν παράγουν σημαντικό θόρυβο.

Ασφάλεια και προμήθεια 'αξιοπιστής' ενέργειας: Η ποιότητα και η σταθερότητα της προσφοράς ενέργειας στην Ευρώπη είναι περισσότερο από επαρκής για την τεράστια πλειοψηφία των καταναλωτών. Όμως, υπάρχει ένα πεδίο ευαίσθητων εφαρμογών που αφορά την ασφαλή, αδιάκοπη και σταθερή προμήθεια της ενέργειας:

- ⇒ σε νοσοκομεία
- ⇒ σε νέα συστήματα που χρησιμοποιούνται στις τηλεπικοινωνίες
- ⇒ σε κέντρα υπολογιστών για τράπεζες, για ασφάλεια σπιτιών, σε οικονομικές υπηρεσίες εταιρειών, σε βιοτεχνίες
- ⇒ σε έλεγχο και επιμέλεια συστημάτων
- ⇒ σε βιομηχανικά συστήματα

Η χρήση των αυτόνομων ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου στον οικιακό τομέα μπορεί να αναπτυχθεί μόνο όταν επιτευχθούν σημαντικές μειώσεις του κόστους τους. Η τεχνολογία τους πάντως συναγωνίζεται τους συμβατικούς λέβητες στην παραγωγή θερμότητας στα σπίτια.

Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου και κυρίως το στοιχείο στερεού πολυμερούς βρίσκουν πολλές και σημαντικές εφαρμογές και στο στρατιωτικό τομέα. Χρησιμοποιούνται επίσης για την κίνηση συμβατικών, αλλά και θαλασσίων οχημάτων, π.χ. σε υποβρύχια.

Τέλος, υπάρχουν αξιόλογες προτάσεις για τη χρησιμοποίηση των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου, όπως το στοιχείο βιοκαυσίμου, για καθαρά ιατρικούς σκοπούς.

### **2.7.3 Τα Ηλεκτροχημικά Στοιχεία Καυσίμου σε κύκλους παραγωγής ισχύος**

Η απόδοση των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) μπορεί να αυξηθεί αυξάνοντας την πίεση λειτουργίας τους. Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας τους τους δίνει το πλεονέκτημα (έναντι των υπολοίπων στοιχείων καυσίμου) να χρησιμοποιηθούν σε κύκλους ισχύος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης σε συνδυασμένους κύκλους, η οποία προσεγγίζει το 70% περίπου. Οι συμβατικοί κύκλοι ισχύος παρουσιάζουν απόδοση της τάξης του 40%.

## **2.8 Ηλεκτροχημικό Στοιχείο Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC).**

### **2.8.1 Περιγραφή και λειτουργία ενεργειακού συστήματος με χρήση SOFC**

Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) αποτελούν μια ιδιαίτερα ελκυστική και φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας τους ευνοεί τη χρήση τους σε υβριδικά συστήματα συμπαραγωγής [52].

Στα αρχικά στάδια κατασκευής τους, τα SOFC βασίστηκαν σε ηλεκτρολύτες ιόντων οξυγόνου. Κατά τη διάρκεια των δύο τελευταίων δεκαετιών, έχουν ανακαλυφθεί πολλά οξειδία πρωτονιακής αγωγιμότητας. Αυτά ονομάζονται αγωγοί πρωτονίων ή ηλεκτρολύτες πρωτονίων. Κάποια από αυτά έχουν μόνο πρωτονιακή αγωγιμότητα, αλλά η πλειοψηφία τους έχει και πρωτονιακή αγωγιμότητα και αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου. Αυτά τα οξειδία ονομάζονται 'co-ionic electrolytes'.



Θεωρητικές αναλύσεις έχουν δείξει ότι τα SOFC με ηλεκτρολύτη πρωτονίων (SOFC(H<sup>+</sup>)), δίνουν υψηλότερες αποδόσεις από τα SOFC(O<sup>2-</sup>) [131].

Το SOFC με ηλεκτρολύτη 'co-ionic' έχει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι του SOFC με ηλεκτρολύτη ιόντων οξυγόνου και είναι πολύ κοντά στην απόδοση του SOFC με ηλεκτρολύτη πρωτονίων, κατά τη λειτουργία στο 70% της ισχύος του. Η απόδοση του SOFC(H<sup>+</sup>, O<sup>2-</sup>) είναι πολύ υψηλή, όταν αυτό λειτουργεί στο μέγιστο της ισχύος του. Ο κύριος στόχος στην τεχνολογία των SOFC είναι η κατασκευή ενός σταθερού και φθηνού ηλεκτρολύτη με όσο το δυνατό μεγαλύτερη πρωτονιακή αγωγιμότητα [131].

Μια θερμοδυναμική ανάλυση του SOFC που τροφοδοτείται με μεθάνιο, βασίζεται στην αγωγή ιόντων οξυγόνου (SOFC(O<sup>2-</sup>)) δίνοντας έτσι μέγιστη απόδοση της τάξης του 82% με 68% σε εύρος θερμοκρασιών 900-1300K. Όπως διαπιστώθηκε κατά τη διάρκεια των δύο τελευταίων δεκαετιών, μερικά οξειδία έχουν αποδεκτό επίπεδο πρωτονιακής αγωγιμότητας. Αυτά τα οξειδία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρολύτες στο SOFC. Συγκρίνοντας το SOFC που τροφοδοτείται με υδρογόνο και βασίζεται στην πρωτονιακή αγωγιμότητα (SOFC(H<sup>+</sup>)) με το (SOFC(O<sup>2-</sup>)) που τροφοδοτείται με υδρογόνο, φαίνεται ότι το πρώτο έχει μεγαλύτερη απόδοση από το δεύτερο [128]. Αναφέρεται ότι η αξιοποίηση των καυσίμων εξαρτάται από την αναλογία των mole H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> στο μείγμα τροφοδοσίας καυσίμου και έχει μέγιστο σε αναλογία περίπου 2,6. Επίσης αναφέρεται ότι η μέση EMF του SOFC(H<sup>+</sup>) είναι υψηλότερη από ότι του SOFC που στηρίζεται σε αγωγή ιόντων οξυγόνου, κάτω από τις ίδιες συνθήκες και ως εκ τούτου η μέγιστη απόδοση του SOFC(H<sup>+</sup>) είναι περίπου 15% μεγαλύτερη από ότι η απόδοση του SOFC που στηρίζεται σε αγωγή ιόντων οξυγόνου [128]. Έχει μεγάλο ενδιαφέρον να εξεταστεί η δυνατότητα χρησιμοποίησης καυσίμων που περιέχουν άνθρακα, για παράδειγμα το μεθάνιο σε ένα (SOFC(H<sup>+</sup>)) και να συγκριθεί η απόδοσή του με αυτή του (SOFC(O<sup>2-</sup>)) [128].

Το σύστημα SOFC που βασίζεται στην πρωτονιακή αγωγιμότητα, μπορεί να χρησιμοποιεί καύσιμο που περιέχει CO, ιδίως προϊόντα της αναμόρφωσης του μεθανίου. Η απόδοση αυτών των συστημάτων είναι προφανώς μεγαλύτερη από ότι του συστήματος SOFC που βασίζεται στην αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου. Η έρευνα για στερεά οξειδία με υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα και σταθερότητα στο διοξείδιο του

άνθρακα που περιέχεται στην ατμόσφαιρα, φαίνεται να είναι πολύ σημαντικό έργο για τη δημιουργία ηλεκτροχημικών στοιχείων με υψηλή απόδοση [128].

Η αποδοτική θερμοχημική συμπεριφορά των παραπάνω συστημάτων προϋποθέτει τον ακριβή προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας τόσο των επιμέρους συνιστωσών (μονάδα επεξεργασίας καυσίμου, συστοιχία στοιχείων καυσίμου, καυστήρας καυσαερίων), όσο και του συστήματος συνολικά. Τα συστήματα SOFC προσφέρουν ευελιξία ως προς τη χρήση αέριων και υγρών υδρογονανθράκων, η επεξεργασία των οποίων πραγματοποιείται σε μονάδα αναμόρφωσης για την δημιουργία του κατάλληλου ομογενούς μείγματος [52].

Προκειμένου να αναπτυχθεί η τεχνολογία των SOFC, υπάρχει ταυτόχρονα η απαίτηση να αναπτυχθούν και τα περιφερειακά συστήματα της συστοιχίας των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμων, οι συνιστώσες της κατασκευής και τα στοιχεία που μαζί με τη συστοιχία των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμων αποτελούν ένα ολοκληρωμένο και λειτουργικό σύστημα ενέργειας. Αυτά τα συστήματα αποτελούν το λεγόμενο 'ισοζύγιο εγκατάστασης' (Balance Of Plant - BOP). Το BOP αποτελείται από το σύστημα επεξεργασίας καυσίμου και επεξεργασίας της παραγόμενης ενέργειας. Άλλοι ερευνητές προσθέτουν στο BOP και το σύστημα μεταφοράς του καυσίμου, του νερού, του αέρα, το σύστημα προθέρμανσης του αέρα καθώς και τα συστήματα ελέγχου και τα ηλεκτρονικά συστήματα (έλεγχος και καταγραφή θερμοκρασίας και πίεσης, ηλεκτρονικά ελέγχου και ενέργειας, ηλεκτρονικά ισχύος για την σύνδεση του στο δίκτυο διανομής της ηλεκτρικής ενέργειας ) [53,58].

**Πίνακας 2.8.1.1** Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα SOFC [58].

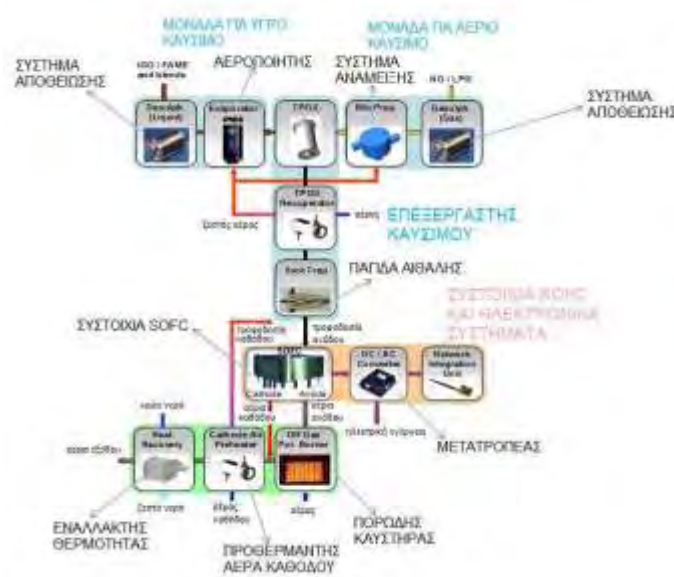
<b>Πλεονεκτήματα</b>	<b>Μειονεκτήματα</b>
Υψηλός ηλεκτρικός βαθμός απόδοσης της κυψέλης 55 –60 %	Πολύπλοκη κατασκευή κυψέλης
Υψηλή ποιότητα θερμότητας κατάλληλη και για θέρμανση χώρων (για οικιακά συστήματα)	Ευαίσθητα υλικά σε θερμικές τάσεις
Ευελιξία ως προς την χρήση διαφορετικών καυσίμων	Φτωχή δυναμική συμπεριφορά, λειτουργία σε σταθερό φορτίο
Ο κυλινδρικός σχεδιασμός υπόσχεται μεγαλύτερο χρόνο ζωής	Ανάγκη για μονάδα προ αναμόρφωσης προς αποφυγή των θερμικών τάσεων και διατήρηση του χρόνου ζωής.
Εκμετάλλευση της υψηλής ενέργειας των απαερίων σε	Ο κυλινδρικός σχεδιασμός παρουσιάζει ιδιαίτερα χαμηλή

συνδυασμένους κύκλους για επιπλέον παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας	απόδοση σε μικρά συστήματα, ενώ ο επίπεδος αυξάνει την κατασκευαστική πολυπλοκότητα διότι παρουσιάζει προβλήματα στεγανότητας
--	---

Ένα ολοκληρωμένο σύστημα αποτελείται από τρία κύρια μέρη:

1. Το σύστημα επεξεργασίας καυσίμου
2. Τη συστοιχία ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμων
3. Το σύστημα επεξεργασίας της παραγόμενης ενέργειας

Το υγρό ή αέριο καύσιμο οδηγείται στον αντιδραστήρα αποθείωσης και απαλλάσσεται από τις θειούχες ενώσεις. Το υγρό καύσιμο στην συνέχεια προθερμαίνεται και εισάγεται στον αεριοποιητή με σκοπό την θερμοχημική ομογενοποίηση του. Αντίθετα, το αέριο καύσιμο οδηγείται σε μια διάταξη που το αναμιγνύει με προθερμασμένο αέρα με σκοπό την θερμοχημική ομογενοποίηση του, ώστε να είναι κατάλληλο για την εισαγωγή του στον αντιδραστήρα. Στην συνέχεια, το ομογενοποιημένο μείγμα διέρχεται στον αντιδραστήρα πορώδους δομής, δηλαδή στον αναμορφωτή, όπου οξειδώνεται μερικώς σε CO και H<sub>2</sub>, τα οποία αποτελούν την καύσιμη ύλη για την κάθοδο της συστοιχίας ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμων SOFC. Τα απαέρια του αντιδραστήρα αναμόρφωσης εισάγονται σε εναλλάκτη θερμότητας για την προθέρμανση αέρα που χρησιμοποιείται για την επίτευξη της κατάλληλης προθέρμανσης του αρχικού μείγματος καυσίμου πριν την είσοδο στον αεριοποιητή [53,58].



**Σχήμα 2.8.1.1** Ολοκληρωμένο σύστημα ενέργειας (BOP) με τα επιμέρους στοιχεία του [53].

Στη συνέχεια, το αναμορφωμένο μείγμα περνάει από παγίδα αιθάλης προτού τελικά εισαχθεί στην άνοδο της συστοιχίας ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου. Στο ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου πραγματοποιούνται οι απαραίτητες θερμοχημικές αντιδράσεις από τις οποίες δημιουργείται συνεχής ροή ηλεκτρονίων. Τα εξερχόμενα από την συστοιχία αέρια, οδηγούνται σε έναν πρότυπο καυστήρα χαμηλών εκπομπών για την εξάλειψη πιθανών άκαυστων υδρογονανθράκων και την περαιτέρω εκμετάλλευσή τους. Για το ρεύμα αέρα ανόδου του στοιχείου καυσίμου, γίνεται ανάκτηση θερμότητας από τα καυσαέρια του καυστήρα. Επιπλέον, η εκλύομενη θερμότητα από τον καυστήρα χρησιμοποιείται στην κάθοδο της συστοιχίας και στην διαδικασία αναμόρφωσης [53].

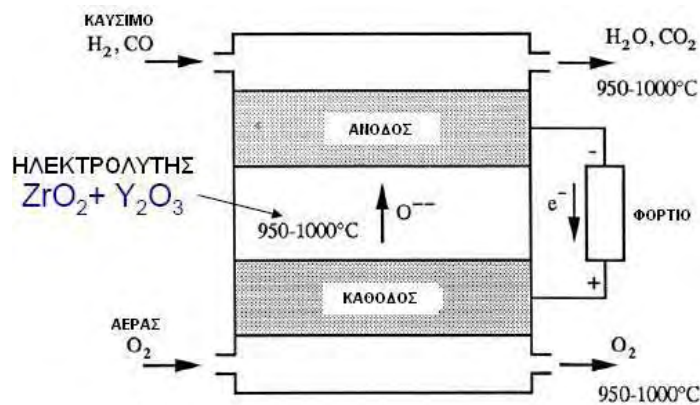
## **2.8.2 Δομή και λειτουργία του Ηλεκτροχημικού Στοιχείου Καυσίμου SOFC**

### **2.8.2.1 Βασικά στοιχεία ενός Ηλεκτροχημικού Στοιχείου Καυσίμου SOFC**

Όπως υποδηλώνει και το όνομά τους χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτες υλικά που περιέχουν διάφορα οξείδια. Πρόκειται για ένα είδος ηλεκτροχημικών στοιχείων που λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες, σε μια περιοχή από 600<sup>0</sup>C έως 1000<sup>0</sup>C. Αυτό σημαίνει ότι γρήγοροι ρυθμοί αντιδράσεων μπορούν να επιτευχθούν χωρίς τη χρήση ακριβών καταλυτών και ότι καύσιμα όπως το φυσικό αέριο μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα ή μετά από εσωτερική αναμόρφωση στο ίδιο το στοιχείο. Γενικά τα συστήματα αυτά είναι αρκετά πολύπλοκα στην κατασκευή τους τόσο λόγω των κεραμικών υλικών που πρέπει να χρησιμοποιηθούν, όσο και λόγω του μεγάλου όγκου του επιπλέον εξοπλισμού που απαιτεί η λειτουργία τους (προθερμαντές αέρα και καυσίμου, συστήματα ψύξης κ.λ.π.) [54,58].

Η άνοδος του SOFC κατασκευάζεται από ένα ισχυρό κεραμικό μείγμα με μέταλλο. Το μεταλλικό συστατικό είναι συνήθως το νικέλιο, επιλεγμένο ανάμεσα σε άλλα εξαιτίας της υψηλής του ιοντικής αγωγιμότητας. Επιπλέον, η παρουσία του νικελίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης εσωτερικής αναμόρφωσης και είναι πιθανό να οδηγήσει σε εσωτερική αναμόρφωση απευθείας στην άνοδο. Ένα άλλο

μέταλλο που προτιμάται είναι το κοβάλτιο, το οποίο παρουσιάζει μεγάλη ανεκτικότητα στο θείο που τυχόν έχει απομένει στο υγρό καύσιμο χαμηλής ποιότητας. Ο σκελετός της ανόδου αποτελείται από οξείδιο του ζirkονίου ( $ZrO_2$ ) εμποτισμένο με μικρή ποσότητα ύττρια yttria ( $Y_2O_3$ ) [55-59]. Το οξείδιο του ζirkονίου εξυπηρετεί στο να εμποδίζει την συμπύκνωση των μορίων του μετάλλου και προσφέρει ένα συντελεστή θερμικής εκτόνωσης συγκρίσιμο με αυτόν του ηλεκτρολύτη. Έχει μεγάλη απορροφητικότητα (20-40%) έτσι ώστε η μεταφορά των αντιδρόντων και των αερίων προϊόντων να μην εμποδίζεται. Τελευταία, η προσοχή έχει στραφεί στη δημιουργία νέων κεραμικών ανόδων, τα οποία προωθούν απευθείας την οξείδωση του μεθανίου. Η κάθοδος είναι πορώδης κατασκευή η οποία πρέπει να επιτρέπει τη γρήγορη μεταφορά μάζας αντιδρόντων και προϊόντων αερίων. Παλαιότερα κατασκευαζόταν από ευγενή μέταλλα αλλά λόγω υψηλού κόστους σταμάτησε η χρήση τους. Σήμερα, οι κάθοδοι των SOFC φτιάχνονται από ηλεκτρικά αγωγίμα οξείδια ή από αναμεμιγμένα κεραμικά υλικά ηλεκτρικά και ιοντικά αγωγίμα. Το πιο κοινό υλικό του τελευταίου τύπου είναι ο μαγνητίτης λανθανίου με προσμίξεις στροντίου (Strontium-doped lanthanum manganite ( $La_{0,84}Sr_{0,16}MnO_3$ )). Ο πιο αποτελεσματικός ηλεκτρολύτης για τις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας της SOFC είναι από οξείδιο του ζirkονίου εμποτισμένο με μικρή ποσότητα υτρία yttria (YSZ). Και άλλα υλικά έχουν ερευνηθεί όπως  $Bi_2O_3$ ,  $CeO_2$  και  $TaO_5$ . Τα οξείδια του ζirkονίου είναι πολύ σταθερά και σε αναγωγικό και οξειδωτικό περιβάλλον, το οποίο παρατηρείται στην άνοδο και στην κάθοδο της κυψέλης καυσίμου. Η ικανότητα του να άγει ιόντα  $O^{2-}$  οφείλεται στην κρυσταλλική δομή των ζirkονίων, στην οποία κάποια από τα ιόντα  $Zr^{4+}$  αντικαθίσταται με  $Y^{3+}$  ιόντα [52,55]. Η ιοντική αγωγιμότητα της YSZ είναι συγκρίσιμη με αυτή των υγρών ηλεκτρολυτών. Ένα μικρό ποσό αλουμίνιας προστίθεται στην YSZ για να βελτιώσει την μηχανική της σταθερότητα και εξοικονομώντας υλικό κάνει την κατασκευή μικρότερη και φθηνότερη. Ο ηλεκτρολύτης πρέπει να φτιάχνεται πολύ λεπτός (25-50 $\mu m$ ) εξασφαλίζοντας ότι οι ωμικές απώλειες στα SOFC είναι συγκρίσιμες με αυτές των άλλων τύπων ηλεκτροχημικών στοιχείων [52,55,58].



**Σχήμα 2.8.2.1** Ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου τύπου SOFC και τα βασικά του μέρη [52].

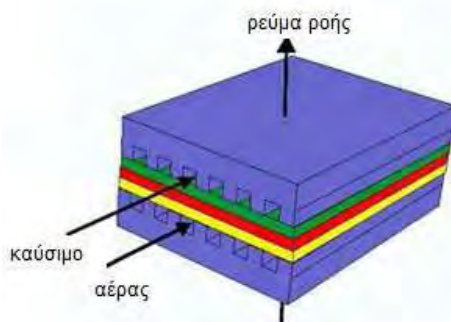
Τα προαναφερθέντα διακριτά μέρη, ενώνονται μεταξύ τους με το υλικό σύνδεσης. Στα επίπεδα ηλεκτροχημικά στοιχεία το υλικό σύνδεσης είναι διαφορετικό από αυτό των κυλινδρικών. Μέταλλα όπως ανοξείδωτοι χάλυβες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικό σύνδεσης κυρίως για συστοιχίες που λειτουργούν σε θερμοκρασιακό εύρος 800-1000°C [52,55,58].

Συμβατικοί τύποι ατσαλιού παρουσιάζουν μια μη αντιστοιχία στον συντελεστή θερμικής εκτόνωσης όταν ο ηλεκτρολύτης είναι YSZ. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα αναπτύχθηκαν νέα κράματα όπως το  $\text{Cr}^{-5}\text{Fe}^{-1}\text{Y}_2\text{O}_3$ . Δυστυχώς τέτοια κράματα μπορούν να δηλητηριάσουν την κάθοδο με χρώμιο. Μια εναλλακτική λύση που προτιμάται κυρίως στον κυλινδρικό τύπο ηλεκτροχημικών στοιχείων είναι η χρήση ενός κεραμικού υλικού για σύνδεση, όπως ο χρωμίτης λανθανίου (lanthanum chromite). Αυτό το υλικό παρουσιάζει καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα που εμπλουτίζεται όταν κάποια ποσότητα του λανθανίου αντικαθίσταται από μαγνήσιο ή κάποιο άλλο αλκαλικό στοιχείο [52].

### 2.8.2.2 Τύποι Ηλεκτροχημικών Στοιχείων Καυσίμου SOFC

Ο επίπεδος σχεδιασμός μας βοηθά να έχουμε μια απλή σειρά ηλεκτρικής σύνδεσης ανάμεσα στα ηλεκτροχημικά στοιχεία χωρίς το μακρύ μονοπάτι ρεύματος που έχουμε στα κυλινδρικά. Οι διπολικές επιφάνειες έχουν ως αποτέλεσμα λιγότερες ωμικές απώλειες από ότι στα κυλινδρικά στοιχεία. Αυτό οδηγεί σε μια ανώτερη επίδοση της συστοιχίας και σε πολύ υψηλότερη πυκνότητα ισχύος. Ένα άλλο πλεονέκτημα του

επίπεδου σχεδιασμού είναι το χαμηλό κόστος κατασκευής. Ένα από τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα είναι η ανάγκη για στεγανή επισφράγιση των αερίων γύρω από το τέλος των στοιχείων. Καπάκια συμπίεσης είναι δύσκολο να εφαρμοστούν, οπότε, έχουν αναπτυχθεί γυάλινα κεραμικά καπάκια στην προσπάθεια να βελτιωθεί η υψηλής θερμοκρασίας επισφράγιση. Θερμικές πιέσεις στην διεπιφάνεια ανάμεσα σε διαφορετικά στοιχεία καυσίμου και στα υλικά της συστοιχίας συνολικά προκαλούν μηχανική υποβάθμιση [52,54,58].

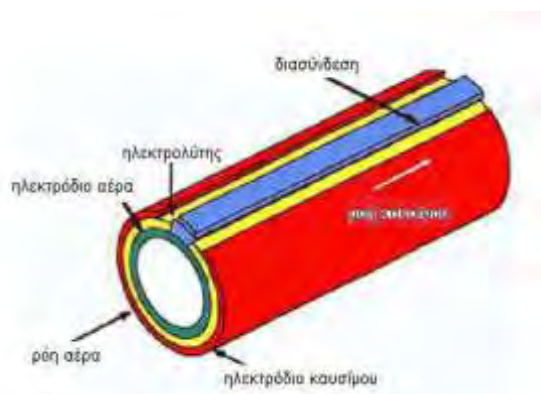


**Σχήμα 2.8.2.2.1** Επίπεδος σχεδιασμός SOFC [55].

Παρόλη τη θεμελιώδη έλξη σε επίπεδο πυκνότητας ισχύος και αποδοτικότητας σε σχέση με τον κυλινδρικό σχεδιασμό, πολλοί οργανισμοί έχουν εγκαταλείψει την ανάπτυξη επίπεδων SOFC εξαιτίας όλων των έμφυτων τεχνικών προβλημάτων [52].

