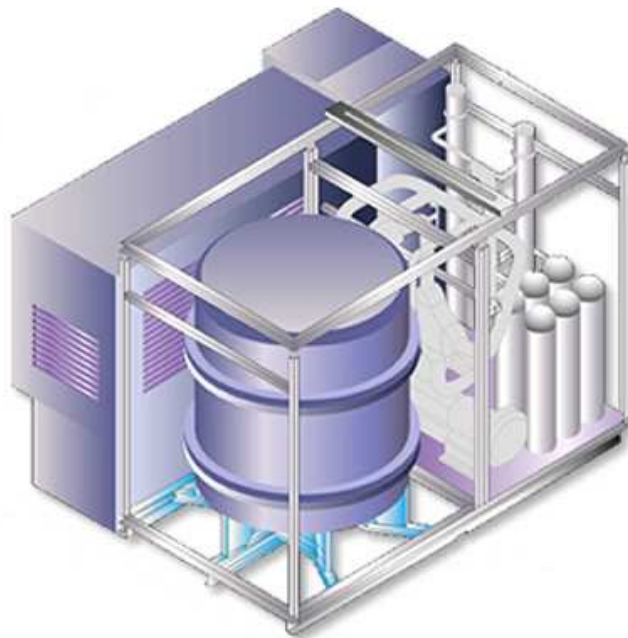


Μεταπτυχιακή Εργασία

**ΕΞΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΟΥ ΚΥΚΛΟΥ  
ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ - ΑΕΡΙΟΣΤΡΟΒΙΛΟΥ (SOFC-GT)  
ΜΕ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ**



Υπό

**ΒΙΝΝΗ ΧΡΙΣΤΙΝΑ**

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των  
απαιτήσεων για την απόκτηση του  
Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης

© 2010 Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας

Η έγκριση της μεταπτυχιακής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

## **Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:**

Πρώτος Εξεταστής (Επιβλέπων) [Δρ. Παναγιώτης Τσιακάρας](#)  
[Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών ,](#)  
[Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας](#)

Δεύτερος Εξεταστής [Δρ. Νικόλαος Βλάχος](#)  
[Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,](#)  
[Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας](#)

Τρίτος Εξεταστής [Δρ. Αναστάσιος Σταμάτης](#)  
[Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών](#)  
[Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας](#)

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Παναγιώτη Τσιακάρα. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Παναγιώτη Τσιακάρα για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με αυτό το ενδιαφέρον και σύγχρονο θέμα καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχε κατά την πορεία της εκπόνησης της μεταπτυχιακής εργασίας αυτής. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω των Καθηγητή κ. Ν. Βλάχο για τη συμμετοχή του στην τριμελή εξεταστική επιτροπή. Επιπρόσθετα θέλω να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Α. Σταμάτη για την βοήθειά του αλλά και την συνεργασία του κατά την διάρκεια πραγματοποίησης της εργασίας αυτής. Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του εργαστηρίου για την βοήθεια, την υποστήριξη και τις συμβουλές που μου παρείχαν για την διεκπεραίωση της εργασίας αυτής.

Τέλος πάνω από όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και την αδελφή μου στους οποίους και αφιερώνω αυτήν την εργασία για την αγάπη την υπομονή και την υποστήριξή τους.

## Περίληψη

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη και η ανάλυση ενός υβριδικού συστήματος κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου ενδιάμεσων θερμοκρασιών (IT-SOFC) η οποία συνδυάζεται με έναν αεριοστρόβιλο (GT:gas turbine) σύμφωνα με τον 2<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό νόμο. Περισσότερη έμφαση δίδεται στην αιθανόλη ως καύσιμο τροφοδοσίας του συστήματος. Τα συστήματα κυψελίδων καυσίμου αναμένεται να διαδραματίσουν σπουδαίο ρόλο στην παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος λόγω της αποδοτικότητας, της καθαρότητας και της αξιοπιστίας τους. Το ευρύ φάσμα των εφαρμογών τους περιλαμβάνει εκτός από κινητές και σταθερές εφαρμογές για την παραγωγή μεγάλης ποσότητας ηλεκτρικής ισχύος.

Στο 1<sup>ο</sup> κεφάλαιο γίνεται εμφανής η ανάγκη ανάπτυξης εναλλακτικών συστημάτων μετατροπής ενέργειας εξαιτίας των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που έχει η χρήση των συμβατικών συστημάτων στο περιβάλλον. Περιγράφεται η αρχή λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου, οι εφαρμογές τους και τα πλεονεκτήματα χρήσης τους. Έπειτα δίδεται η έννοια της συμπαραγωγής και τα πλεονεκτήματα χρήσης υβριδικών συστημάτων συνδυασμένου κύκλου κυψελίδας καυσίμου-αεριοστρόβιλου (SOFC-GT).

Στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο παρουσιάζονται βασικές έννοιες τη θερμοδυναμικής περιγράφονται οι 2 πρώτοι νόμοι της, διευκρινίζονται οι έννοιες τόσο της εντροπίας όσο και της εξέργειας και αναλύονται τα ισοζύγιά τους. Έπειτα παρουσιάζονται η ανάγκη και το όφελος από την μοντελοποίηση των ενεργειακών συστημάτων όπως είναι τα συστήματα κυψελίδας καυσίμου με βάση την εξέργεια.

Η διανομή και η διακίνηση του υδρογόνου το οποίο είναι το βασικό καύσιμο στα συστήματα κυψελίδων καυσίμου είναι δύσκολη. Έτσι στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο αναλύεται εκτενέστερα η δυνατότητα παραγωγής υδρογόνου από διάφορα καύσιμα (αλκοόλες-αλκάνια) όπως η αιθανόλη για παραγωγή αέριου μίγματος πλούσιο σε υδρογόνο από την αντίδραση αναμόρφωσης τους με σκοπό την τροφοδοσία του σε κυψελίδα καυσίμου.

Στο 4<sup>ο</sup> κεφάλαιο πραγματοποιείται εξεργειακή ανάλυση του υβριδικού συστήματος SOFC-GT το οποίο τροφοδοτείται με αιθανόλη. Η απόδοση του συγκρίνεται με την απόδοση ενός απλού SOFC συστήματος. Η ανάλυση πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας πειραματικά αποτελέσματα και αναπτύσσοντας ένα μοντέλο σε περιβάλλον Matlab. Μελετείται η εξάρτηση της απόδοσης των

συστημάτων από διάφορες παραμέτρους όπως η πυκνότητα ρεύματος, ο συντελεστής αξιοποίησης καυσίμου η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου καθώς και ο βαθμός συμπίεσης του αεριοστροβίλου. Στην συνέχεια εφαρμόζοντας το εξεργειακό ισοζύγιο υπολογίζεται ο ρυθμός καταστροφής εξέργειας σε κάθε θέση των συστημάτων και προσδιορίζονται οι συσκευές εκείνες οι οποίες είναι υπεύθυνες για τις περισσότερες αναντιστρεπτότητες. Η ίδια εξεργειακή ανάλυση πραγματοποιείται και για άλλα καύσιμα όπως και άλλες αλκοόλες εκτός της αιθανόλης και αλκάνια που έχουν μέχρι τέσσερα άτομα άνθρακα

## Περιεχόμενα

<b>Κεφάλαιο 1</b> .....	1
Εισαγωγή στα συστήματα κυψελίδων καυσίμου.....	1
1.1 Ενεργειακό πρόβλημα [1].....	1
1.2 Ορυκτά καύσιμα και ατμοσφαιρική ρύπανση .....	2
1.3 Εναλλακτικά καύσιμα [4].....	5
1.4 Ηλεκτρική ενέργεια και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.....	7
1.5 Κυψελίδες καυσίμου .....	8
1.5.1 Εισαγωγή.....	8
1.5.2 19 <sup>ος</sup> αιώνας: η αρχή.....	9
1.5.3 21 <sup>ος</sup> αιώνας: η κατάσταση σήμερα.....	11
1.6 Εφαρμογές κυψελίδων καυσίμου.....	11
1.6.1 Σταθερές εφαρμογές.....	11
1.6.2 Φορητές εφαρμογές.....	12
1.6.3 Μεταφορές.....	12
1.6.4 Μικροεφαρμογές.....	14
1.7 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα χρήσης κυψελίδων καυσίμου.....	14
1.8 Τύποι κυψελών καυσίμου [3] .....	16
1.8.1 Κατηγοριοποίηση.....	16
1.8.2 Alkaline fuel cell (AFC).....	17
1.8.3 Proton exchange membrane fuel cell (PEM FC).....	18
1.8.4 Solid oxide fuel cell (SOFC).....	18
1.8.5 Molten carbonate fuel cell (MCFC).....	19
1.8.6 Phosphoric acid fuel cell (PAFC).....	19
1.9 Συμπαγωγή.....	19
1.9.1 Ιστορική αναδρομή.....	19
1.9.2 Σύγχρονες τεχνικές συμπαγωγής.....	21
1.10 Συνδυασμένος κύκλος κυψελίδας καυσίμου – αεριοστροβίλου.....	22
1.11 Εφαρμογές.....	25
1.12 Αναφορές .....	27
<b>Κεφάλαιο 2</b> .....	28
Εισαγωγή στις βασικές έννοιες της θερμοδυναμικής.....	28
2.2 Ζητήματα θερμοδυναμικής.....	28
2.3 Θερμοδυναμικό σύστημα.....	29

2.4 Νόμοι της θερμοδυναμικής.....	30
2.4.1 Πρώτος Νόμος της Θερμοδυναμικής.....	30
2.4.2 Δεύτερος Νόμος της Θερμοδυναμικής.....	33
2.5 Εντροπία – Εξέργεια.....	35
2.6 Ισοζύγιο εντροπίας.....	37
2.6.1 Κλειστά συστήματα.....	38
2.6.2 Όγκοι ελέγχου.....	39
2.7 Αρχή μείωσης της εξέργειας και καταστροφή της εξέργειας.....	40
2. 8 Ισοζύγιο εξέργειας.....	
2. 8.1 Κλειστά συστήματα.....	41
2. 8.2 Όγκοι ελέγχου.....	42
2.9 Μοντελοποίηση ενεργειακών συστημάτων.....	43
2.10 Αναφορές.....	47
<b>Κεφάλαιο 3</b> .....	48
Μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης αλκοολών.....	48
3.1 Εισαγωγή.....	48
3.2 Αναμόρφωση καυσίμων.....	49
3.3 Θεωρία-Θερμοδυναμική Ανάλυση.....	50
3.4 Θερμοδυναμική ανάλυση της αντίδρασης αναμόρφωσης των αλκανίων και αλκοολών.....	53
3.4.1 Αλκάνια.....	53
3.4.2 Αλκοόλες.....	53
3.4.3 Αναμόρφωση αλκανίων.....	54
3.4.4 Αναμόρφωση αλκοολών.....	58
3.5 Αντίδρασης αναμόρφωσης των αλκανίων και αλκοολών (Πειραματικά αποτελέσματα).....	61
3.5.1 Αλκάνια.....	61
3.5.2 Αλκοόλες.....	62
3.6 Συμπεράσματα.....	64
3.7 Αναφορές.....	65
<b>Κεφάλαιο 4</b> .....	66
Εξεργειακή Ανάλυση Συστημάτων παραγωγής Ισχύος SOFT-GT και SOFC.....	66
4.1 Περίληψη κεφαλαίου .....	66



4.2 Ανάλυση συστημάτων παραγωγής κυψελίδας καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών (IT-SOFC) ισχύος χρησιμοποιώντας ως καύσιμο την αιθανόλη	
4.2.1 Περιγραφή των συστημάτων.....	69
4.2.2 Ιδιότητες των ρευστών.....	70
4.3 Μοντελοποίηση συστημάτων.....	71
4.3.1 Solid oxide fuel cell.....	71
4.3.2 Καυστήρας-Αναμορφωτής.....	74
4.3.3 Συμπιεστής.....	76
4.3.4 Αεριοστρόβιλος.....	77
4.3.5 Εναλλάκτης θερμότητας.....	77
4.3.6 Εξατμιστήρας.....	78
4.3.7 Προσομοίωση των συστημάτων παραγωγής ισχύος.....	78
4.4 Εξεργειακή ανάλυση των συστημάτων.....	79
4.5 Προσομοίωση.....	82
4.6 Ανάλυση αποτελεσμάτων.....	83
4.7 Ανάλυση συστημάτων παραγωγής ισχύος χρησιμοποιώντας διαφορετικά καύσιμα (αλκοόλες-αλκάνια).....	98
4.7.1 Αλκοόλες.....	98
4.7.2 Αλκάνια.....	102
4.7.3 Αλκοόλες-Αλκάνια, Διαφοροποίηση.....	105
4. 8 Συμπεράσματα.....	107
4.9 Συμβολισμοί.....	110
4.10 Αναφορές.....	111

## Σχήματα

<b>Σχήμα 1.1:</b> Παγκόσμια κατανομή υγρών καυσίμων[2] .....	3
<b>Σχήμα 1.2:</b> Παγκόσμια κατανομή άνθρακα[2] .....	3
<b>Σχήμα 1.3:</b> Εκπεμπόμενες ποσότητες των αερίων του θερμοκηπίου [3]. .....	4
<b>Σχήμα 1.4:</b> Λειτουργία κυψελίδας καυσίμου.....	8
<b>Σχήμα 1.5:</b> Εξέλιξη των κυψελίδων καυσίμου από τον 19 <sup>ο</sup> αιώνα μέχρι σήμερα [5].	10
<b>Σχήμα 1.6:</b> : Κίνηση ιόντων στις διάφορες κυψελίδες καυσίμου.....	17
<b>Σχήμα 1.7:</b> Συνδυασμένος κύκλος κυψελίδας καυσίμου –αεριοστροβίλου (SOFC-GT) [8] .....	24
<b>Σχήμα 1.8:</b> 220-kW SOFC/GT στην California [8] .....	26
<b>Σχήμα 1.9:</b> 300-kW SOFC/GT στην California στο Pittsburgh [8] .....	26
<b>Σχήμα 2.1:</b> Κλειστό σύστημα (μηχανή Stirling).....	31
<b>Σχήμα 2.2:</b> Ανοιχτό σύστημα κυψελίδας καυσίμου- αεριοστροβίλου.....	32
<b>Σχήμα 2.3:</b> Υποβάθμιση της ενέργειας στο σύμπαν στο πέρασμα του χρόνου [2]. ...	36
<b>Σχήμα 2.4:</b> Σχέση ενέργειας εξέργειας και ανέργειας [2].....	37
<b>Σχήμα 2.5:</b> Γραφική παράσταση παραγωγής εντροπίας λόγω μεταφοράς θερμότητας κατά μήκος μιας πεπερασμένης διαφοράς θερμοκρασίας [15].....	38
<b>Σχήμα 2.6:</b> Μηχανισμοί μεταφοράς εξέργειας σε ένα γενικό σύστημα α) με μορφή ρυθμών, β) γενική μορφή.....	41
<b>Σχήμα 3.1:</b> Εξάρτηση της μετατροπής της αντίδρασης αναμόρφωσης των αλκανίων (μεθάνιο αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο)με ατμό για παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου από τη θερμοκρασία.....	55
<b>Σχήμα 3.2:</b> Εξάρτηση της μετατροπής της αντίδρασης αναμόρφωσης των αλκανίων (μεθάνιο αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο)με ατμό για παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου από τη θερμοκρασία.....	56
<b>Σχήμα 3.3:</b> Εξάρτηση της μετατροπής της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό για παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου από τη θερμοκρασία και τον λόγο ατμού άνθρακα.....	57
<b>Σχήμα 3.4:</b> Εξάρτηση της μετατροπής της αντίδρασης αναμόρφωσης των αλκοολών με για παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου ατμό από τη θερμοκρασία.....	59
<b>Σχήμα 3.5:</b> Εξάρτηση της μετατροπής της αντίδρασης αναμόρφωσης των αλκοολών με για παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου ατμό από τη θερμοκρασία.....	60

<b>Σχήμα 3.6:</b> Εξάρτηση της μετατροπή της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου του αιθανίου του προπανίου και του βουτανίου σε καταλύτη S/C 4 στην αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου. Τα σημεία αποτελούν πειραματικά αποτελέσματα και οι γραμμές υπολογιστικά.[8].....	61
<b>Σχήμα 3.7:</b> Εξάρτηση της μετατροπής της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης από την θερμοκρασία σε καταλύτη 70 at.% CuO–CeO <sub>2</sub> και λόγο ατμού μεθανόλης 1.5:1 [10] .....	62
<b>Σχήμα 3. 8:</b> Επίδραση την μεταβολής της θερμοκρασίας στην μετατροπή της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης και στην σύσταση του προϊόντος της αντίδρασης αυτής.[10] .....	63
<b>Σχήμα 4.1:</b> Γραφική απεικόνιση των δύο συστημάτων παραγωγής ισχύος: α) SOFC-GT και β) SOFC.....	70
<b>Σχήμα 4.2:</b> Ενεργειακό ισοζύγιο της κυψελίδας καυσίμου.....	74
<b>Σχήμα 4.3:</b> Ενεργειακό ισοζύγιο καυστήρα-αναμορφωτή.....	75
<b>Σχήμα 4.4:</b> Δυναμικό και πυκνότητα ισχύος σαν συνάρτηση της πυκνότητας του ρεύματος της κυψελίδας καυσίμου.....	84
<b>Σχήμα 4.5:</b> Η επίδραση της μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος και του συντελεστή αξιοποίησης του καυσίμου στην απόδοση των δύο συστημάτων.....	85
<b>Σχήμα 4.6:</b> Η επίδραση της μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος και του συντελεστή αξιοποίησης του καυσίμου στην απόδοση των δύο συστημάτων.....	87
<b>Σχήμα 4.7:</b> Επίδραση της τιμής αξιοποίησης καυσίμου στην απόδοση των δύο συστημάτων για συγκεκριμένη τιμή πυκνότητας ρεύματος.....	88
<b>Σχήμα 4.8:</b> Εξάρτηση της ποσότητας αιθανόλης που τροφοδοτείται στον καυστήρα από την τιμή πυκνότητας ρεύματος και του συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου.....	89
<b>Σχήμα 4.9:</b> Εξάρτηση του παραγόμενου έργου από το SOFC-GT σύστημα από την πυκνότητα ρεύματος και τον συντελεστή χρησιμοποίησης του καυσίμου.....	90
<b>Σχήμα 4.10:</b> Εξάρτηση του παραγόμενου έργου από το SOFC-GT σύστημα από την πυκνότητα ρεύματος και τον συντελεστή χρησιμοποίησης του καυσίμου.....	91
<b>Σχήμα 4.11:</b> Η επίδραση της μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος και του συντελεστή αξιοποίησης του καυσίμου στην θερμοκρασία εισόδου του αεριοστρόβιλου.....	92
<b>Σχήμα 4.12:</b> Η επίδραση της πυκνότητας ρεύματος του συντελεστή χρησιμοποίησης του καυσίμου και της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου στην εξεργειακή απόδοση του SOFC-GT συστήματος.....	93

<b>Σχήμα 4.13:</b> Η επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στη ρυθμό καταστροφής εξέργειας των συσκευών των δύο συστημάτων.....	94
<b>Σχήμα 4.14:</b> Σύγκριση του ρυθμού καταστροφής εξέργειας της κάθε συσκευή των δύο συστημάτων στα σημεία λειτουργίας A,B,C και D.....	95
<b>Σχήμα 4.15:</b> Συνεισφορά της κάθε συσκευής των δύο συστημάτων στον συνολικό ρυθμό της καταστροφής της εξέργειας.....	97
<b>Σχήμα 4.16:</b> Η επίδραση του λόγου συμπίεσης του αεριοστροβίλου στην απόδοση του SOFC-GT συστήματος.....	98
<b>Σχήμα 4.17:</b> Η επίδραση της μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος στην απόδοση των δύο συστημάτων για διαφορετική αλκοόλη τροφοδοσίας.....	100
<b>Σχήμα 4. 18:</b> Η επίδραση της μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος στην απόδοση του SOFC-GT συστήματος για διαφορετική αλκοόλη τροφοδοσίας.....	101
<b>Σχήμα 4.19:</b> Η επίδραση της μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος στην απόδοση του SOFC συστήματος για διαφορετική αλκοόλη τροφοδοσίας.....	102
<b>Σχήμα 4.20:</b> Η επίδραση της μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος στην απόδοση των δύο συστημάτων τα οποία τροφοδοτούνται με αλκάνια.....	103
<b>Σχήμα 4.21:</b> Η επίδραση της μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος στην απόδοση του SOFC-GT συστήματος για διαφορετικό αλκάνιο τροφοδοσίας.....	104
<b>Σχήμα 4.22:</b> Η επίδραση της μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος στην απόδοση του SOFC συστήματος για διαφορετικό αλκάνιο τροφοδοσίας.....	105
<b>Σχήμα 4.23:</b> Τροφοδοτούμενη εξέργεια καυσίμου για την παραγωγή ενός mol H <sub>2</sub> για τα αλκάνια.....	107
<b>Σχήμα 4.24:</b> Τροφοδοτούμενη εξέργεια καυσίμου για την παραγωγή ενός mol H <sub>2</sub> για τις αλκοόλες.....	107

## Πίνακες

<b>Πίνακας 1.1:</b> Αντιδράσεις ανόδου και καθόδου.....	17
<b>Πίνακας 3.1:</b> Αντίδραση αναμόρφωσης των αλκανίων (μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο) για την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου.....	54
<b>Πίνακας 3.2:</b> Αντίδραση αναμόρφωσης των αλκανίων (μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο) για την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου.....	54
<b>Πίνακας 3.3:</b> Αντίδραση αναμόρφωσης των αλκοολών (μεθανόλη, αιθανόλη, προπανόλη, βουτανόλη) για την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου .....	58
<b>Πίνακας 3.4:</b> Αντίδραση αναμόρφωσης των αλκοολών (μεθανόλη, αιθανόλη, προπανόλη, βουτανόλη) για την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου..	58
<b>Πίνακας 4.1:</b> Ρυθμός καταστροφής εξέρχειας και εξεργειακός βαθμός απόδοσης κάθε συσκευής a) SOFC-GT σύστημα παραγωγής ισχύος b)SOFC σύστημα παραγωγής ισχύος.....	81
<b>Πίνακας 4.2:</b> Βασικοί παράμετροι λειτουργίας των επιμέρους συσκευών των συστημάτων παραγωγής ισχύος.....	83
<b>Πίνακας 4.3:</b> Χαρακτηριστικά σημεία λειτουργίας της κυψελίδας στους 600 °C.....	84

# Κεφάλαιο 1

## *Εισαγωγή στα συστήματα κυψελίδων καυσίμου*

### **1.1 Ενεργειακό πρόβλημα [1]**

Είναι γνωστό ότι η ποιότητα της ζωής του ανθρώπου έχει άμεση σχέση με την ενέργεια αφού αποδεδειγμένα υπάρχει άμεση σχέση μεταξύ της κατανάλωσης ενέργειας με το ετήσιου εθνικό εισόδημα το μέσο χρόνο ζωής και την παιδική θνησιμότητα. Κάνοντας μία σύντομη αναδρομή στο παρελθόν οι εργασίες που γινόταν με την βοήθεια των ζώων και των σκλάβων αντικαταστάθηκαν από τις μηχανές οι οποίες γίνονται όλο και πιο αξιόπιστες και αποδοτικές. Οι χρησιμοποιούμενες πηγές ενέργειας άλλαξαν γρήγορα από το ξύλο, τους υδρόμυλους, τα ζώα, και τους σκλάβους σε υδροηλεκτρική ενέργεια τον άνθρακα τα ορυκτά καύσιμα την πυρηνική ηλιακή και αιολική ενέργεια καθώς και σε πολλές άλλες μορφές ενέργειας.

Η διάθεση της ενέργειας σε χαμηλό κόστος ήταν πρωταρχικός παράγοντας για την βελτίωση της ποιότητας της ζωής του πληθυσμού των ανεπτυγμένων χωρών. Η

εκτεταμένη κατανάλωση ενέργειας αποτελούσε προϋπόθεση για την απόκτηση περισσότερων αγαθών και υπηρεσιών. Έτσι ο ρυθμός των παραγόμενων προϊόντων αυξήθηκε και ο απαιτούμενος χρόνος μειώθηκε. Η κατανάλωση ενέργειας είχε μία τεράστια αύξηση ιδιαίτερα στα χρόνια 1950–1970 η αύξηση ήταν περίπου 10% το χρόνο ανά άτομο με μία αύξηση ακόμη μεγαλύτερη για ηλεκτρική ενέργεια.

Κάθε μορφή όμως χρησιμοποιούμενης ενέργειας έχει σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό τις δυσκολίες της. Δεν υπάρχει καμία μορφή ενέργειας που η χρήση της να μην δημιουργεί προβλήματα και ρύπανση. Ο καθένας μπορεί να αναθυμηθεί στις αρχές του 1900 την εκτεταμένη αποψίλωση των δέντρων σε πολλές και μεγάλες περιοχές του κόσμου, τη βύθιση πετρελαιοφόρων προκαλώντας ευρεία κλίμακας μόλυνση, την πυρηνική έκρηξη στο εργοστάσιο παραγωγής πυρηνικής ενέργειας στο Chernobyl και τους νεκρούς ανθρακωρύχους στα ορυχεία. Για την χρήση οποιαδήποτε μορφής ενέργειας θα πρέπει να εκτιμηθούν οι συνθήκες υγιεινής και τα περιβαλλοντικά προβλήματα.

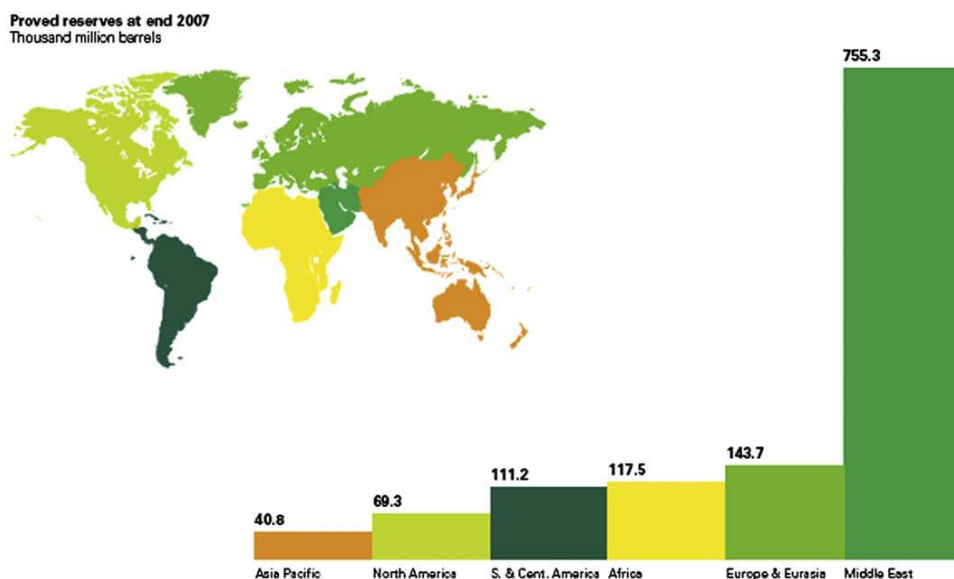
Τα θέματα που αφορούν την ενέργεια αποτελούν εξέχουσα θέση στη οικονομία και την ανάπτυξη τόσο σε εθνικό όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο. Οποιαδήποτε μελλοντική πολιτική δεν θα είναι σε θέση να παραμελήσει την αναγνώριση και λογική προβολή των ενεργειακών απαιτήσεων από τη διαθεσιμότητα των πρωτογενών πηγών ενέργειας και να παρέχει διαφοροποίηση των πηγών ενέργειας. Θα πρέπει να διασφαλιστεί ότι επαρκής επιστημονο-τεχνολογικές δυνατότητες είναι διαθέσιμες να εξασφαλίσουν την ευημερία των πολιτών και την διασφάλιση του φυσικού περιβάλλοντος.