Ο κυλινδρικός σχεδιασμός μελετήθηκε από την US Westinghouse Electron Corporation στο τέλος της δεκαετίας του 1970. Στο αρχικό σχέδιο χρησιμοποίησε ένα ειδικό πορώδες υλικό (calcia) σταθεροποιημένο με οξείδιο του ζirkονίου σε σωλήνα υποστήριξης, 1 με 2mm πάχος μέσα στον οποίο ήταν τοποθετημένες κυλινδρικές άνοδοι. Ο ηλεκτρολύτης, η διασύνδεση και τέλος το ηλεκτρόδιο του καυσίμου τοποθετούνται στην κορυφή της ανόδου. Αργότερα, στις αρχές της δεκαετίας του 1980 η διαδικασία αντιστράφηκε, έτσι ώστε το ηλεκτρόδιο του αέρα να είναι το πρώτο στρώμα που τοποθετείται στο σωλήνα από οξείδιο του ζirkονίου και το ηλεκτρόδιο του καυσίμου να τοποθετείται εξωτερικά του σωλήνα [52]. Το πρόβλημα με τον κυλινδρικό σχεδιασμό από την αρχή ήταν η χαμηλή πυκνότητα ισχύος και το υψηλό κόστος κατασκευής. Η χαμηλή πυκνότητα ισχύος είναι αποτέλεσμα του μακριού μονοπατιού που το ηλεκτρικό ρεύμα διανύει από κυψέλη σε κυψέλη και λόγω των μεγάλων κενών μέσα στην δομή της συστοιχίας. Το υψηλό κόστος οφείλεται στη

μέθοδο τοποθέτησης του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων, η οποία είναι η ηλεκτροχημική απόθεση ατμού. Πρόσφατα ο σωλήνας υποστήριξης από οξείδιο του ζirkονίου εγκαταλείφθηκε και οι σωλήνες φτιάχνονται από υλικά του ηλεκτροδίου του αέρα, μέσα στους οποίους ο ηλεκτρολύτης τοποθετείται με ηλεκτροχημική απόθεση ατμού [52,54,57,58].



**Σχήμα 2.8.2.2.2** Κυλινδρικός σχεδιασμός SOFC [54].

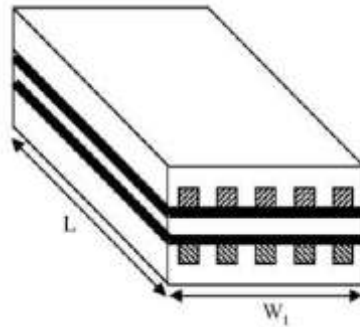
Κάθε σωλήνας κατασκευάζεται ως ένας μεγάλος σωλήνας δοκιμών, σφραγισμένος στο ένα τέλος. Το καύσιμο ρέει εξωτερικά κατά μήκος του σωλήνα προς το ανοικτό άκρο. Ο αέρας τροφοδοτείται μέσω ενός λεπτού σωλήνα αλουμινίου τοποθετημένος κεντρικά στο εσωτερικό κάθε κυλινδρικού ηλεκτροχημικού στοιχείου. Η θερμότητα που παράγεται μέσα στο ηλεκτροχημικό στοιχείο φέρνει τον αέρα στη θερμοκρασία λειτουργίας. Ο αέρας τότε ρέει μέσα στο στοιχείο καυσίμου προς το ανοικτό άκρο. Σε εκείνο το σημείο αέρας και το μη χρησιμοποιημένο καύσιμο από την άνοδο καίγονται και έτσι η θερμοκρασία στην έξοδο του στοιχείου είναι άνω των 1000<sup>0</sup>C. Αυτή η καύση προσφέρει επιπρόσθετη θερμότητα που χρησιμοποιείται για να προθερμάνει τον σωλήνα τροφοδότησης αέρα [52,57,58].

### **2.8.2.3 Βασικές διαστάσεις και χαρακτηριστικά στοιχεία ενός Ηλεκτροχημικού Στοιχείου Καυσίμου SOFC**

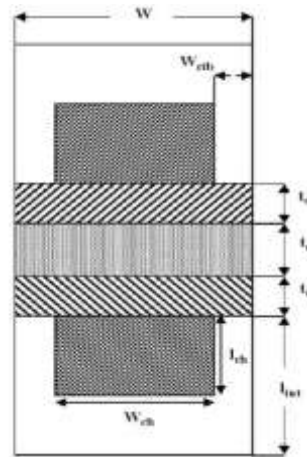
Τα σχήματα 2.8.2.3.1. και 2.8.2.3.2. δείχνουν ένα τυπικό ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου SOFC και μία συστοιχία στοιχείων SOFCs αντίστοιχα. Στην παρούσα



ενότητα παρουσιάζονται πίνακες με τυπικές τιμές των διαστάσεων των συγκεκριμένων στοιχείων, με τις θερμοηλεκτρικές ιδιότητές τους και με τις τυπικές συνθήκες λειτουργίας τους[58].



Σχήμα 2.8.2.3.1 Τρισδιάστατο σχέδιο ενός επίπεδου SOFC [58].



Σχήμα 2.8.2.3.2 Σχετική διάταξη τμημάτων μιας συστοιχίας επίπεδων SOFCs [58].

Πίνακας 2.8.2.3.1 Τυπικές διαστάσεις των SOFC [58]

Element		Size (mm)
$W_{ch}$	Channel width	2
$l_{ch}$	Channel height <sup>a</sup>	2
$l_{int}$	Interconnect height <sup>a</sup>	3
$W_{rib}$	Rib width <sup>b</sup>	0.5
$W$	Unit cell width	3
$W_t$	Cell width	15
$L$	Cell length	15
$t_a$	Air electrode thickness <sup>a</sup>	$50 \times 10^{-3}$
$t_f$	Fuel electrode thickness <sup>a</sup>	$50 \times 10^{-3}$
$t_e$	Electrolyte thickness <sup>a</sup>	$180 \times 10^{-3}$

**Πίνακας 2.8.2.3.2** Ηλεκτροχημικές ιδιότητες και στοιχεία μεταφοράς τυπικού SOFC [58].

Description		Value
Anode reference exchange current density,	A/m <sup>2</sup>	1.67 × 10 <sup>8</sup>
Cathode reference exchange current density,	A/m <sup>2</sup>	5.51 × 10 <sup>9</sup>
Anode activation energy,	J/mol	140 × 10 <sup>3</sup>
Cathode activation energy,	J/mol	160 × 10 <sup>3</sup>
Anode transfer coefficient,		2
Cathode transfer coefficient		0.6
Electrolyte conductivity coefficient 1,	1/Ωm	3.34 × 10 <sup>4</sup>
Electrolyte conductivity coefficient 2,	K	1.03 × 10 <sup>4</sup>
Faraday constant (F),	C/mol	96487
Hydrogen diffusivity,	m <sup>2</sup> /s	3.5 × 10 <sup>-5</sup>
Oxygen diffusivity,	m <sup>2</sup> /s	7.3 × 10 <sup>-6</sup>
Water vapor diffusivity at anode,	m <sup>2</sup> /s	3.5 × 10 <sup>-5</sup>
Water vapor diffusivity at cathode,	m <sup>2</sup> /s	7.3 × 10 <sup>-6</sup>
Anode viscosity,	m <sup>2</sup> /s	2.89 × 10 <sup>-5</sup>
Cathode viscosity,	m <sup>2</sup> /s	1.36 × 10 <sup>-5</sup>
Anode electrode porosity		0.5
Cathode electrode porosity		0.5
Permeability of anode electrode,	m <sup>2</sup>	1.76 × 10 <sup>-11</sup>
Permeability of cathode electrode,	m <sup>2</sup>	1.76 × 10 <sup>-11</sup>

**Πίνακας 2.8.2.3.3** Συνθήκες λειτουργίας τυπικού SOFC [58].

Description		Value
Reference average current density,	A/cm <sup>2</sup>	0.4
Cathode stoichiometric coefficient based on 0.4 A/cm <sup>2</sup>		2.0
Anode stoichiometric coefficient based on 0.4 A/cm <sup>2</sup>		1.5
Anode inlet pressure,	atm	1.0
Cathode inlet pressure,	atm	1.0
Cell temperature,	°C	1000
Hydrogen inlet concentration,	mol/m <sup>3</sup>	8.616
Water vapor anode-inlet concentration,	mol/m <sup>3</sup>	0.917
Oxygen inlet concentration,	mol/m <sup>3</sup>	1.914
Water vapor cathode-inlet concentration,	mol/m <sup>3</sup>	0.917

## 2.9 Σύγχρονες ερευνητικές δραστηριότητες

Παρά το γεγονός ότι τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου βρίσκουν πολλές και σημαντικές εφαρμογές, όπως ήδη αναφέρθηκε, ορισμένα προβλήματα, κυρίως

λειτουργικής και οικονομικής φύσης, απαιτούν ακόμη μεγάλη ερευνητική προσπάθεια για την αντιμετώπισή τους. Σήμερα, οι έρευνες που αφορούν στη βελτιστοποίηση της απόδοσης των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου εστιάζονται κυρίως στους εξής τομείς:

- Στην αύξηση του χρόνου ζωής. Το σημαντικότερο πρόβλημα στη λειτουργία των ηλεκτροχημικών στοιχείων είναι η διάβρωση και η ελάττωση της ενεργότητας του ηλεκτροκαταλύτη με την πάροδο του χρόνου. Πολλές από τις προσιμίες που πιθανόν να υπάρχουν στο ρευστό που χρησιμοποιείται ως καύσιμο (μονοξειδίο του άνθρακα, αμμωνία υδρόθειο κ.λ.π.), προκαλούν διάφορα προβλήματα, τα οποία ποικίλουν ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτροχημικού στοιχείου.
- Στην ελάττωση του κόστους κατασκευής και λειτουργίας. Πολλά από τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των στοιχείων, όπως ο λευκόχρυσος, οι μεμβράνες πολυμερούς κ.α., είναι αρκετά ακριβά, με αποτέλεσμα να αυξάνουν το κόστος κατασκευής και λειτουργίας του στοιχείου.
- Στην αύξηση της απόδοσης. Παρά το γεγονός ότι οι αποδόσεις των ηλεκτροχημικών στοιχείων είναι ήδη αρκετά υψηλές, υπάρχουν σημαντικές απώλειες. Το μεγαλύτερο μέρος αυτών των απωλειών οφείλεται κυρίως στις ωμικές αντιστάσεις και στις αντιστάσεις εξαιτίας της πολωσιμότητας που αναπτύσσεται κατά τη λειτουργία τους.
- Στη μείωση του όγκου του Η.Σ.Κ. και των δεξαμενών καυσίμου. Πολλές εταιρίες προσπαθούν να μειώσουν τον όγκο των Η.Σ.Κ., με σκοπό μια περισσότερο εργονομική και ουσιαστική χρήση τους. Ιδιαίτερα, οι αυτοκινητοβιομηχανίες, π.χ. η Chrysler, η Mercedes-Benz, εστιάζουν τις προσπάθειες τους για μείωση του όγκου των Η.Σ.Κ. και των δεξαμενών καυσίμου λόγω του ήδη περιορισμένου χώρου του οχήματος.

Οι μεγάλες δυνατότητες των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου κάνουν αναμφισβήτητη την άποψη ότι στο πολύ κοντινό μέλλον θα ανταγωνίζονται εμπορικά με τα άλλα συμβατικά συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Οι προσδοκίες από τις “νέες” αυτές συσκευές “παραγωγής” ηλεκτρικής ενέργειας είναι πολύ μεγάλες και η ανάπτυξη τέτοιων συστημάτων αποτελεί μια πολύ ελπιδοφόρα επένδυση.

## 3. ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΤΑ SOFC

### 3.1 Γενικά

Όπως έγινε φανερό από την ανάλυση των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου, το πιο αποδοτικό καύσιμο για αυτά είναι το  $H_2$ . Η χρήση του μάλιστα στα στοιχεία καυσίμου έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή νερού ως μοναδικό χημικό προϊόν, ένα μόριο εντελώς ακίνδυνο για το περιβάλλον. Το πρόβλημα είναι ότι το  $H_2$  είναι ένα πολύ ακριβό, ιδιαίτερα όταν παράγεται από την ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού. Η έρευνα λοιπόν είναι στραμμένη σε τεχνολογίες παραγωγής  $H_2$  από φθηνές πρώτες ύλες και μάλιστα με φθινό τρόπο. Μια φθηνή πρώτη ύλη για την παραγωγή  $H_2$  είναι το φυσικό αέριο.

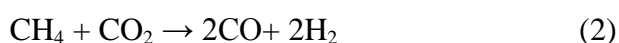
Η διαδικασία μετατροπής του αρχικού καυσίμου, που παρέχεται σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου, σε κατάλληλο για αυτό καύσιμο ονομάζεται αναμόρφωση και είναι το αντικείμενο αυτού του κεφαλαίου.

Η αναμόρφωση είναι μια διαδικασία που εφαρμόζεται εδώ και πολλά χρόνια σε βιομηχανική κλίμακα (κυρίως στα διυλιστήρια) για την παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλες ποσότητες. Το φυσικό αέριο είναι το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο καύσιμο. Χρησιμοποιούνται επίσης σε μεγάλο βαθμό και πολλά από τα προϊόντα του αργού πετρελαίου όπως η βενζίνη, η κηροζίνη, το πετρέλαιο diesel και η νάφθα [61-63,99]. Στην πραγματικότητα το τελικό προϊόν της αναμόρφωσης είναι το λεγόμενο αέριο σύνθεσης (syngas), ένα αέριο που αποτελείται κατά κύριο λόγο από υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα. Από αυτό το αέριο απομονώνεται το υδρογόνο για περαιτέρω χρήση σε πετροχημικά εργοστάσια και σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας [64,99]. Το αέριο σύνθεσης αποτελεί επίσης το μέσο για τη σύνθεση δευτερευόντων καυσίμων όπως είναι η μεθανόλη και άλλες αλκοόλες, κάποιοι υγροί υδρογονάνθρακες μέσω της σύνθεσης Fischer-Tropsch, το οξικό οξύ κ.λ.π. [61,65,99].

Σε ειδικές περιπτώσεις έχει νόημα η αναμόρφωση και αυτών των δευτερευόντων καυσίμων, και ειδικά της μεθανόλης, για την παραγωγή υδρογόνου (π.χ. σε οχήματα).

Οι βασικές τεχνολογίες αναμόρφωσης που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανική κλίμακα είναι η αναμόρφωση με ατμό (Steam Reforming – SR) και η μερική οξείδωση (Partial Oxidation - POX). Επιπλέον ο συνδυασμός αυτών των δύο μπορεί να θεωρηθεί ως μία ακόμη βασική τεχνολογία, εξίσου σημαντική, που ονομάζεται αυτόθερμη αναμόρφωση (Autothermal Reforming - ATR) [61,66,99].

Όπως προαναφέρθηκε, το φυσικό αέριο είναι μίγμα αερίων με κύριο συστατικό το CH<sub>4</sub> που συχνά υπερβαίνει το 80%. Είναι εύλογο λοιπόν να αποτελεί την πλέον ελπιδοφόρα λύση για παραγωγή H<sub>2</sub> αλλά και αερίου σύνθεσης. Ο τρόπος λήψης H<sub>2</sub> από το CH<sub>4</sub> συνίσταται στην οξείδωσή του με υδρατμό, με O<sub>2</sub> ή με CO<sub>2</sub>:



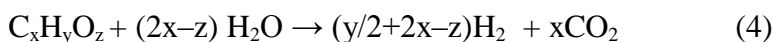
Οι αντιδράσεις αυτές ονομάζονται αντιδράσεις αναμόρφωσης του μεθανίου (Methane Reforming Reactions) και γίνονται καταλυτικά με ικανοποιητικούς ρυθμούς σε υψηλές θερμοκρασίες [99].

Η επιλογή τεχνολογίας αναμόρφωσης ενός καυσίμου εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Ο παράγοντας που κυρίως καθορίζει την επιλογή αυτή είναι η περαιτέρω χρήση του υδρογόνου και οι ιδιαίτερες απαιτήσεις.

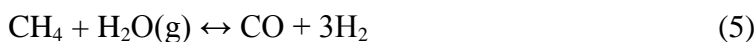
Η διαδικασία της αναμόρφωσης μπορεί να ενταχθεί σε μία ευρύτερη διαδικασία επεξεργασίας ενός καυσίμου, μέχρι να προκύψει το τελικό επιθυμητό προϊόν. Για παράδειγμα, κάθε τύπος κυψέλης έχει κάποιες ειδικές απαιτήσεις, όσον αφορά την περιεκτικότητα του καυσίμου σε διάφορα συστατικά. Σε ένα PEMFC η περιεκτικότητα σε CO πρέπει να είναι χαμηλότερη από 0.5%, σε αντίθεση με τα MCFC και τα SOFC, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιήσουν το CO ως καύσιμο [66,99].

### 3.2 Αναμόρφωση με ατμό

Η αναμόρφωση με ατμό αποτελεί την πλέον ώριμη τεχνολογία αναμόρφωσης που εφαρμόζεται στη βιομηχανία για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου. Η συνολική διαδικασία που πραγματοποιείται μέσα σε έναν αναμορφωτή με ατμό (Steam Reformer) μπορεί να περιγραφεί από τη χημική εξίσωση [66,67,99]:



Η εξίσωση αυτή είναι γενική και αναφέρεται σε όλα τα πιθανά καύσιμα, όχι μόνο στους υδρογονάνθρακες του τύπου  $C_nH_m$ , αλλά και σε οξυγονούχες ενώσεις, όπως οι αλκοόλες (π.χ αιθανόλη). Η παραπάνω γενική εξίσωση δεν παρέχει πληροφορίες για το πως πραγματικά εξελίσσεται η διεργασία αλλά μόνο για το τελικό αποτέλεσμα. Κατά τη διάρκεια της αναμόρφωσης συμβαίνουν πολλές ενδιάμεσες αντιδράσεις. Ως παράδειγμα χρησιμοποιείται ένας απλός μηχανισμός για αναμόρφωση μεθανίου με ατμό, που περιλαμβάνει μόνο τις πιο χαρακτηριστικές εξισώσεις [61]:



Όπως φαίνεται εκτός από την αντίδραση του μεθανίου με τον ατμό συμβαίνουν και

άλλες αντιδράσεις, όπως η πολύ σημαντική αντίδραση:



που ονομάζεται Water-Gas Shift Reaction και κατά την οποία έχουμε μετατροπή του παραγόμενου CO σε  $CO_2$  και παραγωγή επιπλέον υδρογόνου [99].

Γενικά η αναμόρφωση με ατμό είναι μια διαδικασία ισχυρά ενδόθερμη, γεγονός που σημαίνει ότι απαιτείται η παροχή μεγάλων ποσών θερμότητας για να ευνοηθεί ο

σηματισμός υδρογόνου. Για να γίνει αυτό οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται μέσα σε μια σειρά σωληνωτών αντιδραστήρων που είναι κατασκευασμένοι από ειδικά κράματα ατσάλιου. Οι αντιδραστήρες είναι τοποθετημένοι μέσα σε φούρνο και το εσωτερικό τους είναι γεμάτο με σφαιρίδια νικελίου, που δρα ως καταλύτης. Η θερμοκρασία εισόδου στον αναμορφωτή κυμαίνεται από 450-650°C ενώ η θερμοκρασία με την οποία εξέρχεται το τελικό προϊόν κυμαίνεται από 700-950°C, ανάλογα με την εφαρμογή. Πολλές φορές η θερμότητα που περιέχεται στο τελικό προϊόν χρησιμοποιείται για την παραγωγή ατμού τόσο για την ίδια την αναμόρφωση όσο και για άλλες χρήσεις [66,99].

Είναι φανερό από τις παραπάνω αντιδράσεις ότι το τελικό προϊόν από έναν τέτοιο αναμορφωτή είναι ένα μείγμα υδρογόνου, μονοξειδίου του άνθρακα, διοξειδίου του άνθρακα, αιθάλης μαζί με κάποιες ποσότητες καυσίμου και ατμού που δεν αντέδρασαν. Η σύσταση του μείγματος εξαρτάται από την θερμοκρασία εξόδου του αναμορφωτή, από την πίεση λειτουργίας, τη σύσταση του αρχικού καυσίμου και την ποσότητα ατμού που χρησιμοποιήθηκε [66,99].

Ακόμη μπορεί να γίνει αναμόρφωση χωρίς ατμό αλλά με διοξείδιο του άνθρακα, περίπτωση που ονομάζεται ξηρή αναμόρφωση (Dry Reforming) και εφαρμόζεται και ως εσωτερική αναμόρφωση όπου τα καυσαέρια της ανόδου (πλούσια σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό) ανακυκλώνονται στην είσοδο του ηλεκτροχημικού στοιχείου. Επιπλέον, υπάρχει και η μικτή αναμόρφωση (Mixed Reforming) όρος που χρησιμοποιείται για την περιγραφή μιας υβριδικής προσέγγισης κατά την οποία ατμός και διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιούνται ταυτόχρονα για την αναμόρφωση του καυσίμου [99].

Αξίζει να αναφερθεί το γεγονός ότι υπάρχουν αντιδράσεις που συμβαίνουν πάντα κατά την αναμόρφωση με ατμό και οδηγούν στο σχηματισμό άνθρακα που γενικά πρέπει να αποφεύγεται [68,99]. Για την περίπτωση του μεθανίου οι αντιδράσεις είναι:



η πυρόλυση του μεθανίου που συμβαίνει σε θερμοκρασίες άνω των 650°C (ανάλογες αντιδράσεις μπορούν να γραφούν για όλους τους υδρογονάνθρακες)



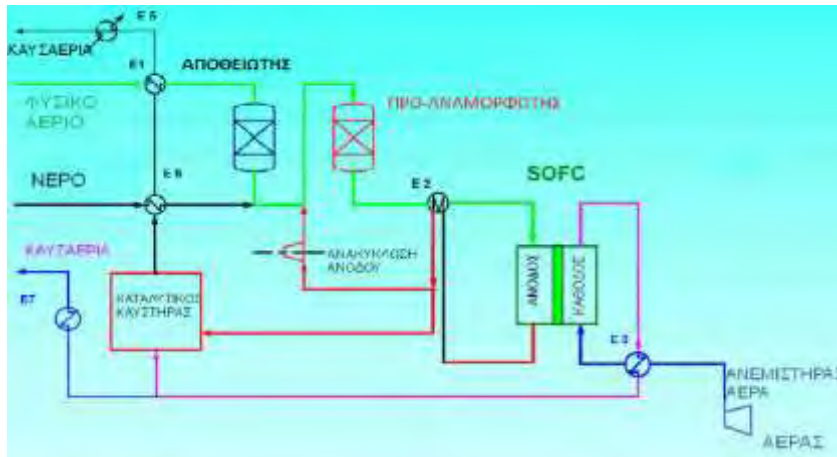
η λεγόμενη αντίδραση Boudouard που μάλιστα ευνοείται από την παρουσία του νικελίου



Ο άνθρακας που σχηματίζεται από τις αντιδράσεις αυτές μπορεί να έχει ιδιαίτερα καταστρεπτικές συνέπειες για τον καταλύτη από νικέλιο, αφού συσσωρεύεται στους κρυστάλλους του και προκαλεί την αδρανοποίησή του. Ευτυχώς είναι πολύ εύκολο να περιοριστεί ο σχηματισμός άνθρακα από τις δύο πρώτες αντιδράσεις αν προσθέσουμε περισσότερο ατμό, κάτι που ευνοεί φυσικά και την εξέλιξη της τρίτης αντίδρασης προς τα αριστερά. Επιπλέον, οι καταλύτες που κυκλοφορούν στο εμπόριο περιέχουν συνήθως και άλλα στοιχεία όπως κάλιο ή μόλυβδο που μειώνουν τον κίνδυνο σχηματισμού άνθρακα [99].

Άλλη μια διαδικασία που βοηθά σε αυτό είναι η προ-αναμόρφωση, που εφαρμόζεται πριν το καύσιμο οδηγηθεί στον αναμορφωτή. Σε συνθήκες χαμηλής σχετικά θερμοκρασίας (250-500°C), υδρογονάνθρακες μεγάλου μοριακού βάρους μετατρέπονται επιλεκτικά σε υδρογόνο, μέσω αντιδράσεων Steam Reforming. Η διαδικασία διεξάγεται μέσα σε αδιαβατικό αντιδραστήρα και το αέριο που παράγεται στην έξοδό του αποτελείται κυρίως από μεθάνιο και ατμό μαζί με μικρά ποσά υδρογόνου και οξείδια του άνθρακα, ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας του [66,99]. Η χρήση ενός προ-αναμορφωτή φαίνεται στο σχήμα 3.2.1. Στην περίπτωση αυτή έχουμε εσωτερική αναμόρφωση σε SOFC. Εδώ ο προ-αναμορφωτής χρησιμεύει όχι μόνο για την απομάκρυνση των βαρύτερων υδρογονανθράκων από το φυσικό αέριο αλλά και για την μετατροπή του 15% του μεθανίου σε υδρογόνο. Με τον τρόπο αυτό μόνο το 85% της αναμόρφωσης συντελείται μέσα στο ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου, με αποτέλεσμα η άνοδος να επιβαρύνεται πολύ λιγότερο και να μειώνονται σημαντικά οι θερμικές τάσεις για όλο το σύστημα [99].





**Σχήμα 3.2.1** Ολοκληρωμένο σύστημα επεξεργασίας φυσικού αέριου με χρήση προ-αναμορφωτή και εσωτερική αναμόρφωση σε SOFC [99].

### 3.3 Αναμόρφωση CH<sub>4</sub> από CO<sub>2</sub>

Η αναμόρφωση του CH<sub>4</sub> με CO<sub>2</sub> (2) πραγματοποιείται με χρήση καταλυτών Ni. Η αναμόρφωση με CO<sub>2</sub>, η οποία ονομάζεται και ξηρή αναμόρφωση (Dry Reforming), θα πρέπει να προσεχθεί και υπό το πρίσμα της διάθεσης CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub>, αέρια που αποτελούν ρύπο για το περιβάλλον, αφού ευθύνονται για το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Αυτός είναι και ο βασικός λόγος που η μετατροπή τους σε χρήσιμα προϊόντα αποτελεί σημαντική έρευνα στον τομέα της κατάλυσης [69-71,100]. Η αντίδραση μετατροπής του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα προς αέριο σύνθεσης είναι ένα πολύ ελκυστικό βήμα για την ανάπτυξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας [72,100]. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της παραγωγής αερίου σύνθεσης με CO<sub>2</sub>, έναντι της αναμόρφωσης με ατμό (Steam Reforming), είναι η παραγωγή αερίου σύνθεσης με χαμηλό ποσοστό H<sub>2</sub>/CO [73,100]. Για την αντίδραση αυτή έχουν μελετηθεί αρκετοί υποστηριγμένοι καταλύτες. Την καλύτερη συμπεριφορά εμφανίζουν καταλύτες με νικέλιο και ευγενή μέταλλα [74,77].

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται και εξετάζονται στην αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα αποτελούνται από δύο φάσεις: την μεταλλική και την οξειδική. Αυτές οι φάσεις είναι υπεύθυνες για δύο ξεχωριστές διαδικασίες κατά την διάρκεια της προσρόφησης, όπου η μεταλλική φάση προσροφά

και ενεργοποιεί το μεθάνιο, ενώ η οξειδική φάση προσροφά και ενεργοποιεί το διοξείδιο του άνθρακα [75,76,100].

Ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα της ξηρής αναμόρφωσης υδρογονανθράκων αποτελεί η ραγδαία απενεργοποίηση του καταλύτη, κυρίως λόγω της εναπόθεσης άνθρακα [77,78,100].

Κατά τη διάρκεια των προηγούμενων δεκαετιών η διαδικασία της αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα έχρηζε ιδιαίτερης προσοχής και οι προσπάθειες της επιστημονικής κοινότητας είχαν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη καταλυτών υψηλής ενεργότητας για την παραγωγή αερίου σύνθεσης και ταυτόχρονα ανθεκτικούς στην απόθεση άνθρακα, το οποίο μεταφράζεται σε σταθερή και διαρκή λειτουργία. Μεγάλος αριθμός καταλυτών σε φορέα μετάλλων αποτέλεσαν αντικείμενο ερευνών. Μεταξύ αυτών, καταλύτες βασισμένοι στο νικέλιο (Ni) [79-84], αλλά και καταλύτες σε φορέα ευγενών μετάλλων (Ru, Rh, Ir, Pd και Pt) [69,84-90,100] δίνουν ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Οι μετατροπές μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα σε αέριο σύνθεσης αγγίζουν εκείνες που καθορίζονται από τη θερμοδυναμική ισορροπία, η οποία μπορεί να παρατηρηθεί στους περισσότερους από τους προαναφερθέντες καταλύτες, εφόσον η θερμοκρασία της αντίδρασης και ο χρόνος επαφής είναι αρκετά υψηλοί [81,83,84,85,100].

Όπως έχει αποδειχθεί, οι καταλύτες που βασίζονται σε ευγενή μέταλλα είναι λιγότερο ευαίσθητοι στην απόθεση άνθρακα από ότι αυτοί που βασίζονται στο νικέλιο [69,81,83,91,92-94]. Παρόλα αυτά, εξαιτίας του υψηλού κόστους και της περιορισμένης διαθεσιμότητας των ευγενών μετάλλων, είναι πιο επιθυμητό, από βιομηχανικής άποψης, να αναπτυχθούν καταλύτες βασισμένοι στο νικέλιο που να είναι ανθεκτικοί στην εναπόθεση άνθρακα και να παρουσιάζουν σταθερή λειτουργία για εκτεταμένα χρονικά διαστήματα. Σε πειραματικές διαδικασίες που χρησιμοποιήθηκε καταλύτης Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με τροφοδοσία μεθανίου, διοξειδίου του άνθρακα και υδρατμών, με σκοπό την παραγωγή αερίου σύνθεσης, παρατηρήθηκε ραγδαία απενεργοποίηση του καταλύτη, λόγω σχηματισμού άνθρακα στην επιφάνεια του. Όταν όμως προστέθηκε βανάδιο (5-10 %) παρατηρήθηκε μείωση του φαινομένου [100].

Η ραγδαία απενεργοποίηση του καταλύτη λόγω εναπόθεσης άνθρακα σε αυτόν, έχει παρατηρηθεί και σε υποστηριγμένους καταλύτες με νικέλιο κατά την αντίδραση με

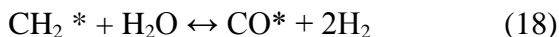
τροφοδοσία μίγματος μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα [79,80,88,94,95,100]. Γενικά, επικρατεί ο ισχυρισμός ότι η απενεργοποίηση του καταλύτη οφείλεται στο σχηματισμό άνθρακα εντός των πόρων του καταλύτη, γεγονός που οδηγεί στην αποσύνθεση των μορίων του. Η αναμόρφωση του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιώντας καταλύτες βασισμένους στο νικέλιο έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές [81,83,100].

Έχει ανακαλυφθεί ότι σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 940°C και σε τροφοδοσίες μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα με λόγο  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 > 2$  δεν παρατηρείται απόθεση άνθρακα. Εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας όμως η δομή του καταλύτη αλλάζει και η ενεργότητά του μειώνεται με το χρόνο, λόγω μείωσης της επιφάνειάς του.

Όσον αφορά στους μηχανισμούς της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, δύο είναι οι επικρατέστεροι μέχρι σήμερα. Σύμφωνα με τον πρώτο, αρχικά πραγματοποιείται η προσρόφηση και η διάσπαση του μεθανίου πάνω στο μέταλλο, διεργασίες οι οποίες οδηγούν στην παραγωγή υδρογόνου και ροφημένου άνθρακα. Ο τελευταίος με την σειρά του αντιδρά απευθείας με το διοξείδιο του άνθρακα παράγοντας μονοξείδιο του άνθρακα. Ο δεύτερος μηχανισμός υποστηρίζει την διάσπαση του μεθανίου πάνω στο μέταλλο με αποτέλεσμα την παραγωγή επιφανειακών ειδών  $\text{CH}_x$  και υδρογόνου,[100].

Από την άλλη, όσον αφορά στο ρόλο του διοξειδίου του άνθρακα, έχουν προταθεί επίσης κάποιες ενδιάμεσες αντιδράσεις μέχρι να υπάρξει τελικά η διάσπασή του για την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου.

Η απόδοση του μηχανισμού της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου γνώρισε μια πρώτη προσέγγιση το 1967 από τους Bodron et al., με τη μελέτη της εν λόγω αντίδρασης πάνω σε φιλμ νικελίου [100]. Οι συγκεκριμένοι μελετητές υποστήριξαν ότι η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης παρουσιάζει παρόμοιο μηχανισμό και κινητική με την αναμόρφωση με ατμό. Ο μηχανισμός που πρότειναν είναι ο εξής [100]: Αρχικά προσροφάται διασπαστικά το μεθάνιο σε μία ενεργή θέση, με αποτέλεσμα την παραγωγή  $\text{CH}_2$ . Στην συνέχεια το διοξείδιο του άνθρακα, μέσω της αντίδρασης υδρογόνωσής του, δίνει νερό, το οποίο με τη σειρά του αντιδρά με τα είδη  $\text{CH}_2$  και παράγεται υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα. Το μοντέλο του μηχανισμού παρουσιάζεται με τις παρακάτω αντιδράσεις [100]:



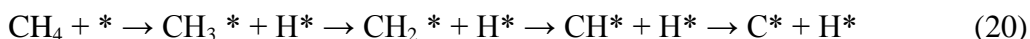
όπου:

\* δηλώνει μία ενεργή θέση

→ δηλώνει σχετικά αργή, μη αντιστρεπτή αντίδραση και

↔ δηλώνει αντίδραση σε ημι – ισορροπία

Καθώς η έρευνα προχωρούσε, προέκυψαν και άλλοι μηχανισμοί. Ο μηχανισμός των Rostrup–Nielsen et al. [82] δεν είχε μεγάλη διαφορά από των Bodrov et al. [100], υποστηρίζοντας την εμφάνιση ειδών CH<sub>x</sub> στην επιφάνεια του καταλύτη, τα οποία αντιδρούν με προσροφημένα άτομα υδρογόνου. Στις ίδιες γραμμές κινήθηκαν και οι Erdohelyi et al. [87], οι οποίοι πρόσθεσαν με τη σειρά τους ότι τα προσροφημένα άτομα υδρογόνου ενισχύουν την διάσπαση του διοξειδίου του άνθρακα. Κάνοντας ένα βήμα ακόμα οι Solymosi et al. [86], υποστήριξαν εκτός των παραπάνω ότι και τα ροφημένα άτομα οξυγόνου, που προέρχονται από την διάσπαση του διοξειδίου του άνθρακα, ενισχύουν την διάσπαση του μεθανίου [100]. Οι κύριες αντιδράσεις που περιγράφουν τον μηχανισμό όλων των παραπάνω ερευνητών είναι οι ακόλουθες [100]:



Από τη διάσπαση του μεθανίου προκύπτει άνθρακας, ο οποίος δύναται να αντιδράσει είτε με το διοξείδιο του άνθρακα, είτε με το νερό, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:





Ο άνθρακας πιθανόν να σχηματίζεται και μέσω των ακόλουθων αντιδράσεων:

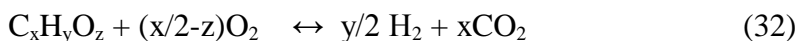
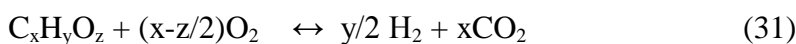


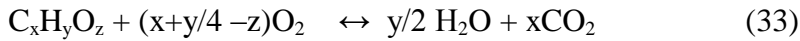
Τέλος, οι Bradford et al. [75], μελετώντας την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου πάνω σε καταλύτες βασισμένους στο νικέλιο και το λευκόχρυσο, διατύπωσαν έναν μηχανισμό σύμφωνα με τον οποίο αρχικά πραγματοποιείται η διάσπαση του μεθανίου σε ροφημένα είδη CHx [100]. Το ροφημένο διοξείδιο του άνθρακα με τη σειρά του οδηγεί στην παραγωγή επιφανειακών ομάδων OH από την αντίδραση υδρογόνωσης του. Οι τελευταίες αντιδρούν με τα ροφημένα είδη CHx και σχηματίζουν CHxO, ως ενδιάμεσο προϊόν. Τα ενδιάμεσα είδη CHxO στη συνέχεια διασπώνται σε υδρογόνο και ροφημένο μονοξείδιο του άνθρακα.

### 3.4 Μερική οξείδωση

Η αντίδραση αναμόρφωσης με O<sub>2</sub> (3) είναι η πιο αποτελεσματική, επειδή είναι εξώθερμη, αλλά το πρόβλημα είναι ότι δεν βρίσκονται διαθέσιμοι καταλύτες για αποτελεσματικές αποδόσεις. Το Ru φαίνεται να αποτελεί μια ικανοποιητική λύση, αλλά η παραγωγικότητα της αντίδρασης βρίσκεται ακόμα σε πολύ χαμηλά επίπεδα, αν και η εκλεκτικότητα του καταλύτη είναι αρκετά ικανοποιητική (>80%). Από την ομάδα των αντιδράσεων (1), (2) και (3) για την αναμόρφωση του CH<sub>4</sub>, οι δύο πρώτες είναι ενδόθερμες, γεγονός που συνεπάγεται δαπάνη ενέργειας, ενώ η τρίτη είναι ελαφρώς εξώθερμη, γεγονός που τη φέρνει σε πλεονεκτικότερη θέση έναντι των άλλων [100].

Στην περίπτωση της μερικής οξείδωσης, γίνεται οξείδωση μειγμάτων καυσίμου-αέρα που είναι πολύ πλούσια σε καύσιμο, μέσα σε ειδικό αναμορφωτή ώστε να μην υπάρξει πλήρη καύση και τα προϊόντα που παράγονται να είναι κυρίως CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O σύμφωνα με τις παρακάτω γενικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται τόσο υπό την παρουσία καταλύτη (CPOX) όσο και χωρίς αυτόν (TPOX) ανάλογα με τις κατασκευαστικές λεπτομέρειες του συστήματος [67,96,99].

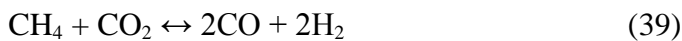
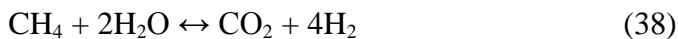
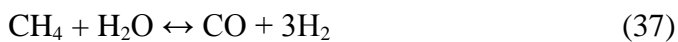
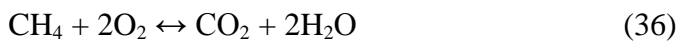
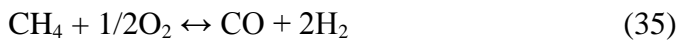




Για την περίπτωση του μεθανίου, η συνολική αντίδραση που περιγράφει το φαινόμενο είναι:

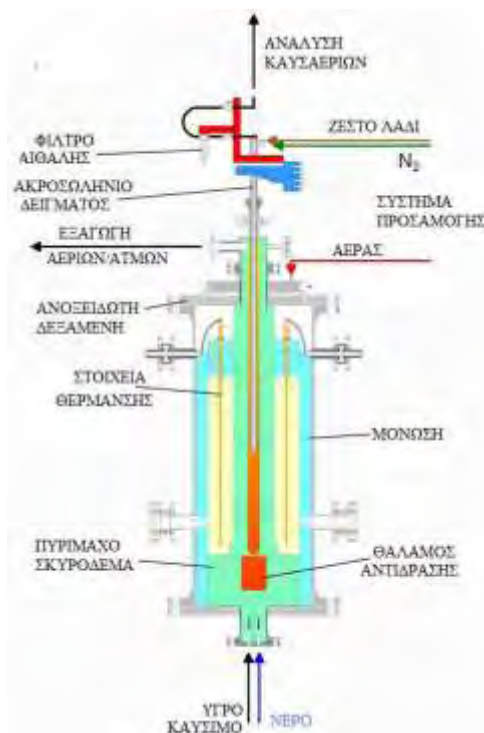


Φυσικά και εδώ ο πραγματικός μηχανισμός είναι ιδιαίτερα πολύπλοκος, με τους περισσότερους ερευνητές να πιστεύουν ότι η μερική οξείδωση συντελείται σε δύο βασικά στάδια [96,99]. Στο πρώτο στάδιο το καύσιμο μετατρέπεται σε CO, CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O μέχρι να εξαντληθεί το οξυγόνο και στο δεύτερο λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις αναμόρφωσης με ατμό και ξηρής αναμόρφωσης. Έτσι ένας απλός μηχανισμός για το μεθάνιο μπορεί να είναι [61,65,99]:



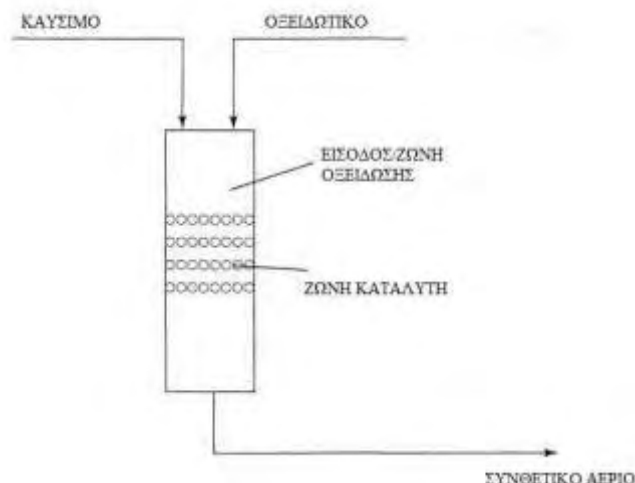
Η μερική οξείδωση χωρίς την παρουσία καταλύτη (Non Catalytic Partial Oxidation), πραγματοποιείται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, της τάξεως των 1200-1500°C, για να εξασφαλίζονται υψηλά ποσοστά μετατροπής του αρχικού καυσίμου σε υδρογόνο. Βέβαια πρόκειται για εξώθερμη αντίδραση και έτσι μετά την αντίδραση του μίγματος, η θερμοκρασία ανεβαίνει χωρίς παροχή θερμότητας στα επίπεδα αυτά. Λόγω όμως της υποστοιχειομετρικής ανάφλεξης η μερική οξείδωση συνήθως συνοδεύεται

από διάσπαση υδρογονανθράκων ή από οξειδωτική αφυδρογώνωση που οδηγεί στο σχηματισμό ακόρεστων ενώσεων όπως είναι οι ολεφίνες, που οδηγούν στην παραγωγή αιθάλης [99]. Για αυτό κύριο μέλημα για το σχεδιασμό ενός αντιδραστήρα μερικής οξείδωσης είναι ο έλεγχος της θερμικής ισορροπίας και των παραπροϊόντων. Τελικά όμως δεν είναι δυνατόν να αποφευχθεί τελείως ο σχηματισμός αιθάλης και συνήθως μια μονάδα απομάκρυνσής της, η οποία έπεται του αναμορφωτή και είναι απαραίτητη στο σύστημα. Το τελικό προϊόν της μερικής οξείδωσης περιέχει συνήθως υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα σε αναλογία 1:2 [66,99]. Η βασική δομή ενός αντιδραστήρα POX φαίνεται στο σχήμα 3.4.1.



**Σχήμα 3.4.1** Σχηματική απεικόνιση των βασικών στοιχείων ενός αντιδραστήρα μερικής οξείδωσης – POX [99].

Στην περίπτωση που υπάρχει καταλύτης η διεργασία ονομάζεται καταλυτική μερική οξείδωση (Catalytic Partial Oxidation), οι θερμοκρασίες που απαιτούνται μειώνονται κατά 200-300°C και η διεργασία δεν χρειάζεται να πραγματοποιηθεί μέσα σε καυστήρα [61,66,99]. Η βασική δομή ενός αντιδραστήρα CPO είναι ιδιαίτερα απλή και φαίνεται στο σχήμα 3.4.2.



**Σχήμα 3.4.2** Αντιδραστήρας μερικής οξείδωσης με καταλύτη [99].

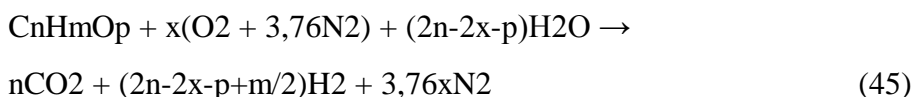
Όπως φαίνεται από το σχήμα ο αντιδραστήρας CPO αποτελείται από δύο τμήματα. Στο πρώτο συμβαίνει ανάμειξη των δύο ρευμάτων (καυσίμου και οξειδωτικού) και στο δεύτερο το αέριο μίγμα περνά από τον θερμό καταλύτη (700-1000°C). Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα εισερχόμενα ρεύματα μπορούν να βρίσκονται και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μόλις ο καταλύτης ζεσταθεί, η θερμοκρασία της αντίδρασης αυξάνεται πολύ γρήγορα και το σύστημα μπορεί να φτάσει σε σταθερή κατάσταση σε λιγότερο από 15min. Ως καταλύτες χρησιμοποιούνται συνήθως ευγενή μέταλλα (λευκόχρυσος, ρόδιο, ιρίδιο) αλλά και το νικέλιο. Φυσικά με την προσθήκη του καταλύτη το σύστημα γίνεται πιο ευαίσθητο σε ότι αναφορά την σύσταση του καυσίμου που αναμορφώνεται. Οι θειούχες ενώσεις πρέπει να έχουν απομακρυνθεί και θα πρέπει να αποφευχθεί όσο το δυνατόν ο σχηματισμός άνθρακα. [61,99].

Μια ακόμη πολύ σημαντική παράμετρος που πάντα πρέπει να εξετάζεται κατά το σχεδιασμό ενός αντιδραστήρα CPO είναι ο κίνδυνος ανάφλεξης του μίγματος στη ζώνη εισόδου. Αυτό εξαρτάται κυρίως από την αναλογία των ρευμάτων καυσίμου και οξειδωτικού. Βέβαια δεν είναι δυνατό να συμβεί θερμική έναυση ενός εύφλεκτου μίγματος αν η θερμοκρασία δεν είναι υψηλότερη από την θερμοκρασία αυτο-έναυσης ή αν δεν υπάρχει κάποιος σπινθήρας. Ωστόσο η ζώνη εισόδου θα πρέπει να είναι σχεδιασμένη με τέτοιο τρόπο ώστε ακόμη και αν υπάρξει σπινθήρας να μην έχουμε ανάφλεξη [99].



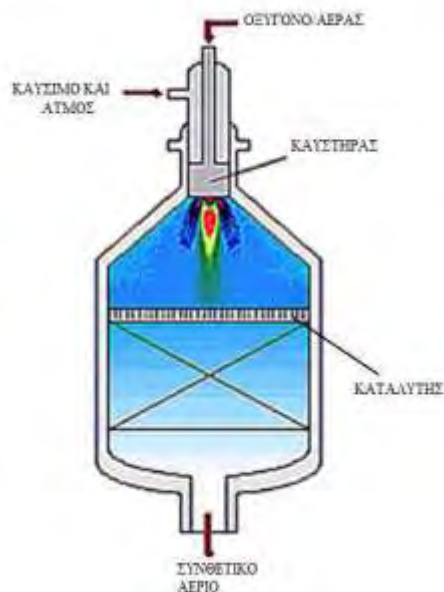
### 3.5 Αυτόθερμη αναμόρφωση

Η αυτόθερμη αναμόρφωση ορίζεται συχνά ως μια διαδικασία μερικής οξείδωσης (καταλυτική ή μη) που συνοδεύεται από αντιδράσεις αναμόρφωσης ατμού και αντιδράσεις μετατροπής νερού-αερίου. Ωστόσο δεν υπάρχει επιστημονικά ακριβής ορισμός που να διαχωρίζει την μερική οξείδωση από την αυτόθερμη αναμόρφωση. Άλλωστε σύμφωνα με όσα έχουν αναφερθεί μια διαδικασία μερικής οξείδωσης περιλαμβάνει πάντα το σχηματισμό νερού, προκαλώντας ένα είδος εσωτερικής αναμόρφωσης με ατμό [61,99]. Στην πραγματικότητα για ένα μίγμα καυσίμου, αέρα και ατμού, ανάλογα με τη θερμοκρασία, την πίεση, το είδος του καταλύτη, το λόγο ατμού προς άνθρακα, το λόγο αέρα και το σχεδιασμό ενός αντιδραστήρα, υπάρχουν διάφορες διαδικασίες που συνδυάζουν μερική οξείδωση και αναμόρφωση με ατμό οδηγώντας σε υβριδικά σχήματα αναμόρφωσης. Η βασική ιδέα πίσω από την χρήση τέτοιων διαδικασιών για την αναμόρφωση καυσίμων είναι ότι με κατάλληλη επιλογή όλων αυτών των συνθηκών, μπορεί να προκύψει μια μέθοδος που δεν θα απαιτεί ούτε παροχή ούτε αφαίρεση θερμότητας από το σύστημα. Μια απλοποιημένη προσέγγιση για τον προσδιορισμό της συνολικής διαδικασίας δίνει η γενική αντίδραση [65,67,99]:



όπου  $x$  είναι ο λόγος mole του οξυγόνου προς το καύσιμο. Εύκολα γίνεται αντιληπτό ότι ο πραγματικός χημικός μηχανισμός περιλαμβάνει τις αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά τις δύο διεργασίες που συνδυάζονται.

Ένας αντιδραστήρας ATR φαίνεται στο σχήμα 3.5.1. Όπως μπορεί να δει κανείς αποτελείται από έναν καυστήρα, ένα θάλαμο ανάφλεξης και ένα στρώμα καταλύτη τοποθετημένο μέσα σε ένα ανθεκτικό, ορθογώνιο δοχείο.



**Σχήμα 3.5.1** Αντιδραστήρας αυτόθερμης αναμόρφωσης [99].

Στον καυστήρα τα αντιδρώντα αναμειγνύονται σε μια τυρβώδη φλόγα διάχυσης. Η καλή ανάμειξη είναι απαραίτητη για την αποφυγή σχηματισμού αιθάλης. Στο θάλαμο καύσης έχουμε ανάφλεξη του μίγματος το οποίο στη συνέχεια περνά πάνω από τον καταλύτη. Όπως και στην μέθοδο POX η περίσσεια του καυσίμου εμπεριέχει τον κίνδυνο σχηματισμού αιθάλης. Όμως, σε αντίθεση με την μερική οξείδωση, τα υψηλά ποσοστά αμού και οι υψηλές θερμοκρασίες στο θάλαμο καύσης εμποδίζουν σε μεγάλο βαθμό να συμβεί κάτι τέτοιο. Μάλιστα με κατάλληλη επιλογή των συνθηκών λειτουργίας είναι δυνατόν το τελικό προϊόν να μην περιέχει καθόλου αιθάλη [61,99].

### 3.6 Εσωτερική και εξωτερική αναμόρφωση

Κατά την εξωτερική αναμόρφωση ο αναμορφωτής καυσίμου αποτελεί αυτοτελή μονάδα και δεν βρίσκεται σε επαφή με το ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου. Οι κατασκευαστές των ηλεκτροχημικών στοιχείων γνωρίζουν ότι η θερμότητα που απαιτείται για να διατηρηθεί η ενδόθερμη αναμόρφωση υδρογονανθράκων με μικρά μοριακά βάρη μπορεί να παρέχεται από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μέσα στο στοιχείο (εσωτερική αναμόρφωση). Επίσης οι ανάγκες για ψύξη του στοιχείου, που συνήθως καλύπτονται από τη ροή αέρα μέσα στο σύστημα όταν έχουμε εξωτερική

αναμόρφωση, στην περίπτωση της εσωτερικής αναμόρφωσης οι απαιτήσεις ψύξης είναι μικρότερες. Αυτό είναι ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα, όσον αφορά την ηλεκτρική απόδοση του συνολικού συστήματος. [66,99].

Κατά την εσωτερική αναμόρφωση, μεθάνιο και υδρατμός προστίθενται απευθείας στην άνοδο ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη. Η άνοδος είναι κατασκευασμένη από Ni-YSZ cermet, με περίπου 70% Ni για να εξασφαλίζεται η απαραίτητη ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα της ανόδου. Ο στερεός ηλεκτρολύτης είναι YSZ, αγωγός ιόντων  $O^{2-}$ . Η ενδόθερμη αντίδραση αναμόρφωσης (1) που επιτελείται στην άνοδο παράγει τα καύσιμα  $H_2$  και  $CO$  τα οποία ακολούθως θα οξειδωθούν επιτόπου από το – ηλεκτροχημικά μεταφερόμενο από την κάθοδο – οξυγόνο διαμέσου των εξώθερμων αντιδράσεων:



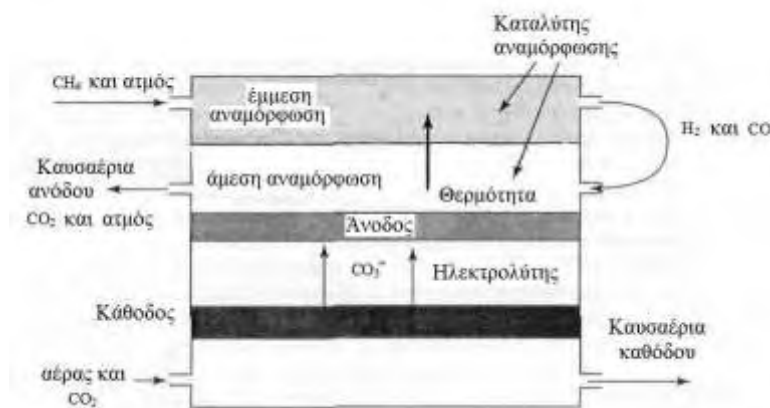
Μέρος της θερμότητας που παράγεται από τις αντιδράσεις (46) και (47) διατίθεται κατευθείαν για τις ενεργειακές απαιτήσεις της ενδόθερμης αντίδρασης (1). Με αυτή την μέθοδο αποφεύγεται η χρήση ενός εξωτερικού αναμορφωτή που θα απαιτεί ενέργεια για να λειτουργήσει, πέραν από το κόστος εγκατάστασής του. Υπολογίζεται μια μείωση του κόστους της τάξης του 30% [66].

Για την εσωτερική αναμόρφωση έχουν αναπτυχθεί δύο βασικές προσεγγίσεις, η άμεση εσωτερική αναμόρφωση (Direct Internal Reforming) και η έμμεση εσωτερική αναμόρφωση (Indirect Internal Reforming) όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.6.1.

### 3.6.1 Έμμεση εσωτερική αναμόρφωση

Είναι γνωστή και με τον όρο ενσωματωμένη αναμόρφωση. Εδώ η αναμόρφωση γίνεται σε αναμορφωτές που βρίσκονται σε στενή θερμική επαφή με το ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου. Η θερμότητα του στοιχείου μεταφέρεται δια επαφής στον αναμορφωτή και στη συνέχεια το προϊόν της αναμόρφωσης διοχετεύεται κατευθείαν στο στοιχείο. Το πρόβλημα εδώ είναι ότι πρέπει να υπάρχει κάποια ξεχωριστή πηγή

ατμού. Κύριο χαρακτηριστικό αυτής της μεθόδου είναι ότι οι αντιδράσεις αναμόρφωσης και οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις συμβαίνουν σε διαφορετικούς χώρους [66,99].



**Σχήμα 3.6.1** Άμεση και έμμεση εσωτερική αναμόρφωση [99].

### 3.6.2 Άμεση εσωτερική αναμόρφωση

Κατά τη μέθοδο αυτή, οι αντιδράσεις αναμόρφωσης διεξάγονται μέσα στο χώρο του ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου όπου βρίσκεται η άνοδος. Αυτό μπορεί να γίνει με την τοποθέτηση του καταλύτη αναμόρφωσης μέσα στα κανάλια του στοιχείου. Στα SOFC η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας και η ύπαρξη νικελίου στην άνοδο επιτρέπουν τις αντιδράσεις να διεξαχθούν κατευθείαν στην άνοδο. Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι όχι μόνο εξασφαλίζει καλή μεταφορά θερμότητας αλλά και χημική ενσωμάτωση. Αυτό σημαίνει ότι ο παραγόμενος ατμός της ανόδου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τις αντιδράσεις αναμόρφωσης. Θα πρέπει ακόμα να σημειωθεί ότι η εσωτερική αναμόρφωση μπορεί να εφαρμοστεί για όλα τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται και στην περίπτωση της εξωτερικής αναμόρφωσης [66,99].

### 3.7 Μέθοδοι απομάκρυνσης του CO από το προϊόν της αναμόρφωσης

Γενικά, όπως αναφέρθηκε, όλες οι μέθοδοι αναμόρφωσης παράγουν σημαντικά ποσοστά μονοξειδίου του άνθρακα. Ένας αναμορφωτής με ατμό που χρησιμοποιεί φυσικό αέριο και λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση, με μια θερμοκρασία εξόδου γύρω στους 800°C, παράγει αέριο που περιέχει 75% υδρογόνο, 15% μονοξείδιο του άνθρακα και 10% διοξείδιο του άνθρακα επί ξηρής βάσης [66,99]. Στην περίπτωση όμως που αυτό το αέριο πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε ένα PEMFC ή σε ένα PAFC, το περιεχόμενό του σε μονοξείδιο του άνθρακα πρέπει να μειωθεί σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα [99].

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως η αντίδραση  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  είναι μία από τις βασικές αντιδράσεις σε όλες τις μεθόδους αναμόρφωσης. Η θερμοδυναμική της αντίδρασης είναι τέτοια ώστε οι υψηλές θερμοκρασίες να ευνοούν την παραγωγή του μονοξειδίου του άνθρακα, μεταφέρουν δηλαδή την ισορροπία προς τα αριστερά. Ένας τρόπος για να αντιμετωπιστεί αυτό είναι να μειωθεί η θερμοκρασία του παραγόμενου αερίου και στη συνέχεια να περάσει από ειδικό αντιδραστήρα, ο οποίος περιέχει καταλύτη που ευνοεί την διεξαγωγή της αντίδρασης προς τα δεξιά. Ανάλογα με τη σύσταση του αερίου μπορεί να χρειαστούν και περισσότεροι τέτοιοι αντιδραστήρες ώστε να μειωθεί το CO στα επιθυμητά επίπεδα [99]. Συνήθως τα συστήματα περιλαμβάνουν δύο τέτοιους αντιδραστήρες, έναν που λειτουργεί στους 400-500°C και περιέχει καταλύτη σιδήρου-χρωμίου (αντιδραστήρας υψηλής θερμοκρασίας) και έναν που λειτουργεί στους 200-250°C και περιέχει χαλκό ως καταλύτη (αντιδραστήρας χαμηλής θερμοκρασίας). Το αέριο περνά από τον έναν στον άλλο με ενδιάμεση ψύξη συνήθως σε εναλλάκτη θερμότητας. Μετά από αυτή τη διαδικασία η περιεκτικότητα του αερίου σε μονοξείδιο του άνθρακα κυμαίνεται από 2500 έως 5000ppm, ποσότητα που είναι αποδεκτή για ένα PAFC όχι όμως και για ένα PEMFC. Στην περίπτωση που θα χρησιμοποιηθεί σε ένα τέτοιο ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου, χρειάζεται περαιτέρω απομάκρυνση του CO.

Αυτό γίνεται με κάποιον από τους παρακάτω τρόπους [66,99]:

- Επιλεκτική οξείδωση (Selective ή Preferential Oxidation)

Μία μικρή ποσότητα αέρα (γύρω στο 2%) προστίθεται στο ρεύμα του καυσίμου, το οποίο περνά στη συνέχεια πάνω από κάποιο καταλύτη πολύτιμου μετάλλου. Αυτός ο καταλύτης απορροφά επιλεκτικά το CO το οποίο αντιδρά με το οξυγόνο του αέρα.

Εκτός από το μεγάλο κόστος τους, οι μονάδες αυτές πρέπει να ελέγχονται πολύ προσεκτικά. Η ύπαρξη υδρογόνου, μονοξειδίου του άνθρακα και οξυγόνου, σε υψηλή θερμοκρασία, με καταλύτη πολύτιμο μέταλλο, είναι ένας συνδυασμός που απαιτεί ειδικά μέτρα ασφαλείας ώστε να μην έχουμε τη δημιουργία εκρηκτικού μίγματος [99].

- Μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακα σε μεθάνιο (Methanation)

Πρόκειται για το αντίστροφο της αντίδρασης αναμόρφωσης με ατμό.



Η μέθοδος έχει το βασικό μειονέκτημα ότι καταναλώνεται υδρογόνο, με αποτέλεσμα να μειώνεται η απόδοση του συστήματος. Βέβαια η ποσότητα που χρησιμοποιείται είναι αρκετά μικρή και το μεθάνιο που παράγεται δεν έχει βλαβερή επίδραση στο ηλεκτροχημικό στοιχείο, αφού δρα ως διαλύτης. Υπάρχουν καταλύτες που ευνοούν τη διαδικασία αυτή ώστε η τελική περιεκτικότητα του αερίου σε CO να είναι μικρότερη από 10ppm [99].

- Μεμβράνες παλλαδίου/λευκόχρυσου

Αυτές οι μεμβράνες χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό του υδρογόνου από τα άλλα συστατικά. Πρόκειται για τεχνολογία που εφαρμόζεται εδώ και πολλά χρόνια και δίνει υδρογόνο εξαιρετικής καθαρότητας. Φυσικά οι συσκευές αυτές είναι πολύ ακριβές [99].

### 3.8 Παρούσα χρήση των τεχνολογιών αναμόρφωσης και αξιολόγησή τους

Η αναμόρφωση με ατμό είναι η πιο κοινή και παραδοσιακή τεχνολογία αναμόρφωσης. Επιπλέον είναι η τεχνολογία που παράγει τελικό προϊόν με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε υδρογόνο (περίπου 70% υδρογόνο επί ξηρής βάσης), σε σχέση με κάθε άλλη χρησιμοποιούμενη μέθοδο [67,97]. Τα διυλιστήρια πετρελαίου χρησιμοποιούν το υδρογόνο που παράγεται με αναμόρφωση με ατμό για αποθείωση και διάσπαση των υδρογονανθράκων ενώ το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας παραγωγής αμμωνίας στηρίζεται στην αναμόρφωση με ατμό των προϊόντων του πετρελαίου [61]. Στην πετροχημική βιομηχανία με τη μέθοδο αυτή παράγεται αέριο σύνθεσης, που όπως προαναφέραμε χρησιμοποιείται για τη σύνθεση άλλων καυσίμων. Εξαιτίας της μεγάλης της αποδοτικότητας η αναμόρφωση με ατμό είναι σήμερα η

προτιμώμενη μέθοδος αναμόρφωσης σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας που χρησιμοποιούν ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου. Γενικά η αναμόρφωση με ατμό προτιμάται σε συστήματα σταθερής κατάστασης, που έχουν δηλαδή μεγάλες και σταθερές απαιτήσεις σε υδρογόνο [99].

Όσον αφορά στις μικρότερες εφαρμογές και ειδικότερα στα κινούμενα συστήματα η αναμόρφωση με ατμό εμφανίζει σημαντικά μειονεκτήματα έναντι άλλων τεχνολογιών [66,98,99]. Το βασικότερο πρόβλημα είναι τα μεγάλα ποσά θερμότητας που πρέπει να δέχεται ο αντιδραστήρας ώστε να είναι αποδοτική η μέθοδος. Κάτι τέτοιο δεν αποτελεί μεγάλο πρόβλημα σε μια μεγάλη εγκατάσταση όπου πάντα υπάρχουν διαθέσιμες πηγές θερμότητας. Σε ένα αυτοκίνητο με ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου όμως, η θερμότητα αυτή θα πρέπει να παραχθεί μέσω της καύσης των καυσαερίων της ανόδου ή του ίδιου του καυσίμου. Αυτή όμως η επιπλέον σύνδεση του τελικού με το αρχικό τμήμα του συστήματος έχει σαν αποτέλεσμα μεγάλες καθυστερήσεις κατά τις αλλαγές φορτίου. Ακόμη το τελικό προϊόν λόγω της υψηλής θερμοκρασίας του πρέπει να περνά από εναλλάκτες θερμότητας για να κρύνει πριν φθάσει για χρήση στο στοιχείο. Ένα άλλο πρόβλημα είναι η ανάγκη για μονάδα αποθείωσης μιας και δεν έχουν βρεθεί ακόμη καταλύτες που να είναι αρκετά ανθεκτικοί στο θείο που περιέχεται στο αρχικό καύσιμο. Όλα αυτά οδηγούν σε ένα σύστημα αναμόρφωσης πολύπλοκο, ογκώδες και βαρύ, με αργή εκκίνηση λόγω του χρόνου που απαιτείται για να φθάσουν στην απαιτούμενη θερμοκρασία λειτουργίας, η μονάδα αποθείωσης και ο αναμορφωτής [99].

Η μέθοδος της μερικής οξειδωσης όπως και της αυτόθερμης αναμόρφωσης φαίνεται πως έχουν πολύ καλύτερη δυναμική ανταπόκριση μιας και δεν απαιτούν εξωτερική παροχή θερμότητας και έχουν πιο γρήγορη εκκίνηση. Αυτό τις καθιστά καταλληλότερες για εφαρμογή σε οχήματα και ιδιαίτερα σε επιβατικά αυτοκίνητα, όπου οι δυναμικές απαιτήσεις είναι πολύ μεγάλες. Οι αναμορφωτές POX με καύσιμο τη βενζίνη προβάλλουν ως η πλέον κατάλληλη επιλογή για αυτοκίνητα με ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου [99]. Επίσης μπορεί να ειπωθεί ότι η μερική οξειδωση χωρίς καταλύτη εμφανίζει πολύ μεγαλύτερη ανθεκτικότητα όσον αφορά το θείο και παρουσιάζεται ιδιαίτερα αποτελεσματική για υδρογονάνθρακες μεγάλου μοριακού βάρους. Βέβαια η μερική οξειδωση παράγει σχετικά υψηλά ποσοστά

μονοξειδίου του άνθρακα στο τελικό προϊόν (40% υδρογόνο επί ξηρής βάσης) ενώ η αυτόθερμη αναμόρφωση εμφανίζεται να έχει καλύτερη απόδοση, με το τελικό ποσοστό υδρογόνου να βρίσκεται γύρω στο 50% [99].

## **4. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΥΜΠΑΡΑΓΩΓΗΣ SOFC–GT**

### **4.1 Γενικά**

Η ανάγκη για καθαρή ενέργεια και για μείωση των εκπομπών καυσαερίων, ενισχύει τη διερεύνηση εναλλακτικών λύσεων για παραγωγή ενέργειας [101,121]. Στην αγορά της καταναλωμένης παραγωγής ενέργειας, τα υβριδικά συστήματα ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου με αεριοστρόβιλο (Gas Turbine GT), είναι μια ελκυστική επιλογή για συστήματα δεκάδων KW έως πολλών MW. Πρωτότυπα έχουν ελεγχθεί σε ολόκληρο τον κόσμο, με διάφορους τύπους καυσίμων, αλλά κυρίως με φυσικό αέριο[102,103,121].

Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών, έχουν τη δυνατότητα να συνδυαστούν με θερμικούς κύκλους και συνηθέστερα με GTs. Ο υβριδισμός των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου έχει εξελιχθεί από αρκετές



εταιρίες, όπως είναι οι: Rolls Royce, GE, Energy, Siemens Westinghouse και η Mitsubishi Heavy Industries.

Με στόχο τις σταθερές εφαρμογές, τα υβριδικά συστήματα με καύσιμο το φυσικό αέριο έχουν δείξει ενδιαφέρουσες υψηλές αποδόσεις (>60%) ακόμα και σε συνθήκες μερικού φορτίου, χαμηλές εκπομπές και χαμηλό κόστος (σε σύγκριση με τα απομονωμένα συστήματα SOFCs) [104,105,121].

Τα υψηλής θερμοκρασίας Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) φαίνεται να είναι οι πιο αποδοτικές συσκευές για την απευθείας μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική [106,122]. Η αποδοτικότητά τους μπορεί να αυξηθεί με την ενσωμάτωση σε αυτά, ενός αεριοστροβίλου (Gas Turbine GT). Αυτό το είδος υβριδικού συστήματος SOFC-GT είναι μια ελκυστική επιλογή για αποδόσεις πάνω από 60%, ακόμα και για μικρή ισχύ εξόδου (200-400KW) [107,122].

Στις περισσότερες δημοσιευμένες εργασίες, το μεθάνιο είναι το κύριο καύσιμο για τα υβριδικά συστήματα SOFC-GT. Το μεθάνιο είναι το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου, το οποίο είναι διαθέσιμο σε πολλές πυκνοκατοικημένες περιοχές. Ωστόσο, είναι ένα ορυκτό καύσιμο με περιορισμένους πόρους και δεν μπορεί να παραχθεί από ανανεώσιμες πηγές. Έτσι, κρίνεται σημαντικό, τα ανανεώσιμα και συνθετικά καύσιμα να βελτιωθούν μέσα στις επόμενες δεκαετίες [108-111,122].

Ένα άλλο ζήτημα σχετικά με το φυσικό αέριο, είναι ότι η παροχή του σε αραιοκατοικημένες και απομακρυσμένες περιοχές δεν είναι οικονομική. Τα υγρά καύσιμα πλεονεκτούν λόγω της υψηλότερης ογκομετρικής πυκνότητας ενέργειας, κάτι το οποίο διευκολύνει τη διανομή και την αποθήκευσή τους. Τα συστήματα ενέργειας με ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου είναι μία ενδιαφέρουσα επιλογή για παραγωγή ενέργειας σε αραιοκατοικημένες και απομακρυσμένες περιοχές [111,122].

Είναι σημαντικό να σχεδιαστεί ένα υβριδικό σύστημα SOFC-GT, με καύσιμο το μεθάνιο, το οποίο να μπορεί να τροποποιηθεί εύκολα για χρήση άλλων ανανεώσιμων καυσίμων. Τα τελευταία χρόνια, πολλοί ερευνητές έχουν μελετήσει τη σκοπιμότητα των SOFC που λειτουργούν με βιοαέριο ή με άλλα διαθέσιμα καύσιμα, όπως είναι η μεθανόλη και η αιθανόλη [112-114,122]. Οι περισσότεροι υποστηρίζουν ότι αυτά τα καύσιμα μπορούν να τροφοδοτηθούν απευθείας και να αναμορφωθούν σε μία συστοιχία ηλεκτροχημικών στοιχείων.

Η αιθανόλη, είναι ένα προϊόν βιομηχανικής μετατροπής της βιομάζας και έχει εξεταστεί ως καύσιμο για τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου. Βρέθηκε ότι καταλύτες από Pb, υποστηριζόμενοι από άνθρακα, έχουν υψηλή δραστηριότητα και εκλεκτικότητα, για την αναμόρφωση της αιθανόλης



Το αέριο μείγμα της παραπάνω αντίδρασης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου SOFC [127].

Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία άμεσης επαφής αιθανόλης, ανήκουν στην οικογένεια των PEMFCs, στα οποία η αιθανόλη χρησιμοποιείται απευθείας ως καύσιμο. Μακροπρόθεσμα ο συνδυασμός της αιθανόλης και των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου, θα φέρει οφέλη όχι μόνο ως προς τη μείωση των εκπομπών καυσαερίων και τη βελτίωση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα, αλλά και ως προς την αύξηση της ενεργειακής ασφάλειας και τη δημιουργία νέων οικονομικών ευκαιριών. Το βασικό βήμα για να πραγματοποιηθεί η χρήση της αιθανόλης ως καύσιμο στα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου είναι η εξέλιξη των ηλεκτρολυτών και των ηλεκτροκαταλυτών [130].

Τα PEMFCs με άμεση επαφή αιθανόλης, είναι πολλά υποσχόμενες πηγές ενέργειας ειδικά σε εφαρμογές μικρής κλίμακας. Την τελευταία δεκαετία έχει δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στα PEMFCs με άμεση επαφή αιθανόλης λόγω των σημαντικών πλεονεκτημάτων που προσφέρουν [129].

Εργαστηριακοί έλεγχοι που πραγματοποιήθηκαν από τον Jennery, επιβεβαίωσαν ότι η απόδοση των SOFC μειώνεται κατά περίπου 5% όταν το γραμμομοριακό κλάσμα του μεθανίου, στο καύσιμο, μειώνεται από 70 σε 30% [115,122]. Ο Yi έδειξε ότι η ηλεκτρική απόδοση ενός SOFC, μειώνεται περίπου 1,1% εάν χρησιμοποιηθεί βιοαέριο αντί του φυσικού αερίου [116,122]. Ο Bo Huang κατασκεύασε ένα μονό SOFC, που τροφοδοτούνταν με ατμό αιθανόλης και έλεγξε την ηλεκτροχημική απόδοση [117,122]. Αρκετές μελέτες έχουν εστιάσει στην αναγκαιότητα τροποποίησης και την απόδοση των υβριδικών συστημάτων SOFC-GT, που λειτουργούν με μη σχεδιασμένα καύσιμα.

## 4.2 Υβριδικά συστήματα Ηλεκτροχημικών Στοιχείων Καυσίμου SOFC-GT

Το Εθνικό Κέντρο Έρευνας Κελιών Καυσίμου (NFCRC) ιδρύθηκε για να επιταχύνει την εξέλιξη των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου και των συστημάτων με ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου. Επίσης βοηθά την αγορά να κατανοήσει τη λειτουργία αυτών των ασυνήθιστων συστημάτων ενέργειας αλλά και τις ευκαιρίες, τόσο για κεντρική, όσο και για αποκεντρωμένη παραγωγή. Μια ενδιαφέρουσα εισαγωγική έρευνα για τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου, του NFCRC, εστιάζεται στην ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων SOFC-GT. Με ασυνήθιστα υψηλή απόδοση καυσίμου σε ηλεκτρισμό, τα υβριδικά συστήματα προμηνύουν αλλαγές στις μελλοντικές γενιές ενέργειας, σε μεγάλη ποικιλία εφαρμογών [118].

Τα Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) όπως και τα Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) είναι ελκυστικά για υβριδισμό λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας. Τα συστήματα που χρησιμοποιούνται για αποκεντρωμένη παραγωγή (15KW με 50MW) είναι τα υψηλής θερμοκρασίας ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου HTFCs σε συνδυασμό με μικροτουρμπίνες MTGs. Επίσης, με καύσιμο το φυσικό αέριο, χρησιμοποιούνται σε κεντρικές μονάδες παραγωγής ~300MW, λόγω της εξαιρετικά υψηλής απόδοσής τους και των μηδενικών εκπομπών ρύπων [118].

Η εφαρμογή τεχνολογιών ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου σε προηγμένες γενιές συστημάτων παραγωγής ενέργειας, είναι το πιο σημαντικό πλεονέκτημα στη διατήρηση της ενέργειας και στην προστασία του περιβάλλοντος για την επόμενη δεκαετία. Το NFCRC ιδρύθηκε το 1998 για να παράσχει ηγεσία στην ανάπτυξη και εφαρμογή αυτών των τεχνολογιών. Η αποστολή του είναι να προβάλλει και να υποστηρίξει την παραγωγή ενέργειας από συστήματα ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου, με προγράμματα έρευνας και δοκιμές, σε συνδυασμό με επιμόρφωση και μεταφορά τεχνολογίας από και προς την αγορά [118].

Ένα παράδειγμα νέας τεχνολογίας ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου είναι και το υβριδικό σύστημα, όπου το ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου συνδυάζεται με μια άλλη συσκευή παραγωγής ενέργειας, όπως είναι ο αεριοστρόβιλος, για την παραγωγή συνεργίας, με χαρακτηριστικά που υπερβαίνουν το άθροισμα των δύο, όταν συνδυάζονται [118].

Το Εθνικό Κέντρο Έρευνας Κελιών Καυσίμου (NFCRC) ασχολείται με ποικίλες καινοτομίες πάνω στη συγκεκριμένη τεχνολογία. Η πιο ενδιαφέρουσα είναι η εξέλιξη

του υβριδικού συστήματος. Το NFCRC αναπτύσσει σταθερές καταστάσεις και δυναμικά μοντέλα, εφαρμόζοντας αυτά τα μοντέλα σε ένα ευρύ φάσμα υβριδικών διαμορφώσεων [118].

Τα υβριδικά συστήματα είναι συστήματα παραγωγής ενέργειας, στα οποία μια θερμική μηχανή όπως ο αεριοστρόβιλος, συνδυάζεται με μία μη θερμική μηχανή, όπως είναι το ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου. Το τελικό σύστημα παρουσιάζει συνεργασιμότητα κατά το συνδυασμό και δρα τόσο αποδοτικά που υπερβαίνει την αποδοτικότητα του κάθε υποσυστήματος χωριστά. Έτσι ο συνδυασμός δρα καλύτερα και από το άθροισμα των επιμέρους κομματιών. Ο ορισμός των υβριδικών συστημάτων συνεχώς εξελίσσεται αλλά σήμερα η ακόλουθη δήλωση αποτυπώνει τα βασικά στοιχεία [118]:

*Τα υβριδικά ενεργειακά συστήματα συνδυάζουν δύο ή περισσότερες συσκευές μετατροπής ενέργειας, που όταν συνεργάζονται (1) παρέχουν πρόσθετα πλεονεκτήματα από ότι παρέχει κάθε μια συσκευή από μόνη της και (2) η συνεργασία αποδίδει επίδοση που υπερβαίνει το άθροισμα των δύο εξαρτημάτων.*

Με αυτά τα χαρακτηριστικά και το με τα σημερινά χαμηλά επίπεδα εκπομπών ρύπανσης, η υβριδική διαμόρφωση είναι κατάλληλη και αποτελεί το βασικό πλεονέκτημα των νέας γενιάς συστημάτων παραγωγής ενέργειας [118].

Ένα υβριδικό ενεργειακό σύστημα που συνδυάζει έναν αεριοστρόβιλο (GT) και ένα υψηλών θερμοκρασιών ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου (HTFC), έχει μελετηθεί και αναλυθεί εκτενώς από το U.S. Department of Energy (DOE), τη βιομηχανία και από το NFCRC. Αυτές οι προσπάθειες αποκάλυψαν ότι ο συνδυασμός είναι ικανός να δώσει αξιόλογα υψηλές αποδόσεις. Τα ιστορικά αρχεία για την εξέλιξη των τεχνολογιών GT-HTFC έχουν τεκμηριωθεί από τον White (1999) και ποικιλία τεχνικών στοιχείων των τεχνολογιών GT-HTFC έχουν παρουσιαστεί σε μια σειρά συνεδρίων που χρηματοδοτούνταν από το American Society of Mechanical Engineers (ASME) International Gas Turbin Institute (IGTI) (1999, 2000, 2001, 2002, και 2003). Το διοικητικό συμβούλιο του IGTI έχει υιοθετήσει το όρο Turbo-Fuel Cell για να απεικονίσει αυτή την αξιόλογη αναδυόμενη τεχνολογία [118].

Τα τελευταία τρία χρόνια έχουν εμφανιστεί δύο εφαρμογές των ενεργειακών συστημάτων GT-HTFC, όπως φαίνεται και στον πίνακα 4.2.1.1. Οι εφαρμογές αυτές

αφορούν την καταναεμημένη παραγωγή ισχύος και την κεντρική παραγωγή ισχύος [118].

**Πίνακας 4.2.1.1** Εφαρμογές των ενεργειακών συστημάτων GT-HTFC [118].

Σύστημα	Εύρος	Όνομα
Καταναεμημένη παραγωγή ισχύος	15 KW ως 50 MW	MTG - HTFC
Κεντρική παραγωγή ισχύος	100MW ως 1000 MW	GTE - HTFC

Το MTG αναφέρεται σε Micro-Turbine Generator. Το υβριδικό MTG-HTFC απαιτεί μία ουσιαστική προσπάθεια ανάπτυξης, για να είναι πραγματοποιήσιμο. Η απαιτούμενη υποδομή και η ανάλυση των τεχνικών δυσκολιών που θα εμφανιστούν, θα πρέπει να αντιμετωπιστούν. Ενώ τα εμπορικά προϊόντα για καταναεμημένη παραγωγή θα εμφανιστούν σε μια πενταετία, οι εφαρμογές των υβριδικών τεχνολογιών GTE-HTFC για κεντρική παραγωγή, δεν θα εμφανιστούν για μια δεκαετία ή και περισσότερο. Ωστόσο, νεότερες έρευνες έχουν δείξει ότι τα συστήματα αυτά είναι τεχνολογικά εφικτά [118].