Τον προηγούμενο αιώνα το ενεργειακό πρόβλημα φάνηκε να απασχολεί τις ανεπτυγμένες χώρες που βρίσκονταν σε προνομιούχα θέση. Από την αρχή της νέας χιλιετίας έχουν γίνει εμφανής οι απαιτήσεις σε ενέργεια από τις αναπτυσσόμενες χώρες. Όλοι θέλουν περισσότερη ενέργεια και αυτό το γεγονός θέτει οικονομικά πολιτικά και περιβαλλοντικά ζητήματα.

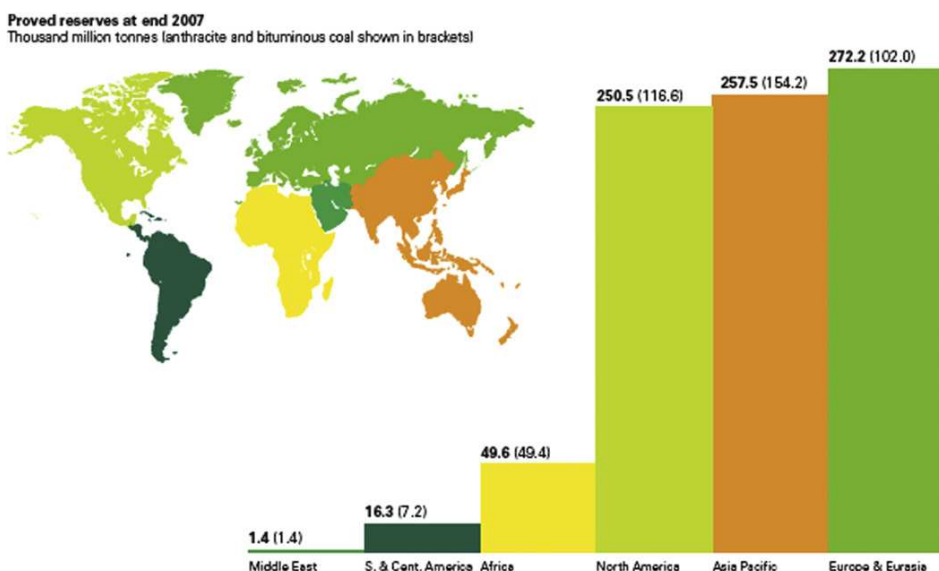
## **1.2 Ορυκτά καύσιμα και ατμοσφαιρική ρύπανση**

Το μεγαλύτερο ποσό της καταναλισκόμενης ενέργειας προέρχεται από τα ορυκτά καύσιμα (φυσικό αέριο, άνθρακας και υγρά καύσιμα). Σύμφωνα με τις τρέχουσες συνθήκες τα υγρά καύσιμα μπορεί να διαρκέσουν για ακόμη περίπου 40 χρόνια το φυσικό αέριο για 60 και ο άνθρακας για άλλα 200 χρόνια. Επίσης υπάρχει και το ενδεχόμενο μέχρι τότε να ανακαλυφθούν νέα αποθέματα ορυκτών καυσίμων σε μεγαλύτερα βάθη καθώς και κάτω από τη θάλασσα. Τα αποθέματα υγρών καυσίμων

και άνθρακα που ήδη υπάρχουν στον πλανήτη κατανέμονται σύμφωνα με επίσημα στοιχεία όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1 και Σχήμα 1.2 αντίστοιχα.



Σχήμα 1. 1: Παγκόσμια κατανομή υγρών καυσίμων[2]



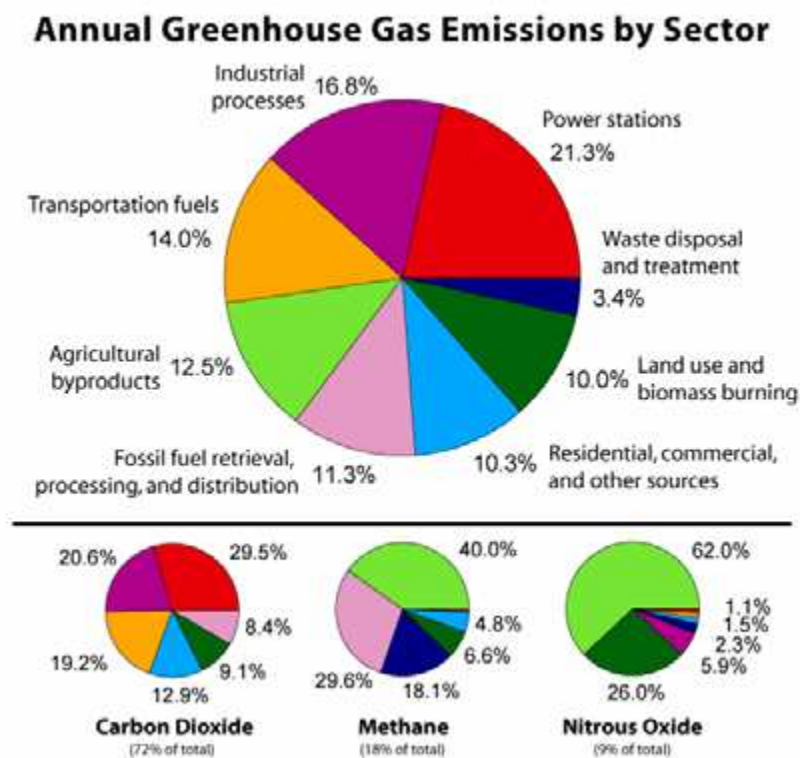
Σχήμα 1. 2 Παγκόσμια κατανομή άνθρακα[2]

Η χρήση των ορυκτών καυσίμων είναι αναπόσπαστο κομμάτι της καθημερινότητας του ανθρώπου μιας και χρησιμοποιούνται εξολοκλήρου στον τομέα των μεταφορών και στην κάλυψη των θερμικών αναγκών των κτιρίων τον χειμώνα.

Όμως η εκτεταμένη χρήση τους είναι κύρια αιτία της εκτεταμένης ατμοσφαιρικής ρύπανσης που απειλεί το μέλλον του πλανήτη και επιταχύνει τις κλιματικές αλλαγές



και επιβαρύνει μια σειρά από προβλήματα υγείας. Το μεγαλύτερο πρόβλημα δημιουργείται από τα οχήματα μιας και το 85% των νοικοκυριών του σύγχρονου κόσμου έχει υπό την ιδιοκτησία τους ένα ή περισσότερα αυτοκίνητα το καθένα. Ακόμη και αν στα μεγάλα αστικά κέντρα έχουν επενδυθεί εκατομμύρια δολάρια στα μέσα μαζικής μεταφοράς με ελπίδες μείωσης της κυκλοφοριακής συμφόρησης και στα σχετικά περιβαλλοντικά προβλήματα το κοινό είναι διστακτικό στο να εγκαταλείψει την ελευθερία και ανεξαρτησία των ιδιωτικών οχημάτων.



Σχήμα 1. 3: Εκπεμπόμενες ποσότητες των αερίων του θερμοκηπίου [3].

Δεν υπάρχει αμφιβολία ότι τα οχήματα εκπέμπουν τοξίνες που υποβαθμίζουν την ποιότητα του αέρα. Η ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα όπως μετρήθηκε στις Η.Π.Α από την Environmental Protection Agency (EPA, 1999) εμπεριέχει έξι βασικούς ρύπους: NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, CO αιωρούμενα σωματίδια (συνδυασμός NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> και άλλων μοριακών ενώσεων) και μόλυβδος. Η αυξημένη έκθεση στους ατμοσφαιρικούς ρύπους είναι άμεσα συνδεδεμένη με σοβαρά προβλήματα υγείας. Από ενόχληση στα μάτια και μη ανησυχητικά αναπνευστικά προβλήματα μέχρι καρκίνο, καρδιακά προβλήματα και άλλες σοβαρές ασθένειες όπως το άσθμα.

Ρύποι όπως είναι αναμενόμενο προέρχονται από πολλές πηγές όπως εργοστάσια, σταθμούς παραγωγής ενέργειας, αυτοκίνητα, λεωφορεία και φορτηγά. Τα οχήματα

συνεισφέρουν πιο πολύ στην παραγωγή NO<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub> και μόλυβδο. Άλλες μηχανές και κινητήρες diesel συνεισφέρουν επίσης στην ρύπανση.

Μία άλλη σημαντική περιβαλλοντική ανησυχία είναι οι ποσότητες αερίων όπως CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> και μεθάνιο που εκλύονται στην ατμόσφαιρα καθημερινά συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Αυτά τα αέρια αποτελούν αέρια θερμοκηπίου και κυρίως προέρχονται από την καύση υδρογονανθράκων. Αυτά τα αέρια παγιδεύουν θερμότητα και όπως πολύ πιστεύουν οδηγούν στην υπερθέρμανση του πλανήτη και την αποδιοργάνωση του οικοσυστήματος.

Σύμφωνα με τις τελευταίες προβλέψεις το 2030 ο πληθυσμός της γης αναμένεται να είναι 8 δισεκατομμύρια με αποτέλεσμα να αυξηθούν ουσιαστικά οι ενεργειακές απαιτήσεις. Επιπλέον τα αέρια του θερμοκηπίου δεν αναμένεται να μειωθούν όσο οι μηχανές εσωτερικής καύσης παραμένουν βασική πηγή ενέργειας στον τομέα των μεταφορών. Αν και γίνεται αξιολογή προσπάθεια ώστε να αναπτυχθεί η χρήση των ορυκτών καυσίμων πιο αποδοτικά και με λιγότερη επιβράδυνση στο περιβάλλον δεν θα μπορούσε να αποτελεί την βέλτιστη λύση δηλαδή μεγάλη ποσότητα παραγωγής ενέργειας χωρίς περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Ο συνδυασμός των κλιματικών αλλαγών και των ανησυχιών για την υγεία έχει σαν αποτέλεσμα να αυξηθεί η πίεση που ασκείται από τις κυβερνήσεις στους κατασκευαστές αυτοκινήτων και στις εταιρείες διύλισης να μειώσουν τις εκπομπές των ρύπων που δημιουργούνται από τα οχήματα. Επομένως έχει γίνει επιτακτική η ανάγκη για απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα και τη χρήση εναλλακτικών καυσίμων ιδιαίτερα στον τομέα των μεταφορών και των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

### 1.3 Εναλλακτικά καύσιμα [4]

Alternative Fuels Data Center (2003) κατηγοριοποιούν τα πιο κοινά εναλλακτικά καύσιμα τα οποία έχουν συνδεθεί με κάποιο είδος εμπορευματικής χρήσης με έμφαση στον τομέα των μεταφορών:

**Biodiesel** είναι ένα εγχωρίως παραγόμενο και εναλλακτικό καύσιμο το οποίο μπορεί να κατασκευαστεί από φυτικά έλαια, ζωικά λίπη ή ανακυκλώσιμα λίπη εστιατορίων. Είναι ασφαλή, βιοδιασπώμενο και μειώνει σημαντικά τους αέριους ρύπους όπως τα σωματίδια, το μονοξείδιο του άνθρακα, τους υδρογονάνθρακες και τοξικές ουσίες.

**Αιθανόλη:** Είναι ένα αλκοολούχο εναλλακτικό καύσιμο το οποίο παράγεται από ζύμωση και απόσταξη αμυλοκαλλιιεργιών που έχουν μετατραπεί σε απλά σάκχαρα. Για

τη δημιουργία αυτών των καυσίμων περιλαμβάνεται καλαμπόκι κριθάρι και σιτάρι. Η αιθανόλη μπορεί επίσης να δημιουργηθεί από και από κυταρινικής βάσης βιομάζα όπως τα δέντρα και ονομάζεται βιοαιθανόλη. Η αιθανόλη χρησιμοποιείται κυρίως για να αυξήσει τον αριθμό οκτανίων αλλά και να βελτιώσει τις εκπομπές της βενζίνης καθώς και σαν καθαρό καύσιμο.

**Υδρογόνο:** Θα παίξει έναν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στον τομέα των μεταφορών γιατί στο μέλλον θα μπορεί να παραχθεί σε σχεδόν απεριόριστες ποσότητες χρησιμοποιώντας ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Το υδρογόνο έχει ήδη χρησιμοποιηθεί με επιτυχία και αποτελεσματικότητα σε μια σειρά μηχανών εσωτερικής καύσης σαν καθαρό υδρογόνο αναμιγμένο με φυσικό αέριο (Ηθάνιο) και σε έναν συνεχώς αυξανόμενων επιδείξεων οχημάτων κυψελίδων καυσίμου. Το υδρογόνο και το οξυγόνο του αέρα σε μία συστοιχία κυψελίδων καυσίμου παράγει αρκετή ηλεκτρική ενέργεια ικανή να καλύψει τις ανάγκες του αυτοκινήτου χωρίς την παραγωγή καθόλου βλαβερών εκπομπών.

**Μεθανόλη:** γνωστή επίσης και σαν ξυλόπνευμα έχει ήδη χρησιμοποιηθεί σαν εναλλακτικό καύσιμο σε οχήματα ευέλικτα ως προς την προέλευση του καυσίμου που λειτουργούν σε 85M (ένα μείγμα 85% μεθανόλη και 15% βενζίνη). Αν και δεν είναι ευρέως χρησιμοποιούμενα γιατί οι αυτοκινητοβιομηχανίες δεν παρέχουν οχήματα τα οποία μπορούν να τροφοδοτούνται με μεθανόλη.

**Φυσικό αέριο:** Άμεσα διαθέσιμο στους καταναλωτές διάμεσα των ήδη υπαρχόντων υποδομών το φυσικό αέριο γίνεται ολοένα και πιο δημοφιλή σαν ένα εναλλακτικό καύσιμο σε όλους τους τομείς ακόμη και στον τομέα των μεταφορών. Είναι καθαρό καύσιμο και σίγουρα οι επιβλαβείς εκπομπές από τη χρήση του είναι σίγουρα λιγότερες από την βενζίνη ή το πετρέλαιο. Ακόμη είναι εμπορικά διαθέσιμες μεσαίων και βαρέων μηχανών φυσικού αερίου οι οποίες έχουν δείξει πάνω από 90% μείωση του CO και των σωματιδίων και πάνω από 50% μείωση στα NOx συγκριτικά με τους εμπορικούς diesel-κινητήρες. Το φυσικό αέριο μπορεί είτε να αποθηκευτεί επί του οχήματος σαν συμπιεσμένο αέριο (CNG) σε 3000 ή 3600 psi ή σαν υγροποιημένο φυσικό αέριο (CNG) 20-150 psi.

**Προπάνιο:** Γνωστό και σαν υγροποιημένο πετρέλαιο (LPG) είναι γνωστό σαν εναλλακτικό καύσιμο γιατί υποδομή των αγωγών, εγκαταστάσεις επεξεργασίας και αποθήκευσης υπάρχει ήδη για την αποτελεσματική διανομή του εκτός του ότι είναι εύκολα διαθέσιμο στο ευρύ κοινό. LPG παράγει λιγότερες εκπομπές από την τυπική

βενζίνη. Το προπάνιο παράγεται και σαν υποπροϊόν από την επεξεργασία φυσικού αερίου και την διύλιση αργού πετρελαίου.

**P-Series:** Είναι ένα μοναδικό μίγμα υγρών φυσικού αερίου (πεντάνιο<sup>+</sup>), αιθανόλη και βιομάζα που προέρχεται από διύλιση. P-Series γίνεται κατά κύριο λόγο από ανανεώσιμες πηγές και παρέχει σημαντικά οφέλη ως προς τις εκπομπές έναντι την κοινής βενζίνης.

#### 1.4 Ηλεκτρική ενέργεια και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Οι κυριότερες ενεργειακές απαιτήσεις είναι για την ικανοποίηση βασικών αναγκών εκτός από τη θέρμανση και τις μεταφορές είναι η παραγωγή μεγάλης ποσότητας ηλεκτρικού ρεύματος. Η ανάγκη απεξάρτησης από τα συμβατικά καύσιμα οδήγησε τους επιστήμονες στη μελέτη σύγχρονων εναλλακτικών τρόπων μετασχηματισμού άλλων μορφών ενέργειας όπως ανανεώσιμων πηγών ενέργειας σε ηλεκτρική.

Οι περισσότερες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας πηγάζουν άμεσα είτε και έμμεσα από τον ήλιο. Μεγάλη αύξηση στην χρήση αυτών των πηγών ενέργειας αναμένεται ακόμη και αν είναι δύσκολο να έχουν σημαντική συνεισφορά στο άμεσο μέλλον. Αλλά στο απώτερο μέλλον η κυριαρχία τους είναι αναμφισβήτητη. Οι βασικότερες κατηγορίες ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι οι εξής:

- ✧ Ηλιακή ενέργεια
- ✧ Αιολική ενέργεια
- ✧ Υδροηλεκτρική ενέργεια
- ✧ Ενέργεια από την παλίρροια της θάλασσας
- ✧ Ενέργεια από τα ρεύματα και τα κύματα των ωκεανών.
- ✧ Ενέργεια που προέρχεται από την διαφορά θερμοκρασίας στην επιφάνεια και στο βάθος των θαλασσών στα τροπικά κλίματα
- ✧ Εναλλακτικά καύσιμα
- ✧ Γεωθερμική ενέργεια

Η παραγωγή και η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας στην σύγχρονης κοινωνία αποτελεί ένα θέμα που θέτει κάποιους περιορισμούς. Σε αντίθεση με άλλες μορφές ενέργειας, η ηλεκτρική, ως επί το πλείστον, δεν εμφανίζεται σε ελεύθερη μορφή στη φύση από ή σε μορφή που να μπορεί να αξιοποιηθεί άμεσα από τον άνθρωπο. Η αποθήκευση της σε μεγάλες ποσότητες είναι πολύ εκτός από το γεγονός ότι είναι

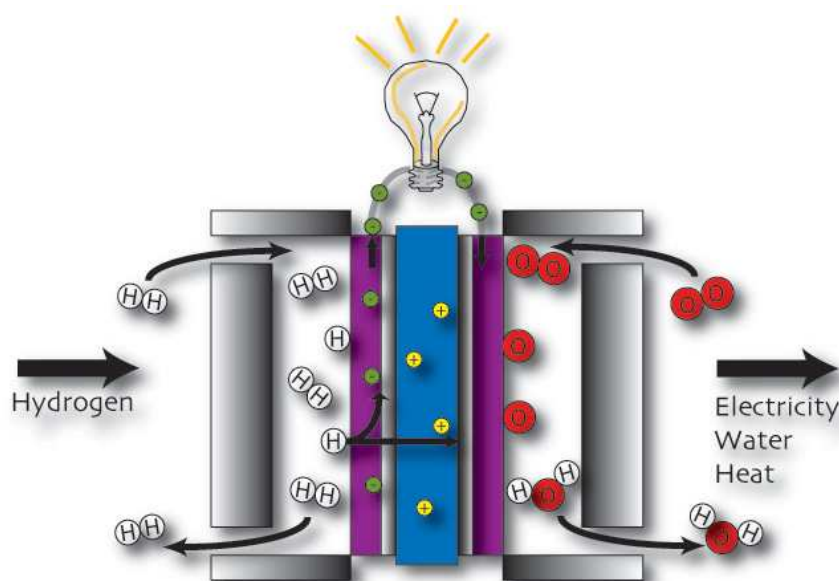
πολύ δύσκολη είναι επιπλέον και δαπανηρή. Επομένως είναι επιθυμητό να δημιουργείται ηλεκτρική ενέργεια τη στιγμή που χρειάζεται και στην ποσότητα που απαιτείται.

Μια από τις πολλές εκδοχές που έχουν μελετηθεί τις τελευταίες δεκαετίες και να δίνει λύση στο παραπάνω ζήτημα αποτελεί η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου, το ενδιαφέρον για τις οποίες εμφανίστηκε τις τελευταίες δεκαετίες.

## 1.5 Κυψελίδες καυσίμου

### 1.5.1 Εισαγωγή

Η κυψέλη καυσίμου (fuel cell) είναι μια ηλεκτροχημική συσκευή που μετατρέπει τη χημική ενέργεια του καυσίμου σε ηλεκτρισμό χωρίς τη μεσολάβηση της καύσης. Στη βασική της μορφή, λειτουργεί ως εξής: υδρογόνο και οξυγόνο αντιδρούν με την παρουσία ηλεκτρολύτη και παράγουν νερό, ενώ ταυτόχρονα αναπτύσσεται ένα ηλεκτροχημικό δυναμικό που προκαλεί ροή ηλεκτρικού ρεύματος στο εξωτερικό κύκλωμα (φορτίο). Καθώς η αντίδραση είναι εξώθερμη, παράγεται θερμότητα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ωφέλιμα.



Σχήμα 1. 4: Λειτουργία κυψελίδας καυσίμου

Ως προς τη δομή, η κυψέλη καυσίμου αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια –την άνοδο και την κάθοδο - τα οποία χωρίζονται από έναν ηλεκτρολύτη (Σχήμα 1.4). Το στρώμα της ανόδου και της καθόδου αποτελείται από το στρώμα διάχυσης αερίων, που είναι υπεύθυνο για την ομοιόμορφη κατανομή των αερίων στην επιφάνεια του

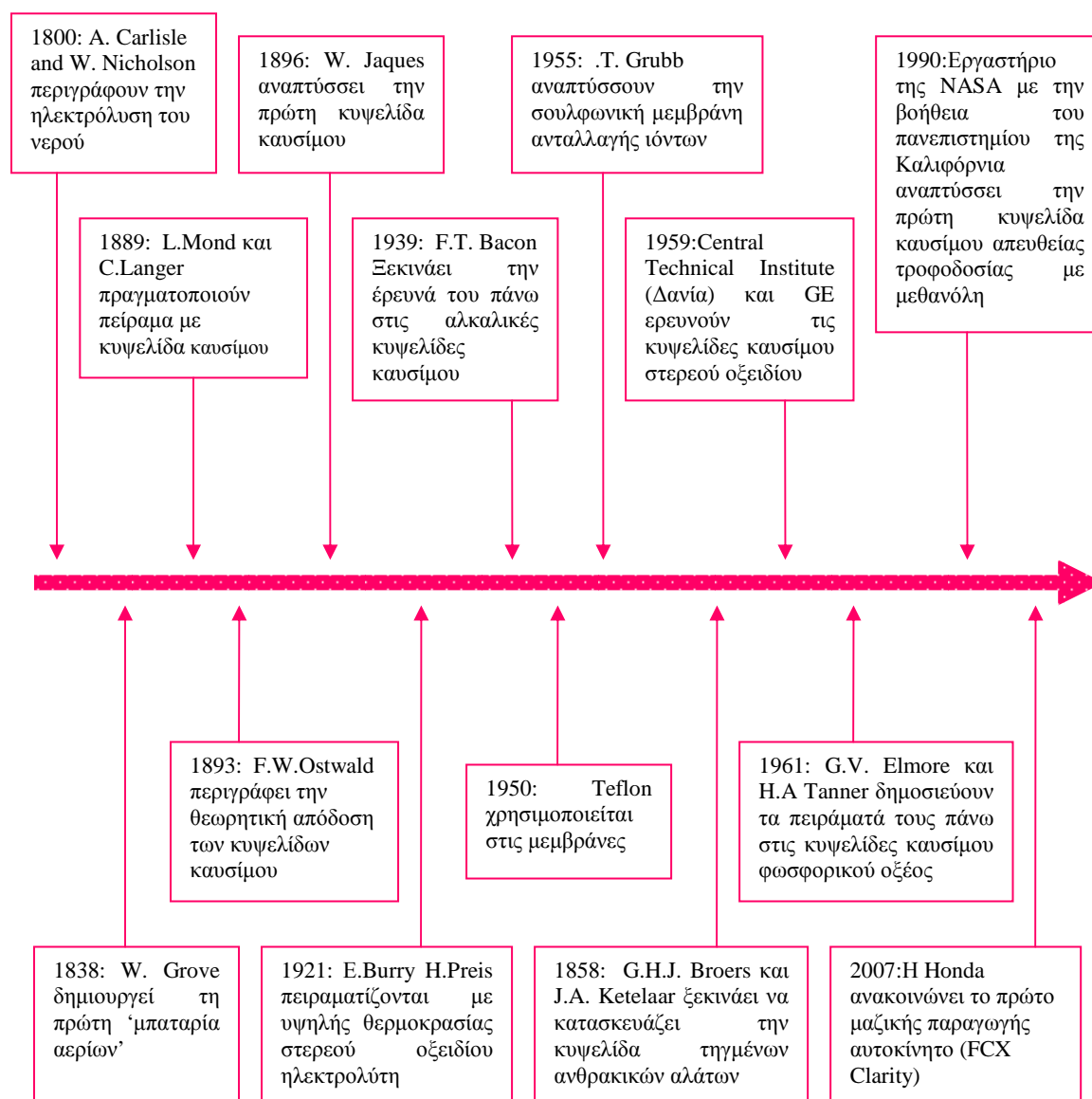
καταλύτη. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην κυψέλη συμβαίνουν στην επιφάνεια πριν τον ηλεκτρολύτη, η οποία είναι εμπλουτισμένη με έναν καταλύτη.

### 1.5.2 19<sup>ος</sup> αιώνας: η αρχή

Υπάρχει κάποια σύγχυση όσο αναφορά το ποιος ανακάλυψε πρώτος την αρχή Γερμανός φυσικός λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου. Σύμφωνα με κάποιες πηγές ήταν ο Γερμανός χημικός Christian Friedrich Schonbein ο οποίος το 1938 πραγματοποίησε την πρώτη επιστημονική έρευνα πάνω στο φαινόμενο των κυψελίδων καυσίμου η οποία δημοσιεύτηκε στο Philosophical Magazine στο τεύχος του Ιανουαρίου το 1939. Σε αντίθεση με άλλες πηγές ήταν ο Sir William Robert Grove που παρουσίασε την ιδέα για την κυψελίδα καυσίμου. Πιο συγκεκριμένα ανακάλυψε ότι εμποτίζοντας δύο ηλεκτρόδια λευκόχρυσου από τη μία τους πλευρά σε διάλυμα φωσφορικού οξέος και τα άλλα δύο άκρα χωριστά εκτεθειμένα σε δοχεία οξυγόνου και υδρογόνου παρατηρήθηκε δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων. Επιπλέον ποσότητα νερού παρατηρήθηκε στα δοχεία με τα αντίστοιχα αέρια. Ο Grove παρατήρησε ότι το επίπεδο του νερού αυξανόταν για όσο παρατηρούταν ροή του ηλεκτρικού ρεύματος. Το επόμενο βήμα ήταν η διαπίστωση ότι κατάλληλα συνδυασμένα ζεύγη ηλεκτροδίων συνδεδεμένα σε σειρά παρήγαγαν μεγαλύτερη διαφορά δυναμικού.

Η επιστημονική αντιπαλότητα μεταξύ των Schonbein και Grove κράτησε τόσα χρόνια όσο και οι δικές τους έρευνες. Από μία σειρά γραμμάτων από τον Schonbein στον Faraday εκφράζεται η δυσπιστία του συγγραφέα ως προς τα πειράματα που διεξήγαγε ο Grove. από το 1836 μέχρι το 1962. Δεν μπορούσε να αντιληφθεί πως ο Grove μπορούσε να παράγει ωφέλιμη ισχύ διάμεσο της οξειδωσης θετικού ηλεκτροδίου. Αυτό υποδηλώνει ότι η αυθεντική κυψελίδα καυσίμου προέρχεται από τον Grove και όχι από τον Schonbein.