Από αυτά που γνωρίζουμε σχετικά με τα MTG-HTFC και τα GTE-HTFC, προκύπτουν ποικίλα τεχνικά ζητήματα. Στη δεύτερη ετήσια ημερίδα του DOE/United National, που διοργανώθηκε στη Charlotte της Βόρειας Καρολίνας τον Απρίλιο του 2002, μια ομάδα εργασίας από συμμετέχοντες έφτιαξε μία λίστα των άμεσων αναγκών, για την αντιμετώπιση των προβλημάτων στα υβριδικά συστήματα, όπως φαίνεται και στον πίνακα 4.2.1.2. [118].

**Πίνακας 4.2.1.2** Λίστα άμεσων αναγκών για την αντιμετώπιση προβλημάτων στα υβριδικά συστήματα [118].

Προτεραιότητα	Απαίτηση
Υψηλή	Συμβατότητα Τουρμπίνας
	Υβριδική Συμπεριφορά <ul style="list-style-type: none"> <li>- Απώλεια Φορτιού</li> <li>- Μεταφόρτωση</li> <li>- Θερμική Διαχείριση</li> <li>- Βελτιστοποίηση Συστήματος</li> </ul>

	Κελί Καυσίμου Υψηλής Θερμοκρασιακής Συμπεριφοράς
	Ασφάλεια, Εκπαίδευση
Δυνατή	Αισθητήρες και Έλεγχοι
	Ευελιξία Καυσίμου, Ανασχηματισμός
	Αντιστροφείς και Ηλεκτρονικά Ισχύος
	Αναλύσεις <ul style="list-style-type: none"> <li>- Μοντέλα Σταθερής Κατάστασης</li> <li>- Δυναμικά Μοντέλα</li> <li>- Αγορά</li> </ul>
Μέτρια	Καυστήρες

Η ανάπτυξη των υβριδικών συστημάτων ενέργειας, MTG–HTFC και GTE–HTFC, θα είναι μια πολύπλοκη και δύσκολη διαδικασία. Οι δυναμικοί κύκλοι αποτελούνται από μια σειρά από ενότητες ή δομικά στοιχεία. Πολλά από αυτά τα δομικά στοιχεία είναι διαθέσιμα ή θα είναι διαθέσιμα στο κοντινό μέλλον. Επίσης, πολλά δομικά στοιχεία ή υποσυστήματα είναι υπό ανάπτυξη σε προγράμματα μεταξύ των NCFRC, U.S. Department of Energy (USDOE) National Energy Technology Laboratory (NETL) και της Αμερικάνικης βιομηχανίας. Κάποια ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου αναπτύσσονται υπό την χορηγία του NETL. Με προσεκτική ολοκλήρωση της ανάπτυξης αυτών των υποσυστημάτων και με τα αποτελέσματα των μελλοντικών προγραμμάτων, με στόχο την επίλυση των τεχνικών προκλήσεων, οι υβριδικοί δυναμικοί κύκλοι θα γίνουν πραγματικότητα. Αυτά τα υβριδικά συστήματα για να έχουν επιτυχία στην αγορά, θα πρέπει να δώσουν αποδόσεις 60% ή και μεγαλύτερες, να έχουν χαμηλές εκπομπές ρύπων και μικρό κόστος. Τα επόμενα συστήματα προβλέπεται να φθάσουν σε αποδόσεις μετατροπής καυσίμου σε ηλεκτρισμό, στο 80% με χρήση φυσικού αερίου [118].

#### 4.3 Τα Ηλεκτροχημικά Στοιχεία Καυσίμου σε κύκλους παραγωγής ισχύος

Η απόδοση των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) μπορεί να αυξηθεί αυξάνοντας την πίεση λειτουργίας τους. Η υψηλή

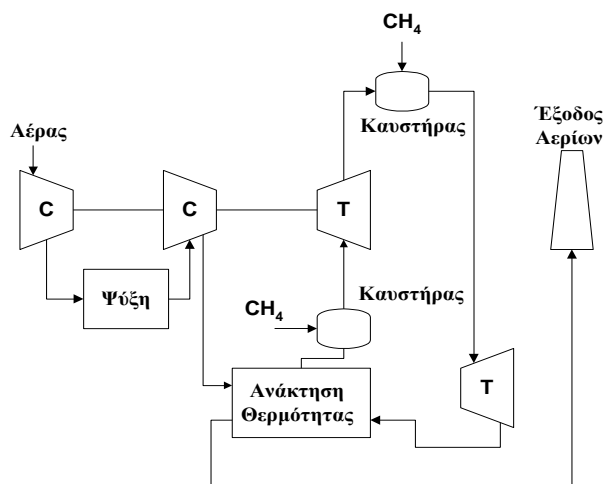
θερμοκρασία λειτουργίας τους, τούς δίνει το πλεονέκτημα (έναντι των υπολοίπων στοιχείων καυσίμου) να χρησιμοποιηθούν σε κύκλους ισχύος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης σε συνδυασμένους κύκλους, η οποία προσεγγίζει περίπου το 70%. Οι συμβατικοί κύκλοι ισχύος παρουσιάζουν απόδοση της τάξης του 40%. Παρακάτω παρουσιάζεται η ανάπτυξη ενός τέτοιου συστήματος [119,120].

Το Κέντρο Τεχνολογίας Ενέργειας του Morgantown (METC) ανέπτυξε ένα απλό υβριδικό σύστημα αεριοστροβίλου-συμπιεστή, χρησιμοποιώντας το λογισμικό πακέτο προσομοίωσης (ASPEN) [120]. Το σύστημα αυτό στηρίζεται σε δύο στροβίλους στο οποίο ο ένας χρησιμοποιείται για τη λειτουργία του συμπιεστή (CT), ενώ ο δεύτερος για την παραγωγή ισχύος (PT), όπως απεικονίζεται στο σχήμα 4.3.1 [120].

Για την καύση του μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) χρησιμοποιούνται δύο καυστήρες θερμοκρασιών  $900^\circ\text{C}$ , ενώ ένας εναλλάκτης ανακτά τη θερμότητα που χάνεται από τον στρόβιλο (PT). Η θερμότητα αυτή χρησιμοποιείται για τη θέρμανση του ρεύματος εισόδου στον στρόβιλο (CT). Στον πίνακα 4.3.1. παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά του συστήματος [120].

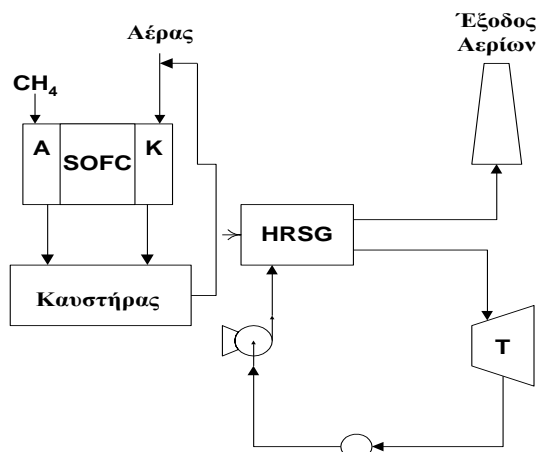
**Πίνακας 4.3.1** Χαρακτηριστικά του κύκλου ισχύος [120].

<i>Ροή Συμπιεσμένου Αέρα</i>	40870 lb/hr
<i>Ροή Καυσίμου</i>	510 lb/hr
<i>Ισχύς Στροβίλου CT</i>	1,3 MW
<i>Ισχύς Εξόδου</i>	1,4 MW
<i>Απόδοση (%LHV)</i>	42,9
<i>Θερμοκρασία Εισόδου στο Στρόβιλο</i>	$860^\circ\text{C}$
<i>Θερμοκρασία Εξόδου από το Στρόβιλο</i>	$638^\circ\text{C}$
<i>Θερμοκρασία Εξόδου από τη Μονάδα</i>	$228^\circ\text{C}$



Σχήμα 4.3.1 Κύκλος ισχύος με ανάκτηση θερμότητας [120].

Στο σχήμα 4.3.2. παρουσιάζεται η διαμόρφωση ενός συστήματος, το οποίο αποτελείται από ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου, συσκευή ανάκτησης θερμότητας (HRSG) και ένα κύκλο ατμού [120].

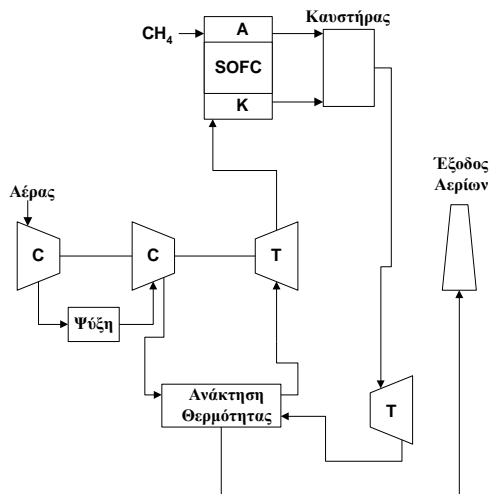


Σχήμα 4.3.2 Διαμόρφωση συστήματος με ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου [120].

Η περίσσεια καυσίμου καίγεται σε έναν καυστήρα ο οποίος αυξάνει τη θερμοκρασία των καυσαερίων από το στοιχείο καυσίμου, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η θερμότητα που απάγεται από τη (HRSG). Αυτό συνεπάγεται ότι εκτός από ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται στο Η.Σ.Κ., παράγεται και ένα μεγάλο ποσό θερμικής ενέργειας [120].

Στο σχήμα 4.3.3. απεικονίζεται γραφικά ένα σύστημα συμπαραγωγής αεριοστρόβιλου-Η.Σ.Κ. Το ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου παράγει ηλεκτρική ισχύ, ενώ ταυτόχρονα λειτουργεί και σαν καυστήρας για τον αεριοστρόβιλο (PT). Η ολική ισχύς του συστήματος αυξάνεται, όπως παρουσιάζεται και στον πίνακα 4.3.2. [120].





**Σχήμα 4.3.3** Συνδυασμένος κύκλος SOFC-Αεριοστρόβιλου [120].

**Πίνακας 4.3.2** Χαρακτηριστικά του συνδυασμένου κύκλου [120].

<i>Ροή Συμπιεσμένου Αέρα</i>	40870 lb/hr
<i>Ροή Καυσίμου</i>	165 lb/hr
<i>Ροή Καυσίμου στο SOFC</i>	979 lb/hr
<i>Ισχύς Στροβίλου CT</i>	1,3 MW
<i>Ισχύς SOFC</i>	3,1 MW
<i>Ισχύς Στροβίλου</i>	1,5 MW
<i>Ισχύς Εξόδου</i>	4,6 MW
<i>Απόδοση (%LHV)</i>	64,4
<i>Λόγος Συμπύκνωσης</i>	8,8
<i>Θερμοκρασία Εισόδου στο Στρόβιλο</i>	860°C
<i>Θερμοκρασία Εξόδου από το Στρόβιλο CT</i>	637°C
<i>Θερμοκρασία Εξόδου από το Στρόβιλο PT</i>	651°C
<i>Θερμοκρασία Εξόδου από τη Μονάδα</i>	177°C

Στο σχήμα 4.3.4. παρουσιάζεται η διαμόρφωση του κύκλου ισχύος με την προσθήκη ενός δεύτερου ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου. Το δεύτερο στοιχείο καυσίμου έχει τοποθετηθεί πριν το στρόβιλο (CT). Τα αέρια προϊόντα της οξείδωσης, η οποία πραγματοποιείται στο στοιχείο καυσίμου, διαβιβάζονται στον στρόβιλο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εκμετάλλευση των υψηλών θερμοκρασιών που αποκτούν τα αέρια καθώς εξέρχονται από το SOFC. Στον πίνακα 4.3.3. παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά του κύκλου αυτού [120].

**Πίνακας 4.3.3** Χαρακτηριστικά του συνδυασμένου κύκλου με 2 SOFC [120].



αποτελείται από το SOFC, επικρατεί ως προς την εξέργεια, από το υβριδικό σύστημα SOFC-GT, ενώ για υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος, το υβριδικό σύστημα είναι πιο αποδοτικό. Όταν ο συντελεστής αξιοποίησης του καυσίμου αυξάνεται, η απόδοση του συστήματος το οποίο περιέχει μόνο το SOFC υπερτερεί έναντι της απόδοσης του συστήματος SOFC-GT για μεγαλύτερο εύρος τιμών πυκνότητας ρεύματος. Επίσης, βρέθηκε ότι κατά τη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας του SOFC, η απόδοση και των δύο συστημάτων αυξάνεται μόνο για πολύ χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος. Αυτό συμβαίνει γιατί σε χαμηλότερη θερμοκρασία το δυναμικό του SOFC μειώνεται με πιο έντονο ρυθμό [126].

Τέλος, το SOFC και η συσκευή θαλάμου καύσης-αναμορφωτή βρέθηκαν ως οι πλέον εξεργοβόρες συσκευές. Και στις δύο διαμορφώσεις των συστημάτων, η τιμή της εξεργειακής απόδοσης προσεγγίζει το 60%, όταν το ηλεκτροχημικό στοιχείο λειτουργεί σε πολύ χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος [126].

Το πανεπιστήμιο Lund στη Σουηδία, έχει διεξάγει θεωρητικές μελέτες των συνδυασμένων κύκλων SOFC-GT. Ο γενικός στόχος των μελετών αυτών είναι η αμερόληπτη αξιολόγηση των προοπτικών λειτουργίας και απόδοσης των συστημάτων αυτών. Οι μελέτες αυτές αποτελούν ένα μέρος του εθνικού προγράμματος της Σουηδίας σχετικά με τα υψηλής θερμοκρασίας ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου. Ένα πλεονέκτημα των συνδυασμένων κύκλων είναι ότι το καύσιμο που δεν αντέδρασε στο ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου, οδηγείται και καίγεται σε έναν καυστήρα και η παραγόμενη θερμική ενέργεια χρησιμοποιείται από μία θερμική μηχανή [133]. Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι οι χαμηλές εκπομπές καυσαερίων λόγω της υψηλής απόδοσης και της ηλεκτροχημικής οξειδωσης του καυσίμου. Η παραγωγή ενέργειας από την έξοδο του αεριοστροβίλου, σε έναν συνδυασμένο κύκλο, ισούται με το 1/3 της συνολικής παραγωγής. Επίσης υπάρχει μια αυξανόμενη ζήτηση στην αγορά, για κατανομημένη παραγωγή ενέργειας, για μικρής αλλά και μεσαίας κλίμακας μονάδες. Σε ολόκληρο τον κόσμο γίνεται έρευνα πάνω στα SOFC για να επιλυθούν προβλήματα όπως είναι το κόστος και η διάρκεια ζωής των ηλεκτροχημικών στοιχείων. Έτσι η είσοδος, στην αγορά, των υβριδικών συστημάτων SOFC-GT θα καθυστερήσει κάποια χρόνια [133].

#### 4.4 Τεχνικά Χαρακτηριστικά

Το ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου παράγει ηλεκτρισμό απευθείας μέσω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και είναι πιο αποτελεσματικό από μια θερμική μηχανή, επειδή δεν έχει μηχανικά και κινούμενα μέρη. Λόγω της επίδοσής τους, (τα στοιχεία καυσίμου δεν περιορίζονται από τον νόμο Carnot ο οποίος θέτει τα όρια απόδοσης μιας θερμικής μηχανής) κατά πάσα πιθανότητα τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου θα είναι ο πυρήνας των υψηλών αποδόσεων υβριδικών δυναμικών κύκλων.

Η απόδοση σε μετατροπή ηλεκτρικής ενέργειας των περισσότερων ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου είναι της τάξης του 40% με 60% με βάση την κατώτερη θερμογόνο δύναμη (LHV) του καυσίμου. Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου λειτουργούν με υψηλές αποδόσεις ανεξάρτητα του μεγέθους, του φορτίου και της θερμότητας από τις αντιδράσεις στα στοιχεία καυσίμου και μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά σε εφαρμογές συμπαραγωγής [118].

Τα υψηλής θερμοκρασίας ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου (HTFC), όπως τα Solid Oxide Fuel Cells (SOFC), είναι ιδιαίτερα κατάλληλα για εφαρμογές υδρογόνου. Τα SOFC μετατρέπουν ηλεκτροχημικά το υδρογόνο που παράγεται από την αναμόρφωση του μεθανίου, σε ηλεκτρική ενέργεια και σε υψηλής ποιότητας αποριπτόμενη θερμότητα, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ένα υβριδικό σύστημα για αύξηση της παραγόμενης ενέργειας. Με τεχνικές προσομοίωσης, έχει αποδειχθεί ότι το SOFC μπορεί να πετύχει 50% καθαρή ηλεκτρική απόδοση και σε συνδυασμό με αεριοστροβίλους, μπορούν να επιτευχθούν μεγαλύτερες αποδόσεις. Η Siemens-Westinghouse Power Corporation, ανέπτυξε το πρώτο προηγμένο σύστημα ενέργειας ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου και αεριοστροβίλου. Το σύστημα αυτό σε πίεση 3Atm παράγει 220KW [132].

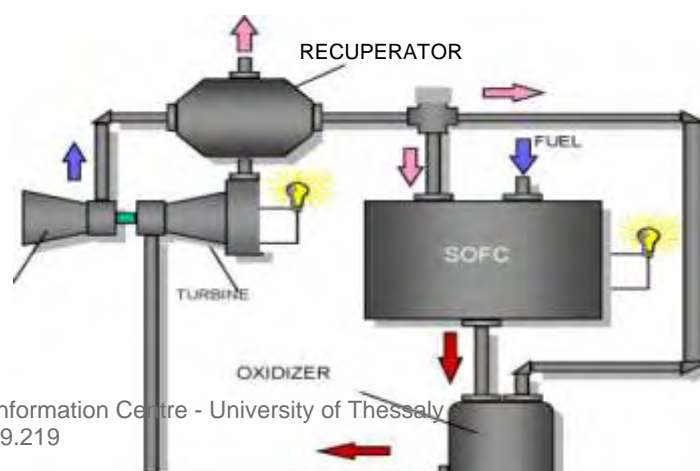
Ένα υβριδικό σύστημα ηλεκτροχημικού στοιχείου στερεού οξειδίου και αεριοστροβίλου, που τροφοδοτείται με φυσικό αέριο, έχει αναπτυχθεί με επιτυχία και προσομοιώνει τη λειτουργία σταθμού παραγωγής ενέργειας 1.3Mw [132]. Η εσωτερική αναμόρφωση του καυσίμου, στη συστοιχία των SOFC, που αποτελούν και την καρδιά του συστήματος, αλληλεπιδρά με άλλα συστατικά του συστήματος, κάνοντας

περίπλοκη την αλληλεξάρτησή τους. Το υβριδικό σύστημα πετυχαίνει ηλεκτρική απόδοση μεγαλύτερη του 60% και συνολική απόδοση μεγαλύτερη του 80% [132].

Ο αεριοστρόβιλος σε ένα υβριδικό σύστημα, για παράδειγμα, μπορεί να κανονίζει την εξαγωγή της θερμικής ενέργειας από τη ροή των υψηλών θερμοκρασιών καυσαερίων και να τα οδηγεί σε έναν συμπιεστή που θα παρέχει συμπιεσμένο αέρα σε ένα στοιχείο καυσίμου. Το υπόλοιπο της ενθαλπίας είναι διαθέσιμο να περάσει από επόμενα στάδια της τουρμπίνας και ως εκ τούτου να παράγει επιπλέον ρεύμα μέσω μιας αξονικά συνδεδεμένης γεννήτριας. Επειδή τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου έχουν εξαιρετικά χαμηλές εκπομπές NO<sub>x</sub>, ο υβριδισμός είναι ιδιαίτερα καλός και όσον αφορά στα περιβαλλοντικά θέματα [118].

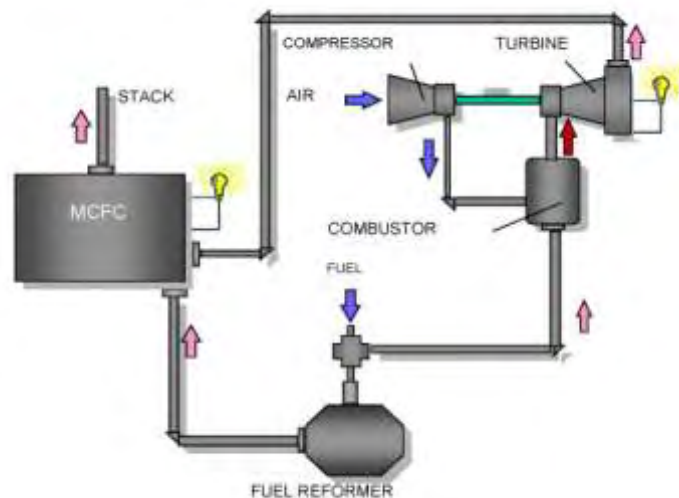
Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου και ο αεριοστρόβιλος μπορούν να ρυθμιστούν με αρκετούς διαφορετικούς τρόπους. Για ένα SOFC ο αέρας μπορεί πρώτα να πρεσαριστεί περνώντας από το συμπιεστή της τουρμπίνας (σχήμα 4.4.1.). Ο συμπιεσμένος αέρας, στη συνέχεια, τροφοδοτεί το SOFC όπου προστίθεται και το καύσιμο (συνήθως φυσικό αέριο) και το επακόλουθο των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων είναι η απευθείας παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η αυξημένη πίεση λειτουργίας παρέχει αυξήσεις στην απόδοση του στοιχείου και στην πυκνότητα ισχύος. Τα υψηλής πίεσης και υψηλής θερμοκρασίας απόβλητα του ηλεκτροχημικού στοιχείου μπορούν να οδηγηθούν στην τουρμπίνα για να λειτουργήσει ο συμπιεστής και να παραχθεί περισσότερη ενέργεια. Η αποτελεσματική αξιοποίηση των «θερμικών αποβλήτων» για την παραγωγή ρεύματος, αντί να εξυπηρετεί ένα θερμικό φορτίο, παρέχει περαιτέρω αυξήσεις στην απόδοση μετατροπής καυσίμου σε ηλεκτρικό ρεύμα [118].

Για τα MCFC προτιμάται η διαμόρφωση του σχήματος 4.4.2, η οποία είναι ενεργά αναπτυσσόμενη από το Fuel Cell Energy, Inc. Σε αυτή τη διαμόρφωση, το ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου είναι τοποθετημένο στην έξοδο των αερίων από την τουρμπίνα και δουλεύει σε ατμοσφαιρική πίεση.



AIR  
COMPRESSOR

**Σχήμα 4.4.1** Micro Turbine Generator-Solid Oxide Fuel Cell (MTG-SOFC) [118].



**Σχήμα 4.4.2** MTG-MCFC [118].

Είναι αξιοσημείωτο ότι ένα σύστημα MTG-MCFC 250KW λειτουργούσε στο Danbury του Connecticut, για πάνω από 4.500 ώρες, σε μία επιτυχημένη επίδειξη [118].

#### **4.5 MTG – SOFC. Καταναεμημένη Παραγωγή Ισχύος**

Η πρώτη επίδειξη υβριδικού συστήματος, υπό πίεση, MTG-SOFC (σχήμα 4.5.1.) διεξήχθει από το NCFRC. Αυτή η πρωτοβουλία που συνεχίστηκε στο Southern California Edison, είναι μια μονάδα 220KW που χρησιμοποιεί ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου SOFC της Siemens Westinghouse και ένα Ingersoll-Rand Energy System Microturbine Generator (MTG). Αυτό το σύστημα έχει πετύχει πάνω από 2.000

ώρες λειτουργίας και σημείωσε παγκόσμιο ρεκόρ απόδοσης μετατροπής καυσίμου σε ηλεκτρισμό [118].



**Σχήμα 4.5.1** MTG-SOFC 220KW (NFCRC) [118].

Το SOFC αποτελείται από ένα κατακόρυφο κυλινδρικό δοχείο πίεσης που στεγάζει μια συστοιχία από 1152 σωληνοειδή SOFCs. Η MTG είναι μία πρωτότυπη μικροτουρμπίνα 75KW που σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε από το Ingersoll–Rand Energy Systems και τροποποιήθηκε για να ενσωματωθεί στο SOFC. Η MTG αποτελείται από δύο άξονες, την τουρμπίνα του συμπιεστή και την τουρμπίνα ισχύος [118].

Για σκοπούς επίδειξης, το σύστημα έχει αποδειχθεί ανεκτίμητο για (1) την απόδειξη της αξιοπιστίας και των δυνατοτήτων του MTG–HTFC και (2) την αναγνώριση κρίσιμων ζητημάτων που πρέπει να αντιμετωπιστούν κατά το σχεδιασμό των εμπορικών πρωτοτύπων. Ειδικότερα η επίδειξη έχει δείξει ότι [118]:

- Η γεννήτρια SOFC και η MTG, με τη λειτουργία του καυστήρα της MTG να αντικαθίσταται από το SOFC, είναι βιώσιμη και επιτυχής στην επίτευξη των υπέρ υψηλών αποδόσεων μετατροπής καυσίμου σε ηλεκτρισμό.
- Το υβριδικό σύστημα ισχύος MTG–SOFC, μπορεί να ξεκινήσει να λειτουργεί χωρίς επιτήρηση, να κλείσει με ασφάλεια και να ανταποκριθεί αυτόματα και με ασφάλεια για να αναστρέψει τις συνθήκες.

#### **4.6 MTG – SOFC. Κεντρική Παραγωγή Ισχύος**

Υπό την χορηγία του DOE, μια πολυτομεακή ομάδα με επικεφαλής το Advanced Power and Energy Program (APEP) του Πανεπιστημίου της Καλιφόρνιας στο Irvine, έχει καθορίσει τα μηχανικά θέματα του συστήματος που σχετίζονται με την ένταξη των βασικών στοιχείων και υποσυστημάτων σε κεντρικούς σταθμούς, που πληρούν τις επιδόσεις και τις εκπομπές για λειτουργία και με φυσικό αέριο και με καύση άνθρακα. Οι χιλιάδες τεχνολογίες για την επεξεργασία των καυσίμων, την παραγωγή ισχύος και τον έλεγχο των εκπομπών, έχουν περιοριστεί για να επιλεγούν τα σενάρια, προκειμένου να εντοπιστούν εκείνοι οι συνδυασμοί που έχουν τη δυνατότητα να επιτύχουν υψηλές αποδόσεις και ελάχιστες περιβαλλοντικές επιπτώσεις, όταν χρησιμοποιούνται ορυκτά καύσιμα. Τα τεχνολογικά επίπεδα βασίζονται στην προβλεπόμενη πρόοδο, τεχνικά και κατασκευαστικά που έχει η βιομηχανία και στην πρόοδο που δίνει στο παρόν και στο μέλλον η υποστήριξη των κυβερνήσεων πάνω στην έρευνα. Παραδείγματα συστημάτων που περιλαμβάνουν αυτούς τους προοδευμένους κύκλους είναι τα υψηλών θερμοκρασιών ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου, οι αεριοστρόβιλοι, οι μεμβράνες διαχωρισμού μεταφοράς ιόντων και οι καυστήρες υδρογόνου – οξυγόνου [118].

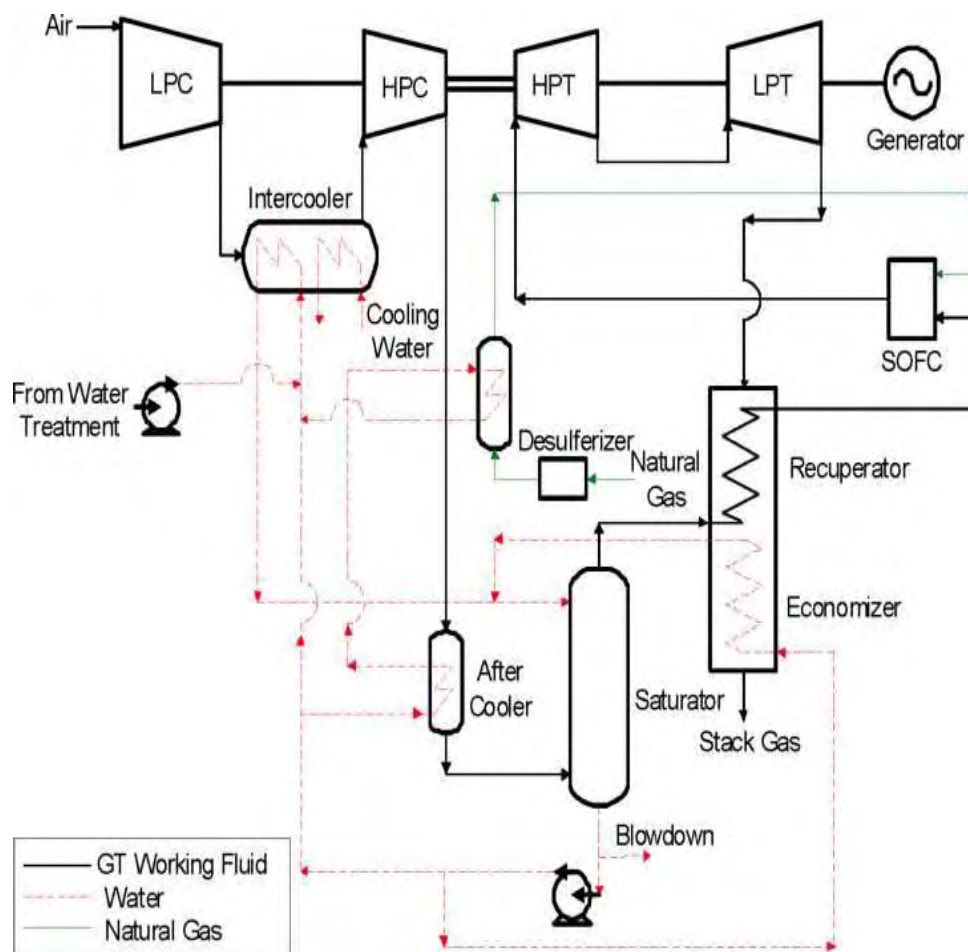
Οι γενικοί στόχοι των προγραμμάτων του DOE είναι:

- Παραγωγή ρεύματος και μεταφορά καυσίμων σε ανταγωνιστικό κόστος.
- Ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που συνδέονται με τη χρήση ορυκτών καυσίμων.
- Επίτευξη υψηλών αποδόσεων.

Ο στόχος απόδοσης για χρήση φυσικού αερίου είναι το 75% της LHV, ενώ για καύση ορυκτών καυσίμων είναι το 60% της LHV για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μόνο, χωρίς δέσμευση CO<sub>2</sub> και συμπαραγωγή από άλλα μεταφερόμενα καύσιμα, ενώ ο στόχος για την παραγωγή υδρογόνου αποτελεί την επίτευξη της ελάχιστης χρήσης καυσίμου του 75% της LHV [118].

Ως παράδειγμα θα εξεταστεί το σύστημα του σχήματος 4.6.1. Πρόκειται για ένα GTE–SOFC. Αποτελείται από έναν αεριοστρόβιλο με intercooler και από σωληνοειδή SOFC υπό πίεση. Εκτός από αυτά, περιλαμβάνει ύγρανση και προθέρμανση του αέρα πριν οδηγηθεί στο SOFC.





**Σχήμα 4.6.1** GTE-SOFC 300MW (κύκλος κεντρικής παραγωγής) [118].

Η χρήση καυσίμου στο SOFC είναι περιορισμένη κατά 85%. Ο αέρας που φεύγει από τον υψηλής πίεσης συμπιεστή πρώτα ψύχεται σε έναν ψύκτη και μετά εισάγεται στη στήλη ύγρανσης όπου έρχεται σε επαφή με το ζεστό νερό. Ένα μέρος του νερού εξατμίζεται μέσα στον ατμό. Η θερμότητα που απαιτείται για τη λειτουργία ύγρανσης ανακτάται από το intercooler και το αέριο, με την κυκλοφορία του νερού, φεύγει από τον υγραντήρα. Το αποθειωμένο καύσιμο υγροποιείται με ένα παρόμοιο τρόπο. Η βέλτιστη απόδοση του κύκλου συνέβη σε αναλογία πίεσης περίπου 20 και θερμοκρασία του αεριοστροβίλου με τιμή <math>< 1200^{\circ}\text{C}</math> [118].

Είχε καθοριστεί επίσης για αυτή τη ρύθμιση ότι, προκειμένου να επιτευχθεί ο στόχος της απόδοσης του 75% της LHV με φυσικό αέριο, το ηλεκτροχημικό στοιχείο έπρεπε να λειτουργεί με αναλογία καυσίμου αέρα που να πλησιάζει την στοιχειομετρική. Αν έπρεπε να χρησιμοποιούνται μεγαλύτερες αναλογίες αέρα

καυσίμου στο SOFC, τότε θα ήταν απαραίτητη μια εναλλακτική προσέγγιση (π.χ. η εγκατάσταση δεύτερου SOFC ανάμεσα από τους HP και LP στροβίλους) [118].

#### **4.7 Θερμοδυναμική ανάλυση υβριδικών συστημάτων SOFC-GT τροφοδοτούμενων με υγρά καύσιμα.**

Οι Marco Santini, Alberto Traverso, Loredana Magistri και Aristide Massardo, παρουσίασαν μια θερμοοικονομική ανάλυση συστημάτων που τροφοδοτούνται με μεθανόλη και κηροζίνη. Μελετήθηκαν τέσσερις διατάξεις, συνδυάζοντας δύο διαφορετικές διαμορφώσεις στο τμήμα της καθόδου και δύο διαφορετικές διαμορφώσεις στο τμήμα της ανόδου [121].

Όταν γίνεται σύγκριση με το σύστημα αναφοράς, που τροφοδοτείται με μεθάνιο, τα συστήματα μεθανόλης δείχνουν χαμηλότερη απόδοση αλλά έχουν ελκυστικές οικονομικές επιδόσεις. Τα συστήματα κηροζίνης έχουν χαμηλότερες αποδόσεις και φτωχές οικονομικές επιδόσεις.

Για το σύστημα μεθανόλης, η διαμόρφωση με τον εξωτερικό αναμορφωτή, δίνει τις υψηλότερες αποδόσεις, αλλά από οικονομική πλευρά, οι διαμορφώσεις με εσωτερικό και εξωτερικό αναμορφωτή, δίνουν παρόμοιες επιδόσεις.

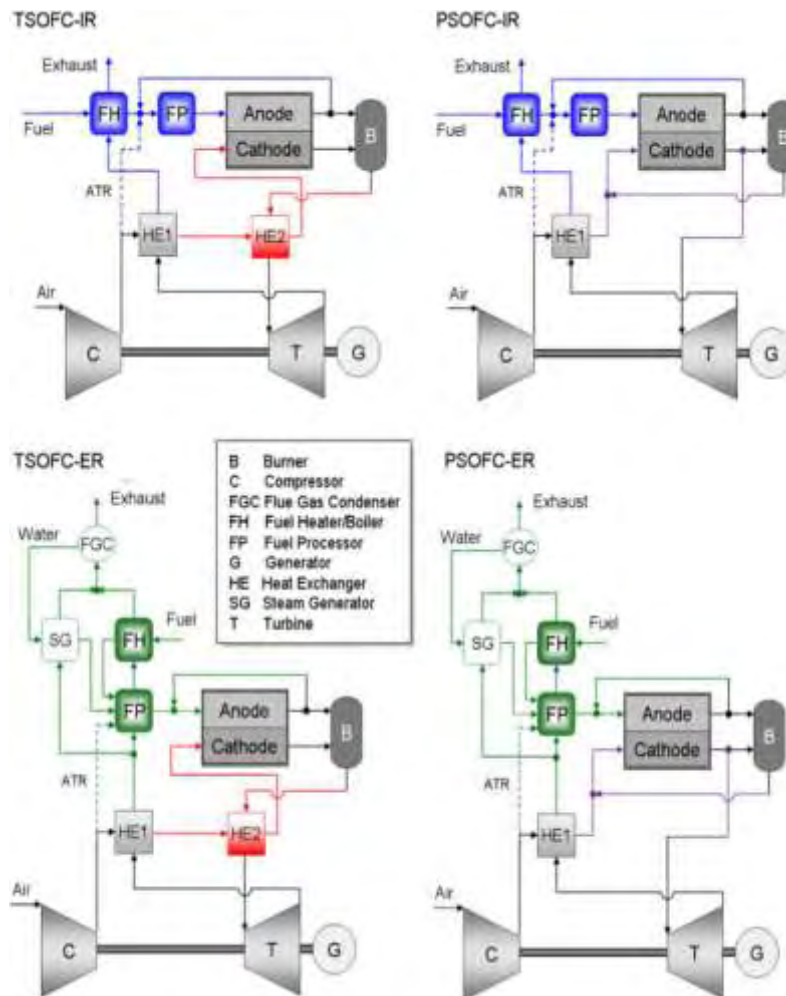
Το χαμηλό κόστος κεφαλαίου και το κόστος καυσίμου των συστημάτων μεθανόλης, τα κάνει να είναι τα πιο ελκυστικά από τα συστήματα που μελετήθηκαν [121].

##### **4.7.1 Διατάξεις SOFC-GT**

Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.7.1.1, έχουν μελετηθεί τέσσερις διατάξεις, οι οποίες χαρακτηρίζονται από δύο διαφορετικές διαμορφώσεις των πλευρών της ανόδου και της καθόδου [121].

Στην πλευρά της καθόδου, η μία διάταξη χρησιμοποιεί εναλλάκτη θερμότητας υψηλής θερμοκρασίας (Heat Exchanger HE2) ενσωματωμένο σε σωληνοειδούς τύπου SOFC, για την προθέρμανση του αέρα εισαγωγής (διάταξη TSOFC). Στη δεύτερη διάταξη γίνεται

ανακυκλοφορία των καυσαερίων του καυστήρα, στον αέρα εισαγωγής. Αυτό σχετίζεται με το επίπεδης γεωμετρίας ηλεκτροχημικό στοιχείο (PSOFC) [121].



**Σχήμα 4.7.1.1** Διατάξεις SOFC-GT [121].

Στην πλευρά της ανόδου (πλευρά του καυσίμου), εμφανίζονται δύο επιλογές επεξεργασίας του καυσίμου: Ο επεξεργαστής καυσίμου (Fuel Processor FP), τοποθετείται είτε στον εσωτερικό βρόγχο ανακύκλωσης της ανόδου (IR), είτε εξωτερικά (ER). Αυτές οι τέσσερις διατάξεις, ονομάζονται: TSOFC-IR, TSOFC-ER, PSOFC-IR και PSOFC-ER [121].

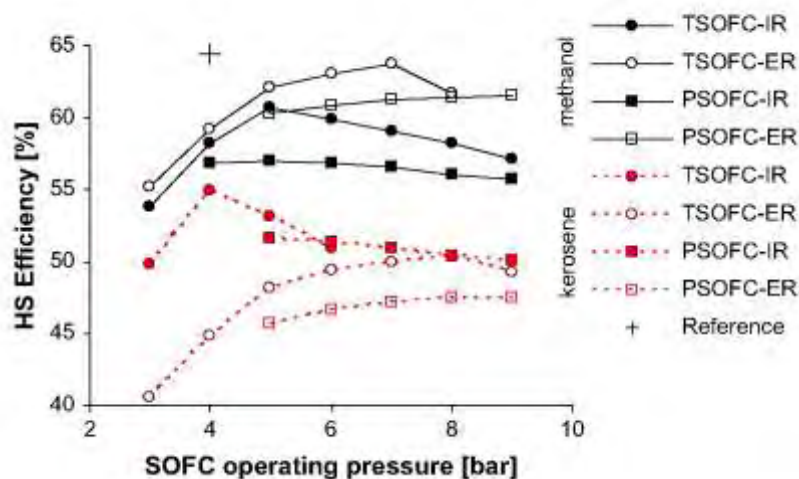
Στην IR διάταξη, τα αέρια προθερμαίνονται πριν την είσοδο στην άνοδο μέσω της εναλλαγής θερμότητας με τα καυσαέρια της καθόδου. Ο HE δεν περιλαμβάνεται στο σχήμα 4.7.1.1. προκειμένου να απλοποιηθεί οπτικά το σχήμα. Στην περίπτωση του ER, το νερό

για την αναμόρφωση, παρέχεται από τον συμπυκνωτή καυσαερίων (Flue Gas Condenser FGC), και εξατμίζεται με την ανάκτηση θερμότητας των καυσαερίων. Στην περίπτωση της μεθανόλη, η θερμότητα για την αναμόρφωση με ατμό, μπορεί να ανακτηθεί από τα καυσαέρια. Τα συστήματα κηροζίνης που μελετήθηκαν σε αυτή την εργασία, χρησιμοποιούν έναν αυτόματο αναμορφωτή που δεν χρειάζεται εξωτερική πηγή θερμότητας.

Για να ξεπεραστούν οι απώλειες πίεσης στη διεργασία ανακύκλωσης, χρησιμοποιούνται φυσητήρες οι οποίοι δεν μπορούν να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τους 850°C [121].

#### 4.7.2 Απόδοση

Ως περίπτωση αναφοράς χρησιμοποιείται η διάταξη TSOFC-IR. Η περίπτωση αναφοράς, δείχνει απόδοση 64,5%, σε πίεση λειτουργίας 4bar, για το SOFC. Η διακύμανση της απόδοσης σε σχέση με την πίεση λειτουργίας, φαίνεται στο σχήμα 4.7.2.1. Η τάση και η πυκνότητα ισχύος του ηλεκτροχημικού στοιχείου, αυξάνουν με τον λογάριθμο της πίεσης λειτουργίας.

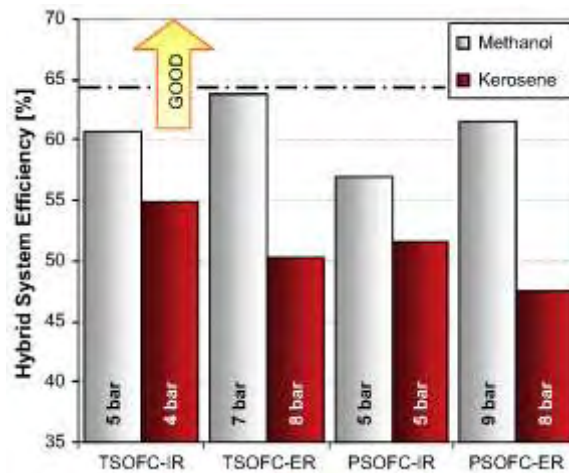


Σχήμα 4.7.2.1 Απόδοση του HSs (Hybrid System) [121].

Η ανάκτηση από την GT είναι αποτελεσματική μόνο πάνω από το όριο αναλογίας πίεσης του συμπιεστή. Αυτό συμβαίνει γιατί με αύξηση του λόγου πίεσης, η θερμοκρασία εξόδου της τουρμπίνας (Turbine Outlet Temperature TOT) μειώνεται,

αφήνοντας λιγότερη θερμότητα για να ανακτηθεί. Στη διάταξη TSOFC, με την αύξηση της πίεσης υπάρχει μία τάση για μείωση της θερμοκρασίας εισόδου (Turbine Inlet Temperature TIT) της τουρμπίνας, γιατί, όταν είναι διαθέσιμη λιγότερη θερμότητα για τον HE1, το υπόλοιπο της απαιτούμενης θερμότητας για να ανέβει η θερμότητα εξόδου του συμπιεστή, παρέχεται από τον HE2. Η θερμοκρασία εισόδου στο θάλαμο καύσης, μειώνει και την TIT και την TOT [121].

Το σχήμα 4.7.2.2. δείχνει το μέγιστο της απόδοσης. Οι αποδόσεις των συστημάτων που τροφοδοτούνται με υγρά καύσιμα, είναι πάντοτε χαμηλότερες από αυτές που τροφοδοτούνται με μεθάνιο, όπως στην περίπτωση αναφοράς (διακεκομμένη γραμμή) [121].



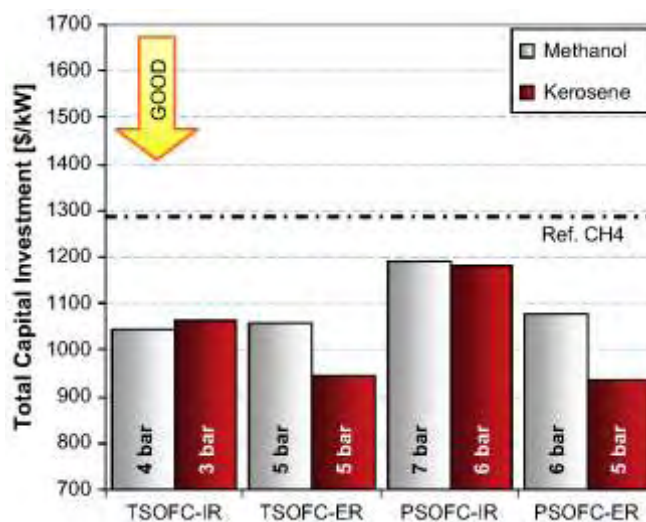
**Σχήμα 4.7.2.2** Μέγιστο της απόδοσης [121].

Οι διατάξεις TSOFC είναι πιο αποδοτικές από τις διατάξεις PSOFC. Για την μεθανόλη, οι διατάξεις ER δείχνουν υψηλότερη απόδοση, ενώ για την κηροζίνη, οι διατάξεις IR, είναι πιο αποδοτικές. Στα συστήματα μεθανόλης, η μέγιστη απόδοση 63,8% σημειώθηκε με διάταξη TSOFC-ER (7bar) και για τα συστήματα που τροφοδοτούνται με κηροζίνη, η μέγιστη απόδοση 54,9% σημειώθηκε με διάταξη TSOFC-RI (4bar) [121].

Η απόδοση των συστημάτων που τροφοδοτούνται με κηροζίνη, μειώνεται από την ATR, η οποία χρησιμοποιεί μέρος της ενέργειας του καυσίμου, για να θερμάνει τα αέρια της ανόδου. Επιπλέον, οι χαμηλότερες θερμοκρασίες αναμόρφωσης εισόδου στα συστήματα ER κηροζίνης, απαιτούν συνεργασία με την υψηλότερη OTCR (Oxygen to Carbon Ratio), η οποία δίνει ακόμα χαμηλότερες αποδόσεις [121].

Οι διατάξεις ER μεθανόλης, εμφανίζουν υψηλότερες αποδόσεις (σε σύγκριση με τις διατάξεις IR) λόγω της βελτιωμένης ανάκτησης θερμότητας στην πλευρά της ανόδου. Οι διατάξεις PSOFC παρουσιάζουν χαμηλότερες αποδόσεις, όπως αναφέρθηκε. Η καθοδική ανακύκλωση, μειώνει την μερική πίεση του οξυγόνου στην κάθοδο και σε αυτές τις διατάξεις, τα βοηθητικά συστήματα καταναλώνουν το 5% έως 10% της συνολικής ισχύος (2% στην περίπτωση αναφοράς και περίπου 1% στη διάταξη TSOFC). Επιπλέον, η θερμοκρασία λειτουργίας του ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου είναι 50°C μικρότερη από αυτή της διάταξης TSOFC, μειώνοντας την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη και αυξάνοντας τις απώλειες ενεργοποίησης [121].

#### 4.7.3 Συνολική επένδυση κεφαλαίου (Total Capital Investment TCI)



**Σχήμα 4.7.3.1** Ελάχιστες τιμές της συνολικής επένδυσης κεφαλαίου [121].

Το σχήμα 4.7.3.1. δείχνει τις ελάχιστες τιμές της TCI για τα συστήματα που παρουσιάστηκαν.

Τα συστήματα υγρών καυσίμων, κοστίζουν λιγότερο από ότι το σύστημα αναφοράς (μεθανίου), το οποίο χρησιμοποιεί ακριβό αναμορφωτή. Το ελάχιστο TCI, 1042\$/KW, βρέθηκε για σύστημα μεθανόλης TSOFC-IR (4bar) και 933\$/KW, για διάταξη PSOFC-ER (5bar) [121].

#### **4.8 Μελέτη απόδοσης υβριδικού συστήματος ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη και αεριοστροβίλου (SOFC-GT), που σχεδιάστηκε για χρήση με μεθάνιο και λειτουργεί με μη σχεδιασμένα καύσιμα.**

Οι Yang Li και Yiwu Weng παρουσίασαν μια εργασία στην οποία αναλύθηκε η απόδοση ενός υβριδικού συστήματος SOFC-GT, που σχεδιάστηκε για λειτουργία με μεθάνιο, αλλά χρησιμοποιήθηκαν άλλα διαθέσιμα καύσιμα [122]. Για το κάθε καύσιμο βρέθηκαν νέα σημεία σχεδιασμού. Με τα νέα αυτά σημεία σχεδιασμού, η ηλεκτρική απόδοση είναι 62.29, 56.59, και 60.5 για το μεθάνιο, το υδρογόνο και την αιθανόλη αντίστοιχα.

Η μέγιστη ισχύς εξόδου για το σύστημα που τροφοδοτείται με υδρογόνο, μειώθηκε στα 105kW (70% από την τιμή του μεθανίου) λόγω της έλλειψης ψύξης κατά την αναμόρφωση. Όταν το σύστημα τροφοδοτείται με αιθανόλη, η ισχύς εξόδου μειώνεται στο 88% της τιμής του μεθανίου, λόγω της μικρότερης ψύξης κατά την αναμόρφωση. Ωστόσο με αύξηση της θερμοκρασίας που ανακτάται από τα καυσαέρια του αεριοστροβίλου, η απόδοση μπορεί να μείνει στο 60,5% σε υψηλό επίπεδο. Αυτά τα αποτελέσματα βασίζονται στην παραδοχή ότι η εξάτμιση της αιθανόλης επιτυγχάνεται με απαγωγή θερμότητας από το αέριο. Εάν χρησιμοποιηθεί ένα ηλεκτρικός θερμαντήρας για αυτή τη διεργασία, τότε η ισχύς μπορεί να μειωθεί στο 80,02% της τιμής του συστήματος μεθανίου και η απόδοση θα μειωθεί στο 55,4% [122].

Για την αύξηση της ισχύος του υβριδικού συστήματος που λειτουργεί με μη σχεδιασμένα καύσιμα, προτείνονται τρία πιθανά μέτρα. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης έδειξαν ότι για το σύστημα υδρογόνου, η TIT μπορεί να βελτιωθεί με

τη χρήση βοηθητικού καυσίμου, χωρίς να αυξάνεται σημαντικά η ισχύς εξόδου, ενώ αν τα καυσαέρια παρακάμψουν τον εναλλάκτη HE1, η ισχύς μπορεί να αυξηθεί στο 84% της τιμής του συστήματος που λειτουργεί με μεθάνιο. Όταν και οι δύο μέθοδοι χρησιμοποιηθούν ταυτόχρονα, η ισχύς εξόδου θα αυξηθεί στο 94% τις τιμής λειτουργίας με μεθάνιο. Ωστόσο η απόδοση θα μειωθεί στο 45% [122].

#### 4.8.1 Διαμόρφωση συστήματος

Το σχήμα 4.8.1.1. δείχνει τη διαμόρφωση του υβριδικού συστήματος SOFC-GT. Ο ατμός που απαιτείται για την υποστήριξη των αντιδράσεων αναμόρφωσης (αντίδραση I και II του πίνακα 4.8.1.1.) προέρχεται από το ρεύμα εξόδου της ανόδου. Κατά την εκκίνηση της διεργασίας, η μονάδα χρησιμοποιεί έναν εξωτερικό λέβητα για την παραγωγή ατμού, για την αντίδραση αναμόρφωσης. Στην παρούσα εργασία η διαδικασία εκκίνησης δεν λαμβάνεται υπόψη. Έτσι ο εξωτερικός λέβητας θεωρείται ότι δεν υπάρχει. Το υβριδικό σύστημα περιλαμβάνει ένα υποσύστημα SOFC, ένα υποσύστημα αεριοστροβίλου, δύο εναλλάκτες, έναν καυστήρα και έναν προαναμορφωτή. Η αρχή λειτουργίας του σταθμού μπορεί να συνοψιστεί όπως φαίνεται παρακάτω [122].