Η αντίστροφη διαδικασία από αυτήν που πραγματοποιείται στην κυψελίδα καυσίμου δηλαδή η διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο χρησιμοποιώντας ηλεκτρικό ρεύμα (ηλεκτρόλυση του νερού) ανακαλύφθηκε πολύ πριν την κυψελίδα καυσίμου γύρω στο 1800 από τους βρετανούς επιστήμονες Sir Anthony Carlisle and William Nicholson. Οι δύο αυτοί επιστήμονες είναι οι πρώτοι που πραγματοποιούν μία χημική αντίδραση χρησιμοποιώντας ηλεκτρικό ρεύμα. Για το πείραμά τους χρησιμοποίησαν μία μπαταρία Volta όπου τη συνέδεσαν με δύο αγωγά σύρματα τα άκρα των οποίων τοποθετήθηκαν αλατόνερο [5].



Σχήμα 1. 5: Εξέλιξη των κυψελίδων καυσίμου από τον 19<sup>ο</sup> αιώνα μέχρι σήμερα [5]

Το 1889 Ο Ludwig Mond ο οποίος ίδρυσε την International Nickel Company και άλλες βιομηχανίες στην Αγγλία είχε αναπτύξει μια διαδικασία μέσω της οποίας coal και coke χρησιμοποιούνταν ώστε να παραχθεί αέριο πλούσιο σε υδρογόνο. Με την αρωγή του Dr.Charles Langer επιδίωξαν το scale-up της διάταξης που είχε εφαρμόσει ο Grove (Grove's gas battery). Όμως, πιθανές προσμίξεις στο αέριο τροφοδοσίας προκάλεσαν τη δηλητηρίαση του Pt-καταλύτη, ενώ το υψηλό του κόστος έκανε την εναλλακτική αυτή τεχνολογία παραγωγής ενέργειας απαγορευτική. Οι Mond και Langer προχώρησαν σε ορισμένες σημαντικές καινοτομίες, οι οποίες αύξησαν κατά μεγάλο βαθμό την πυκνότητα ενέργειας του συστήματος (power density).

### 1.5.3 21<sup>ος</sup> αιώνας: η κατάσταση σήμερα

Υπάρχουν σήμερα πολλοί κατασκευαστές που δουλεύουν πάνω σε εφαρμογές κυψελίδων καυσίμου. Για παράδειγμα υπάρχουν πολλές χρήσεις των κυψελίδων καυσίμου στον τομέα των μεταφορών. Η πιο διαδεδομένη χρήση τους συναντάται σε αεροπλάνα, πλοία, τραίνα, λεωφορεία, αυτοκίνητα, δίκυκλα, και φορτηγά. Υπάρχουν επιπλέον συσκευές οικιακής χρήσης όπως σκούπες ακόμη και φωτεινοί σηματοδότες που λειτουργούν με κυψελίδα καυσίμου. Από την άλλη υπάρχει ενδιαφέρον στην αγορά για εφαρμογές των κυψελίδων καυσίμου για κινητά τηλέφωνα, φορητούς υπολογιστές και για άλλες φορητές ηλεκτρικές συσκευές. Σε μεγαλύτερη κλίμακα υπάρχουν ήδη νοσοκομεία, αστυνομικά τμήματα και τράπεζες που έχουν σύστημα κυψελίδας καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Επίσης μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων χρησιμοποιούν κυψελίδες καυσίμου για την αξιοποίηση του μεθανίου προς παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος. Όπως είναι προφανές το πεδίο εφαρμογής των κυψελίδων καυσίμου είναι ιδιαίτερα εκτεταμένο.

## 1.6 Εφαρμογές κυψελίδων καυσίμου

### 1.6.1 Σταθερές εφαρμογές

Πάνω από 2500 συστήματα κυψελίδων καυσίμου έχουν εγκατασταθεί παγκοσμίως σε νοσοκομεία, καταφύγια, κέντρα υπερήλικων, γραφεία και σχολεία. Στις περιπτώσεις αυτές τα συστήματα αυτά χρησιμοποιούνται για την παραγωγή επιπρόσθετης ποσότητας ηλεκτρικού ρεύματος ή σαν ανεξάρτητα συστήματα παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος σε απομονωμένες περιοχές. Μπορούν να επιτύχουν απόδοση 40% περίπου στην περίπτωση που τροφοδοτούνται με υδρογονάνθρακες. Επειδή η λειτουργία τους είναι αθόρυβη χωρίς παραγωγή ρύπων μπορούν να τοποθετηθούν οπουδήποτε. Επιπλέον στις σταθερές εφαρμογές οι κυψελίδες καυσίμου λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες και έτσι με συμπαραγωγή μπορούν να αυξήσουν την απόδοσή τους πάνω από 85% μειώνοντας έτσι την κατανάλωση ενέργειας.

Στον τομέα των τηλεπικοινωνιακών εφαρμογών οι υπολογιστών το internet και τα δίκτυα είναι απαραίτητα για τον άνθρωπο. Στο τομέα αυτών των εφαρμογών έχει αποδεχτεί ότι οι κυψελίδες καυσίμου μπορούν να επιτύχουν 99,99% αξιοπιστία. Εν' τω μεταξύ οι κυψελίδες καυσίμου έχουν αρχίσει να συναγωνίζονται τις μπαταρίες για πεδίο εφαρμογών 1-5kW στα τηλεπικοινωνιακά συστήματα τα οποία βρίσκονται σε



απομακρυσμένες περιοχές μη οι οποίες δεν έχουν πρόσβαση στο δίκτυο παροχής ηλεκτρικού ρεύματος. Ακόμη οι κυψελίδες καυσίμου χρησιμοποιούνται ως πρωτογενή ή υποστηρικτικά συστήματα σε συστήματα τηλεπικοινωνιών, κόμβους μεταγωγής, πύργους μετάδοσης ή σε άλλες ηλεκτρονικές συσκευές που μπορούν να ωφεληθούν από τα συνεχές παραγόμενο ηλεκτρικό ρεύμα. Άλλες εφαρμογές είναι σε διάφορους χώρους υγειονομικής ταφής και εγκαταστάσεις λυμάτων. Η χρήση των κυψελίδων καυσίμου μειώνει τις βλαβερές εκπομπές και παράγει ισχύ από μεθάνιο (πλούσιο σε υδρογόνο και καύσιμο για μερικών τύπων κυψελίδες καυσίμου) που παράγεται από την ίδια τη μονάδα. Έχουν επίσης εγκατασταθεί σε ζυθοποιεία στη Sierra Nevada (California) και στο Kirin, Asahi, Sapporo (Japan) που εκμεταλλεύονται το μεθάνιο που παράγεται σε χώρους υγειονομικής ταφής ανεπεξέργαστων λυμάτων.

### 1.6.2 Φορητές εφαρμογές

Οι κυψελίδες καυσίμου μπορούν να παρέχουν ηλεκτρική ισχύ σε μέρη που η σύνδεση σε δίκτυο δεν είναι εφικτή. Για παράδειγμα σε εξωτερικά μέρη διακοπών (camping), η χρήση των κυψελίδων καυσίμου αντί για γεννήτρια πετρελαίου, αποφεύγοντας τις βλαβερές εκπομπές, βοηθούν στην διαφύλαξη του περιβάλλοντος και δεν δημιουργούν προβλήματα θορύβου.

Επιπλέον οι κυψελίδες καυσίμου χρησιμοποιούνται σαν υποστηρικτικά συστήματα σε στρατιωτικές εφαρμογές. Είναι πολύ πιο ελαφριές και πιο ανθεκτικές από τις μπαταρίες οι οποίες είναι ιδιαίτερα σημαντικές για τους στρατιώτες κατά την διάρκεια των ασκήσεων και ακόμη περισσότερο σε περίπτωση πολέμου.

### 1.6.3 Μεταφορές

Οι περισσότεροι κατασκευαστές αυτοκινήτων Επιπλέον το 2007 η κατασκευάστρια Honda παρουσίασε το μοντέλο FCX Clarity σε έκθεση στο Los Angeles. Το μοντέλο αυτό είναι διαθέσιμο στον καταναλωτή από το καλοκαίρι του 2008. Όσο αναφορά τα λεωφορεία με κυψελίδες καυσίμου, τα τελευταία 4 χρόνια ένας αριθμός από τέτοια λεωφορεία έχουν μπει σε λειτουργία παγκοσμίως. Τα οχήματα αυτά είναι ιδιαίτερα αποδοτικά αν και το υδρογόνο σήμερα παράγεται κυρίως από τα ορυκτά καύσιμα. Από τη στιγμή που το υδρογόνο θα παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας με τη χρήση τους δεν θα υπάρχει καμία επιβάρυνση προς το περιβάλλον.

Άλλα οχήματα που χρησιμοποιούν κυψελίδες καυσίμου είναι οι μοτοσυκλέτες. Παρά το μικρό τους μέγεθος οι μοτοσυκλέτες είναι μία βασική πηγή ρύπανσης στις πόλεις. Οι μοτοσυκλέτες με δίχρονους κινητήρες παράγουν δυσανάλογη ποσότητα ρύπων (σχεδόν το ίδιο με ένα φορτηγό Diesel). Επομένως η χρήση των κυψελίδων καυσίμου θα μπορούσε προφανώς να συμβάλει στη μείωση των ρύπων.

Επιπλέον οι κυψελίδες καυσίμου έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικά μεταφορικά μηχανήματα και περονοφόρα ανυψωτικά μηχανήματα. Η χρήση αυτών των μηχανών συνεπάγεται μείωση του κόστους της εφοδιαστικής αλυσίδας δεδομένου ότι σχεδόν καμία συντήρηση ή αντικατάσταση δεν είναι απαραίτητη. Μια άλλη εφαρμογή τους στον τομέα των μεταφορών είναι ότι μπορούν να λειτουργήσουν σαν βοηθητικές μονάδες ισχύος σε φορτηγά μεγάλων αποστάσεων. Έχει εκτιμηθεί από τον Department of Energy of the United States (DOE) ότι 1.17 δισεκατομμύρια δολάρια το ετήσιο κόστος των καυσίμων και της συντήρησης του κινητήρα για τις περιόδους αργής κίνηση του φορτηγού (parking και περίοδοι ανάπαυσης των οδηγών). Το υποστηρικτικό αυτό σύστημα μπορεί να παράγει ηλεκτρική ενέργεια για θέρμανση κλιματισμό, τηλεόραση, ραδιόφωνο και για τις άλλες ηλεκτρικές συσκευές που ενδεχομένως χρησιμοποιούνται από τον οδηγό. Τα συστήματα αυτά έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί από σε φορτηγά Mercedes Benz Class 8 και έχουν εξοικονομήσει περίπου 2500 εκατομμύρια λίτρα πετρελαίου.

Επιπροσθέτως οι κυψελίδες καυσίμου αναπτύσσονται σε τρένα εξόρυξης. Μια διεθνής κοινοπραξία (απαρτίζεται από : Vehicle Projects LLC, U.S. Navy, National Center for Automotive USA, Inc. Aeroviroment, HERA Hydrogen Storage Systems Inc., Mesofuel Inc., Nuvera Fuel Cells, Jacobs Engineering Group Inc., Department of Energy and Natural Resources Canada) αναπτύσσει από το 2003 ατμομηχανή των 109 μετρικών τόνων με 1.2MW σταθμό παραγωγής ισχύος που απαρτίζεται από 8 συστοιχίες PEM τω150 kW η καθεμία.

Ακόμη οι κυψελίδες καυσίμου φαντάζουν σαν μία ελκυστική επιλογή για τα αεροσκάφη. Αναμφισβήτητα με τον τρόπο αυτό μειώνεται πάρα πολύ ο θόρυβος που παράγεται από το αεροσκάφος και επιπλέον δεν μπορεί να ανιχνευτεί εύκολα από το ραντάρ εξαιτίας της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας συγκεκριμένου όμως τύπου κυψελίδας καυσίμου. Τα οφέλη από την μειωμένη κατανάλωση καυσίμων και την αυξημένη ενεργειακή απόδοση είναι οι βασικότεροι λόγοι για την διερεύνηση της χρήσης της χρήσης των κυψελίδων καυσίμου και στα πλοία. Γενικά κάθε λίτρου

καυσίμου που καταναλώνεται στα πλοία παράγει 140 φορές περισσότερους ρύπους από ένα συμβατικό αυτοκίνητο.

#### 1.6.4 Μικροεφαρμογές

Οι κυψελίδες καυσίμου θα μπορούσαν να αλλάξουν τον κόσμο των τηλεπικοινωνιών από την στιφή που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κινητά τηλέφωνα και φορητούς ηλεκτρονικούς υπολογιστές με πολύ μεγαλύτερη διάρκεια ζωής της μπαταρίας. Για τις εφαρμογές αυτές η κατάλληλη επιλογή είναι η απευθείας μπαταρία Μεθανόλης. Εταιρίες όπως η Motorola, Toshiba, Samsung, Panasonic, Sanyo και Sony ότι οι κυψελίδες καυσίμου μπορούν να τροφοδοτήσουν τηλεπικοινωνιακό εξοπλισμό. Για παράδειγμα τα κινητά τηλέφωνα μπορούν να λειτουργούν τον διπλάσιο περίπου χρόνο σε σύγκριση με αυτά που λειτουργούν με τις συμβατικές μπαταρίες Li και να φορτίσουν μέσα σε μόλις 10 λεπτά. Όσο αναφορά τους φορητούς ηλεκτρονικούς υπολογιστές έχει αποδειχθεί ότι με τη χρήση κυψελίδων καυσίμου μπορούν να λειτουργούν για πάνω από 5 ώρες χωρίς ανεφοδιασμό. Άλλες εφαρμογές για μικροκυψελίδες καυσίμου είναι σε συσκευές τηλεϊδιοποίησης, video- ReWriters, ακουστικά βαρηκοΐας, ανιχνευτές καπνού, συναγερμούς ασφάλειας. Και σε αυτές τις εφαρμογές οι κυψελίδες καυσίμου τροφοδοτούνται με μεθανόλη.

#### 1.7 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα χρήσης κυψελίδων καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου πλεονεκτούν έναντι των μηχανών εσωτερικής καύσης και των μπαταριών σε πολλά σημεία. Η παραγωγή μηχανικής ενέργειας στις μηχανές εσωτερικής καύσης πραγματοποιείται με τη μετατροπή της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε θερμική, συνδυάζοντας το καύσιμο και το οξυγόνο σε υψηλές θερμοκρασίες. Η παραγόμενη θερμική ενέργεια μετατρέπεται σε μηχανική με αρκετές όμως απώλειες λόγω του περιορισμού του κύκλου Carnot. Η απουσία του περιορισμού αυτού είναι και το μεγαλύτερο πλεονέκτημα των κυψελών καυσίμου λόγω της απευθείας μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική και επομένως του μεγαλύτερου βαθμού απόδοσης. Ένα άλλο πλεονέκτημα των κυψελών είναι και οι χαμηλές εκπομπές ρύπων. Οι μπαταρίες, από την άλλη, είναι και αυτές ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια άμεσα σε ηλεκτρική. Η κύρια διαφορά τους με τις κυψέλες εντοπίζεται στο γεγονός ότι η μπαταρία περιέχει τα αντιδρώντα στο εσωτερικό της και συνεπώς, όταν εκφορτίζεται, πρέπει να

αντικατασταθεί ή να φορτιστεί εκ νέου. Σε αντιδιαστολή με την μπαταρία, τα αντιδρώντα στην κυψέλη είναι αποθηκευμένα εξωτερικά και πρέπει να υπάρχει συνεχόμενη τροφοδότησή τους για την εύρυθμη λειτουργία της. Τα αντιδρώντα της κυψέλης που είναι συνήθως υδρογόνο και ατμοσφαιρικός αέρας είναι αποθηκευμένα σε δεξαμενές υψηλής πίεσης οι οποίες επιτρέπουν την εύκολη αντικατάστασή τους.

### **Πλεονεκτήματα έναντι των μηχανών εσωτερικής καύσης**

- ✧ Αποτελούν πιο καθαρή πηγή ενέργειας. Οι κυψέλες καυσίμου παράγουν μόνο ηλεκτρική ενέργεια, θερμότητα και νερό. Το υδρογόνο όμως δεν απαντάται μόνο του στη φύση, οπότε πρέπει να παραχθεί. Η παραγωγή υδρογόνου γίνεται βασικά με τρεις τρόπους: με τη χρήση ορυκτών καυσίμων, με τη βοήθεια ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως η φωτοβολταϊκή, η αιολική, η υδραυλική, η γεωθερμική και η βιομάζα, και τέλος με ηλεκτρόλυση. Επικρατέστερη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου αυτή τη στιγμή είναι η αναμόρφωση του φυσικού αερίου. Ακόμα πάντως και σε αυτή την περίπτωση, που το υδρογόνο παράγεται από ορυκτό καύσιμο, η ρύπανση που προκαλείται είναι αρκετά μικρότερη σε σύγκριση με τις μηχανές που λειτουργούν με ορυκτά καύσιμα.
- ✧ Έχουν μεγαλύτερη απόδοση. Οι κυψέλες καυσίμου δε λειτουργούν σε θερμοδυναμικό κύκλο, επομένως δεν έχουν το αντίστοιχο αυστηρό όριο για την απόδοση, αλλά ισχύει για αυτές το όριο απόδοσης της χημικής αντίδρασης, το οποίο όμως είναι υψηλότερο. Ακόμα, τα μηχανικά μέρη που χρειάζονται, για παράδειγμα οι αντλίες, έχουν πολύ λιγότερες απώλειες από τα κινούμενα μέρη μιας μηχανής. Με συμπαραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας, η απόδοση μπορεί να ξεπεράσει το 90%.
- ✧ Είναι πολύ πιο αθόρυβα, καθώς τα κινούμενα μηχανικά μέρη είναι ελάχιστα.
- ✧ Είναι πιο αξιόπιστα, για τον ίδιο λόγο.
- ✧ Η συντήρησή τους είναι ευκολότερη.
- ✧ Λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.
- ✧ Ανταποκρίνονται πιο γρήγορα στις μεταβολές του φορτίου.
- ✧ Ευνοούν την κατανεμημένη παραγωγή ενέργειας.

### **Πλεονεκτήματα έναντι των μπαταριών**

- ✧ Οι κυψέλες καυσίμου παράγουν ενέργεια όσο τροφοδοτούνται με υδρογόνο και οξυγόνο. Αντίθετα οι μπαταρίες χρειάζονται φόρτιση.
- ✧ Τα συστήματα κυψελών υδρογόνου είναι ελαφρύτερα σε σχέση με τα αντίστοιχα συστήματα με μπαταρίες.
- ✧ Οι κυψέλες υδρογόνου είναι πιο αξιόπιστες, χρειάζονται λιγότερο τακτικά συντήρηση και έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής.

### **Μειονεκτήματα των κυψελών καυσίμου**

- ✧ Το κόστος των κυψελών καυσίμου είναι ακόμα πολύ μεγάλο.
- ✧ Η παραγωγή, η μεταφορά, η διανομή και η αποθήκευση του υδρογόνου παρουσιάζουν πολλές δυσκολίες. Ακόμα, η δημιουργία των κατάλληλων υποδομών για το δίκτυο μεταφοράς και διανομής του υδρογόνου απαιτεί τεράστια κεφάλαια.
- ✧ Το αέριο υδρογόνο έχει πολύ μεγάλο όγκο και αποθηκεύεται δύσκολα. Ακόμα και το υγρό υδρογόνο έχει πολύ μεγαλύτερο όγκο από ποσότητα πετρελαίου που αποδίδει την ίδια ποσότητα ενέργειας.
- ✧ Συνυπολογίζοντας όλο τον εξοπλισμό που χρειάζονται για τη λειτουργία τους, τα συστήματα κυψελών καυσίμου είναι βαρύτερα και πιο ογκώδη από μηχανές εσωτερικής καύσης, που είναι ικανές να παράγουν αντίστοιχη ποσότητα ενέργειας.

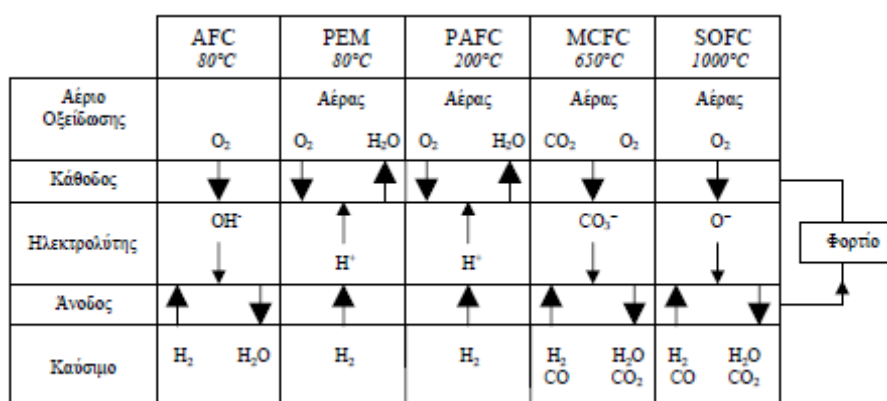
## **1.8 Τύποι κυψελών καυσίμου : [3]**

### **1.8.1 Κατηγοριοποίηση**

Ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται στις κυψελίδες καυσίμου κατηγοριοποιούνται σε 5 κύριες κατηγορίες. Η επιλογή του ηλεκτρολύτη καθορίζεται από τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας. Η θερμοκρασία καθορίζουν με τη σειρά τους τις ιδιότητες που θα πρέπει να έχουν τα υλικά στα τμήματα της κυψελίδας. Επιπλέον η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας καθορίζει και το καύσιμο με το οποίο πρέπει να τροφοδοτηθεί. Στις κυψελίδες χαμηλών θερμοκρασιών όλο το καύσιμο πρέπει να μετατρέπεται σε υδρογόνο πριν να εισέλθει στην κυψελίδα.

Επιπρόσθετα, ο καταλύτης της ανόδου στις κυψελίδες χαμηλών θερμοκρασιών μπορεί να δηλητηριαστεί σημαντικά από CO. Στις κυψελίδες υψηλής θερμοκρασίας CO και CH<sub>4</sub> μπορούν εσωτερικά να μετατραπούν σε υδρογόνο ή ακόμη και απευθείας να οξειδωθούν ηλεκτροχημικά:

- ✧ Αλκαλικές Κυψελίδες Καυσίμου (AFC)
- ✧ Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC)
- ✧ Κυψελίδες Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη (SOFC)
- ✧ Κυψελίδες Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (MCFC)
- ✧ Κυψελίδες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (PAFC)



Σχήμα 1. 6: Κίνηση ιόντων στις διάφορες κυψελίδες καυσίμου

Πίνακας 1. 1:Αντιδράσεις ανόδου και καθόδου

Κυψέλη καυσίμου	Αντίδραση ανόδου	Μεταφερόμενο ιόν	Αντίδραση Καθόδου
PEMFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	H <sup>+</sup>	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
AFC	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	OH <sup>-</sup>	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	H <sup>+</sup>	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
SOFC	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	O <sup>2-</sup>	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

### 1.8.2 Alkaline fuel cell (AFC)

Οι κυψέλες του τύπου αυτού χρησιμοποιήθηκαν σε διαστημικά προγράμματα. Είναι κυψέλες χαμηλών θερμοκρασιών με αρκετά καλή απόδοση. Επειδή δεν

χρησιμοποιούν ευγενή μέταλλα ως καταλύτες, η τιμή τους είναι σχετικά χαμηλότερη των άλλων τύπων (PEM). Από την άλλη, έχουν μικρή πυκνότητα ενέργειας και είναι ευαίσθητες στα CO<sub>2</sub> και CO τα οποία πρέπει να αφαιρούνται από τον αέρα τροφοδοσίας τους, πράγμα που αυξάνει την πολυπλοκότητα και το κόστος τους. Για τους παραπάνω λόγους, δεν προβλέπεται ότι θα χρησιμοποιηθούν σε αυτοκίνητα υδρογόνου.

### 1.8.3 Proton exchange membrane fuel cell (PEM FC)

Είναι οι κυψέλες με τις καλύτερες προοπτικές για χρήση στις οδικές μεταφορές. Απαιτείται όμως ακόμη έρευνα και ανάπτυξη στα υλικά που θα χρησιμοποιηθούν και ιδιαίτερα στην ανάπτυξη μεμβρανών μεσαίων θερμοκρασιών. Λόγω της σχετικά απλής τους δομής, υπάρχουν ελπίδες ότι με την μαζική τους παραγωγή θα μπορέσουν να γίνουν οικονομικά ανταγωνιστικές των κινητήρων εσωτερικής καύσης. Όμως, για να επιτευχθεί αυτό, πρέπει να βρεθεί τρόπος σημαντικής μείωσης της ποσότητας της πλατίνας που χρησιμοποιούν στον καταλύτη τους. Επίσης αναμένεται ότι οι κυψέλες του τύπου αυτού, θα έχουν μεγαλύτερη απόδοση από τις μηχανές εσωτερικής καύσης, κυρίως σε λειτουργία με μειωμένη ισχύ (όπου λειτουργούν στο μεγαλύτερο ποσοστό του χρόνου ζωής τους οι κινητήρες των αυτοκινήτων). Ωστόσο, φαίνεται ότι για την παραγωγή τους θα απαιτείται διπλάσια κατανάλωση ενέργειας σε σχέση με έναν αντίστοιχο κινητήρα εσωτερικής καύσης και τα αντίστοιχα αέρια θερμοκηπίου που θα παραχθούν για την κατασκευή ενός αυτοκινήτου υδρογόνου τύπου PEM, θα είναι 10% έως 60% περισσότερα από αυτά που παράγονται για την κατασκευή ενός συμβατικού.

### 1.8.4 Solid oxide fuel cell (SOFC)

Οι κυψέλες του τύπου αυτού βρίσκονται στο στάδιο της ανάπτυξης κυρίως για στατικές εφαρμογές ή για χρήση ως βοηθητικές πηγές ισχύος σε οχήματα. Έχουν το πλεονέκτημα ότι μπορούν να λειτουργήσουν είτε με υδρογόνο είτε με υδρογονάνθρακες ή και με “αναμορφωμένα” καύσιμα (δηλαδή μίγμα υδρογόνου, CO<sub>2</sub>, CO και μεθανίου), που προκύπτουν από επεξεργασία υδρογονανθράκων. Απαιτούν όμως το καύσιμο να είναι καθαρό από θείο. Οι κυψέλες του τύπου αυτού βρίσκονται στο στάδιο της ανάπτυξης κυρίως για στατικές εφαρμογές ή για χρήση ως βοηθητικές πηγές ισχύος σε οχήματα. Έχουν το πλεονέκτημα ότι μπορούν να λειτουργήσουν είτε με υδρογόνο είτε με υδρογονάνθρακες ή και με “αναμορφωμένα”

καύσιμα (δηλαδή μίγμα υδρογόνου, CO<sub>2</sub>, CO και μεθανίου), που προκύπτουν από επεξεργασία υδρογονανθράκων. Απαιτούν όμως το καύσιμο να είναι καθαρό από θείο. Για την μείωση του κόστους τους, απαιτείται έρευνα ώστε να επιτευχθεί η λειτουργία τους σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (700-900°C), ώστε να αντικατασταθούν τα κεραμικά υλικά κατασκευής τους με σχετικά φθηνότερα μέταλλα. Ακόμη, με την υπάρχουσα τεχνολογία, οι κυψέλες SOFC δεν είναι ικανές στις γρήγορες μεταβολές φορτίου και χρειάζονται μεγάλο χρόνο εκκίνησης.

### **1.8.5 Molten carbonate fuel cell (MCFC)**

Είναι κυψέλες που λειτουργούν με ανθρακούχα καύσιμα όπως φυσικό αέριο, βιοαέριο ή άλλους υδρογονάνθρακες. Προορίζονται για συμπαραγωγή θέρμανσης και ηλεκτρικής ενέργειας σε στατικές μονάδες. Είναι στο στάδιο της ανάπτυξης από τρεις εταιρίες παγκόσμια ('MTU' Germany, 'MOLCARE' Spain-Italy και 'FUEL CELL ENERGY' USA). Τα πρώτα συστήματα του τύπου αυτού έχουν εμφανιστεί στην αγορά σε ισχύ της τάξης των 250 kW αλλά σε πολύ υψηλές, μη ανταγωνιστικές των συμβατικών συστημάτων τιμές.

### **1.8.6 Phosphoric acid fuel cell (PAFC)**

Ενώ αρχικά είχε φανεί ότι οι κυψέλες του τύπου αυτού θα είχαν ευρεία εφαρμογή, η ανάπτυξή τους έχει σταματήσει. Η τελευταία εταιρεία που διέθετε εμπορικά τέτοιου τύπου κυψέλες (UTC FUEL CELLS USA), πρόσφατα έχει στραφεί στην ανάπτυξη των PEMFC.

## **1.9 Συμπαραγωγή**

### **1.9.1 Ιστορική αναδρομή**

Τις τελευταίες δεκαετίες όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα παρουσιάζεται μια συνεχής αύξηση της ζήτησης ηλεκτρικής ενέργειας ενώ παράλληλα ανακύπτει και το ζήτημα μείωσης των εκπεμπόμενων ρύπων. Για τον λόγο αυτό υπάρχει μια έντονη προσπάθεια αύξησης του βαθμού απόδοσης των μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, προκειμένου να μειωθεί η κατανάλωση καυσίμων και να καλυφθεί η αυξανόμενη ζήτηση.

Ο συμβατικός τρόπος κάλυψης των ηλεκτρικών και θερμικών φορτίων ενός καταναλωτή ή μιας ομάδας καταναλωτών είναι η αγορά ηλεκτρισμού από το εθνικό



δίκτυο και η καύση κάποιου καυσίμου (σε λέβητα, σε κλίβανο, κ.λπ) για την παραγωγή θερμότητας. Όμως η ολική κατανάλωση καυσίμου μειώνεται εάν εφαρμοστεί η συμπαραγωγή. (στα Αγγλικά: Cogeneration ή Combined Heat and Power, CHP).

Συμπαραγωγή είναι η συνδυασμένη παραγωγή ηλεκτρικής ή μηχανικής και θερμικής ενέργειας από την ίδια αρχική πηγή ενέργειας. Τα συστήματα συμπαραγωγής έχουν ως κύριο χαρακτηριστικό τους την ανάκτηση του μεγαλύτερου μέρους της παραγόμενης θερμικής ενέργειας, η οποία αν δεν μεσολαβήσει κάποια άλλη διεργασία, αποτελεί απλώς απώλεια προς το περιβάλλον, επιτυγχάνοντας με τον τρόπο αυτόν εξοικονόμηση πόρων και βελτιωμένη ενεργειακή απόδοση σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

Κατά την λειτουργία ενός συμβατικού θερμοηλεκτρικού σταθμού μεγάλα ποσά θερμότητας αποβάλλονται στο περιβάλλον είτε μέσω των ψυκτικών κυκλωμάτων (συμπυκνωμάτων ατμού, πύργων ψύξης, ψυγείων νερού κινητήρων Diesel κ.λπ.) είτε μέσω των καυσαερίων (αεριοστροβίλων, κινητήρων Diesel, κινητήρων Otto κ.λπ.). Το μεγαλύτερο μέρος αυτής της θερμότητας μπορεί να ανακτηθεί και να χρησιμοποιηθεί ωφέλιμα. Έτσι ενώ οι συμβατικοί σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής έχουν βαθμό απόδοσης από 30-45% ο βαθμός απόδοσης των συστημάτων συμπαραγωγής μπορεί να φτάσει ακόμη και το 80-85%.

Η συμπαραγωγή εμφανίστηκε στην Ευρώπη και στις Η.Π.Α γύρω στα 1890. Κατά τις πρώτες δεκαετίες του 20<sup>ου</sup> οι περισσότερες βιομηχανίες είχαν δικές τους μονάδες ηλεκτροπαραγωγής με ατμολέβητα-στρόβιλο που λειτουργούσαν με άνθρακα. Πολλές από τις μονάδες αυτές ήταν συμπαραγωγικές. Αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι περίπου το 58% του ηλεκτρισμού που παραγόταν σε βιομηχανίες των Η.Π.Α στις αρχές του αιώνα προέρχονταν από μονάδες συμπαραγωγής.

Κατόπιν ακολούθησε κάμψη κυρίως για δύο λόγους:

- ✧ ανάπτυξη των δικτύων μεταφοράς και διανομής ηλεκτρισμού που προφέρουν σχετικά φτηνή και αξιόπιστη ηλεκτρική ενέργεια
- ✧ διαθεσιμότητα υγρών καυσίμων και φυσικού αερίου σε χαμηλές τιμές που έκανε τη λειτουργία των λεβήτων οικονομικά συμφέρουσα.

Συνεχίζοντας με το παράδειγμα των Η.Π.Α η βιομηχανική συμπαραγωγή μειώθηκε στο 15% του όλου δυναμικού ηλεκτροπαραγωγής μέχρι το 1950 και έπεσε στο 5% μέχρι το 1974. Η πορεία αυτή είχε πλέον αντιστραφεί όχι μόνο στις Η.Π.Α

αλλά και σε χώρες της Ευρώπης, στην Ιαπωνία κ.α. γεγονός το οποίο οφείλεται κυρίως στην απότομη αύξηση των τιμών των καυσίμων από το 1973 και μετά.

Η ανοδική πορεία στη διάδοση της συμπαραγωγής συνοδεύτηκε και από αξιοσημείωτη πρόοδο της σχετικής τεχνολογίας. Οι βελτιώσεις και εξελίξεις συνεχίζονται και νέες τεχνικές αναπτύσσονται και δοκιμάζονται αλλά ήδη η συμπαραγωγή έχει φτάσει σε επίπεδο ωριμότητας με αποδεδειγμένη αποδοτικότητα και αξιοπιστία. Μια μεγάλη ποικιλία συστημάτων από πλευράς είδους, μεγέθους και λειτουργικών χαρακτηριστικών, είναι διαθέσιμη.

Η μείωση της κατανάλωσης καυσίμου που επιτυγχάνεται με την συμπαραγωγή συντελεί εν γένει σε μείωση και των εκπεμπόμενων ρύπων. Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι ενδεχόμενη η αύξηση των ρύπων σε τοπική κλίμακα γεγονός το οποίο επιβάλλει ιδιαίτερη προσοχή στην επιλογή της μονάδας και του πρόσθετου εξοπλισμού της.

Οι εφαρμογές της συμπαραγωγής διακρίνονται σε τέσσερις κύριους τομείς:

- ✧ σύστημα ηλεκτρισμού της χώρας
- ✧ βιομηχανικός
- ✧ εμπορικός-κτιριακός
- ✧ αγροτικός τομέας
- ✧ μεταφορές

Η εξοικονόμηση ενέργειας και η μείωση τουλάχιστον σε σφαιρική κλίμακα των ρύπων ίσως δεν είναι αρκετά κίνητρα για μία επένδυση σε συστήματα συμπαραγωγής εάν και η ίδια επένδυση δεν είναι οικονομικά βιώσιμη. Η εύρεση πόρων για τις σχετικές επενδύσεις και οι οικονομικές συνθήκες κάτω από τις οποίες θα λειτουργήσει μία μονάδα συμπαραγωγής είναι κρίσιμης σημασίας για την βιωσιμότητα της επένδυσης.

### 1.9.2 Σύγχρονες τεχνικές συμπαραγωγής

Τα περισσότερα συστήματα συμπαραγωγής μπορούν να χαρακτηριστούν είτε

- ✧ ως συστήματα “κορυφής” (topping systems) είτε ως
- ✧ ως συστήματα “βάσης” (bottoming systems).

Στα συστήματα “κορυφής” ρευστό υψηλής θερμοκρασίας χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρισμού ενώ η αποβαλλόμενη θερμότητα χαμηλής θερμοκρασίας χρησιμοποιείται σε θερμικές διεργασίες, θέρμανση χώρων η ακόμη και για παραγωγή πρόσθετης ηλεκτρικής ενέργειας.

Στα συστήματα “βάσης” παράγεται πρώτα θερμική ενέργεια υψηλής θερμοκρασίας (όπως π.χ. σε φούρνους χαλυβουργείων, υαλουργείων, εργοστασίων τσιμέντου κ.τ.λ.) και κατόπιν τα θερμά αέρια διοχετεύονται συνήθως σε λέβητα ανακομιδής θερμότητας που παράγεται ατμός που κινεί ατμοστροβιλογεννήτρια. Είναι επίσης δυνατό τα θερμά αέρια να διοχετευθούν σε αεριοστρόβιλο, που κινεί την ηλεκτρογεννήτρια χωρίς τη παρεμβολή λέβητα.

Τα κυριότερα σύγχρονα συστήματα συμπαραγωγής είναι:

- ✧ Συστήματα ατμοστροβίλου
- ✧ Συστήματα αεριοστροβίλου
- ✧ Συστήματα με παλινδρομική μηχανή εσωτερικής καύσης
- ✧ Συστήματα συνδυασμένου κύκλου
- ✧ Μηχανές Stirling
- ✧ Κύκλοι βάσης Rankine με οργανικά ρευστά
- ✧ Τυποποιημένες μονάδες συμπαραγωγής (Πακέτα)
- ✧ Κυψελίδες καυσίμου

Μια από τις πολλές εκδοχές που έχουν μελετηθεί τις τελευταίες δεκαετίες αποτελεί η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου, το ενδιαφέρον για τις οποίες εμφανίστηκε τις τελευταίες δεκαετίες. Τα συστήματα κυψελίδας καυσίμου τα οποία λειτουργούν σε υψηλό εύρος θερμοκρασιών μπορούν να συνδυαστούν με έναν αεριοστρόβιλο αποτελώντας έτσι ένα σύγχρονο, ιδιαίτερα υποσχόμενο, εναλλακτικό και ιδιαίτερα αποδοτικό σύστημα συμπαραγωγής.

### **1.10 Συνδυασμένος κύκλος κυψελίδας καυσίμου – αεριοστροβίλου**

Η τεχνολογία των αεριοστροβίλων προσφέρει έναν καθαρό, οικονομικό και αποδοτικό τρόπο παραγωγής ισχύος μεμονωμένα όσο και σε ένα ευρέος φάσματος συστημάτων συμπαραγωγής.

Ο αεριοστρόβιλος είναι μια θερμική μηχανή, δηλαδή μια μηχανή η οποία μετατρέπει την θερμότητα που παράγεται από την καύση ενός καυσίμου σε μηχανική ισχύ. Στους αεριοστροβίλους παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ο άξονας του αεριοστροβίλου συνδέεται με μια γεννήτρια οπότε και η μηχανική ενέργεια που παράγεται μετατρέπεται σε ηλεκτρική ισχύ.

Υπάρχουν διάφορα ήδη αρκετά διαφορετικά ήδη συστημάτων με αεριοστρόβιλο. Ο αεριοστρόβιλος μπορεί να λειτουργεί μεμονωμένα σε συνδυασμό με έναν ατμοστρόβιλο (συνδυασμένος κύκλος) ή και με μία κυψελίδα καυσίμου. Οι κυριότεροι τομείς εφαρμογής τους είναι στην βιομηχανία για παραγωγή ισχύος σε χερσαίες και θαλάσσιες στρατιωτικές εφαρμογές καθώς και σε σταθμούς άντλησης και διανομής αερίου και πετρελαίου.

Το βασικό τεχνικό εμπόδιο στην εφαρμογή των αεριοστροβίλων είναι ότι ένας αυτοδύναμος αεριοστρόβιλος λειτουργεί με χαμηλότερη απόδοση από μία αντίστοιχη εμβολοφόρα μηχανή. Επιπλέον η απόδοση μειώνεται αισθητά όταν λειτουργεί σε μερικό φορτίο και η καύση καυσίμων με χαμηλή θερμογόνο δύναμη μπορεί να μην είναι εφικτή. Βέβαια τα πάντα εξαρτώνται από τον τύπο του αεριοστροβίλου.

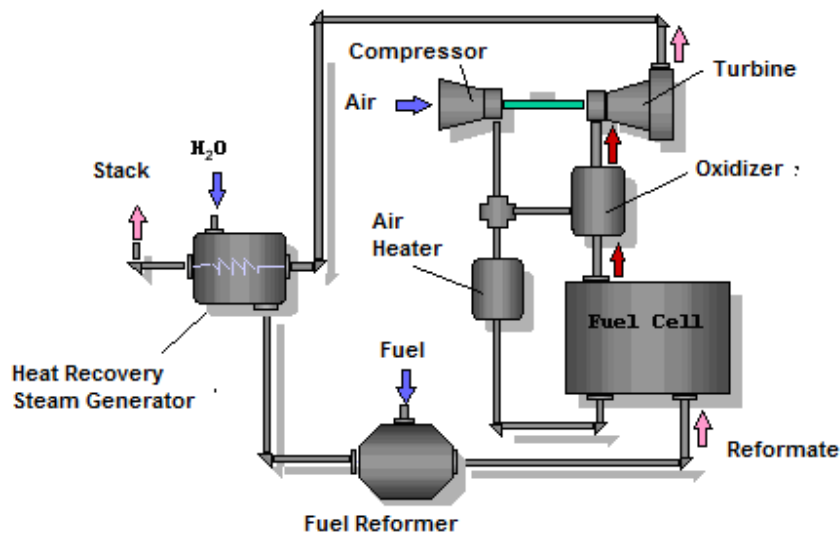
Γίνονται πολλές προσπάθειες για την αύξηση της απόδοσης των αεριοστροβίλων και γενικότερα η χρήση τους γίνεται ολοένα και πιο διαδεδομένη στα συστήματα συμπαραγωγής.

Από την άλλη οι κυψελίδες καυσίμου αποτελούν μια από τι πλέον ελπιδοφόρες ενεργειακές τεχνολογίες για μία σειρά από τομείς εφαρμογών και υπάρχει έντονο εμπορικό και οικολογικό ενδιαφέρον για τη χρήση τους.

Γενικά μία συστοιχία κυψελίδων καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας υπό πίεση μπορεί να λειτουργεί πιο αποδοτικά. Όμως η βελτιωμένη αυτή απόδοση από μόνη της δεν μπορεί να αντισταθμίσει το κόστος της συμπίεσης. Από την άλλη ο αεριοστρόβιλος χρειάζεται μία ζεστή και συμπιεσμένη ροή αερίου ώστε να λειτουργήσει. Από τη στιγμή που οι SOFC κυψελίδες καυσίμου λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες (800-1000°C) είναι σε θέση να παράγουν καυσαέριο πολύς υψηλής θερμοκρασίας. Αν η κυψελίδα λειτουργεί υπό πίεση τότε το καυσαέριο καταλήγει να είναι και θερμό αλλά και συμπιεσμένο με αποτέλεσμα να είναι σε θέση να θέτει σε λειτουργία έναν αεριοστρόβιλο. Στην περίπτωση αυτή μία SOFC κυψελίδα καυσίμου μπορεί να λειτουργεί υπό πίεση όπου το θερμό καυσαέριο που παράγεται κατά την λειτουργία της μπορεί να κινήσει και τον συμπιεστή αλλά και την ηλεκτρογεννήτρια.

Για να προκύψει ένα ολοκληρωμένο σύστημα εκτός από την κυψελίδα και τον στροβιλοσυμπιεστή είναι απαραίτητος ο συνδυασμός και άλλων ενεργειακών συστημάτων. Τις περισσότερες φορές είναι απαραίτητη η χρήση ενός καταλυτικού καυστήρα στον οποίο οξειδώνεται πλήρως το άκαυστο καύσιμο που προέρχεται από την κυψελίδα καυσίμου. Στον καυστήρα αυτό παράγεται ποσότητα θερμότητας η

οποία όταν είναι απαραίτητο χρησιμοποιείται για την προετοιμασία του αερίου με το οποίο τροφοδοτείται η άνοδος της κυψελίδας καυσίμου. Όταν το καύσιμο με το οποίο λειτουργεί το σύστημα δεν είναι καθαρό υδρογόνο αλλά κάποιος υδρογονάνθρακας όπως μεθάνιο αιθανόλη κ.τ.λ. είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθεί αναμόρφωση των καυσίμων αυτών για την παραγωγή υδρογόνου. Η αντίδραση αυτή επειδή είναι ενδόθερμη τις περισσότερες φορές εκμεταλλεύεται την θερμότητα που παράγεται από τον καυστήρα. Σε όλα αυτού του είδους συστήματα επίσης περιλαμβάνονται εναλλάκτες θερμότητας όπου τα θερμά καυσαέρια είτε από την κυψελίδα καυσίμου είτε από τον καυστήρα χρησιμοποιούνται για την προθέρμανση του συμπιεσμένου αέρα με το οποίο τροφοδοτείται η κάθοδος της κυψελίδας καυσίμου αλλά και την προθέρμανση του μείγματος καυσίμου το οποίο πρόκειται να αναμορφωθεί και τελικά να οδηγηθεί στην άνοδο της κυψελίδας καυσίμου.



Σχήμα 1. 7:Συνδυασμένος κύκλος κυψελίδας καυσίμου –αεριοστροβίλου (SOFC-GT) [8]

Στο Σχήμα 1.7 απεικονίζεται ένα τυπικό σύστημα κυψελίδας καυσίμου – αεριοστροβίλου (SOFC-GT) το οποίο τροφοδοτείται με φυσικό αέριο. Στην περίπτωση αυτή εκτός από την κυψελίδα και τον στροβιλοσυμπιεστή υπάρχουν ο καυστήρας που ικανοποιεί τις ενεργειακές απαιτήσεις του συστήματος και σύστημα ανάκτησης θερμότητας για την ανάκτηση θερμότητας του θερμού καυσαερίου και την ταυτόχρονη προθέρμανση τον αέρα που οδηγείται στη κάθοδο και ο αναμορφωτής στον οποίο δημιουργείται το αέριο μείγμα με το οποίο θα τροφοδοτηθεί η άνοδος της κυψελίδας καυσίμου.

## 1.11 Εφαρμογές

Οι κυψέλες καυσίμου είναι θεωρητικά κατάλληλες για συμπαραγωγή στο βιομηχανικό - εμπορικό - κτιριακό τομέα διαθέτοντας πλεονεκτήματα όπως η αρθρωτή (modular) δομή τους, η οποία διευκολύνει την κατασκευή μονάδων με την επιθυμητή ισχύ, η διατήρηση υψηλού ηλεκτρικού βαθμού απόδοσης, ακόμη και σε μερικό φορτίο (δηλαδή φορτίο μικρότερο του ονομαστικού), οι χαμηλές εκπομπές ρύπων και η χαμηλή στάθμη θορύβου. Εφόσον η τεχνολογία αυτή ωριμάσει τεχνικά και αποκτήσει ανταγωνιστικά στοιχεία κόστους θα αποτελέσει μία εξαιρετικά ενδιαφέρουσα προοπτική για τη συμπαραγωγή.

Από τους διάφορους τύπου κυψελίδων καυσίμου οι πρώτες που ήταν κατάλληλες ώστε να χρησιμοποιηθούν σε σταθμούς συμπαραγωγής και να είναι εμπορικά διαθέσιμες είναι οι κυψελίδες Φωσφορικού οξέος (PAFC). Επιδεικτικές μονάδες ισχύος 25 kW - 11 MW έχουν κατασκευασθεί σε διάφορες Ευρωπαϊκές χώρες, στις Η.Π.Α. και στην Ιαπωνία. Η θερμοκρασία λειτουργίας τους (περίπου 200°C) περιορίζει τη θερμοκρασία της ανακτώμενης θερμότητας. Υπάρχουν σήμερα τυποποιημένες μονάδες συμπαραγωγής με θερμότητα που είναι διαθέσιμη σε θερμοκρασία 80-90 °C. Αν και θεωρητικά το άνω όριο είναι πολύ υψηλό, ο ηλεκτρικός βαθμός απόδοσης ( $\eta_e$ ) των κυψελών φωσφορικού οξέος κυμαίνεται στην περιοχή του 37 - 45 %.

Οι κυψέλες τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC) και στερεού οξειδίου (SOFC) είναι θεωρητικά ακόμη πιο κατάλληλες για συμπαραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας υψηλής θερμοκρασίας (της τάξεως των 600 °C) και αναμένεται ότι θα έχουν ηλεκτρικό βαθμό απόδοσης της τάξης του 50 %. Ήδη έχουν γίνει αξιολογες προσπάθειες και συστήματα κυψελίδων καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών συνδυασμένες με αεριοστρόβιλο είναι πραγματικότητα.

Η Siemens Energy έχει να επιδείξει την επιτυχή δημιουργία υβριδικών συστήματος στο οποίο μία κυψελίδα καυσίμου στερεού οξειδίου συνδυάζεται με αεριοστρόβιλο (SOFC-GT). Παρακάτω παρουσιάζονται δύο φωτογραφίες των συστημάτων που κατασκευάστηκαν. Στο **Σχήμα 1.8** παρουσιάζεται ένα 220-kW SOFC/GT υβριδικό σύστημα το οποίο παρουσιάστηκε στο πανεπιστήμιο της California και χρηματοδοτήθηκε από το Southern California Edison.



**Σχήμα 1. 8:** 220-kW SOFC/GT στην California [8]

Το σύστημα αυτό είναι το πρώτο SOFC-GT υβριδικό σύστημα που κατασκευάστηκε στον κόσμο. Λειτουργήσε για 3400 ώρες περίπου επιτεύχθηκε απόδοση 53% και από τα 220kW ηλεκτρικής ισχύος που προέκυψαν τα 200 προέρχονται από την κυψελίδα καυσίμου και τα 20 από τον αεριοστρόβιλο. Στο **Σχήμα 1.9** ένα 300-kW αντίστοιχο σύστημα το οποίο παρουσιάστηκε στο Pittsburgh και αυτό από την Siemens Energy.



**Σχήμα 1. 9:** 300-kW SOFC/GT στην California στο Pittsburgh [8]

## 1.12 Αναφορές

- [1] Giacomelli, G., 2009 “The energy problem” Radiation Measurements xxx (2009) 1–10
- [2] (British Petroleum (BP), 2008;
- [3] Climate Change 2001: The Scientific Basis.
- [4] Altmann M.,et al, 2004 “Potential for Hydrogen as a Fuel for Transport in the Long Term (2020 2030)’’ - Institute for Prospective Technological Studies, European Commission, Joint Research Centre , *EUR 21090 EN*
- [5] Andu, J.M., Segura, F., 2009, “Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries” Renewable and Sustainable Energy Reviews13 pp. 2309–2322
- [6] Φραγκόπουλος Χρήστος Αθ., 1994, Συμπαράγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού
- [7] Pilavachi, P.A., 2000, “Power generation with gas turbine systems and combined heat and power” Applied Thermal Engineering, 20 pp. 1421-1429
- [8] National Fuel Cell research Center . University of California
- [9] [www.energy.siemens.com](http://www.energy.siemens.com)



# Κεφάλαιο 2

## *Εισαγωγή στις βασικές έννοιες της εξεργειακής ανάλυσης*

### **2.1 Εισαγωγή**

Στο κεφάλαιο αυτό θα διευκρινιστούν διάφορες έννοιες της θερμοδυναμικής που έχουν άμεση σχέση και είναι απαραίτητες για την κατανόηση και την μελέτη των ενεργειακών συστημάτων. Πιο συγκεκριμένα θα δοθεί η έννοια της θερμοδυναμικής και θα αναλυθούν οι δύο πρώτοι νόμοι της. Στη συνέχεια θα προσδιοριστεί το θερμοδυναμικό σύστημα και οι ιδιότητες που χαρακτηρίζουν την λειτουργία του όπως η εντροπία και η εξέργεια καθώς και τα ισοζύγια αυτών.

### **2.2 Ζητήματα Θερμοδυναμικής**

Η θερμοδυναμική μπορεί να θεωρηθεί ως η επιστήμη της ενέργειας. Παρόλο που ο καθένας έχει μία αίσθηση σχετικά με το τι είναι ενέργεια είναι δύσκολο να δοθεί

για αυτήν ένας ακριβής ορισμός. Η έννοια της ενέργειας μπορεί να γίνει αντιληπτή σαν ικανότητα πραγματοποίησης αλλαγών. Βασικό χαρακτηριστικό της ενέργειας είναι ότι μετατρέπεται εύκολα από τη μια μορφή στην άλλη, ακόμη και σε βαθμό που να μη γίνεται αντιληπτό στη φύση.

Η διαδικασία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας τόσο στους αεριοστρόβιλους όσο και στις κυψελίδες καυσίμου και γενικότερα η λειτουργία κάθε θερμοδυναμικής μονάδας όπως είναι οι εναλλάκτες θερμότητας οι θάλαμοι καύσης κ.τ.λ. στηρίζεται στις εξισώσεις της θερμοδυναμικής.

### 2.3 Θερμοδυναμικό σύστημα

Με τον όρο **θερμοδυναμικό σύστημα** χαρακτηρίζεται μια ποσότητα ύλης ή μια περιοχή στο χώρο η οποία έχει επιλεγεί για μελέτη. Η μάζα ή η περιοχή έξω από το σύστημα ονομάζεται **περιβάλλον**. Η πραγματική ή η υποθετική επιφάνεια που χωρίζει το σύστημα από το περιβάλλον ονομάζεται **όριο** ή **οριακή επιφάνεια**. Τα όρια ενός συστήματος μπορεί να είναι σταθερά ή να μετακινούνται. Σημειώνεται ότι τα όρια του συστήματος είναι οι επιφάνειες επαφής και μοιράζονται μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος. Χρησιμοποιώντας μαθηματική ορολογία τα όρια έχουν μηδενικό πάχος και έτσι δεν είναι δυνατό να περιέχουν μάζα ή να καταλαμβάνουν όγκο.

Ένα σύστημα μπορεί να είναι ανοικτό ή κλειστό, ανάλογα με το εάν έχει επιλεγεί μια σταθερή μάζα ή ένας σταθερός χώρος. Οι θερμοδυναμικές σχέσεις που ισχύουν για ανοιχτά και για κλειστά συστήματα είναι διαφορετικές. Για το λόγο αυτό πριν από την ανάλυση της διεργασίας έχει μεγάλη σημασία να καθορίζεται το είδος του συστήματος. Σε κάθε θερμοδυναμικό πρόβλημα θα πρέπει να καθορίζεται με ακρίβεια το σύστημα που πρέπει να μελετηθεί. Στις περισσότερες περιπτώσεις το είδος του συστήματος είναι προφανές και ο καθορισμός των οριακών επιφανειών του μπορεί να φαίνεται περιττή και ανιαρή διαδικασία. Σε άλλες περιπτώσεις το σύστημα που εξετάζεται ενδέχεται να είναι πολύπλοκο και η κατάλληλη επιλογή των οριακών επιφανειών μπορεί να απλοποιεί κατά πολύ την ανάλυσή του.

Ένα **κλειστό σύστημα** (που ονομάζεται και **μάζα ελέγχου**) αποτελείται από μια ορισμένη ποσότητα μάζας, ενώ καμιά ποσότητα μάζας δε μπορεί να εισέλθει ή να εξέλθει από αυτό. Αντίθετα, η ενέργεια είτε με τη μορφή της θερμότητας είτε με τη μορφή έργου μπορεί να διαπεράσει τις οριακές επιφάνειες ενός κλειστού συστήματος και ο όγκος ενός κλειστού συστήματος δεν είναι απαραίτητο να είναι σταθερός. Στην

ειδική περίπτωση που ούτε η ενέργεια διαπερνάει τις οριακές επιφάνειες το **σύστημα** ονομάζεται **απομονωμένο ή μονωμένο**.