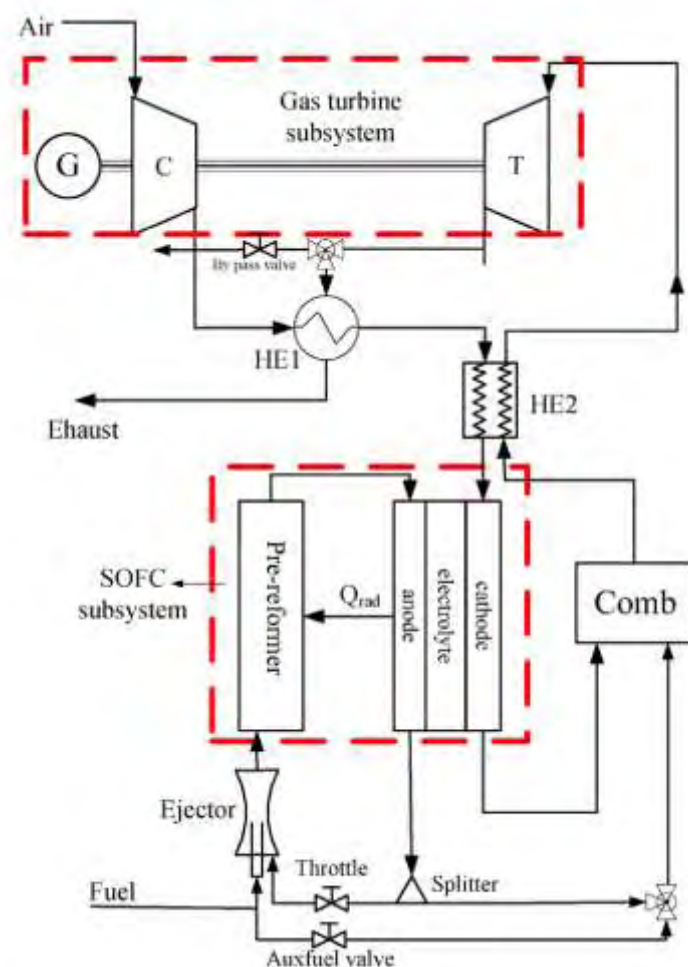
Ο συμπιεσμένος αέρας προθερμαίνεται από τους δύο εναλλάκτες θερμότητας (HE1 και HE2), πριν την είσοδό του στην κάθοδο της συστοιχίας SOFC. Στο διαμέρισμα της ανόδου, το καύσιμο αναμειγνύεται με τους ατμούς ανακυκλοφορίας της ανόδου, πριν την είσοδο στον προ-αναμορφωτή. Στη συνέχεια αφού έχει υποστεί προθέρμανση και μερική αναμόρφωση στον προ-αναμορφωτή, οδηγείται στην εξωτερική επιφάνεια του σωληνοειδούς τύπου SOFC, όπου συμβαίνει η εσωτερική αναμόρφωση και η απελευθέρωση υδρογόνου, το οποίο έρχεται στην τριεπιφάνεια (Three Phase Boundarie, TPB) [122,123].

**Πίνακας 4.8.1.1** Αντιδράσεις στο σωληνοειδή SOFC [122].



Steam reforming reaction	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}_2 + \text{CO}$	(I)
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$	(II)
Water gas shift reaction	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	(III)
Oxidation	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	(IV)
Reduction	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$	(V)

Ο προθερμασμένος αέρας τροφοδοτείται στην κορυφή της συστοιχίας, όπου είναι περισσότερο προθερμασμένος και τελικά μεταφέρεται από το σωλήνα παροχής αέρα (Air Delivery Tube ADT), στο εσωτερικό του σωληνοειδούς SOFC. Εκεί συμμετέχει στην ηλεκτροχημική ημι-αντίδραση καθόδου.



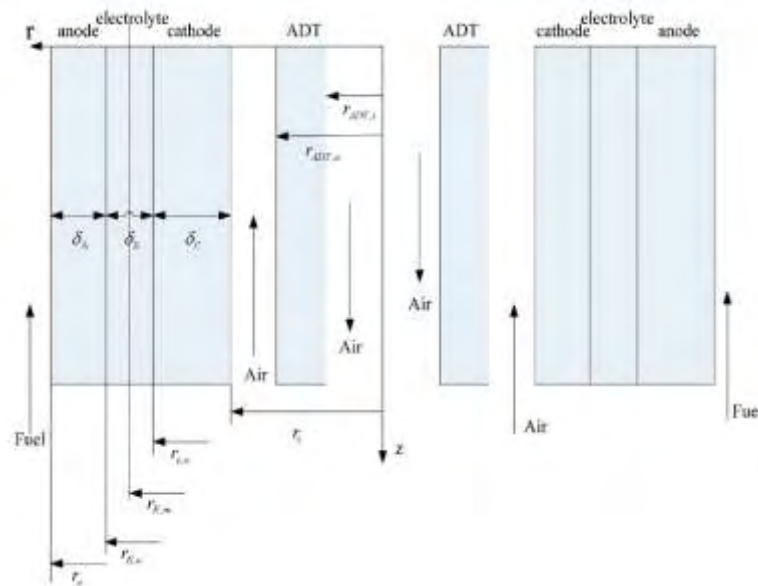
**Σχήμα 4.8.1.1** Διαμόρφωση του υβριδικού συστήματος SOFC-GT [122].

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην TPB και των δύο ηλεκτροδίων, παράγουν ιοντική ροή διαμέσου του ηλεκτρολύτη και ροή ηλεκτρονίων

στα ηλεκτρόδια. Η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται είναι συνδεδεμένη με την παραγωγή θερμότητας κατά τη διεργασία. Ένα μέρος της θερμότητας που παράγεται, χρησιμοποιείται για την αναμόρφωση των καυσίμων, ένα μέρος διαφεύγει στην ατμόσφαιρα και ένα μέρος χρησιμοποιείται για να θερμάνει τα αέρια τροφοδοσίας. Ο αέρας που περισσεύει και τα καύσιμα που δεν έχουν αντιδράσει, καίγονται στον καυστήρα για να αυξηθεί η θερμοκρασία. Ο εναλλάκτης HE2 τοποθετείται πριν την είσοδο του αεριοστροβίλου GT, για να προθερμάνει τον αέρα εισόδου στο SOFC. Τα υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης αέρια, οδηγούνται στο στρόβιλο, για την παραγωγή μηχανικού έργου, που θα κινήσει τους συμπιεστές αέρα και θα οδηγήσει σε απευθείας παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [122].

#### 4.8.2 Μοντέλο SOFC

Το μοντέλο SOFC που αναπτύχθηκε σε αυτή τη μελέτη, βασίστηκε σε σωληνοειδή διαμόρφωση. Η γεωμετρία του SOFC βασίστηκε σε σχέδιο της Siemens-Westinghouse [124,125]. Το γεωμετρικό προφίλ φαίνεται στο σχήμα 4.8.2.1. [122].



**Σχήμα 4.8.2.1** Γεωμετρικό προφίλ του σωληνοειδούς SOFC [122].

Το μοντέλο που αναπτύχθηκε σε αυτή την εργασία, βασίστηκε στις ακόλουθες παραδοχές [122].

1. Το μοντέλο περιγράφεται από δέσμη μη αλληλεπιδρώντων σωληνοειδών ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου.

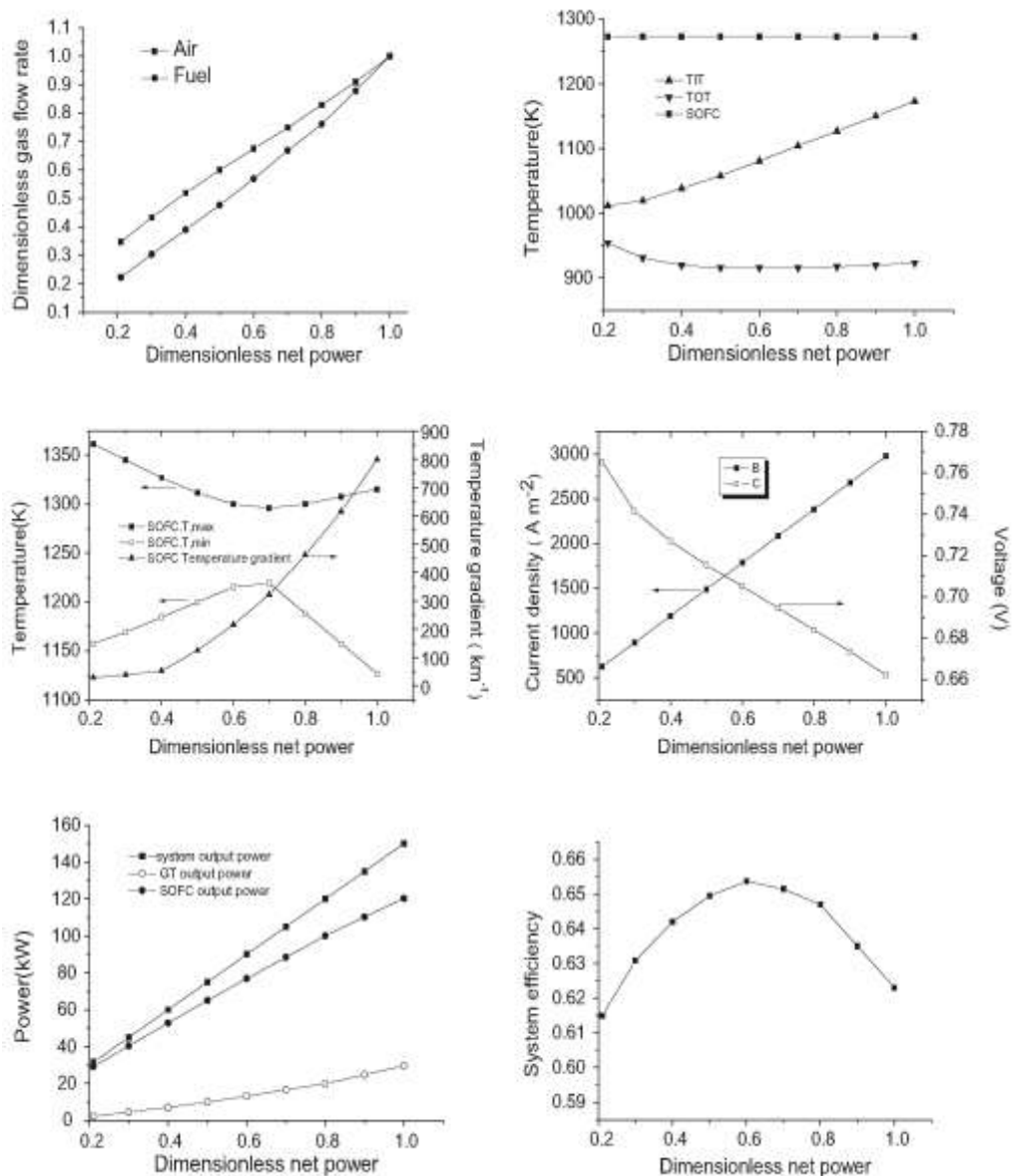
2. Οι ροές του αερίου διαμορφώθηκαν ως plug ροές.
3. Στρωτή ροή θεωρείται στα μοντέλα μεταφοράς θερμότητας
4. Όλες οι πηγές θερμότητας προέρχονται από τις αντιδράσεις στην επιφάνεια της ανόδου.

Το μοντέλο SOFC που παρουσιάζεται σε αυτή την εργασία περιέχει ηλεκτροχημικά και θερμικά μοντέλα. Το θερμοδυναμικό μοντέλο περιλαμβάνει μεταφορά θερμότητας μεταξύ αερίων και στερεών, καθώς επίσης ακτινοβολία και αγωγή μεταξύ στερεών υλικών. Η κινητική της αναμόρφωσης καθώς επίσης και οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, περιλαμβάνονται στο ηλεκτροχημικό μοντέλο [122].

#### **4.8.3 Απόδοση μερικού φορτίου**

Στο υβριδικό σύστημα SOFC-GT, το SOFC είναι το πιο σημαντικό στοιχείο, που συμβάλει στο μεγαλύτερο μέρος παραγωγής ισχύος. Για να λειτουργήσει στο σημείο σχεδιασμού του, σε αυτή την εργασία παρουσιάζεται μια στρατηγική μερικού φορτίου με σταθερή μέση θερμοκρασία του SOFC [122].

Το σχήμα 4.8.3.1. δείχνει τις κύριες παραμέτρους και την απόδοση του υβριδικού συστήματος SOFC-GT που λειτουργεί σε κατάσταση μερικού φορτίου και τροφοδοτείται με μεθάνιο.



**Σχήμα 4.8.3.1** Ηλεκτροχημική απόδοση και παράμετροι λειτουργίας του υβριδικού συστήματος SOFC-GT που τροφοδοτείται με μεθάνιο [122].

Η χαμηλότερη ηλεκτρική ισχύς, 21% της τιμής σχεδιασμού (31,5KW) μπορεί να επιτευχθεί με τη μείωση του ρυθμού ροής αέρα και καυσίμου σε σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας του SOFC.

Σε λειτουργία μερικού φορτίου, λιγότερο καύσιμο, με σταθερή παροχή τροφοδοτείται στη συστοιχία από SOFC. Κατά συνέπεια μειώνεται η έξοδος καυσίμων που δεν αντέδρασαν στο SOFC και μειώνεται η θερμοκρασία εισαγωγής στην τουρμπίνα. Η διακύμανση του ρυθμού ροής αέρα στον αεριοστρόβιλο και η μείωση της θερμοκρασίας εισαγωγής στην τουρμπίνα (Turbine Inlet Temperature TIT), προκαλούν τη μείωση της ισχύος και της απόδοσης της GT. Αφ' εταίρου, προκαλείται μία αύξηση

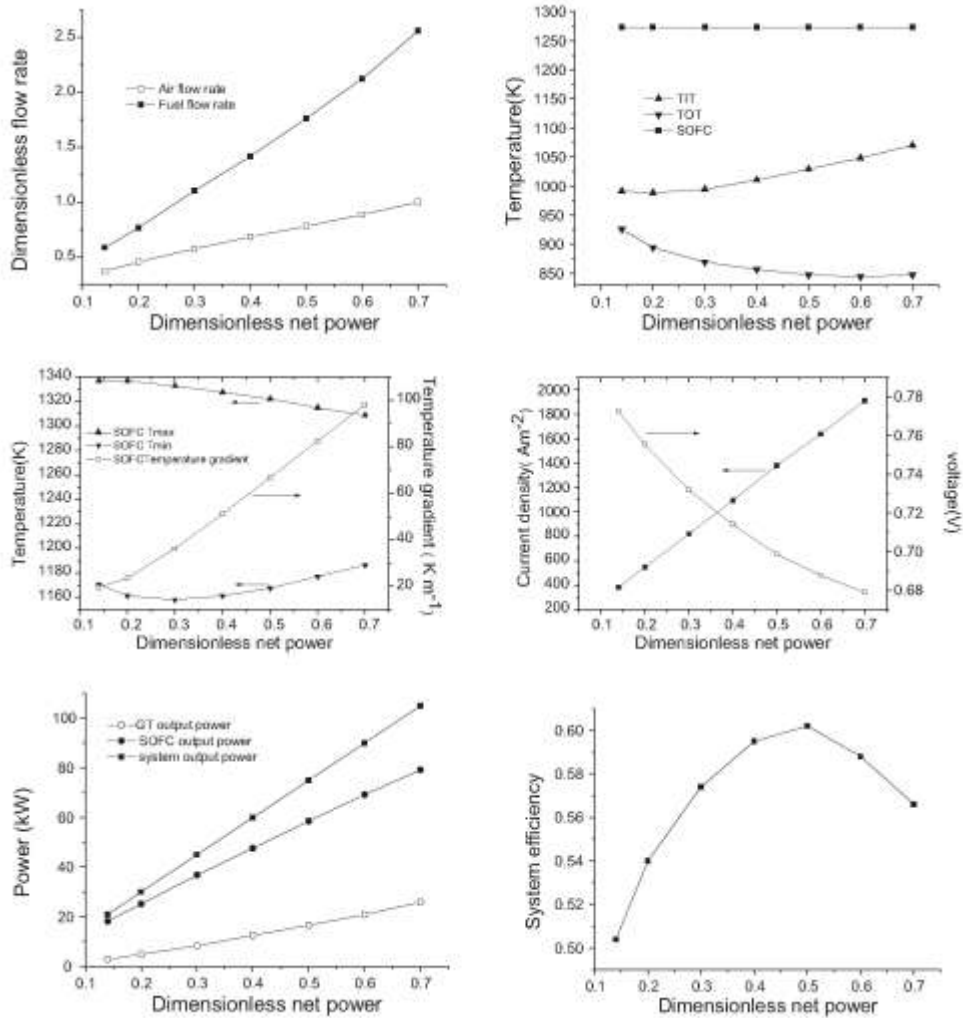
της τάσης του ηλεκτροχημικού στοιχείου εξαιτίας της μείωσης της πυκνότητας ρεύματος, από τη μείωση του ρυθμού ροής καυσίμου [122].

Για τα σωληνοειδή SOFC, η ελάχιστη θερμοκρασία MEA (Membrane Electrolyte Assembly) έχει μία απότομη στροφή στο 68% της ισχύος, όπου η μέγιστη MEA θερμοκρασία είναι χαμηλότερη στους 1294K. Η υψηλότερη τοπική κλίση στην ακτινική κατεύθυνση, εμφανίζεται στο σημείο σχεδιασμού με  $797\text{K}\cdot\text{m}^{-1}$ , λόγω της υψηλότερης ψύξης από την αντίδραση αναμόρφωσης του καυσίμου [122].

Το σχήμα 4.8.3.2. δείχνει τις κύριες παραμέτρους και την απόδοση του υβριδικού συστήματος SOFC-GT που λειτουργεί σε κατάσταση μερικού φορτίου και τροφοδοτείται με υδρογόνο. Η ηλεκτροχημική ισχύς του υβριδικού συστήματος που μπορεί να παραχθεί κυμαίνεται στο 14-70% της τιμής που προέκυψε με το μεθάνιο, 21-105KW.

Συγκρίνοντας τις παραμέτρους λειτουργίας με αυτές του συστήματος μεθανίου, η μεγαλύτερη διαφορά είναι η μέγιστη ακτινική κλίση της θερμοκρασίας, η οποία για ορισμένη ισχύ εξόδου (105KW, 70% από την ισχύ σχεδιασμού με μεθάνιο), είναι περίπου τρεις φορές μεγαλύτερη για το σύστημα μεθανίου. Και στις δύο εφαρμογές, η μέγιστη ακτινική κλίση εμφανίζεται στο κάτω μέρος του ηλεκτροχημικού στοιχείου, όπου ο αέρας και τα καύσιμα έχουν διαφορετικές θερμοκρασίες [122].

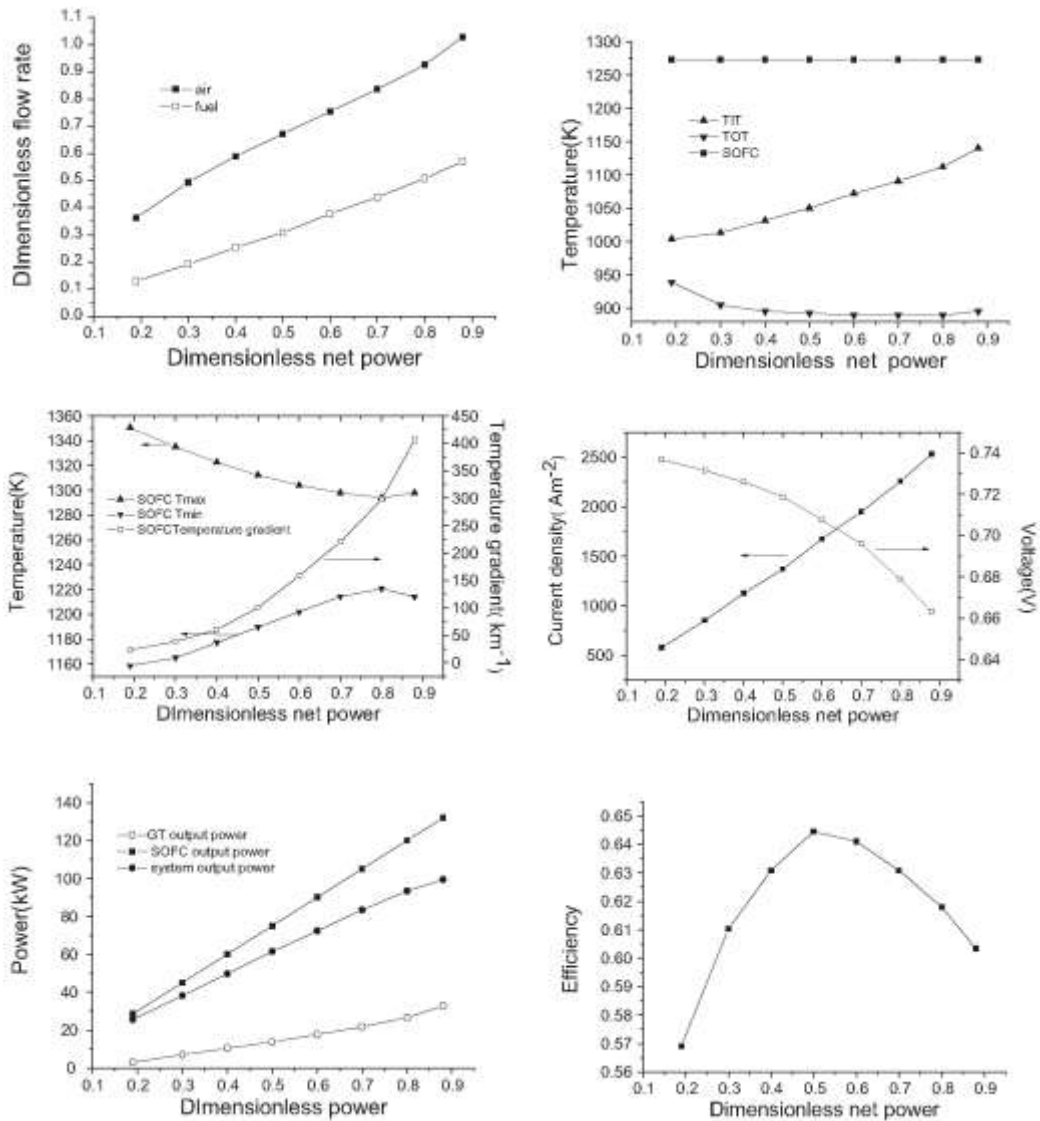
Λόγω της απουσίας ενδόθερμης αντίδρασης αναμόρφωσης, η θερμοκρασία εισαγωγής του καυσίμου είναι μεγαλύτερη από ότι αν χρησιμοποιούσαμε μεθάνιο και η διαφορά στον αέρα είναι έτσι χαμηλότερη. Η θερμοκρασία εισόδου της τουρμπίνας είναι χαμηλότερη με καύσιμο το υδρογόνο, λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας των καυσαερίων του SOFC, εάν η σύγκριση γίνει για ίση ισχύ και ίδιο ρυθμό ροής αέρα. Αυτό προκαλεί τη λειτουργία της τουρμπίνας σε διαφορετική γραμμή με βάση το σύστημα μεθανίου [122].



**Σχήμα 4.8.3.2** Ηλεκτροχημική απόδοση και παράμετροι λειτουργίας του υβριδικού συστήματος SOFC-GT που τροφοδοτείται με υδρογόνο [122].

Το σχήμα 4.8.3.3. δείχνει τις κύριες παραμέτρους και την απόδοση του υβριδικού συστήματος SOFC-GT που λειτουργεί σε κατάσταση μερικού φορτίου και τροφοδοτείται με αιθανόλη. Η ισχύς εξόδου κυμαίνεται σε εύρος 19-88% της ισχύος που επιτεύχθηκε με το σύστημα που είναι βασισμένο στο μεθάνιο κατά το σημείο σχεδιασμού.

Στο 88% της ισχύος, η απόδοση είναι 60,5%, χαμηλότερη από την τιμή που έχει η απόδοση, 63,7%, στο 88% της ισχύος όταν το σύστημα τροφοδοτείται με μεθάνιο. Παρόμοια με το σύστημα υδρογόνου, το σύστημα αιθανόλης, επίσης μείωσε ελαφρά το θερμικό φορτίο στο ηλεκτροχημικό στοιχείο, καθώς η μέγιστη τοπική θερμοκρασία MEA είναι χαμηλότερη και η ελάχιστη θερμοκρασία MEA είναι υψηλότερη από ότι στην περίπτωση του μεθανίου.

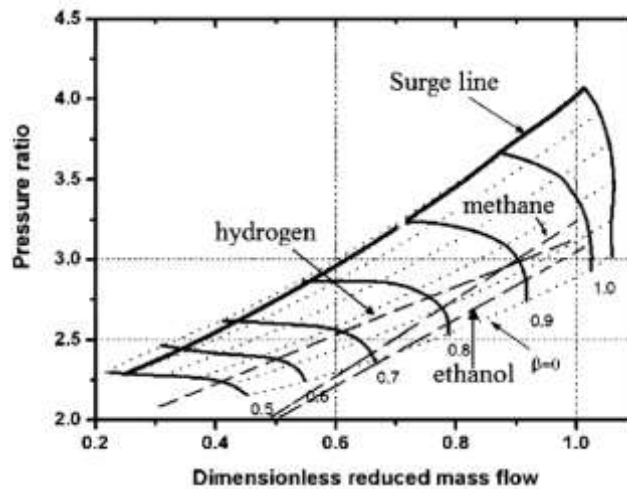


**Σχήμα 4.8.3.3** Ηλεκτροχημική απόδοση και παράμετροι λειτουργίας του υβριδικού συστήματος SOFC-GT που τροφοδοτείται με αιθανόλη [122].

Στο 88% της ισχύος, η μέγιστη ακτινική θερμοκρασιακή κλίση είναι περίπου 40% χαμηλότερη από ότι στο μεθάνιο, αποτέλεσμα της χαμηλότερης κατανάλωσης θερμότητας της αντίδρασης αναμόρφωσης [122].

Το σχήμα 4.8.3.4. δείχνει τη γραμμή λειτουργίας του αεριοστροβίλου στον χάρτη συμπίεσης. Αν και ο ρυθμός ροής του αέρα μειώνεται με τη μείωση της ισχύος εξόδου, του συστήματος, η μείωση της θερμοκρασίας εισόδου της τουρμπίνας, TIT, η οποία

προκαλεί μείωση του λόγου πίεσης, εξασφαλίζει ότι δεν θα συμβεί αύξηση συμπίεσης κατά τη διάρκεια λειτουργίας του συστήματος, για όλα τα καύσιμα [122].