Το **ανοιχτό σύστημα** ή αλλιώς όγκος ελέγχου είναι μια κατάλληλα επιλεγμένη περιοχή του χώρου. Σε αντίθεση με τα κλειστά, τα ανοιχτά θερμοδυναμικά συστήματα δεν έχουν σταθερή μάζα, αλλά διαρρέονται από ρεύμα μάζας. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ανοιχτών θερμοδυναμικών συστημάτων είναι οι συμπιεστές, οι στρόβιλοι, οι συμπυκνωτές, οι θάλαμοι καύσης των αεριοστροβίλων, καθώς και οι κυψελίδες καυσίμου δηλαδή τα βασικά στοιχεία των ατμοηλεκτρικών και αεριοστροβιλικών και ηλεκτροχημικών μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

## 2.4 Νόμοι της θερμοδυναμικής

Η ροή και η μετατροπή της ενέργειας από μία μορφή σε άλλη που συμβαίνει σε κάθε σύστημα ακολουθεί ορισμένους βασικούς κανόνες που είναι γνωστοί ως **Νόμοι της Θερμοδυναμικής** :

### 2.4.1 Πρώτος Νόμος της Θερμοδυναμικής-

Η ενέργεια δεν μπορεί να δημιουργηθεί από το μηδέν και δεν μπορεί να καταστραφεί, δεν χάνεται. Μπορεί να μεταβάλλεται από τη μία μορφή στην άλλη και να μεταφέρεται από έναν τόπο σε έναν άλλο, αλλά το σύνολο της ενέργειας στο Σύμπαν είναι σταθερό. Ο πρώτος νόμος αναφέρεται στην ποσότητα της ενέργειας, μας δίνει τη δυνατότητα να βρούμε σχέσεις και να κάνουμε υπολογισμούς, να βρούμε τελικά πόση ενέργεια είναι διαθέσιμη υπό τη μορφή άνθρακα, ηλεκτρισμού και ηλιακής ενέργειας κ.λπ. και πόση χάθηκε με τη μορφή θερμότητας στο περιβάλλον. Αναφέρεται συχνά και ως Νόμος Διατήρησης της Ενέργειας ή νόμος της Ποσότητας.

**ΔΙΑΤΥΠΩΣΗ: Δεν γίνεται να πάρουμε κάτι από το τίποτα**

Η συνολική μεταβολή της ολικής ενέργειας ενός συστήματος κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας είναι ίση με τη διαφορά ανάμεσα στην ολική ενέργεια που εισέρχεται στο σύστημα και στην ολική ενέργεια που εξέρχεται από αυτό.

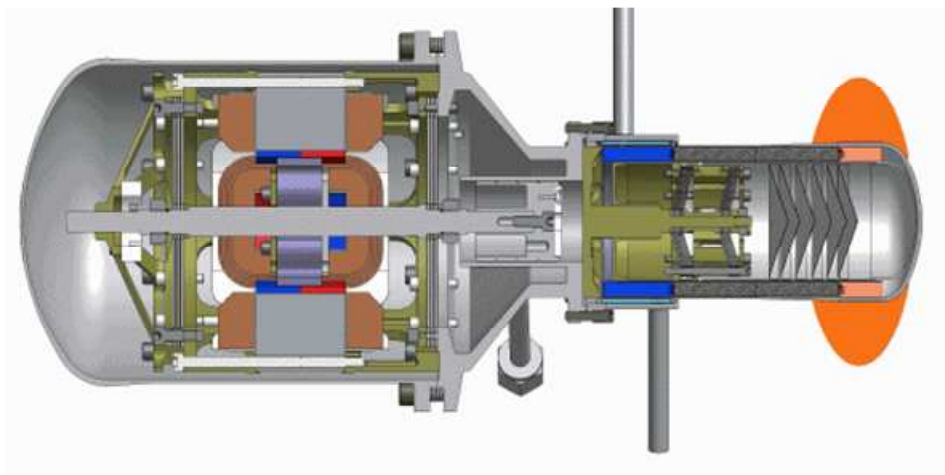
$$E_{in} - E_{out} = \Delta E_{system} \text{ (kJ)} \quad (2.1)$$

Έτσι, σε ένα κλειστό σύστημα όπου δεν λαμβάνει χώρα η μεταφορά μάζας μέσω των οριακών επιφανειών του, το ισοζύγιο ενέργειας μπορεί να γραφεί συναρτήσει των αλληλεπιδράσεων θερμότητας και έργου. Οι σχέσεις του ισοζυγίου ενέργειας (ή του πρώτου νόμου της θερμοδυναμικής) χρησιμοποιούνται εύκολα όταν είναι γνωστές οι ποσότητες και οι διευθύνσεις των μεταφορών θερμότητας και έργου. Δηλαδή το ισοζύγιο ενέργειας για οποιοδήποτε σύστημα και οποιαδήποτε διεργασία περιγράφεται από την παρακάτω σχέση.

$$Q - W = \Delta U \quad (2.2)$$

Όπου  $U$  η εσωτερική ενέργεια  $Q$  η απορροφημένη θερμική ενέργεια και  $W$  το παραγόμενο μηχανικό έργο.

Για παράδειγμα η μηχανή Stirling μπορεί να χαρακτηριστεί σαν ένα κλειστό σύστημα στο οποίο το εργαζόμενο αέριο (συνήθως αέρας αλλά και κάποιες φορές ήλιο ή υδρογόνο) θερμαίνεται και ψύχεται εν αλλαξ' με αποτέλεσμα να μετατοπίζεται αλλάζοντας θέση μέσα στο σύστημα παράγοντας έτσι ωφέλιμο έργο.



Σχήμα 2.1: Κλειστό σύστημα (μηχανή Stirling)

Στα ανοιχτά θερμοδυναμικά συστήματα, τα οποία διαρρέονται από ένα ρεύμα μάζας του οποίου η ροή είναι μόνιμη και συνεχής ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος διατυπώνεται ως εξής:

$$\sum \dot{Q}_i - \dot{W} + \sum_{in} \dot{m} h^o - \sum_{out} \dot{m} h^o = \frac{dE}{dt} \quad (2.3)$$

όπου  $E$  είναι η ενέργεια του συστήματος που αποτελείται από το άθροισμα της εσωτερικής ενέργειας  $U$ , της κινητικής ενέργειας και της δυναμικής ενέργειας και:

$\dot{m}$  : ροή μάζας ανά δευτερόλεπτο

$u$  : ειδική εσωτερική ενέργεια

$c$ : ταχύτητα

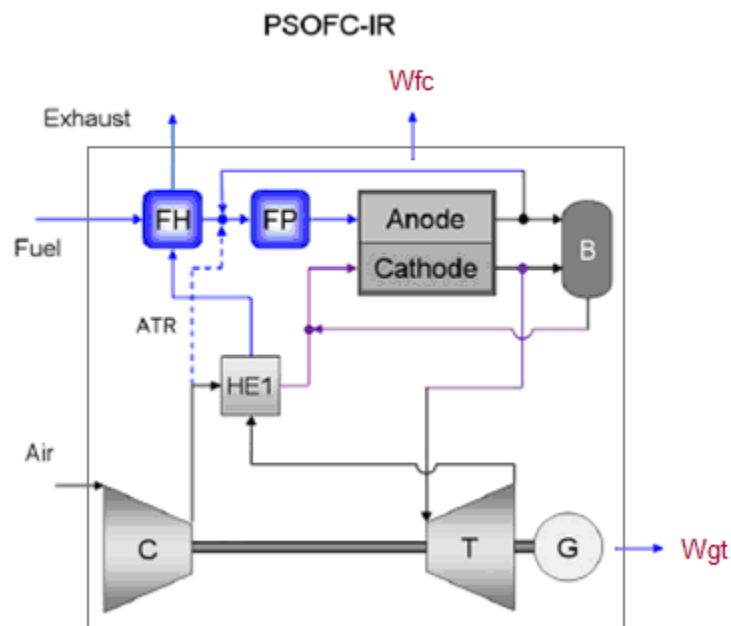
$g$ : επιτάχυνση βαρύτητας

$z$ : το υψόμετρο

$h^o$  : ολική ενθαλπία

Εάν η κινητική και η δυναμική ενέργεια θεωρηθούν αμελητέες, η ειδική ενθαλπία χρησιμοποιείται στην γενική εξίσωση του πρώτου θερμοδυναμικού νόμου και έτσι η εξίσωση (3.6) μετατρέπεται στην εξής:

$$\sum \dot{Q}_i - \dot{W} + \sum_{in} \dot{m} h - \sum_{out} \dot{m} h = 0 \quad (2.4)$$



Σχήμα 2.2: Ανοιχτό σύστημα κυψελίδας καυσίμου- αεριοστροβίλου

Το σύστημα κυψελίδας καυσίμου-αεριοστροβίλου αποτελεί ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα ανοιχτού θερμοδυναμικού συστήματος και περιλαμβάνει όλες τις συσκευές που συμμετέχουν στη λειτουργία του. Το σύστημα αξιοποιεί την ενέργεια που προέρχεται από το κάυσιο της τροφοδοσίας για την παραγωγή ηλεκτρικής

ισχύος από την κυψελίδα καυσίμου και τον αεριοστρόβιλο η οποίο εξέρχεται από το σύστημα προς κατανάλωση. Είναι προφανής ο λόγος που αποτελεί ένα ανοιχτό σύστημα αφού αέρας και καύσιμο τροφοδοτούνται συνεχώς στο σύστημα και το παραγόμενο καυσαέριο συνεχώς εξέρχεται από αυτό. Υπάρχει συνεχώς ροή μάζας

#### 2.4.2 Δεύτερος Νόμος Θερμοδυναμικής:

Κάθε φορά που η ενέργεια μετατρέπεται από τη μια μορφή στην άλλη, ένα ποσό της αποδίδεται, χάνεται στο περιβάλλον με τη μορφή υποβαθμισμένης (εξασθενημένης) θερμικής ενέργειας. Δηλαδή ένα χαρακτηριστικό της ενέργειας είναι ότι κάθε φορά που περνά από τη μία μορφή στην άλλη, μόνο ένα ορισμένο ποσοστό της ενέργειας μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Η υπόλοιπη ενέργεια, μεταφέρεται τελικά στο περιβάλλον με τη μορφή θερμότητας, η οποία είναι μη αξιοποιήσιμη μορφή ενέργειας. Τα παραπάνω σημαίνουν ότι η ενέργεια εκτός από ποσότητα έχει και ότι οι πραγματικές διεργασίες λαμβάνουν χώρα στην κατεύθυνση της ελάττωσης της ποιότητας της ενέργειας. Προκύπτει λοιπόν ότι δεν μπορούμε να εξοικονομήσουμε ενέργεια ανακυκλώνοντας την ίδια την ενέργεια (όπως κάνουμε με την ύλη). Αυτό επιβάλλει ο 2ος Νόμος της Θερμοδυναμικής που ονομάζεται και νόμος της Εντροπίας ή νόμος της Ποιότητας

**ΔΙΑΤΥΠΩΣΗ: Δεν γίνεται πάντα να αποκτούμε ξανά όλα όσα δαπανήσαμε**

Η χρήση του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου δεν περιορίζεται στον προσδιορισμό της κατεύθυνσης μιας διεργασίας. Ο νόμος αυτός υποστηρίζει ότι η ενέργεια εκτός από ποσότητα έχει και ποιότητα. Ο πρώτος νόμος ασχολείται μόνο με την ποσότητα της ενέργειας και τις μετατροπές της από τη μια μορφή στην άλλη χωρίς να κάνει αναφορά στην ποιότητα της ενέργειας. Η διατήρηση της ποιότητας της ενέργειας είναι ένα πρόβλημα που αφορά τον μηχανολόγο μηχανικό και ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος παρέχει τα απαραίτητα εργαλεία για τον υπολογισμό της ποιότητας και της υποβάθμισής της κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας. Επιπλέον, ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των θεωρητικών ορίων της απόδοσης πολλών μηχανικών διατάξεων, όπως οι θερμικές μηχανές και τα ψυγεία. Με τον όρο θερμικές μηχανές περιγράφονται όλες οι διατάξεις παραγωγής έργου, που λειτουργούν ή όχι σε κύκλο.

Έτσι, η θερμική απόδοση μιας μηχανής δίνεται από τη σχέση:

$$\eta_{th} = \frac{W_{net,out}}{Q_{in}} = 1 - \frac{Q_{out}}{Q_{in}} \quad (2.5)$$

Χαρακτηριστικό παράδειγμα διάταξης παραγωγής έργου που ικανοποιεί τον ορισμό της θερμικής μηχανής είναι μια μονάδα παραγωγής ισχύος με υδρατμό. Απόδοση μιας θερμικής μηχανής ορίζεται το κλάσμα της θερμότητας που μετατρέπεται σε έργο και συμβολίζεται με  $\eta_{th}$  και είναι πάντα μικρότερη της μονάδας. Πιο συγκεκριμένα, ένας βενζινοκινητήρας έχει απόδοση έως 25%. Η απόδοση αυτή αυξάνεται στους πετρελαιοκινητήρες περίπου στο 35% και στις συνδυασμένες μονάδες συμπαραγωγής ισχύος η απόδοση αυτή μπορεί να αγγίξει το 40 - 45%. Γίνεται εύκολα αντιληπτό, ότι ένα μεγάλο ποσό ενέργειας αποβάλλεται από τις θερμικές μηχανές με τη μορφή θερμότητας. Έτσι οποιαδήποτε μηχανή για να διαγράψει ένα κύκλο πρέπει να απορρίψει ένα ποσό θερμότητας σε μια δεξαμενή χαμηλής θερμοκρασίας (συνήθως το περιβάλλον) ακόμη και αν λειτουργεί σε ιδανικές συνθήκες. Δηλαδή καμία θερμική μηχανή δεν μπορεί να μετατρέψει σε έργο ολόκληρο το ποσό θερμότητας που λαμβάνει.

Ο περιορισμός αυτός ως προς τη θερμική απόδοση των μηχανών αποτελεί τη βάση για τη διατύπωση του δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής των Kelvin και Planck, η οποία αναφέρει τα εξής: «Μια διάταξη που λειτουργεί σε κύκλο είναι αδύνατο να παίρνει θερμότητα από μια μόνο δεξαμενή και να παράγει έργο». Δηλαδή, μια θερμική μηχανή, προκειμένου να λειτουργήσει, πρέπει να εναλλάσσει θερμότητα τόσο με μια πηγή χαμηλής θερμοκρασίας, όσο και μια πηγή υψηλής θερμοκρασίας. Επίσης η διατύπωση των Kelvin και Planck μπορεί να διατυπωθεί ως εξής: «Καμία θερμική μηχανή δεν μπορεί να έχει απόδοση 100%, ή προκειμένου να λειτουργήσει μια διάταξη παραγωγής ισχύος, το ρευστό λειτουργίας πρέπει να ανταλλάσσει θερμότητα με το περιβάλλον και με ένα φούρνο».

Στο σημείο αυτό πρέπει να ξεκαθαριστεί ότι με τον όρο απόδοση, εννοούμε συνήθως πόσο αποτελεσματικά πραγματοποιείται μια διεργασία μετατροπής ή μεταφοράς ενέργειας. Αξίζει όμως να δούμε την απόδοση των συστημάτων που λειτουργούν με καύση κάποιου καυσίμου. Έτσι, η λειτουργία των μηχανών καύσης χαρακτηρίζεται από την απόδοση της καύσης, που ορίζεται ως η θερμότητα που απελευθερώνεται, όταν μια συγκεκριμένη ποσότητα καυσίμου καίγεται πλήρως και τα προϊόντα της καύσης ψύχονται σε θερμοκρασία δωματίου:

$$\eta_{\text{καύσης}} = \frac{Q}{HV} \quad (2.6)$$

Q είναι η θερμότητα που απελευθερώνεται κατά την καύση και HV (Heating Value) είναι η θερμογόνος δύναμη του καυσίμου. Τα περισσότερα καύσιμα περιέχουν υδρογόνο, το οποίο κατά την καύση σχηματίζει νερό. Στην περίπτωση αυτή η θερμογόνος δύναμη του καυσίμου εξαρτάται από τη φάση στην οποία βρίσκεται το νερό (υγρό ή ατμός). Κατά αυτό τον τρόπο, η θερμογόνος δύναμη ονομάζεται κατώτερη θερμογόνος δύναμη (Lower Heating Value) όταν το νερό εξέρχεται με τη μορφή ατμού και ανώτερη θερμογόνος δύναμη (Higher Heating Value), όταν το νερό στα αέρια της καύσης είναι πλήρως συμπυκνωμένο και ανακτάται η θερμότητα εξάτμισης. Η διαφορά ανάμεσα σε αυτές τις δύο θερμομαντικές αξίες είναι ίση με το γινόμενο της ποσότητας του νερού επί την ενθαλπία εξάτμισης του σε θερμοκρασία δωματίου.

Εκτός από την διατύπωση του δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής από τους Kelvin και Planck, υπάρχει και η απόδοση κατά τον Clausius, η οποία αναφέρει: «Δεν είναι δυνατό να κατασκευαστεί μια διάταξη η οποία να λειτουργεί σε κύκλο με μοναδικό στόχο τη μεταφορά θερμότητας από ένα σώμα χαμηλότερης θερμοκρασίας προς ένα σώμα υψηλότερης θερμοκρασίας». Οι δύο διατυπώσεις είναι ισοδύναμες ως προς τις συνέπειές τους και αποτελούν τις επικρατέστερες διατυπώσεις για το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο.

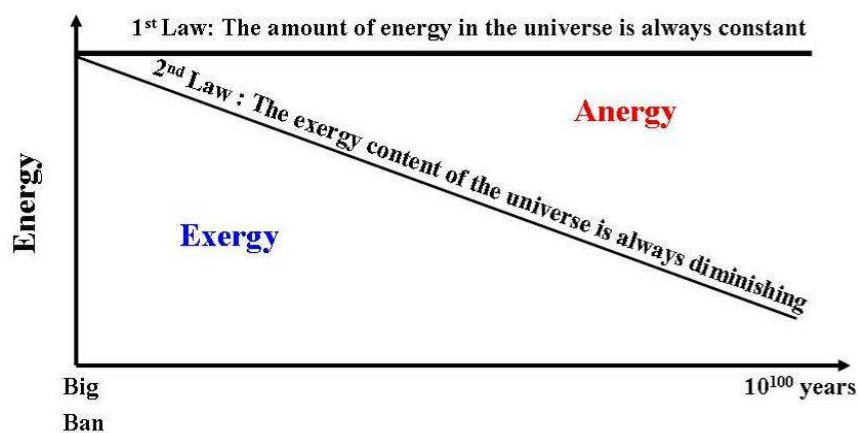
## 2.5 Εντροπία - Εξέργεια

Ολοκληρώνοντας με την παρουσίαση των δύο θεμελιωδών νόμων της θερμοδυναμικής, στην ενότητα 2.4 γίνεται η λεπτομερής παρουσίαση των όρων της εξέργειας και της εντροπίας. Για να καθοριστεί πόσο εύκολο είναι να πραγματοποιηθεί μια πραγματική διεργασία είναι αναγκαίο να καθοριστεί ένα μέτρο της ποιότητας της ενέργειας ή ένα μέτρο της διαθεσιμότητας που έχει ένα σύστημα να μετατρέψει μια μορφή ενέργειας σε ωφέλιμο έργο. Το ωφέλιμο έργο που προσφέρεται από το σύστημα μεγιστοποιείται όταν δεν υπάρχουν απώλειες, δηλαδή όταν η διεργασία πραγματοποιείται αντιστρεπτά. Ακόμη, μεγιστοποιείται όταν η τελική κατάσταση του συστήματος είναι η κατάσταση πλήρους εξάντλησης, δηλαδή όταν το σύστημα βρίσκεται σε θερμική, μηχανική και χημική ισορροπία με το περιβάλλον του.



Η διαθεσιμότητα (*availability*) ή το μέγιστο δυνατό ωφέλιμο έργο που παρέχει το σύστημα καθώς μεταβαίνει αντιστρεπτά από την αρχική του κατάσταση στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας με το περιβάλλον ονομάζεται εξέργεια. Είναι αναγκαίο όμως να κατανοηθεί πως η εξέργεια δεν παριστάνει την πραγματική ποσότητα του έργου που θα παράγει με την εγκατάστασή της μια οποιαδήποτε συσκευή παραγωγής έργου. Αντίθετα, παριστάνει το ανώτερο όριο της ποσότητας του έργου που μπορεί να παράγει μια συσκευή χωρίς να παραβιάζει κάποιον από τους δύο θερμοδυναμικούς νόμους. Πάντα θα υπάρχει μια απόκλιση (μικρή ή μεγάλη) ανάμεσα στην εξέργεια και στο πραγματικό έργο που παράγει μια συσκευή. Η διαφορά αυτή παριστάνει τα περιθώρια βελτίωσης για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης της συσκευής. Η εξέργεια ενός συστήματος σε μια δεδομένη κατάσταση εξαρτάται από τις συνθήκες του περιβάλλοντος του και τις ιδιότητες του συστήματος. Επομένως, η εξέργεια είναι μια ιδιότητα του συνδυασμού συστήματος – περιβάλλοντος και όχι μόνο του συστήματος. Συνοψίζοντας, η εξέργεια (*exergy*) είναι το μέγιστο δυνατό ωφέλιμο ποσό ενέργειας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή έργου, ενώ το υπόλοιπο ποσό ενέργειας που δεν μπορεί να αξιοποιηθεί ονομάζεται ανέργεια (*anergy*).

Ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος οδήγησε και στον ορισμό μιας νέας ιδιότητας, της εντροπίας,  $s$ , που αποτελεί το ποσοτικό μέτρο της μικροσκοπικής αταξίας ενός συστήματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε οποιαδήποτε διεργασία (μη ισεντροπική) υπάρχει πάντα παραγωγή εντροπίας και το αξίωμα αυτό ονομάζεται αρχή αύξησης της εντροπίας.



Σχήμα 2.3: Υποβάθμιση της ενέργειας στο σύμπαν στο πέρασμα του χρόνου [2] .

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, η ποσότητα της ενέργειας στο συμπάν παραμένει σταθερή (πρώτος θερμοδυναμικός νόμος). Όμως το ποσοστό της ωφέλιμης ενέργειας (εξεργειας) μειώνεται συνεχώς με ταυτόχρονη αύξηση της μη αξιοποιήσιμης μορφής της ενέργειας (ανέργειας). Μία ακόμη γραφική απεικόνιση ανάμεσα στην σχέση της ενέργειας, της εξεργειας και της ανέργειας μπορεί να δοθεί απλουστευμένα στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 2. 4: Σχέση ενέργεια εξεργειας και ανέργειας [2].

## 2.6 Ισοζύγιο εντροπίας

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, η εντροπία είναι μια θερμοδυναμική ιδιότητα και αποτελεί το ποσοτικό μέτρο της μικροσκοπικής αταξίας ενός συστήματος. Κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας υπάρχει πάντα ο όρος παραγωγής της εντροπίας ( $s_{gen}$ ), η οποία προκαλείται από μεταφορά θερμότητας, από ροή μάζας και από αναντιστρεπτότητες. Η μελέτη της  $s_{gen}$  αποτελεί κριτήριο για το αν μια διεργασία είναι αντιστρεπτή, μη αντιστρεπτή ή αδύνατη όπως φαίνεται στην παρακάτω σχέση:

$$\begin{aligned} s_{gen} = \Delta s_{total} > 0 & \text{ μη αντιστρεπτή διεργασία} \\ s_{gen} = \Delta s_{total} = 0 & \text{ αντιστρεπτή διεργασία} \\ s_{gen} = \Delta s_{total} < 0 & \text{ αδύνατη διεργασία} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Το ισοζύγιο εντροπίας για οποιοδήποτε σύστημα και οποιαδήποτε διεργασία γράφεται ως εξής:

$$s_{in} - s_{out} + s_{gen} = \Delta s_{system} \quad (2.8)$$

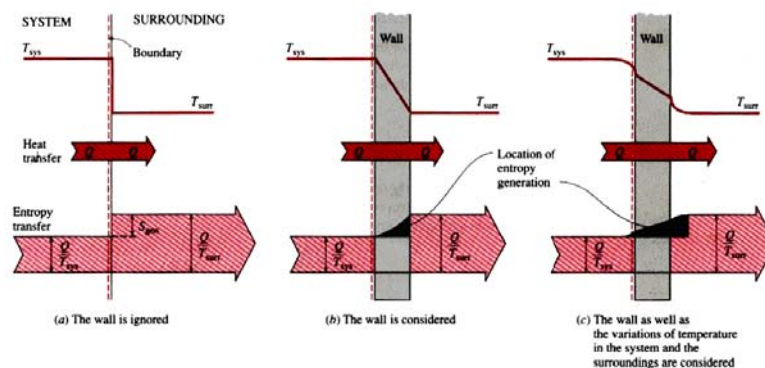
ή με τη μορφή ρυθμών:

$$\dot{S}_{in} - \dot{S}_{out} + \dot{S}_{gen} = \Delta \dot{S}_{system} \quad (2.9)$$

ή ανά μονάδα μάζας:

$$s_{in} - s_{out} + s_{gen} = \Delta s_{system} \quad (2.10)$$

όπου οι ρυθμοί μεταφοράς εντροπίας με μεταφορά θερμότητας ( $\dot{Q}$ ) και με μεταφορά μάζας ( $\dot{m}$ ) παριστάνονται αντίστοιχα με  $\dot{s}_{heat} = \dot{Q}/T$  και  $\dot{s}_{mass} = \dot{m}s$ . Αναλυτικότερα, στο **Σχήμα 3.4** απεικονίζεται η παραγωγή εντροπίας λόγω μεταφοράς θερμότητας κατά μήκος μιας πεπερασμένης διαφοράς θερμοκρασίας.



**Σχήμα 2.5:** Γραφική παράσταση παραγωγής εντροπίας λόγω μεταφοράς θερμότητας κατά μήκος μιας πεπερασμένης διαφοράς θερμοκρασίας [1].