**Σχήμα 4.8.3.4** Γραμμή λειτουργίας του αεριοστροβίλου, για διαφορετικά καύσιμα σε λειτουργία μερικού φορτίου [122].

#### 4.8.4 Μέτρα αύξησης παραγωγής ενέργειας για μη σχεδιασμένα καύσιμα

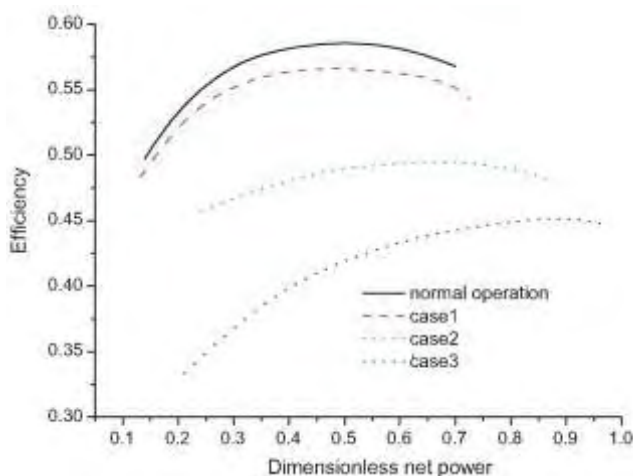
Για την αύξηση της ισχύος εξόδου του υβριδικού συστήματος κατά τη χρήση μη σχεδιασμένων καυσίμων, προτάθηκαν και ερευνήθηκαν τα ακόλουθα μέτρα [122]:

- **Περίπτωση 1:** Χρήση βοηθητικού καυσίμου για τη βελτίωση της TIT (Turbine Inlet Temperature), από την τιμή σχεδιασμού.
- **Περίπτωση 2:** Παράκαμψη των καυσαερίων από τον HE1, για να μειωθεί η θερμότητα ανάκτησης.
- **Περίπτωση 3:** Παράκαμψη των καυσαερίων από τον HE1 και χρήση βοηθητικού καυσίμου.

Στην ενότητα 4.8.3. διαπιστώθηκε ότι το υβριδικό σύστημα SOFC-GT που τροφοδοτείται με υδρογόνο, μπορεί να δώσει μόνο το 70% της σχεδιασμένης ισχύος σε συνθήκες μερικού φορτίου. Στην εργασία των Yang Li και Yiwu Weng χρησιμοποιήθηκε το σύστημα που τροφοδοτείται με υδρογόνο, για την εξήγηση των τριών περιπτώσεων χαμηλότερης ισχύος εξόδου. Το σχήμα 4.8.4.1. δείχνει την ελάχιστη και μέγιστη ισχύ και τις καμπύλες απόδοσης των παραπάνω περιπτώσεων.



Παρουσιάζεται η ισχύς εξόδου του υβριδικού συστήματος κατά τη λειτουργία διαφορετικών περιπτώσεων [122].

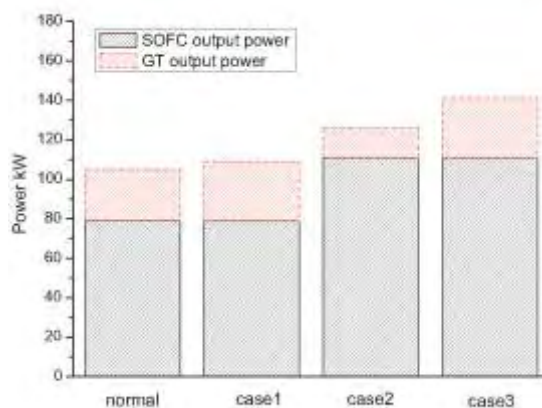


**Σχήμα 4.8.4.1** Ενίσχυση της ισχύος εξόδου του υβριδικού συστήματος υδρογόνου, με διαφορετικές μεθόδους [122].

- **Περίπτωση 1:** Καθώς η θερμοκρασία εξόδου της τουρμπίνας είναι κάτω από την τιμή σχεδιασμού της, μια βοηθητική ανάφλεξη θα μπορούσε να αυξήσει σημαντικά την ισχύ εξόδου της. Μια προσπάθεια έχει γίνει με προσθήκη βοηθητικής ροής καυσίμου, έτσι ώστε η σχέση ανάμεσα στη θερμοκρασία εισόδου της τουρμπίνας και της ροής αέρα να είναι ίση με αυτή της περίπτωσης που χρησιμοποιείται ως καύσιμο το μεθάνιο. Στο ρυθμό ροής του σχεδιασμού, η TIT φτάνει τους 1173K και το 15% των καυσίμων τροφοδοτούν απευθείας τον καυστήρα. Η καύση γενικά αυξάνει την παραγωγή θερμότητας και έτσι η χρήση του καυσίμου στο SOFC πρέπει να μειωθεί για να κρατηθεί σταθερή η θερμοκρασία. Η προσομοίωση έδειξε ότι με αυτή τη μέθοδο, η ισχύς μπορεί να αυξηθεί σε ασήμαντο ρυθμό στο 72,6%, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.8.4.2. [122].
- **Περίπτωση 2:** Για τη μείωση της θερμότητας ανάκτησης, μέρος των καυσαερίων μπορούν να παρακάμψουν τον εναλλάκτη HE1 χρησιμοποιώντας τη βαλβίδα παράκαμψης. Η προσομοίωση έδειξε ότι αυτή η μέθοδος μπορεί να αυξήσει την ισχύ εξόδου, στη θερμοκρασία σχεδιασμού λειτουργίας του SOFC, στην τιμή του 84% από την ισχύ σχεδιασμού για λειτουργία με μεθάνιο, αν το 70% των καυσαερίων κάνουν την παράκαμψη, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.8.4.2. Ωστόσο η απόδοση μειώνεται στο 48%, λόγω της υψηλότερης θερμοκρασίας καυσαερίων. Η θερμοκρασία

εισόδου της τουρμπίνας μειώνεται περαιτέρω και ο αεριοστρόβιλος συμβάλει λιγότερο στην παραγωγή ισχύος.

- **Περίπτωση 3:** Εάν το 70% των καυσαερίων κάνουν την παράκαμψη και η TIT αυξηθεί στην τιμή του αρχικού σχεδιασμού, 1173K, με βοηθητική ανάφλεξη, η κατάλληλη τιμή, 94%, της ισχύος εξόδου για το σχεδιασμό λειτουργίας με μεθάνιο, μπορεί να επιτευχθεί, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.8.4.2.



**Σχήμα 4.8.4.2** Γραμμή λειτουργίας του αεριοστρόβιλου σε διαφορετικές περιπτώσεις ενίσχυσης της ισχύος [122].

Η περίπτωση 3 απέδειξε ότι θα μπορούσε να αυξηθεί η ισχύς εξόδου φτάνοντας σχεδόν στην κανονική τιμή, με βάση το μεθάνιο ως καύσιμο. Μια πολλά υποσχόμενη στρατηγική ελέγχου για τη λειτουργία του συστήματος σε συνθήκες μερικού φορτίου θα ήταν, αν το σύστημα λειτουργούσε κανονικά με κλειστή τη βαλβίδα παράκαμψης και χωρίς βοηθητική ανάφλεξη για το 70% της ισχύος και για μεγαλύτερη ισχύ με σταδιακό άνοιγμα της βαλβίδας παράκαμψης και την εισαγωγή καυσίμου απευθείας στον καυστήρα.

Για την εφαρμογή αυτής της στρατηγικής, τα καυσαέρια που κάνουν την παράκαμψη και η βοηθητική ροή καυσίμου πρέπει να ενσωματωθούν στη στρατηγική ελέγχου λειτουργίας [122].

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Ν. Ι. Παρίκος., Τεχνολογία αερίων καυσίμων. (2009).
- [2] Εγκυκλοπαίδεια Πάπυρους Λαρούς Μπριτάνικα.

- [3] Internet, <http://www.drakewell.org>.
- [4] Internet, [www.naturalgas.org](http://www.naturalgas.org)
- [5] Παπαθανάσης, Η., “Φυσικό αέριο – Ο μελλοντικός διάδοχος του πετρελαίου”, Περισκόπιο της Επιστήμης, Τεύχος 172 (1994).
- [6] Κροκίδης, Α., “Υγροποιημένο φυσικό αέριο”, ΔΕΠΑ Αθήνα (1991).
- [7] Λέφας, Κ.Χ, “Εισαγωγή στην τεχνολογία του φυσικού αερίου”, Εκδόσεις Φοίβος (1993).
- [8] Πολυχρονίου, Γ., “Το φυσικό αέριο στη βιομηχανία – Εφαρμογές και τεχνολογικές εξελίξεις”, Ημερίδα για το φυσικό αέριο της δημοτική επιχείρησης μελετών κατασκευών Βόλου, Βόλος (1992).
- [9] OECD/IEA, Energy Policies of IEA Countries, OECD, Paris (1991).
- [10] OECD/IEA, Natural Gas Prospects and Policies, OECD, Paris (1991).
- [11] Καρδοματέας, Δ., “6+1 οφέλη από το έργο του φυσικού αερίου”, Ενέργεια, Οκτώβριος 1994.
- [12] “Αφιέρωμα στο φυσικό αέριο”, Ενέργεια, Τεύχος 20 (1996).
- [13] Καρδοματέας, Δ., “Κίνηση με φυσικό αέριο”, Ενέργεια, Σεπτέμβριος 1998.
- [14] Ueberhorst, S., “Energietraeger Erdgas”, Verlag Moderne Industrie, Landsberg/Lech (1994).
- [15] Κιούρος, Ν., “Φυσικό αέριο”, Θεσσαλονίκη (1996).
- [16] Gerard J. Kleywegt and Willem L. Driessen, Chemistry in Britain, 44 (1988).
- [17] W.R. Grove, London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science, Series, 3, 4, 127-130-420 (1839)
- [18] *Fuel Cell Handbook* (Seventh Edition), EG&G Technical Services, Inc, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, West Virginia (2004)
- [19] *Fuel Cell Engines*, M.M. Mench, John Wiley@Sons Inc. (2008)
- [20] Westinghouse Electric Corporation, Proc. of 2nd Int. Symp. on “Solid Oxide Fuel Cell”, in Athens, Greece, 25 (1991).
- [21] U. Bossel, *European Fuel Cell Forum*, Oberrohrdorf, Switzerland (2000)
- [22] Vayenas C.G., Bebelis S., Yentekakis I.V, Catal. Today 11(3), 303 (1992).
- [23] Karl V. Kordesch, Gunter R. Simader, Chemical Reviews, 95 1995.
- [24] F. Barbir, *PEM Fuel Cell Theory and Practice*, Elsevier Inc. (2005)
- [25] Wark K. Jr., "Advanced Thermodynamics for Engineers", McGraw-Hill Book Co. International Editions (1995).
- [26] Yunus A. Cengel and Michael A. Boles "Thermodynamics-An Engineering Approach" (Ελληνική Μετάφραση-Επιμέλεια: Π. Τσιακάρας) McGraw-Hill Book Co. International Editions 1998.
- [27] *Fuel Cell Technology Handbook*, E. Chen, G. Hoogens (editor), CRC Press, Boca Raton, Florida (2003)
- [28] J.O.M. Bockris, A.K.M. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, in *Modern Electrochemistry, Vol. 2A, Fundamental of Electrodics*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2001).
- [29] *Fuel Cell Systems Explained*, J. Larminie and A. Dicks, John Wiley@Sons Ltd., Chichester, England (2003)
- [30] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells* 1 (2001)
- [31] C. Song, *Catal. Today* 77 (2002)

- [32] *Fuel Cell Handbook*, 7th ed., by EG&G Technical Services, Inc. for DOE, Morgantown, 2004.
- [33] Tsiakaras, P., Marnellos, G., Athanasiou, C., Stoukides, M., ten Elshof, J.E., Bouwmeester, B.J.M and Verwij, H., *Solid State Ionics* 1451, 86-88 (1996).
- [34] *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, (eds) W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm, vol.1, John Wiley & Sons Ltd., England, 2004.
- [35] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2000.
- [36] H. Yokokawa, H. Tu, B. Iwanschitz, A. Mai, *J. Power Sources* 182 (2008)
- [37] J. Chen, F. Liang, L. Liu, S. Jiang, B. Chi, J. Pu, J. Li, *J. Power Sources* 183(2008)
- [38] National Fuel Cell Research Center 2007, <http://www.nfrcr.uci.edu>
- [39] *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells Fundamentals, Design And Applications* Elsevier Ltd, 2003.
- [40] M.L. Perry and T.F. Fuller. A historical perspective of fuel cell technology in the 20th century. *Journal of the Electrochemical Society* 2002
- [41] J.C. Yang, Y.S. Park, S.H. Seo, H.J. Lee, and J.S. Noh. Development of a 50 kW PAFC power generation system. *Journal of Power Sources* 106:68–75, 2002
- [42] B.C.H. Steele. Materials for fuelcell technologies. *Nature* , 414:345–352, 2001
- [43] Mercedes - Benz (Πηγή: Internet).
- [44] Κίνας, Π., Δημουλάς, Γ. και Τσιακάρας, Π., *Περισκόπιο*, Τεύχος 214, 14, (1998).
- [45] J.C. Frost, C.A. Hards, R.J. Potter, T.R. Ralph, D. Thompsett, G.T. Burstein, G.J. Hutchings, *Cat. Today*, 38, (1997), 393-400.
- [46] Gunter Hormandinger and Nigel J.D. Lucas, *An Evaluation of the Economics of Fuel Cells in Urban Buses*.
- [47] Π. Σακελλαρίου, *4Τροχοί, Τεχνικά Θέματα*, 1994.
- [48] <http://www.adltranspotech.com>
- [49] F. Kalhammer, P. Prokopious, V. Roan, G. Voecs, *Status and Prospects of Fuel Cells as Automobile Engines - A Report of Technical Advisory Panel, USA*, 1998.
- [50] Daimler-Chrysler, Germany.
- [51] Ballard Power Systems Inc., Canada.
- [52] Larminie J., Dicks A. (2003), *Fuel Cell Systems Explained* (2nd edition), John Wiley & Sons Ltd, London.
- [53] Φούντη Μ., *Παρουσίαση Σύγχρονα Θερμοχημικά συστήματα, Συστήματα Κυβελών Κανσίμου*, ΕΜΠ 2004.
- [54] Dokiya M., SOFC system and technology; *Solid State Ionics*, pgs 152-153, 383-392, 2002.
- [55] Cali M., Leone P., *Fundamentals of Solide Oxide Fuell Cells, a winter school on state of art & future of “ Hydrogen & Fuel Cell Technologies”*, Bardonecchia, 21-26 January 2007.
- [56] Isenberg A. O., “Cell Performance and Life Characteristics of Solid Oxide Electrolyte Fuel Cells” in “*Proceedings of the Conference on High Temperature Solid Oxide Electrolytes*”, pp. 5 – 15, August 16 – 17 (1983).
- [57] Singhal S. C., “Recent Progress in Tubular Solid Oxide Fuel Cell Technology”, in “*Solid Oxide Fuel Cells*”, U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert (Eds), *The Electrochemical Society, Pennington, NJ, PV97-40* (1997).

- [58] Ευδοκία Σπυλιωτοπούλου. Υπολογιστική Προσομοίωση Αναμόρφωσης Υγρών και Αέριων Καυσίμων για χρήση σε Κυψέλες Καυσίμου Στερεού Οξειδίου. Αθήνα (2008).
- [59] Ν. Ε. Τζωρτζακάκης. Παραγωγή Υδρογόνου από αιθανόλη για χρήση σε Η.Σ.Κ. Βόλος (2000).
- [60] M. Ogden, M.M. Steinbugler, T.G. Kreutz, *Journal of Power Sources*, 79, 143 (1999)
- [61] Vielstich W., Gasteiger H.A., Lamm A., (2003) *Handbook of fuel cells- Fundamentals, Technology and Applications*, Vol 3: Fuel Cell Technology and Applications, John Wiley & Sons Ltd, London.
- [62] Aasberg-Petersen K., Bak Hansen J.H., Christensen T.S., Dybkajer I., Seier Christensen P., Stub Nielsen C., Winter Madsen S.E.L., Rostrup-Nielsen J.R., (2001), *Technologies for large-scale gas conversion*, *Applied Catalysis A: (General)*, 221, p. 379-387.
- [63] Joensen F., Rostrup-Nielsen J.R., (2002), *Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells*, *Journal of Power Sources*, 105, p. 195-201.
- [64] Ζαννίκος Φ., Στουρνάς Σ., *Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών*, ΕΜΠ, Αθήνα 1996.
- [65] De Groote A.M., Froment G.F., (1996), *Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas*, *Applied Catalysis A: General*, 138, p. 245-264.
- [66] Larminie J., Dicks A. (2003), *Fuel Cell Systems Explained* (2nd edition), John Wiley & Sons Ltd, London.
- [67] Naidja A., Krishna C.R., Butcher T., Mahajan D., (2003), *Cool flame partial oxidation and its role in combustion and reforming of fuels for fuel cell systems*, *Progress in energy and combustion science*, 29, p. 155-191.
- [68] Ζερβός Α., Σημειώσεις για το μάθημα: "Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας", ΕΜΠ Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, 9ο Εξάμηνο, Ενεργειακός Κύκλος.
- [69] Ashcroft, A.T., Cheetham, A.K., Green, M.L.H., Vernon, P.D.F., *Nature* 352 (1991) p.225
- [70] Erdohelyi, A., Cserenyi, J., Papp, E., Solymosi, F., *Appl. Catal.* 108 (1994) p.205
- [71] Rostrup – Nielsen, J.–R., Bak Hansen, J.–H., *J. Catal.* 144 (1993) p.38
- [72] M. Levy, R. Levitan, H. Rosin, R. Rubin, *Solar Energy* 50 (1993) p.179
- [73] A.M. Gadalla, M.E. Sommer, *Chem. Eng. Sci.* 44 (1989) p.2825
- [74] L.M. Aparicio, *J. Catal.* 165 (1997) p.262
- [75] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 41 (1999) p.1
- [76] V. Tsipouriani, X. Verykios, *Catal. Today* 64 (2001) p.83
- [77] Fisher F., Tropsch H., *Brennst. Chem.* 1928, p.3
- [78] Tenner S., *Hydrocarbon Process* 1985, p.64
- [79] Sodesawa T., D obaschi A., Nozaki F., *React. Kinet. Catal. Lett.* 1979, p.12
- [80] Schub TA., *Sol. Energy* 1980, p.24
- [81] Gadalla AM., Bower B., *Chem. Eng. Sci.* 1988, p.43
- [82] Rostrup – Nielsen JR., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1988, p.36
- [83] Gadalla AM., Sommer ME., *Chem. Eng. Sci.* 1989, p.44
- [84] Yamazaki O., Nozaki T., Omata K., Fujimoto K., *Chem. Lett.* 1992,1953
- [85] Richardson JT., Paripatyadar SA., *Appl. Catal.* 1990, p.61
- [86] Solymosi F., Kutson G., Erdohelyi A., *Catal. Lett.* 1991, p.11 64
- [87] Erdohelyi a., Cserenyi J., Solymosi F., *J. Catal.* 1993, p.141

- [88] Rostrup – Nielsen JR., Back Hansen J-H., J. Catal. 1993, p.38
- [89] Erdohelyi A., Cserenyi J., Solymosi F., Appl. Catal. A. 1994, p.108
- [90] Nakamura J., Akkawa K., Sato K., Uchijima T., J. Jpn. Pet. Inst. 1993, p.36
- [91] Tsipouriani VA., Efstathiou AM., Zhang ZL., Verykios XE., Catal. 1996, p.51
- [92] Zhang ZL., Tsipouriani VA., Efstathiou AM., Verykios XE., J. Catal. 1996, p.51
- [93] Efstathiou AM., Kladi A., Tsipouriani VA., Verykios XE., J. Catal. 1996, p.64
- [94] Rudnitskii LA., Solboleva TN., Alekseev AM., React. Kinet. Catal. Lett. 1984, p.26
- [95] Zhang ZL., Verykios XE., Catal. Today 1994, p.21
- [96] Pettersson LJ, Westerholm R. State of the art multi-fuel reformers for fuel cells vehicles: problem identification and research needs. Int. J. Hydrogen Energy 2001;26: p. 243-64
- [97]Hoang D.L., Chan S.H., (2004), Modeling of a catalytic autothermal methane reformer for fuel cell application, Applied Catalysis A: General
- [98]Docter A., Lamm A., (1999), Gasoline fuel cell systems, Journal of Power Sources, 84, p. 194-200chnology, Solid State Ionics, p. 152-153, 383-392, 2002
- [99] Ευδοκία Σπυλιωτοπούλου. Υπολογιστική Προσομοίωση Αναμόρφωσης Υγρών και Αέριων Καυσίμων για χρήση σε Κυψέλες Καυσίμου Στερεού Οξειδίου. Αθήνα (2008).
- [100]Βαρβαρέσου Θεοδώρα. Παραγωγή Υδρογόνου μέσω Ξηρής Αναμόρφωσης Μεθανίου με Διοξείδιο του Άνθρακα. Ηράκλειο (2009).
- [101] Borchiellini R, Massardo AF, Santarelli M. An analytical procedure for the carbon tax evaluation. Energy Conversion and Management Journ 2000;41:1509– 31.
- [102]Magistri L, Costamagna P, Massardo AF, Rodgers C, McDonald CF. A hybrid system based on a personal turbine (5 kW) and a solid oxide fuel cell stack: a flexible and high efficiency energy concept for the distributed power market. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power 2002;124:850–7.
- [103]Grillo O, Magistri L, Massardo AF. Hybrid systems for distributed power generation based on pressurisation and heat recovering of an existing 100 kW molten carbonate fuel cell. Journal of Power Sources 2003;115(2): 252–67.
- [104] Franzoni A, Magistri L, Traverso A, Massardo AF. Thermoeconomic analysis of hybrid SOFC fuel cell systems with decarbonization of natural gas. In: ASM Turbo Expo 2006, Power for Land, Sea and Air. Barcelona, Spain, GT2006-90562.
- [105]Ferrari ML, Traverso A, Magistri L, Massardo AF. Influence of the anodic recirculation transient behaviour on the SOFC hybrid system performance. Journal of Power Sources 2005;149:22–32.
- [106] U.S. DOE, Fuel Cell Handbook, 7th ed., DOE/NETL, Morgantown WV, 2004.
- [107] S.K. Park, T.S. Kim, J. Power Sources 163 (2006) 490–499.
- [108] Lijin Wang, Huisheng Zhang, Shilie Weng, J. Power Sources 177(2008) 579-589.
- [109] Aiguo Liu, YiwuWeng, J. Power Sources 195 (2010) 204–213.
- [110] F. Calise, A. Palombo, L. Vanoli, J. Power Sources 158 (2006) 225–244.
- [111] P.Aguiar Iora,C.S.Adjiman, N.P.Brandon, Chem. Eng. Sci.60(2005)2963 2975.
- [112] Jan Van Herle, F. Marechal, S. Leuenherger, D. Favrat, J. Power Sources 118 (2003) 372–383.
- [113] R. Suwanwarangkul, E. Croiset, E. Entchev, S. Charojrochkul, M.D. Prizker, et al.,J. Power Sources 161 (2006) 308–322.

- [114] Siamak Farhad, Feridun Hamdullahpur, Yeong Yoo, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 3758–3768.
- [115] M. Jenner, T. Dork, A. Schuler, *Proceeding of the Fifth European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, Lucerne, Switzerland, 2002.
- [116] Y. Yi, A.D. Rao, J. Brouwer, G.s. Samuelsen, *J. Power Sources* 144 (2005)67-76.
- [117] Xinjian-Zhu Bo Huang, Wan-Qi Hu, Qing-Chun Ye, Heng-Yong Tu, *J. Power Sources* 86 (2009) 29–36.
- [118] Scott Samuelsen. National Fuel Cell Research Center. University of California. 2004 ASME International Gas Turbine Institute. Fuel Cell/Gas Turbine Hybrid Systems.
- [119] S. Veyo, Westinghouse Fuel Cell Combined Cycle Systems, Westinghouse Science Technology, USA.
- [120] George T. Lee, Fuel Cell/Gas Turbine System Performance Studies, U.S. Department of Energy, Morgantown Energy Technology Center, USA.
- [121] Marco Santini, Alberto Traverso, Loredana Magistri, Aristide Massardo. *Energy* 35 (2010) 1077-1083.
- [122] Yang Li, Yiwu Weng. *J. Power Sources* 196 (2011) 3824-3835.
- [123] Jens Palsson, Azra Selimovic, Lars Sjunnesson, *J. Power Sources* 86 (2000) 442–448.
- [124] SCE/SW, SCE/SW former 25kWSOFC project on logistic fuel study. 1995, Southern California Edison/Siemens Westinghouse.
- [125] AAVV, in: Gregors Hoogers (Ed.), *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, 2003.
- [126] Exergy Analysis of an Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell-Gas Turbine Hybrid System Fed with Ethanol Anastassios Stamatis, Christina Vinni, Diamantis Bakalis, Fotini Tzorbatzoglou and Panagiotis Tsiakaras *Energies* 2012, 5, 4268-4287.
- [127] V.V Galvita, V.D Belyaev, A.V Frumin, A.K Demin, P.E Tsiakaras, V.A Sobyenin. Performance of a SOFC fed by ethanol reforming products *Solid State Ionics, Volumes 152–153, December 2002, Pages 551-554.*
- [128] A.K Demin, P.E Tsiakaras, V.A Sobyenin, S.Yu Hramova. Thermodynamic analysis of a methane fed SOFC system based on a protonic conductor *Solid State Ionics, Volumes 152–153, December 2002, Pages 555-560.*
- [129] Andreadis G., Stergiopoulos V., Tsiakaras P., "Direct Ethanol Fuel Cells: the effect of the cell discharge current on the products distribution", *Applied Catalysis B: Environmental*, 100, (1-2), pp.157-164,2010.
- [130] S. Song and P. Tsiakaras, "Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs)", *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 63, Issue 3-4, Pages 187-193, 2006.
- [131] A. Demin, P. Tsiakaras, E. Gorbova and S. Hramova, "A SOFC based on a co-ionic electrolyte", *Journal of Power Sources*, Volume 131, Issues 1-2, Pages 231-236, 2004.
- [132] Chan SH, Ho HK, Tian Y. Multi-level modeling of SOFC-gas turbine hybrid system. *Int J Hydrogen Energy* 2003;28(8):889–900.
- [133] Palsson J, Selimovic A, Sjunnesson L. Combined solid oxide fuel cell and gas turbine systems for efficient power and heat generation. *J Power Sour* 2000;86:442–8.