### 2.6.1 Κλειστά συστήματα

Σε ένα κλειστό σύστημα δε λαμβάνει χώρα ροή μάζας διαμέσου των οριακών επιφανειών και η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος είναι απλώς η διαφορά ανάμεσα στην αρχική και τελική εντροπία. Η μεταβολή της εντροπίας ενός κλειστού συστήματος οφείλεται στη μεταφορά εντροπίας που συνοδεύει τη μεταφορά θερμότητας και την παραγωγή εντροπίας μέσα στα όρια του συστήματος. Αν η μεταφορά θερμότητας προς το σύστημα θεωρηθεί θετική, το γενικό ισοζύγιο εντροπίας για ένα κλειστό σύστημα γράφεται ως εξής:

$$\sum \frac{Q_k}{T_k} + s_{\text{gen}} = \Delta s_{\text{system}} = s_2 - s_1 \quad (2.11)$$

### 2.6.2 Όγκοι ελέγχου

Οι σχέσεις του ισοζυγίου εντροπίας για όγκους ελέγχου διαφέρουν από τις αντίστοιχες σχέσεις για κλειστά συστήματα. Η διαφορά αυτή εντοπίζεται στο γεγονός ότι οι σχέσεις που αναφέρονται στους όγκους ελέγχου περιλαμβάνουν ένα ακόμη μηχανισμό ανταλλαγής της εντροπίας: τη ροή μάζας διαμέσου των οριακών επιφανειών. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, το ισοζύγιο εντροπίας σε έναν όγκο ελέγχου γράφεται ως εξής:

$$\sum \frac{Q_k}{T_k} + \sum m_i s_i - \sum m_e s_e + s_{\text{gen}} = s_2 - s_1 \quad (2.12)$$

ή με τη μορφή ρυθμών:

$$\sum \frac{\dot{Q}_k}{T_k} + \sum \dot{m}_i s_i - \sum \dot{m}_e s_e + \dot{s}_{\text{gen}} = \Delta \dot{s} \quad (2.13)$$

Οι περισσότεροι όγκοι ελέγχου που συναντά κανείς στην πράξη, όπως στρόβιλοι, συμπιεστές, ακροφύσια, διαχυτήρες, εναλλάκτες θερμότητας, σωλήνες και αγωγοί λειτουργούν σταθερά και δεν εμφανίζουν μεταβολή της εντροπίας τους. Επομένως, η σχέση του ισοζυγίου εντροπίας για μια γενική διεργασία σταθεροποιημένης ροής είναι:

$$\dot{s}_{\text{gen}} = \sum \dot{m}_e s_e - \sum \dot{m}_i s_i - \sum \frac{\dot{Q}_k}{T_k} \quad (2.14)$$

Στην περίπτωση που μελετάται μια *αδιαβατική διάταξη*, η παραπάνω σχέση απλοποιείται στην ακόλουθη:

$$\dot{s}_{\text{gen}} = \sum \dot{m}_e s_e - \sum \dot{m}_i s_i \quad (2.15)$$

## 2.7 Αρχή μείωσης της εξέργειας και καταστροφή της εξέργειας

Η αρχή μείωση της εξέργειας που περιγράφεται στην παρούσα παράγραφο, αποτελεί εναλλακτική διατύπωση του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου και της αρχής αύξησης της εντροπίας. Σε ένα απομονωμένο σύστημα δεν πραγματοποιείται μεταφορά θερμότητας, έργου ή μάζας μέσω των ορίων του συστήματος. Άρα δεν υπάρχει μεταφορά ενέργειας και εντροπίας. Τα ισοζύγια ενέργειας και εντροπίας ανάμεσα σε δύο θέσεις σε ένα απομονωμένο σύστημα γράφονται ως εξής:

$$\text{Ισοζύγιο ενέργειας: } E_{\text{in}} - E_{\text{out}} = \Delta E_{\text{system}} \Rightarrow E_2 - E_1 = 0 \quad (2.15)$$

$$\text{Ισοζύγιο εντροπίας: } S_{\text{in}} - S_{\text{out}} + S_{\text{gen}} = \Delta S_{\text{system}} \Rightarrow S_{\text{gen}} = S_2 - S_1 \quad (2.16)$$

Πολλαπλασιάζοντας τη δεύτερη σχέση με το  $T_0$  και αφαιρώντας την από την πρώτη προκύπτει ότι:

$$-T_0 S_{\text{gen}} = E_2 - E_1 - T_0 (S_2 - S_1) \quad (2.17)$$

Από το συνδυασμό των εξισώσεων (3-36) και (3-44) προκύπτει ότι:

$$-T_0 S_{\text{gen}} = E_{x1} - E_{x1} \leq 0 \quad (2.18)$$

Καθώς η  $T_0$  είναι η απόλυτη θερμοκρασία του περιβάλλοντος (πάντα θετική), ο όρος της παραγωγής εντροπίας είναι μεγαλύτερος από το μηδέν,  $S_{\text{gen}} \geq 0$  και  $T_0 S_{\text{gen}} \geq 0$ . Έτσι προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση:

$$\Delta X_{\text{isolated}} = (X_2 - X_1)_{\text{isolated}} \leq 0 \quad (2.19)$$

Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση, κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας η εξέργεια ενός απομονωμένου συστήματος μειώνεται πάντα, ή στην οριακή περίπτωση μιας αντιστρεπτής διεργασίας, παραμένει σταθερή. Με άλλα λόγια η εξέργεια δεν αυξάνεται ποτέ και κατά τη διάρκεια μιας πραγματικής διεργασίας καταστρέφεται. Η αρχή αυτή είναι γνωστή ως αρχή μείωσης της εξέργειας. Επιπρόσθετα, η εξέργεια

που καταστρέφεται είναι ανάλογη της εντροπίας που παράγεται και μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$X_{\text{destroyed}} = T_o S_{\text{gen}} \geq 0 \quad (2.20)$$

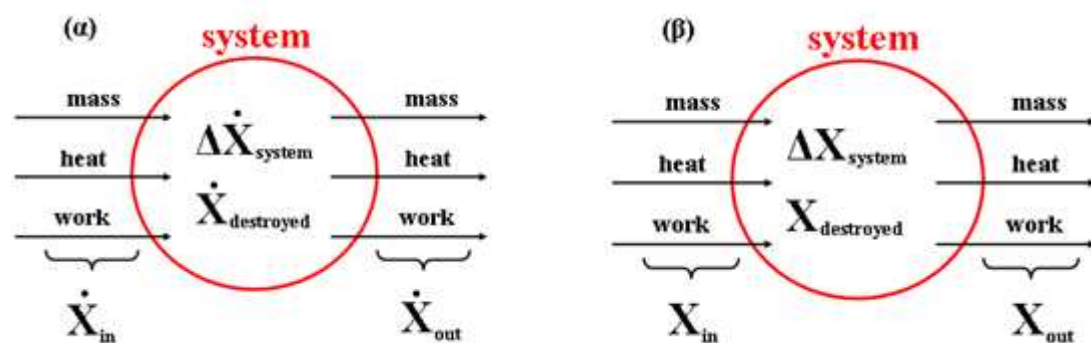
Η εξέργεια που καταστρέφεται είναι θετική ποσότητα για οποιαδήποτε πραγματική διεργασία και γίνεται ίση με μηδέν για αντιστρεπτές διεργασίες. Η εξέργεια που καταστρέφεται παριστάνει το χαμένο δυναμικό έργου και ονομάζεται αναντιστρεπτότητα ή απώλεια έργου. Εν κατακλείδι, η αρχή μείωση της εξέργειας συνοψίζεται ως εξής:

$$\begin{aligned} X_{\text{destroyed}} > 0 & \text{ μη αντιστρεπτή διεργασία} \\ X_{\text{destroyed}} = 0 & \text{ αντιστρεπτή διεργασία} \\ X_{\text{destroyed}} < 0 & \text{ αδύνατη διεργασία} \end{aligned} \quad (2.21)$$

και με βάση τη σχέση αυτή μπορεί να χαρακτηριστεί μια διεργασία αντιστρεπτή, μη αντιστρεπτή ή αδύνατη.

## 2.8 Ισοζύγιο εξέργειας

### 2.8.1 Κλειστά συστήματα



Σχήμα 2. 6: Μηχανισμοί μεταφοράς εξέργειας σε ένα γενικό σύστημα α) με μορφή ρυθμών, β) γενική μορφή [1].

Οι μηχανισμοί μεταφοράς εξέργειας σε ένα οποιοδήποτε σύστημα παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα. Το ισοζύγιο εξέργειας κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας διατυπώνεται ως εξής: η μεταβολή της εξέργειας ενός συστήματος κατά

τη διάρκεια μιας διεργασίας είναι ίση με τη διαφορά ανάμεσα στην συνολική μεταφορά εξέργειας μέσω των ορίων του συστήματος και στην εξέργεια που καταστρέφεται μέσα στα όρια του συστήματος εξαιτίας των αναντιστρεπτοτήτων (παραγωγή εντροπίας).

Έτσι το γενικό ισοζύγιο εξέργειας για οποιοδήποτε σύστημα και για οποιαδήποτε διεργασία δίνεται από τη σχέση:

$$X_{in} - X_{out} - X_{destroyed} = \Delta X_{system} \quad (2.22)$$

ή με τη μορφή ρυθμών:

$$\dot{X}_{in} - \dot{X}_{out} - \dot{X}_{destroyed} = \Delta \dot{X}_{system} \quad (2.23)$$

Σε ένα κλειστό σύστημα δεν περιλαμβάνεται η ροή μάζας. Άρα, στην περίπτωση αυτή δεν μεταφέρεται εξέργεια με τη ροή μάζας. Αν η μεταφορά θερμότητας προς το σύστημα και η μεταφορά έργου από το σύστημα θεωρηθούν θετικές ποσότητες, τότε το ισοζύγιο εξέργειας ενός κλειστού συστήματος γράφεται ως εξής:

$$\begin{aligned} X_{heat} - X_{work} - X_{destroyed} &= \Delta X_{system} \Rightarrow \\ \Sigma \left( 1 - \frac{T_o}{T_k} \right) Q_k - [W - P_o(V_2 - V_1)] - T_o S_{gen} &= X_2 - X_1 \end{aligned} \quad (2.24)$$

όπου  $Q_k$  είναι η μεταφορά θερμότητας μέσω της οριακής επιφάνειας με θερμοκρασία  $T_k$  σε μια θέση  $k$ .

### 2.8.2 Όγκοι ελέγχου

Οι σχέσεις που περιγράφουν το ισοζύγιο εξέργειας σε όγκους ελέγχου διαφέρουν από τις αντίστοιχες για τα κλειστά συστήματα, γιατί περιλαμβάνουν έναν επιπλέον μηχανισμό μεταφοράς εξέργειας που είναι η ροή μάζας διαμέσου των οριακών επιφανειών. Κάνοντας τη θεώρηση, όπως και στα κλειστά συστήματα, ότι η μεταφορά θερμότητας προς το σύστημα και η μεταφορά έργου από το σύστημα είναι θετικές ποσότητες, το γενικό ισοζύγιο εξέργειας σε έναν όγκο ελέγχου δίνεται από τη σχέση:

$$\begin{aligned}
 X_{\text{heat}} - X_{\text{work}} + X_{\text{mass,in}} - X_{\text{mass,out}} - X_{\text{destroyed}} &= X_2 - X_1 \Rightarrow \\
 \Sigma \left( 1 - \frac{T_o}{T_k} \right) Q_k - [W - P_o(V_2 - V_1)] - T_o S_{\text{gen}} + \Sigma m_i \psi_i - \Sigma m_e \psi_e &= X_2 - X_1 \quad (2.25)
 \end{aligned}$$

όπου ο δείκτης  $i$ , δηλώνει την είσοδο, ο δείκτης  $e$ , δηλώνει την έξοδο και με 1 και 2 η αρχική και η τελική κατάσταση

## 2.9 Μοντελοποίηση ενεργειακών συστημάτων

Στην προηγούμενη ενότητα προσδιορίστηκαν οι εξισώσεις με τις οποίες μπορεί να υπολογιστεί η απόδοση οποιουδήποτε συστήματος ανοιχτού ή κλειστού σύμφωνα με τον 2<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό νόμο και να προσδιοριστούν οι εξεργειακές απώλειές του. Στην παρούσα εργασία αναλύεται ένα ανοιχτό σύστημα συνδυασμένου κύκλου κυψελίδας καυσίμου στο οποίο μπορούν να εφαρμοστούν τα ισοζύγια εξέργειας και εντροπίας. Έτσι σε αυτού του τύπου τα συστήματα αλλά και οποιαδήποτε άλλα συστήματα παραγωγής ισχύος είναι απαραίτητο και επιθυμητό να μοντελοποιούνται και να αναλύονται. Η προσέγγιση όμως κάθε φορά της ανάλυσης και της μελέτης ενός συστήματος κυψελίδας καυσίμου μπορεί διαφέρει.

Τα μαθηματικά μοντέλα που περιγράφουν και προβλέπουν την απόδοση μιας κυψελίδας καυσίμου κατά τη λειτουργία της μπορούν να βοηθήσουν στην περαιτέρω κατανόηση και ανάπτυξη της τεχνολογίας αυτής. Η μαθηματική προσομοίωση ενός συστήματος π.χ. SOFC-GT (SOFC κυψελίδας καυσίμου- αεριοστρόβιλου) είναι χρήσιμη καθώς εξετάζεται η επίδραση διάφορων παραμέτρων όπως η θερμοκρασία λειτουργίας, τα καύσιμα τροφοδοσίας και το εύρος της αντίδρασης αναμόρφωσης του καυσίμου στην συνολική απόδοσή της. Ιδιαίτερα στην περίπτωση που ορισμένες ιδιότητες δεν είναι γνωστές, αυτές μπορούν να εκτιμηθούν μέσα από τις προβλέψεις του μοντέλου σε σύγκριση με διάφορα πειραματικά αποτελέσματα ή να χρησιμοποιηθούν και τιμές από πειραματικά αποτελέσματα. Η πρόβλεψη της απόδοσης ενός συστήματος κυψελίδας καυσίμου μέσα από ένα μαθηματικό μοντέλο μπορεί να οδηγήσει στην εύρεση των κατάλληλων παραμέτρων για την προσομοίωση της λειτουργίας μιας συστοιχίας κυψελών καυσίμου (π.χ. SOFC stack). Συνεπώς η χρήση ενός προτύπου για την περιγραφή της λειτουργίας ενός συστήματος κυψελίδας καυσίμου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εύρεση της επίδρασης διάφορων σχεδιαστικών και μη παραμέτρων στην απόδοση του συστήματος, τη μετατροπή του



καυσίμου, τη μέγιστη πυκνότητα ισχύος, την κατανομή της θερμοκρασίας και την κατανομή των προϊόντων και αντιδρώντων στην κυψέλη καυσίμου. Γίνεται εύκολα αντιληπτό πως η μαθηματική προσομοίωση αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο για τη βελτιστοποίηση του σχεδιασμού βοηθώντας στην εύρεση απαντήσεων σε σημαντικά ερωτήματα όπως ποια ροή αέρα και καυσίμου πρέπει να χρησιμοποιηθεί, ποια είναι η σωστή αναλογία μεταξύ τους ώστε να επιτευχθούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας της κυψέλης και κατ'επέκταση του συστήματος παραγωγής ισχύος. Επιπλέον, μέσα από τη μαθηματική προσομοίωση απαντώνται ερωτήσεις όπως πόσο πρέπει να βελτιωθούν οι ιδιότητες των υλικών των κυψελών καυσίμου οδηγώντας κατά αυτόν τον τρόπο στην ανάγκη εύρεσης νέων αποδοτικότερων υλικών προς χρήση. Επομένως, η μαθηματική προσομοίωση, έχει τη δυνατότητα να καθοδηγήσει την τεχνολογική εξέλιξη, να εξετάσει τη σημασία των διάφορων χαρακτηριστικών σχεδιασμού, να αξιολογήσει την αποτελεσματικότητα των νέων υλικών που χρησιμοποιούνται και να υποδείξει τις βέλτιστες δυνατές συνθήκες λειτουργίας που πρέπει να χρησιμοποιούνται ώστε να επιτυγχάνεται η αποδοτικότερη λειτουργία του συστήματος.

Παρόλα αυτά, υπάρχουν διαφορετικές προσεγγίσεις ανάλογα με το είδος του μαθηματικού προτύπου που χρησιμοποιείται. Έτσι, η προσομοίωση μπορεί να εστιάσει στη μεταφορά μάζας και σε φαινόμενα διάχυσης, ορμής, ενέργειας, θερμότητας κτλ σε υποσυστήματα ή σε συζευγμένα συστήματα. Εξαιτίας του γεγονότος ότι η προσέγγιση σε υποσυστήματα και σε συζευγμένα συστήματα διαφέρει λόγω των διαφορετικών μεγεθών, η μαθηματική ανάλυση μπορεί να εστιάσει σε διαφορετικές κλίμακες, από μικρο-κλίμακα έως μακρο-κλίμακα ανάλογα με το σύστημα που μελετάται. Έτσι, η παρούσα ανάλυση που αφορά στην εξεργειακή ανάλυση ενός συστήματος παραγωγής ισχύος με χρήση κυψελών καυσίμου SOFC κατηγοριοποιείται ως προσομοίωση σε μακρο-κλίμακα καθώς πραγματοποιείται η βελτιστοποίηση της απόδοσης της συνολικής λειτουργίας ενός συστήματος [3].

Από την αρχή της ανάπτυξης των συστημάτων παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος με χρήση κυψελίδων καυσίμου, η έρευνα καθοδηγήθηκε από τις προσπάθειες να προσεγγιστούν τα βέλτιστα θεωρητικά όρια λειτουργίας τους όπως αυτά υπαγορεύονται από τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής. Δεδομένου ότι η ανάλυση με βάση τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο είχε θεωρηθεί ικανή και επαρκής ώστε να καθοριστεί η βέλτιστη σχεδίαση συστημάτων παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος, η ανάλυση σύμφωνα με το δεύτερο νόμο συνήθως υποτιμούταν. Όμως αποδείχθηκε ότι

πολύ υψηλή θερμοδυναμική απόδοση δεν καθιστά ένα σύστημα ποιοτικό [4]. Στην πραγματικότητα, ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής χρησιμοποιήθηκε ευρέως για τη βελτιστοποίηση των παραπάνω συστημάτων όταν ο όρος της εξεργειας έγινε συνώνυμο της εξοικονόμησης χρημάτων [5]. Έτσι, ο όρος εξεργειακή ανάλυση έχει γίνει πλέον αποδεκτός ως η πιο κατάλληλη μέθοδος για την ερμηνεία του δεύτερου νόμου κατά το σχεδιασμό, τη βελτιστοποίηση της απόδοσης και του κόστους των ενεργειακών συστημάτων. Επιπλέον, η εξεργειακή ανάλυση χρησιμοποιείται ως συμπληρωματικό εργαλείο για την εύρεση των βέλτιστων παραμέτρων και κριτηρίων που μπορούν να οδηγήσουν στη βελτιστοποίηση της επίπτωσης που μπορεί να επιφέρει μια διαδικασία στο περιβάλλον [5], [6].

Τα συμβατικά συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος μετατρέπουν τη χημική ενέργεια του καυσίμου σε θερμότητα διαμέσου του ενεργοβόρου σταδίου της καύσης και στη συνέχεια μετατρέπουν τη θερμότητα σε ηλεκτρική ενέργεια. Αυτή η διαδρομή της ενεργειακής μετατροπής οδηγεί σε σημαντικές απώλειες ενέργειας, οι οποίες εν δυνάμει θα μπορούσαν να μετατραπούν σε ωφέλιμο έργο αυξάνοντας έτσι το συνολικό βαθμό απόδοσης ενός συστήματος [6],[7]. Αντίθετα οι κυψελίδες καυσίμου είναι εναλλακτικά συστήματα μετατροπής ενέργειας που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια του καυσίμου απευθείας σε ηλεκτρική. Πιο συγκεκριμένα οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) που μελετώνται στην παρούσα εργασία λειτουργούν σε θερμοκρασιακό εύρος από 550 και 600°C, η απόδοσή τους κυμαίνεται είναι αρκετά υψηλότερη από οποιαδήποτε απόδοση μπορεί να επιτευχθεί από κάποιο συμβατικό σύστημα παραγωγής ισχύος. Η μετατροπή της ενέργειας στα συστήματα αυτά επιτυγχάνεται την ηλεκτροοξειδωση του καυσίμου. Έτσι, για να μπορέσει να εκτιμηθεί πλήρως η δυνατότητα χρήσης των SOFCs σε συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος απαιτείται η βελτιστοποίηση που θα οδηγήσει σε αύξηση του βαθμού αξιοποίησης του καυσίμου, και μείωση του κόστους λειτουργίας τους, ώστε να τις καταστήσει ανταγωνιστικές ως προς τα συμβατικά συστήματα παραγωγής ισχύος.

Για την επιτυχή σχεδίαση του συστήματος τα κριτήρια βελτιστοποίησης πρέπει να βασίζονται όχι μόνο στις ποσοτικές εκτιμήσεις του πρώτου νόμου της θερμοδυναμικής, αλλά και στην αξιολόγηση της ποιότητας της ενέργειας που επιτυγχάνεται μέσα από την εξεργειακή ανάλυση [8]. Έτσι, για μια δεδομένη τοπολογία ενός συστήματος παραγωγής ισχύος με SOFCs, θα ήταν χρήσιμο να καταστρωθεί μια στρατηγική μέσα από την οποία τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα της

λειτουργίας των υλικών που χρησιμοποιούνται (π.χ. καταλύτες) θα μπορούν να εξετάζονται ανάλογα με την επίδρασή τους στην απόκλιση ή τη σύγκλιση από τη βέλτιστη λειτουργία του συστήματος

## 2.10 Αναφορές

- [1] Cengel, Y.A., Boles A. M., Thermodynamics: An engineering approach, 5<sup>h</sup> ed. McGraw-Hill, 2006.
- [2] <http://www.holon.se/folke/kurs/Distans/Ekofys/fysbas/LOT/entropy.shtml>
- [3] Singhal, S., Kendall, K., 2001 High temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design and applications, Elsevier, Oxford, UK, p.430, 2003.
- [4] Cengel, Y.A., Wood, B., Dincer, I., “Beyond thermoeconomics? The concept of Extended Exergy Accounting and its application to the analysis and design of thermal systems”, Exergy, An International Journal, 1 pp. 68-84.
- [5] Sciubba, E., “Beyond thermoeconomics? The concept of Extended Exergy Accounting and its application to the analysis and design of thermal systems”, Exergy, An International Journal, 1 pp. 68-84.
- [6] Rosen M. Dincer I., 2001“ Exergy as the confluence of energy, environment and sustainable development”, Exergy, An International Journal, 1 pp. 3-13.
- [7] Dunbar W., Lior, N., 1994 “Sources of combustion irreversibility, Combustion Science Technologies, 103 pp. 41-61.
- [8] Bejan, A., Tsatsaronis G., M. Moran, 1996. “Thermal design and optimization”, John Wiley & Sons, Inc.,

# Κεφάλαιο 3

## *Μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης αλκοολών και αλκανίων με υδρατμό*

### 3.1 Εισαγωγή

Η πλειοψηφία των ενεργειακών αναγκών όπως έχει ήδη αναφερθεί καλύπτεται από την καύση των συμβατικών καυσίμων, τα οποία είναι άμεσα συνδεδεμένα με την εκπομπή μεγάλων ποσοτήτων αερίων του θερμοκηπίου, ιδιαίτερα διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και άλλων βλαβερών εκπομπών στην ατμόσφαιρα. Όσο οι ενεργειακές απαιτήσεις αυξάνονται συνεχώς με εκθετικό ρυθμό, σε συνδυασμό με την σταδιακή μείωση των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων και των έντονων προσπαθειών για την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και των αερίων του θερμοκηπίου, το ενδιαφέρον για την χρήση εναλλακτικών πηγών ενέργειας παραμένει ιδιαίτερα έντονο [1]. Την πιο υποσχόμενη επιλογή ως εναλλακτικό καύσιμο για την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων, αποτελεί η χρήση του υδρογόνου [2]. Το υδρογόνο ως καύσιμο έχει το πλεονέκτημα ότι δεν παράγει ρυπαντικές ουσίες κατά

την καύση του προς παραγωγή ενέργειας, ενώ οι κυψελίδες καυσίμου, στις οποίες τροφοδοτείται έχουν πολύ μεγαλύτερη απόδοση σε σχέση με τις συμβατικές μηχανές εσωτερικής καύσης. Ωστόσο, η “οικονομία υδρογόνου” απαιτεί αξιοσημείωτη τεχνολογική προσπάθεια, ώστε να επιλυθούν οι δυσκολίες της διανομής και αποθήκευσής του.

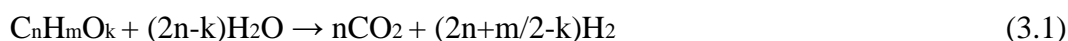
Για τον παραπάνω λόγο η χρήση εναλλακτικών “φορέων” υδρογόνου θα μπορούσε να αντικαταστήσει την χρήση του καθαρού υδρογόνου, επιλύοντας με αυτό τον τρόπο τα προβλήματα διανομής αποθήκευσης και παραγωγής του από τα ορυκτά καύσιμα. Εναλλακτικά καύσιμα που περιέχουν υδρογόνο, μπορούν να παραχθούν τόσο από τα συμβατικά καύσιμα όσο και από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (βιομάζα) και να τροφοδοτήσουν εναλλακτικά συστήματα μετατροπής ενέργειας, όπως είναι τα συστήματα κυψελίδων καυσίμου.

Στην ενότητα αυτή θα μελετηθεί η δυνατότητα χρήσης καυσίμων, όπως τα **αλκάνια** και οι **αλκοόλες**, ενώσεις οι οποίες είναι “φορείς” υδρογόνου, σε συστήματα κυψελίδας καυσίμου. Συγκεκριμένα, θα μελετηθεί κατά πόσο είναι εφικτή η παραγωγή υδρογόνου από τις ενώσεις αυτές. Ένα από τα καύσιμα αυτά είναι και η **αιθανόλη**, η τροφοδοσία της οποίας σε σύστημα κυψελίδας καυσίμου – αεριοστρόβιλου θα αναλυθεί εκτενέστερα στο επόμενο κεφάλαιο.

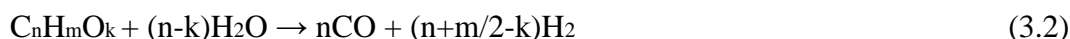
### 3.2 Αναμόρφωση καυσίμων

Η ηλεκτρόλυση του νερού παρουσιάζεται ως η πιο ιδανική μέθοδος παραγωγής υδρογόνου, εξαιτίας των μηδαμινών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, αλλά δεν είναι οικονομικά συμφέρουσα όταν η απαιτούμενη ηλεκτρική ισχύς δεν παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η μέθοδος παραγωγής, που έχει επικρατήσει ως η αποδοτικότερη είναι αυτή της καταλυτικής αναμόρφωσης των ορυκτών καυσίμων. Επομένως, για τη χρήση διαφόρων ενώσεων ως καύσιμο σε κυψελίδες καυσίμου, η πιο συνήθης διαδικασία για παραγωγή υδρογόνου είναι η αναμόρφωσή τους με ατμό. Γενικά, η αντίδραση αναμόρφωσης είναι μια ισχυρά ενδόθερμη διεργασία, η οποία ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Κύριος στόχος της είναι η μέγιστη παραγωγή υδρογόνου, που προέρχεται τόσο από την προς αναμόρφωση ένωση, όσο και από τον ατμό που συμμετέχει στην αντίδραση.

Η αντίδραση της αναμόρφωσης με ατμό μιας οποιασδήποτε οργανικής ένωσης, οξυγονούχας ή μη, είναι η αντίδρασή της με ατμό, προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου, σύμφωνα με την στοιχειομετρία.



Η αντίδραση αυτή προέρχεται από το άθροισμα των δυο παρακάτω αντιδράσεων:



Δηλαδή, της αναμόρφωσης της ένωσης προς CO και H<sub>2</sub> και της αντίδρασης μετατόπισης του μονοξειδίου του άνθρακα με ατμό.

Ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό των αντιδράσεων, όπως φαίνεται από τη στοιχειομετρία, είναι ότι ένα σημαντικό ποσοστό του παραγόμενου υδρογόνου προέρχεται από το νερό, γεγονός το οποίο προσδίδει σημαντικά αυξημένη ενεργειακή απόδοση στη διεργασία αναμόρφωσης, δεδομένου ότι το νερό λειτουργεί ως καύσιμο.

Στις παρακάτω ενότητες ακολουθεί η θερμοδυναμική ανάλυση της αντίδρασης αναμόρφωσης τόσο των αλκανίων όσο και των αλκοολών για παραγωγή υδρογόνου, μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα. Η ανάλυση αυτή πραγματοποιήθηκε για να διαπιστωθεί: κατά πόσο είναι εφικτή «θερμοδυναμικά» η παραγωγή υδρογόνου από την αντίδραση αναμόρφωσης των αλκανίων, η οποία περιγράφεται στην επόμενη ενότητα.

### 3.3 Θεωρία-Θερμοδυναμική Ανάλυση

Η θερμοδυναμική ανάλυση βασίζεται στην ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (*Gibbs free energy minimization*) [3] και αναφέρεται στη χημική ισορροπία της αντίδρασης [4].

Επειδή η θερμοκρασία της πρότυπης κατάστασης είναι αυτή του μίγματος ισορροπίας, οι μεταβολές των πρότυπων ιδιοτήτων της αντίδρασης ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ) εξαρτώνται από τη θερμοκρασία ισορροπίας. Η  $\Delta G^\circ$  εξαρτάται από την θερμοκρασία όπως φαίνεται στην παρακάτω σχέση:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)}{dT} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (3.4)$$

$$\text{Όμως, } \frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\ln K \quad (3.5)$$

Άρα το αποτέλεσμα της μεταβολής της θερμοκρασίας στη σταθερά ισορροπίας  $K$  δίνεται από την εξίσωση:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (3.6)$$

Η πρότυπη θερμότητα αντίδρασης είναι γνωστή σαν συνάρτηση της  $T$ , οπότε η **Εξίσωση 3.3** μπορεί να ολοκληρωθεί ως:

$$\ln K = \int \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT + I \quad (3.7)$$

Όπου  $I$  είναι η σταθερά ολοκλήρωσης. Η γενική έκφραση της  $\Delta H^\circ$  δίνεται από την εξίσωση:

$$\Delta H^\circ = J + \int \Delta C_p^\circ dT \quad (3.8)$$

Όπου το  $J$  είναι μία άλλη σταθερά ολοκλήρωσης. Όταν κάθε  $C_{pi}$  [3] δίνεται από την εξίσωση:

$$C_{pi} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (3.9)$$

Οι σταθερές που χρησιμοποιήθηκαν στα πολυώνυμα ( $A, B, C, D$  και  $E$ ) για κάθε ουσία προέρχονται από θερμοδυναμικούς πίνακες [5].

$$\Delta H^\circ = J + (\Delta A)T + \frac{\Delta B}{2}T^2 + \frac{\Delta C}{3}T^3 + \frac{\Delta D}{4}T^4 + \frac{\Delta E}{5}T^5 \quad (3.10)$$

Αντικαθιστώντας την **Εξίσωση 3.4** στην **Εξίσωση 3.7** και ολοκληρώνοντας προκύπτει:



$$\ln K = \frac{-J}{RT} + \Delta A \ln T + \frac{\Delta B}{2} T + \frac{\Delta C}{6} T^2 + \frac{\Delta D}{12} T^3 + \frac{\Delta E}{20} T^4 + I \quad (3.11)$$

Αλλά από την (4.2) είναι  $\Delta G^0 = -RT \ln K$ , οπότε πολλαπλασιάζοντας την **Εξίσωση 3.8** με τον όρο  $(-RT)$  προκύπτει η παρακάτω σχέση για την πρότυπη ενέργεια Gibbs:

$$\Delta G^0 = J - RT(\Delta A \ln T + \frac{\Delta B}{2} T + \frac{\Delta C}{6} T^2 + \frac{\Delta D}{12} T^3 + \frac{\Delta E}{20} T^4 + I) \quad (3.12)$$

Σε κάθε αντίδραση που πραγματοποιείται, η μετατροπή της έχει άμεση σχέση με τη σταθερά της αντίδρασης  $K$  [1], ο υπολογισμός της οποίας προσδιορίστηκε παραπάνω. Η γενική χημική αντίδραση γράφεται:



όπου με  $v_i$  απεικονίζονται οι στοιχειομετρικοί συντελεστές της αντίδρασης και τα  $A_i$  εκφράζουν τους χημικούς τύπους. Τα  $v_i$  ονομάζονται και στοιχειομετρικοί αριθμοί και το πρόσημό τους έχει ληφθεί θετικό για τα προϊόντα και αρνητικό για τα αντιδρώντα. Για όλα τα συστατικά ο συνολικός αριθμός των γραμμομορίων (moles)  $n$  είναι:

$$n = n_0 + v \times \varepsilon, \quad (3.14)$$

όπου  $n_0$  είναι το άθροισμα των γραμμομορίων που πρόκειται να συμμετάσχουν στην αντίδραση  $n_0 = \sum n_{i0}$  και  $\varepsilon$  είναι η μετατροπή της αντίδρασης. Το γραμμομοριακό κλάσμα για τις συγκεκριμένες αντιδράσεις σχετίζεται με τη μετατροπή ως εξής:

$$\text{Για τα αντιδρώντα:} \quad y_i = \frac{n_{i0} + v_i \times \varepsilon}{n_0 + v \times \varepsilon}$$

$$\text{Για τα προϊόντα:} \quad y_i = \frac{v_i \times \varepsilon}{n_0 + v \times \varepsilon}$$

Η εξάρτηση της μετατροπής της αντίδρασης από την σταθερά της αντίδρασης  $K$  προσδιορίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$K = \frac{\left(\frac{v_3 \times \varepsilon}{n_0 + v \times \varepsilon}\right)^{v_3} \left(\frac{v_4 \times \varepsilon}{n_0 + v \times \varepsilon}\right)^{v_4} \left(\frac{v_5 \times \varepsilon}{n_0 + v \times \varepsilon}\right)^{v_5}}{\left(\frac{n_{1,0} + v_1 \times \varepsilon}{n_0 + v \times \varepsilon}\right)^{v_1} \left(\frac{n_{2,0} + v_2 \times \varepsilon}{n_0 + v \times \varepsilon}\right)^{v_2}} \quad (3.15)$$

Με την παραπάνω διαδικασία μπορεί να προκύψει η μετατροπή μίας οποιαδήποτε αντίδρασης, για δεδομένη τιμή της θερμοδυναμικής σταθεράς της αντίδρασης  $K$ , σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Με την παραπάνω διαδικασία προσδιορίζονται οι μετατροπές των αντιδράσεων που ακολουθούν παρακάτω.

### 3.4 Θερμοδυναμική ανάλυση της αντίδρασης αναμόρφωσης των αλκανίων και αλκοολών

#### 3.4.1 Αλκάνια

Τα αλκάνια είναι από τις πιο απλές οργανικές ενώσεις και αποτελούνται μόνον από άνθρακα και υδρογόνο και έχουν γενικό τύπο  $C_nH_{2n+2}$ , όπου  $n=1,2,3$ . Τα πρώτα τέσσερα στοιχεία της σειράς των αλκανίων ονομάζονται αντίστοιχα *μεθάνιο*, *αιθάνιο*, *προπάνιο* και *βουτάνιο*, είναι αέρια και μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα ως καύσιμα. Τα αλκάνια είναι πολύ διαδεδομένα στη φύση. Τα αλκάνια με μικρό αριθμό άνθρακα εκλύονται από ρωγμές του εδάφους κοντά στις πετρελαιοπηγές, αλλά και στα ανθρακωρυχεία. Τα αλκάνια με ενδιάμεσο αριθμό ατόμων άνθρακα αποτελούν το κύριο συστατικό των αμερικανικών πετρελαίων και τα ανώτερα αλκάνια (μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα) το κύριο συστατικό του ορυκτού οζοκηρίτη [6].

#### 3.4.2 Αλκοόλες

Παρόλο που τα ορυκτά καύσιμα αποτελούν την πιο βασική πηγή ενέργειας και οι αλκοόλες είναι ενώσεις που έχουν χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο. Οι πρώτες τέσσερις αλφατικές αλκοόλες (*μεθανόλη*, *αιθανόλη*, *προπανόλη*, *βουτανόλη*) παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον μιας και μπορούν να συντεθούν με βιολογικό τρόπο και εμφανίζουν χαρακτηριστικά, τα οποία τις καθιστούν ικανές να χρησιμοποιηθούν στις

υπάρχουσες μηχανές. Συγκεκριμένα, η βουτανόλη έχει το πλεονέκτημα ότι έχει υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο, πολύ κοντά στην συμβατική βενζίνη. Ο γενικός χημικός τους τύπος είναι  $C_nH_{2n+1}OH$ , όπου  $n=1,2,3$ .<sup>[7]</sup>

### 3.4.3 Αναμόρφωση αλκανίων

Αρχικά παρουσιάζονται οι αντιδράσεις αναμόρφωσης των αλκανίων με νερό για την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου στον **Πίνακα 3.1** και στη συνέχεια παρουσιάζονται οι αντιδράσεις αναμόρφωσής τους για παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου, **Πίνακας 3.2**.

**Πίνακας 3. 1:** Αντίδραση αναμόρφωσης των αλκανίων (μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο) για την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου.

<b>1</b>	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	<b>Μεθάνιο</b>
<b>2</b>	$C_2H_6 + 2H_2O \rightarrow 2CO + 5H_2$	<b>Αιθάνιο</b>
<b>3</b>	$C_3H_8 + 3H_2O \rightarrow 3CO + 7H_2$	<b>Προπάνιο</b>
<b>4</b>	$C_4H_{10} + 4H_2O \rightarrow 4CO + 9H_2$	<b>Βουτάνιο</b>

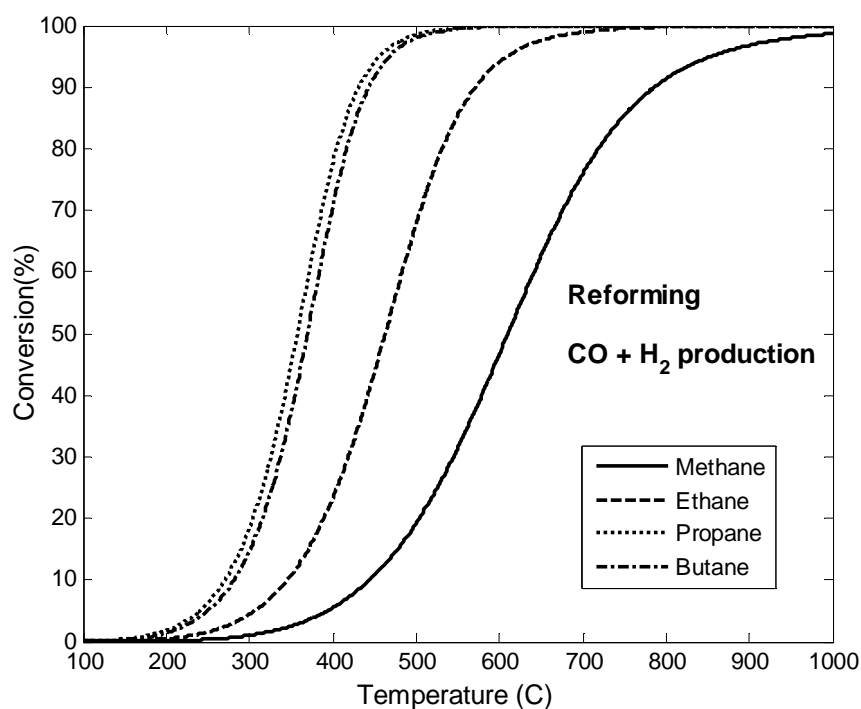
**Πίνακας 3. 2:** Αντίδραση αναμόρφωσης των αλκανίων (μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο) για την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου.

<b>5</b>	$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$	<b>Μεθάνιο</b>
<b>6</b>	$C_2H_6 + 4H_2O \rightarrow 2CO_2 + 7H_2$	<b>Αιθάνιο</b>
<b>7</b>	$C_3H_8 + 6H_2O \rightarrow 3CO_2 + 9H_2$	<b>Προπάνιο</b>
<b>8</b>	$C_4H_{10} + 8H_2O \rightarrow 4CO_2 + 11H_2$	<b>Βουτάνιο</b>

Για τις αντιδράσεις που παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3.1** ο στοιχειομετρικός λόγος ατμού προς άνθρακα, S/C (steam to carbon ratio) είναι 1, ενώ για τις αντιδράσεις που παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3.2**, ο στοιχειομετρικός λόγος νερού προς άνθρακα S/C (steam to carbon ratio) είναι 2.

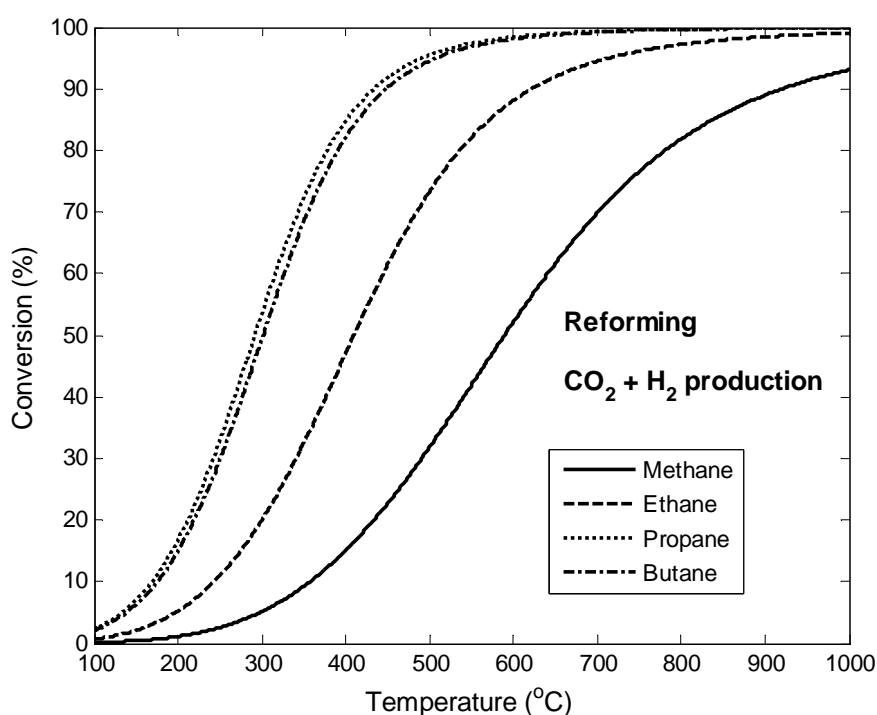
Στο **Σχήμα 3.1** παρουσιάζεται η εξάρτηση από τη θερμοκρασία της μετατροπής της αντίδρασης αναμόρφωσης των αλκανίων, κατά την οποία παράγεται μονοξείδιο

του άνθρακα και νερό. Σε θερμοκρασία μικρότερη των 600 °C το προπάνιο και το βουτάνιο μπορούν να αναμορφωθούν πλήρως και το αιθάνιο αντίστοιχα μπορεί να αναμορφωθεί σε θερμοκρασία λίγο μεγαλύτερη των 600°C. Το μεθάνιο, όπως φαίνεται, αναμορφώνεται πιο δύσκολα και έτσι απαιτείται αύξηση της θερμοκρασίας στους 1000 °C. Η μετατροπή των αντιδράσεων αναμόρφωσης υπολογίστηκε θεωρώντας ότι ο λόγος νερού/καυσίμου είναι ο στοιχειομετρικός. Επομένως, τα αλκάνια θεωρητικά μπορούν να αναμορφωθούν, ώστε το αέριο προϊόν της αντίδρασης αυτής να τροφοδοτηθεί σε μία κυψελίδα καυσίμου. Το μεθάνιο μπορεί να μην μετατρέπεται 100% κοντά στους 600 °C μπορεί όμως να τροφοδοτηθεί στην κυψελίδα καυσίμου. Από τη στιγμή που στο μόριο του δεν υπάρχει δεσμός C-C μπορεί να οξειδωθεί απευθείας και εύκολα στην επιφάνεια του καταλύτη της κυψελίδας καυσίμου, χωρίς να προκαλέσει προβλήματα στην λειτουργία του. Κάτι ακόμα που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι θεωρητικά παρατηρείται ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός ατόμων άνθρακα στο μόριο τροφοδοσίας καυσίμου, τόσο η αναμόρφωσή του ολοκληρώνεται σε χαμηλότερη τιμή της θερμοκρασίας.



**Σχήμα 3.1:** Εξάρτηση της μετατροπής της αντίδρασης αναμόρφωσης των αλκανίων (μεθάνιο αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο) με ατμό για παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου από τη θερμοκρασία.

Στη συνέχεια, υπολογίστηκε θερμοδυναμικά η μετατροπή της αντίδρασης αναμόρφωσης των αλκανίων για την παραγωγή υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα. Η εξάρτηση της μετατροπής της αντίδρασης αυτής από τη θερμοκρασία παρουσιάζεται στο **Σχήμα 3.2**. Οι αντιδράσεις αναμόρφωσης των καυσίμων για παραγωγή υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα προέρχονται από το άθροισμα των δυο αντιδράσεων όπως περιγράφηκε στις **Εξισώσεις 3.1-3.3** της αντίδρασης αναμόρφωσης, κατά την οποία παράγεται μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο και της αντίδρασης μετατόπισης. Οι αντιδράσεις αυτού του τύπου είναι ιδιαίτερα επιθυμητές, γιατί παράγεται περισσότερη ποσότητα υδρογόνου χωρίς να δαπανάται περισσότερο καύσιμο από τη στιγμή που η επιπλέον ποσότητα του παραγόμενου υδρογόνου προέρχεται από το νερό.

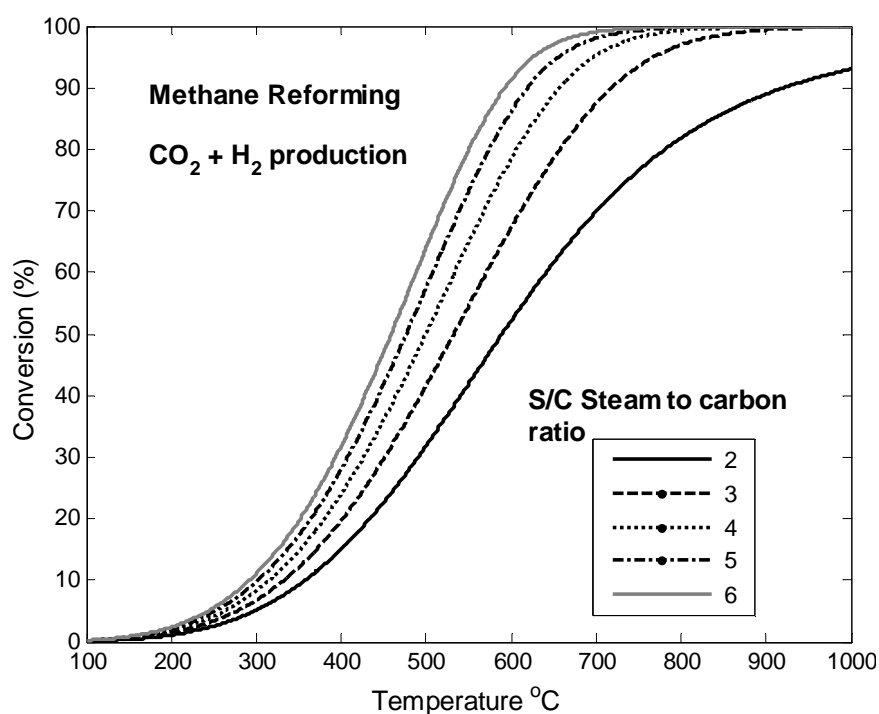


**Σχήμα 3.2:** Εξάρτηση της μετατροπής της αντίδρασης αναμόρφωσης των αλκανίων (μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο) με ατμό για παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου από τη θερμοκρασία.

Επειδή η αντίδραση μετατόπισης ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, η μετατροπή της συνολικής αντίδρασης αναμόρφωσης είναι υψηλότερη από αυτή της αναμόρφωσης του καυσίμου προς παραγωγή CO και H<sub>2</sub> για τις χαμηλότερες τιμές της θερμοκρασίας. Αντίθετα στις υψηλότερες θερμοκρασίες η μετατροπή είναι μικρότερη. Στους 1000 °C η μετατροπή της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου

είναι εμφανώς μικρότερη και το αιθάνιο δεν αναμορφώνεται πλήρως. Το προπάνιο και το βουτάνιο αναμορφώνονται πλήρως σε υψηλότερη θερμοκρασία και πιο συγκεκριμένα κοντά στους 700 °C. Επίσης και στην περίπτωση αυτή τα καύσιμα αναμορφώνονται πλήρως, καθώς ο αριθμός ατόμων άνθρακα αυξάνεται στο μόριο του καυσίμου σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

Όπως αναφέρθηκε, η μετατροπή της αντίδρασης μελετήθηκε για στοιχειομετρικό συντελεστή αναμόρφωσης S/C (*steam to carbon ratio*). Στην πραγματικότητα όμως ο στοιχειομετρικός συντελεστής δεν χρησιμοποιείται από τη στιγμή που ευνοείται ο σχηματισμός άνθρακα στη επιφάνεια του καταλύτη. Εκτός από αυτό η μετατροπή της αντίδρασης αναμόρφωσης ευνοείται από την αύξηση του λόγου νερού καυσίμου



**Σχήμα 3.3:** Εξάρτηση της μετατροπής της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό για παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου από τη θερμοκρασία και τον λόγο ατμού άνθρακα.

. Στο **Σχήμα 3.3** απεικονίζεται η εξάρτηση της μετατροπής της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου από την θερμοκρασία και από τον λόγο ατμού άνθρακα (*steam to carbon ratio*). Επιλέχθηκε αυτή η αντίδραση, γιατί πραγματοποιείται σε υψηλή θερμοκρασία και η μεταβολή του λόγου ατμού/άνθρακα έχει μεγαλύτερη επίδραση στη μετατροπή της. Όπως φαίνεται με την αύξηση του λόγου από 2 σε 3 παρατηρείται μεγάλη αύξηση στη μετατροπή της αντίδρασης καθώς ολοκληρώνεται,

δηλαδή το μεθάνιο αναμορφώνεται πλήρως, σε θερμοκρασία κοντά στους 900°C. Όσο αυξάνει η τιμή του λόγου ατμού άνθρακα η αναμόρφωση μειώνεται η θερμοκρασία στην οποία ολοκληρώνεται η αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου.(μετατροπή 100%) Πιο συγκεκριμένα, για λόγο ατμού άνθρακα ίσο με 6 η μετατροπή της αντίδρασης αυτής γίνεται 100% σε θερμοκρασία 700 °C.

### 3.4.4 Αναμόρφωση αλκοολών

Όπως και στην περίπτωση των αλκανίων έτσι και στην περίπτωση των αλκοολών αρχικά παρουσιάζονται οι αντιδράσεις αναμόρφωσης τους με νερό για την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου και στη συνέχεια παρουσιάζονται οι αντιδράσεις αναμόρφωσής τους για παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου στον Πίνακα 3.3 και στον Πίνακα 3.4, αντίστοιχα.

**Πίνακας 3. 3:** Αντίδραση αναμόρφωσης των αλκοολών (μεθανόλη, αιθανόλη, προπανόλη, βουτανόλη) για την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου.

9	$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	Μεθάνόλη
10	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	Αιθάνόλη
11	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO} + 6\text{H}_2$	Προπάνόλη
12	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CO} + 8\text{H}_2$	Βουτάνόλη

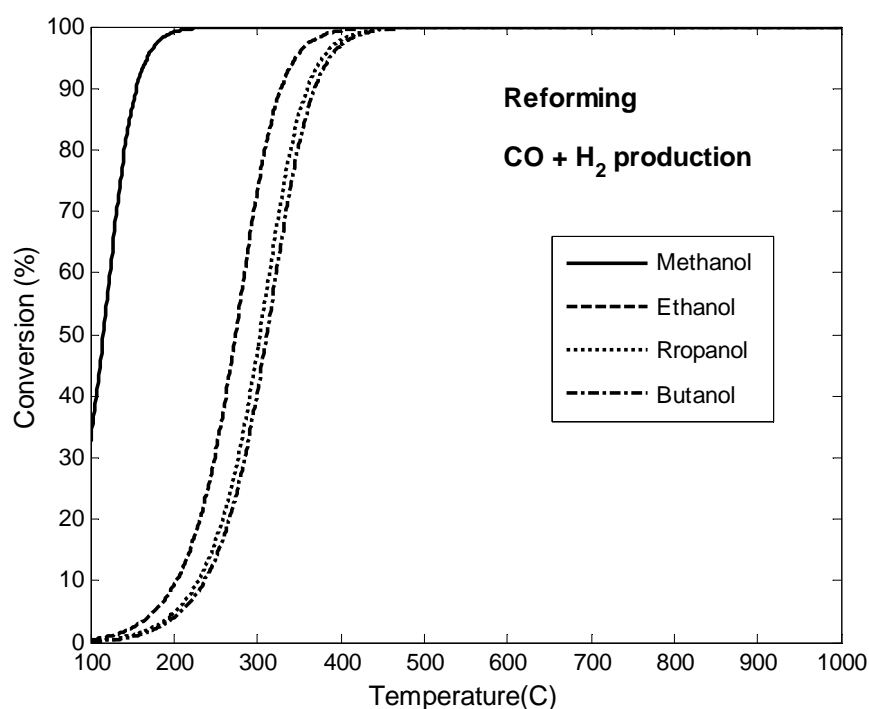
**Πίνακας 3. 4:** Αντίδραση αναμόρφωσης των αλκοολών (μεθανόλη, αιθανόλη, προπανόλη, βουτανόλη) για την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου.

13	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$	Μεθάνόλη
14	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$	Αιθάνόλη
15	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 9\text{H}_2$	Προπάνόλη
16	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CO}_2 + 12\text{H}_2$	Βουτάνόλη

Για τις αντιδράσεις που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3 ο στοιχειομετρικός λόγος ατμού προς άνθρακα είναι S/C (*steam to carbon ratio*) είναι 0, 1/2, 2/3 και 3/4 για την μεθανόλη, αιθανόλη, προπανόλη και βουτανόλη, αντίστοιχα. Για τις αντιδράσεις που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4 ο στοιχειομετρικός λόγος νερού

προς άνθρακα S/C (*steam to carbon ratio*) είναι 1, 3/2, 5, 3 και 7/4 για την μεθανόλη, αιθανόλη, προπανόλη και βουτανόλη, αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής παρουσιάζονται στο **Σχήμα 3.4**, όπου απεικονίζεται η εξάρτηση της μετατροπής της αντίδρασης αναμόρφωσης των αλκοολών για την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου. Η αντίδραση αναμόρφωσης των αλκοολών είναι εφικτή για όλες τις αλκοόλες που μελετήθηκαν. Η μετατροπή των αντιδράσεων αυτών ολοκληρώνεται σε θερμοκρασία μικρότερη των 500°C. Ακόμη, είναι προφανές στο σημείο αυτό ότι η αντίδραση αναμόρφωσης διευκολύνεται με αποτέλεσμα να απαιτείται χαμηλότερη θερμοκρασία για την πραγματοποίηση της αντίδρασης, όσο ο αριθμός των ατόμων του άνθρακα στο μόριο καυσίμου μειώνεται. Έτσι η μετατροπή της αντίδρασης αναμόρφωσης της μεθανόλης γίνεται 100% σε θερμοκρασία κοντά στους 200°C, ενώ της βουτανόλης σε θερμοκρασία κοντά στους 450°C.

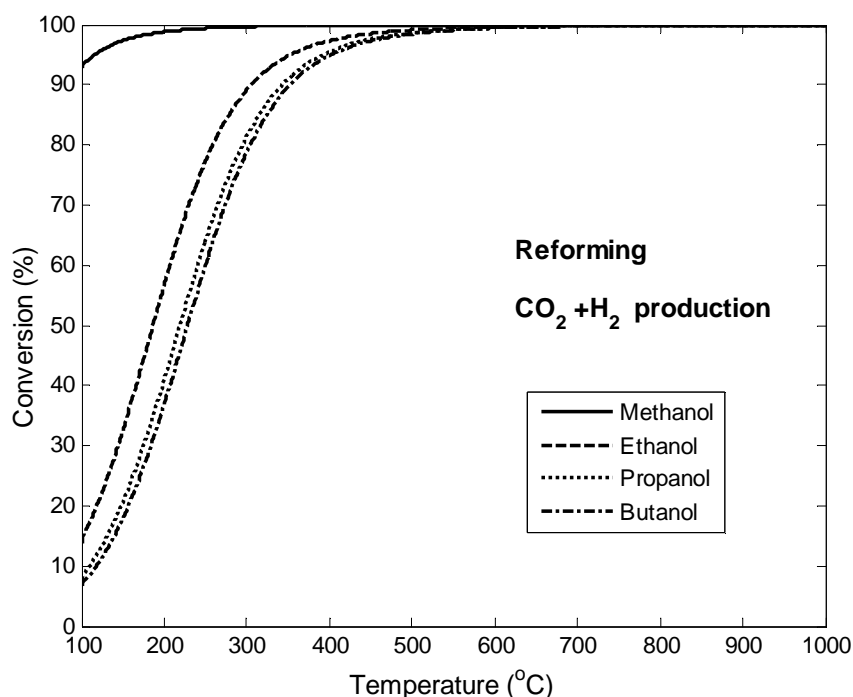


**Σχήμα 3.4:** Εξάρτηση της μετατροπής της αντίδρασης αναμόρφωσης των αλκοολών με ατμό για παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου από τη θερμοκρασία.

Στο **Σχήμα 3.5** παρουσιάζεται η εξάρτηση της μετατροπής της αντίδρασης αναμόρφωσης των αλκανίων από τη θερμοκρασία, κατά την οποία παράγεται διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Όπως σχολιάστηκε και στη περίπτωση των αλκανίων επειδή η αντίδραση μετατόπισης ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, η μετατροπή



της συνολικής αντίδρασης αναμόρφωσης είναι υψηλότερη από αυτή της αναμόρφωσης του καυσίμου προς παραγωγή CO και H<sub>2</sub> για τις χαμηλότερες τιμές της θερμοκρασίας και για τις αλκοόλες. Λεπτομερέστερα, ενώ η μετατροπή της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης για την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου, όπως φαίνεται και από το **Σχήμα 3.4**, είναι σχεδόν μηδενική στους 100°C και 100% στου 300°C, η μετατροπή της αντίδρασης αναμόρφωσής της για την παραγωγή υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα η μετατροπή 14% περίπου στους 100°C και 100% στους 500°C



**Σχήμα 3.5:** Εξάρτηση της μετατροπής της αντίδρασης αναμόρφωσης των αλκοολών με ατμό για παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου από τη θερμοκρασία.

Αξίζει επίσης να αναφερθεί μία βασική διαφοροποίηση που παρατηρείται ανάμεσα στις αλκοόλες και στα αλκάνια. Από το **Σχήμα 3.3** είναι εμφανές ότι η μετατροπή της αντίδρασης αναμόρφωσης των αλκανίων για σταθερή τιμή της θερμοκρασίας μειώνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός ατόμων άνθρακα στο καύσιμο. Έτσι για παράδειγμα το μεθάνιο το οποίο έχει ένα άτομο άνθρακα στο μόριό του αναμορφώνεται δε πολύ μεγάλη τιμή της θερμοκρασίας στην οποία οι τα πιο βαρέα αλκάνια έχουν αναμορφωθεί πλήρως. Το αντίθετο συμβαίνει για τις αλκοόλες δηλαδή όσο πιο πολλά άτομα άνθρακα έχει η αλκοόλη στο μόριό της τόσο πιο υψηλή θερμοκρασία χρειάζεται για να αναμορφωθεί. Έτσι η βουτανόλη αναμορφώνεται σε πιο υψηλή θερμοκρασία συγκριτικά με τις ελαφρύτερες αλκοόλες.

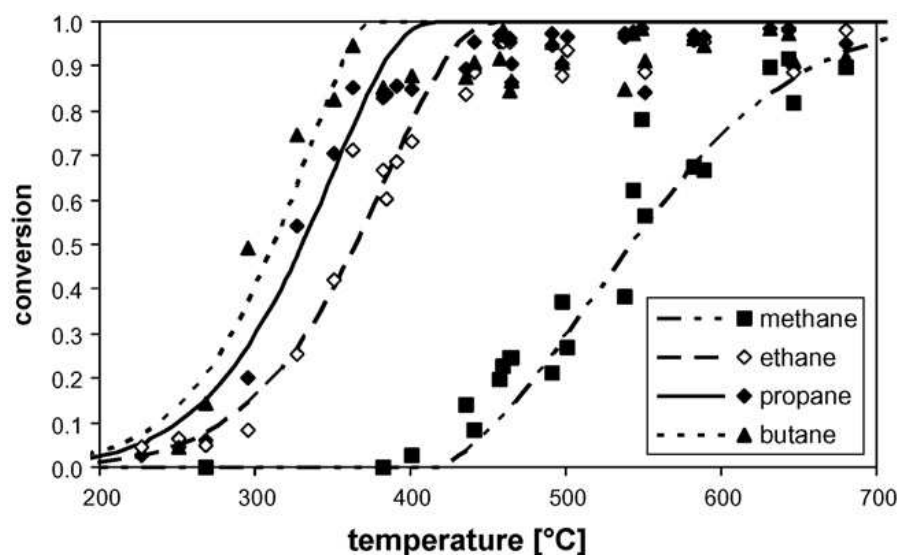
Σύμφωνα με τις παραπάνω παρατηρήσεις, οι αλκοόλες και τα αλκάνια που αναφέρθηκαν παραπάνω έχουν την δυνατότητα να αναμορφωθούν παράγοντας αέριο μείγμα πλούσιο σε υδρογόνο. Για τον λόγο αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν καύσιμο τροφοδοσίας στα συστήματα (SOFC-GT και SOFC) που περιγράφηκαν στην προηγούμενη ενότητα.

### 3.5 Αντίδρασης αναμόρφωσης των αλκανίων και αλκοολών (Πειραματικά αποτελέσματα)

#### 3.5.1 Αλκάνια

Εκτός από την θερμοδυναμική ανάλυση της αντίδρασης αναμόρφωσης των αλκανίων και των αλκοολών αναζητήθηκε στην βιβλιογραφία κατά πόσο έχει πραγματοποιηθεί η αντίδραση αναμόρφωσης των καυσίμων αυτών σε πειραματικό επίπεδο.

Η αντίδραση αναμόρφωσης των αλκανίων όπως του αιθανίου του προπανίου και του βουτανίου μπορεί να πραγματοποιηθεί πειραματικά και να έχει υψηλή μετατροπή σε θερμοκρασία μικρότερη των 600 °C. Ο Benjamin και οι συνεργάτες του μελέτησαν την αντίδραση αναμόρφωσης των παραπάνω αλκανίων σε ευρος θερμοκρασίας 300-1000 °C.



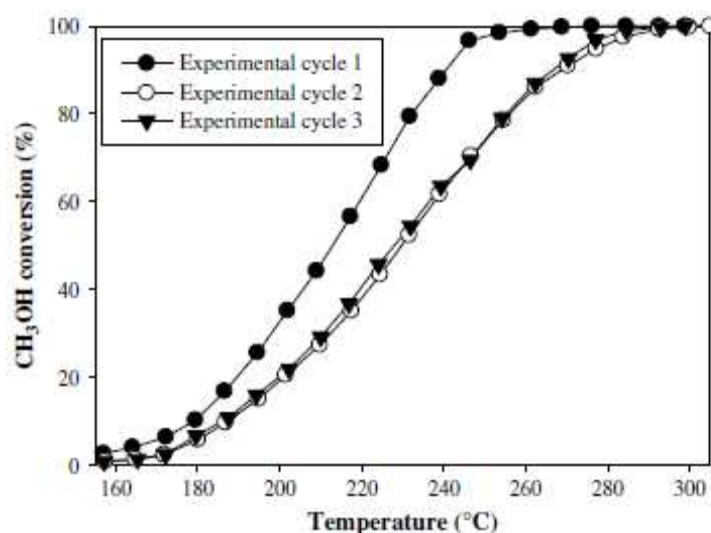
**Σχήμα 3.6:** Εξάρτηση της μετατροπή της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου του αιθανίου του προπανίου και του βουτανίου σε καταλύτη S/C 4 στην αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου. Τα σημεία αποτελούν πειραματικά αποτελέσματα και οι γραμμές υπολογιστικά.[8]

Αποτελέσματα αυτής της εργασίας παρουσιάζονται στο **Σχήμα 3.6** όπου απεικονίζεται η εξάρτηση της μετατροπής της αντίδρασης αναμόρφωσης των αλκανίων από τη θερμοκρασία[8]. Όπως φαίνεται στο σχήμα τα αλκάνια εκτός του μεθανίου έχουν την δυνατότητα να αναμορφωθούν σε μεγάλο βαθμό σε θερμοκρασία μικρότερη των 600°C. Βέβαια αυτό δεν σημαίνει ότι όλη η ποσότητα του αλκανίου που αντέδρασε μετατράπηκε σε CO,CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>, υπήρχαν και ενδιάμεσα προϊόντα. Το μεθάνιο αναμορφώνεται πιο δύσκολα και για να επιτευχθεί υψηλή μετατροπή απαιτείται μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας. Ο λόγος ατμού καυσίμου κατά την διάρκεια της πραγματοποίησης της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου είναι 4.

### 3.5.2 Αλκοόλες

Αντίστοιχα και οι αλκοόλες μπορούν να αναμορφωθούν ώστε το παραγόμενο αέριο να μπορεί να τροφοδοτηθεί σε μία κυψελίδα καυσίμου η οποία λειτουργεί σε υψηλή θερμοκρασία.

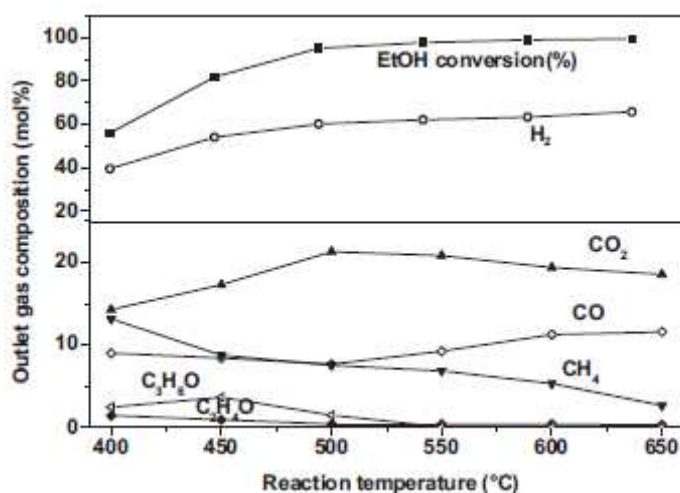
Η αντίδραση αναμόρφωσης διάφορων αλκοολών έχει μελετηθεί σε πειραματικό επίπεδο για την παραγωγή αερίου πλούσιο σε υδρογόνο. Από εργασίες που έχουν πραγματοποιηθεί έχει προκύψει ότι ιδιαίτερα η μεθανόλη αλλά και η αιθανόλη μπορούν να αναμορφωθούν πλήρως [9],[10].



**Σχήμα 3.7:** Εξάρτηση της μετατροπής της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης από την θερμοκρασία σε καταλύτη 70 at.% CuO–CeO<sub>2</sub> και λόγο ατμού μεθανόλης 1.5:1 [10]

Στο **Σχήμα. 3.7** παρουσιάζεται η μεταβολή της μετατροπής της αντίδρασης αναμόρφωσης της μεθανόλης με ατμό σε καταλύτη 70 at.% CuO–CeO<sub>2</sub> και λόγο ατμού μεθανόλης 1.5:1. Προκύπτει ότι η μεθανόλη μπορεί να αναμορφωθεί πλήρως

σε θερμοκρασία μικρότερη των 300°C. Στο Σχήμα 3.8 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην μετατροπή της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης και στην σύσταση του προϊόντος της αντίδρασης αυτής. Η αιθανόλη συγκριτικά με την μεθανόλη αναμορφώνεται πλήρως σε μεγαλύτερη θερμοκρασία μεγαλύτερη των 500 °C. Το αέριο που προκύπτει είναι πλούσιο σε υδρογόνο μιας και η σύστασή του ξεπερνάει το 60% διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα.



Σχήμα 3.8: Επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας στην μετατροπή της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης και στην σύσταση του προϊόντος της αντίδρασης αυτής.[10]

Επιπλέον έχουν πραγματοποιηθεί και πειραματικές εργασίες κατά τις οποίες έγινε προσπάθεια για την αναμόρφωση και άλλων αλκοολών όπως της προπανόλης και της βουτανόλης [11],[12]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν οι δύο αυτές ουσίες δεν ήταν δυνατό να αναμορφωθούν πλήρως σε θερμοκρασία μικρότερη των 650 °C. Επιπλέον το αέριο προϊόν αυτής της αντίδρασης δεν ήταν ιδιαίτερα πλούσιο σε υδρογόνο.

### 3.6 Συμπεράσματα

Στην ενότητα αυτή πραγματοποιήθηκε η θερμοδυναμική ανάλυση της αντίδρασης αναμόρφωσης διαφόρων καυσίμων όπως τα αλκάνια και οι αλκοόλες για να διαπιστωθεί κατά πόσο είναι εφικτή η παραγωγή αέριου μίγματος πλούσιο σε υδρογόνο με σκοπό να τροφοδοτηθεί σε συστήματα κυψελίδας καυσίμου. Από την ανάλυση προέκυψε ότι τα αλκάνια και οι αλκοόλες μπορούν να αναμορφωθούν σε θερμοκρασία μικρότερη των 600°C. Παρατηρήθηκε διαφορετική τάση στην αντίδραση αναμόρφωσης των δύο ομάδων μιας και απαιτείται η επιβολή υψηλότερης θερμοκρασίας όσο μειώνεται ο αριθμός ατόμων άνθρακα στο μόριο των αλκανίων και χαμηλότερης όσο μειώνεται ο αριθμός ατόμων άνθρακα στο μόριο των αλκοολών. Εξαιρεση αποτελεί το μεθάνιο, η αντίδραση αναμόρφωσης του οποίου πραγματοποιείται σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία. Ο καλύτερος τρόπος για να αυξηθεί η μετατροπή της αντίδρασης αυτής είναι η αύξηση του λόγου ατμού άνθρακα κατά την πραγματοποίησή της. Ακόμη παρατηρήθηκε από τη βιβλιογραφία ότι η αντίδραση αναμόρφωσης των καυσίμων αυτών έχει πραγματοποιηθεί σε πειραματικό επίπεδο. Εξαιρεση αποτελούν η προπανάλη και η βουτανόλη αφού η αντίδραση αναμόρφωσής έχει πραγματοποιηθεί σε πειραματικό επίπεδο χωρίς όμως η μετατροπή της να είναι ιδιαίτερα υψηλή.

\

### 3.7 Αναφορές

- [1] Dunn, 2002, “Hydrogen futures :towards sustainable energy systems” International Journal of Hydrogen energy, 27 pp. 235-264.
- [2] Cherry R.A., 2002, “A hydrogen utopia”, International Journal of Hydrogen energy, 29 pp. 125-129.
- [3] J.M. Smith, H.C. Van Ness, Εισαγωγή στη Θερμοδυναμική, Κεφ. 4, 15, 4<sup>η</sup> έκδοση (1990), «Εκδόσεις Τζιόλα», Θεσσαλονίκη.
- [4] R.H. Perry, D.W. Green, Chemical Engineers Handbook, 7<sup>th</sup> edition, Chapter 4, McGraw-Hill, New York, 1997, pp. 33-34.
- [5] <http://www.therc.org/research/kdb/hcprop/showprop.php?cmpid=930>.
- [6] <http://www.geology.about.com>.
- [7] <http://www.chemistry.about.com>.
- [8] Scha'de,l B., T., Duisberg , M., Deutschmann O.,2009, “Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst” Catalysis Today 142pp 42–51.
- [9] Cai W., Wang F., Veen A., Descorme C., Schuurman Y., Shen W., Mirodatos C., 2010, “Hydrogen production from ethanol steam reforming in a micro-channel reaction ” International Journal of Hydrogen Energy 35 pp 1152 – 1159.
- [10] Udani, P.P.C., Gunawardana P.V.D.S., Lee H.C., Kim D.H., Schuurman Y., Shen W., Mirodatos C., 2009, “Steam reforming and oxidative steam reforming of methanol over CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts ” International Journal of Hydrogen Energy 34 pp 7648 – 7655.
- [11] Bimbela,F., Oliva, M., Ruiz J., Garcí’a L., Arauzo J., 2008, “Catalytic steam reforming of model compounds of biomass pyrolysis liquids in fixed bed: Acetol and n-butanol” J. Anal. Appl. Pyrolysis 85 pp 204–213.
- [12] Mizuno T., Matsumura, Y., Nikajima T., Mishima S., 2003, “Effect of support on catalytic properties of Rh catalysts for steam reforming of 2-propanol” International Journal of Hydrogen Energy 28 pp 1393 – 139.

# Κεφάλαιο 4

## *Εξεργειακή Ανάλυση Συστημάτων Παραγωγής Ισχύος: SOFC-GT και SOFC*

### **4.1 Περίληψη κεφαλαίου**

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται και συγκρίνεται η λειτουργία δύο εναλλακτικών συστημάτων παραγωγής ισχύος σύμφωνα με τον δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής. Το πρώτο σύστημα (SOFC) αποτελείται από μία κυψελίδα καυσίμου στερεού οξειδίου, έναν εναλλάκτη θερμότητας, έναν αναμορφωτή-καυστήρα, και έναν εξατμιστήρα και το δεύτερο σύστημα (SOFC-GT) εκτός από τις συσκευές του SOFC συστήματος αποτελείται επιπλέον από έναν αεριοστρόβιλο και έναν συμπιεστή. Το καύσιμο τροφοδοσίας στην κυψελίδα καυσίμου είναι το υδρογόνο το οποίο παράγεται από την αντίδραση αναμόρφωσης καυσίμου που τροφοδοτείται στο σύστημα. Ως καύσιμα τροφοδοσίας επιλέχθηκε να μελετηθούν οι αλκοόλες και τα αλκάνια που έχουν μέχρι 4 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Από αυτά επιλέχθηκε η αιθανόλη για εκτενέστερη ανάλυση εξαιτίας των πολλών πλεονεκτημάτων που προσφέρει η χρήση

της για παραγωγή ισχύος. Έτσι θεωρώντας ως καύσιμο τροφοδοσίας των δύο συστημάτων την αιθανόλη, περιγράφηκε η διαδικασία και παρουσιάστηκαν οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την μοντελοποίηση των δύο συστημάτων. Τα δύο συστήματα συγκρίθηκαν ως προς την απόδοσή τους σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, καθώς η κυψελίδα καυσίμου λειτουργεί με διαφορετικό συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου ( $U_F$ ) από 0.7-1, σε διαφορετική τιμή πυκνότητας ρεύματος ( $i$ ) από 0.1-3 A/cm<sup>2</sup>, λόγο πίεσης ( $r_p$ ) από 3-7. Η θερμοκρασία λειτουργίας που επιλέχτηκε ήταν ενδιάμεση (550 και 600 °C). Τα αποτελέσματα έδειξαν για ποιες συνθήκες λειτουργίας είναι πιο αποδοτική η χρήση του SOFC συστήματος έναντι του SOFC-GT συστήματος και αντίστροφα. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός της καταστροφής της εξέργειας για κάθε συσκευή του συστήματος ξεχωριστά κατανοώντας έτσι ποιο τμήμα του συστήματος είναι υπεύθυνο για τις περισσότερες εξεργειακές απώλειες και συνεπώς αναντιστρεπτότητες. Στη συνέχεια η ίδια μοντελοποίηση ακολουθήθηκε και για τα υπόλοιπα αλκάνια και αλκοόλες μελετώντας την και συγκρίνοντας την λειτουργία των δύο συστημάτων μόνο ως προς τη απόδοσή τους. Έτσι προέκυψαν κάποια συμπεράσματα για την μεταβολή της απόδοσης των δύο συστημάτων χρησιμοποιώντας διαφορετικά καύσιμα τροφοδοσίας.

#### 4.2 Ανάλυση συστημάτων παραγωγής κυψελίδας καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών (IT-SOFC) ισχύος χρησιμοποιώντας ως καύσιμο την αιθανόλη

Στην προηγούμενη ενότητα μελετήθηκε κατά πόσο είναι εφικτή η παραγωγή αέριου μίγματος πλούσιο σε υδρογόνο από διάφορα καύσιμα (αλκάνια και αλκοόλες) με σκοπό τη τροφοδοσία του σε σύστημα κυψελίδας καυσίμου. Ένα από τα καύσιμα αυτά είναι και η αιθανόλη η οποία έχει μεγάλη θερμική αξία και όπως παρουσιάστηκε είναι εφικτή η παραγωγή μεγάλης ποσότητας υδρογόνου από αυτή χωρίς να απαιτείται θερμοκρασία μεγαλύτερη των 500°C.

Στην ενότητα που ακολουθεί μελετήθηκε η χρήση της αιθανόλης σαν καύσιμο σε σύστημα κυψελίδας καυσίμου-αεριοστροβίλου και σε απλό σύστημα κυψελίδας καυσίμου. Δόθηκε μεγαλύτερη έμφαση στο καύσιμο αυτό εξαιτίας των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει έναντι των άλλων καυσίμων.

Η αιθανόλη θεωρείται ως μία εναλλακτική, ελκυστική, πράσινη ενέργεια που υπόσχεται χαμηλές εκπομπές μόλυνσης και ελεγχόμενης καύσης. Ο λόγος για τον οποίο η **αιθανόλη** θεωρείται μια άριστη εναλλακτική λύση έναντι της χρήσης ορυκτών καυσίμων είναι επειδή μπορεί να προέλθει από τα σάκχαρα ή το άμυλο στις



συγκομιδές του σιταριού και του ζαχαροκάλαμου. Η παραγωγή της βιοαιθανόλης δεν είναι τίποτε άλλο παρά η αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας στο μόριο της. Μπορεί κατά την χρήση της να έχουμε παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα αλλά έπειτα επανέρχεται και πάλι στον κύκλο μέσω της φωτοσύνθεσης κατά συνέπεια έχουμε ένα ανανεώσιμο καύσιμο [1].

Εκτός από την αναζήτηση εναλλακτικών καυσίμων, κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών πραγματοποιείται αξιολογη έρευνα γύρω από τα στοιχεία καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFCs). Απώτερος στόχος της έρευνας αυτής είναι η βελτίωση της μακρόχρονης αντοχής και αξιοπιστίας τους. Σήμερα ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που αντιμετωπίζουν οφείλεται στην υποβάθμιση της απόδοσης των μονάδων SOFCs που έχουν κατασκευασθεί, η οποία περιορίζει τον πρακτικό χρόνο λειτουργίας τους. Για να αποτελέσουν επομένως οι κυψελίδες καυσίμου SOFCs μια πιο ανταγωνιστική τεχνολογία στο εμπόριο, η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας τους αποτελεί ερευνητικό στόχο [2].

Η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας των SOFCs από τους 900-1000°C στους 650-800°C αναμένεται να προσδώσει πολλά πλεονεκτήματα τα οποία θα συνεισφέρουν στην επίτευξη μιας βάσεως για την εμπορική βιωσιμότητα των διατάξεων αυτών. Χαρακτηριστικότερα, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι εφικτή η χρήση φθηνότερων μεταλλικών υλικών ως συνδετών, ενώ και για τα υλικά που αποτελούν τις περιφερειακές μονάδες ενός SOFC τα κριτήρια επιλογής τους θα είναι λιγότερο απαιτητικά. Έτσι το κόστος της διάταξης αυτής αναμένεται να μειωθεί. Συγκεκριμένα τα πιο ακριβά υλικά ενός στοιχείου καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών (HT-SOFC), είναι τα συνδετικά υλικά. Το κόστος του κεραμικού (glass-ceramic) συνδέτη που χρησιμοποιείται στα HT-SOFCs είναι κατά πολύ υψηλότερο σε σχέση με το αντίστοιχο για το μεταλλικό συνδέτη (stainless steel), ο οποίος βρίσκεται εφαρμογή σε μέσες θερμοκρασίες [3]. Εκτός από τη μείωση του κόστους, τα στοιχεία καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών IT-SOFCs θα παρουσιάζουν βελτιωμένη μακροχρόνια σταθερότητα δεδομένου ότι τα περιορίζεται η υποβάθμιση του ηλεκτροδίου.

Από μία σύντομη ανασκόπηση που πραγματοποιήθηκε στη βιβλιογραφία έχουν πραγματοποιηθεί εργασίες στις οποίες έχει πραγματοποιηθεί ενεργειακή ανάλυση SOFC συστήματος με τροφοδοσία αιθανόλης [4]. Ακόμη σε πολλές εργασίες έχει πραγματοποιηθεί εξεργειακή ανάλυση υβριδικού SOFC-GT συστήματος θεωρώντας τις περισσότερες φορές ως καύσιμο τροφοδοσίας το μεθάνιο [5], [6] αλλά και άλλα

καύσιμα τα οποία αποτελούν εναλλακτικούς φορείς υδρογόνου [7]. Πολύ λίγες εργασίες έχουν πραγματοποιηθεί θεωρώντας ως καύσιμο τροφοδοσίας την αιθανόλη όμως σε κυψελίδα καυσίμου όμως υψηλής θερμοκρασίας [8]. Σε ακόμη λιγότερες εργασίες έχει πραγματοποιηθεί εξεργειακή ανάλυση SOFC-GT συστήματος θεωρώντας ως καύσιμο την αιθανόλη σε κυψελίδα καυσίμου ενδοιάμεσων θερμοκρασιών [9].

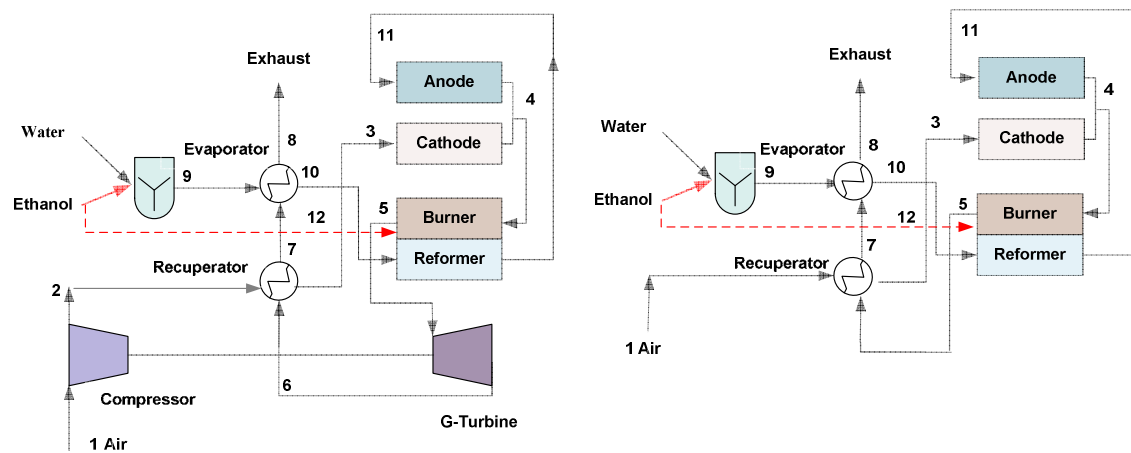
#### 4.2.1 Περιγραφή των συστημάτων

Έτσι λοιπόν παρουσιάζονται και αναλύονται εκτενέστερα δύο συστήματα παραγωγής ισχύος (SOFC-GT και SOFC) τα οποία τροφοδοτούνται με αιθανόλη και η κυψελίδα καυσίμου λειτουργεί σε ενδιάμεσες τιμές θερμοκρασίας. Στο Σχήμα 4.1 απεικονίζονται τα δύο συστήματα παραγωγής ισχύος. Το SOFC σύστημα παραγωγής ισχύος αποτελείται από έναν αναμικτήρα (*Mixer*), έναν εναλλάκτη θερμότητας (*Recuperator*), έναν αντιδραστήρα αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό συνδυασμένο με έναν καυστήρα (*Burner-Reformer*), την κυψέλη καυσίμου SOFC και έναν εξατμιστήρα (*Vaporizer*). Το SOFC-GT σύστημα παραγωγής ισχύος εκτός από τις παραπάνω συσκευές αποτελείται επιπλέον από συμπιεστή (*Compressor*) και έναν αεριοστρόβιλο (*Gas Turbine*).

Στο SOFC-GT σύστημα ο αέρας προερχόμενος το περιβάλλον (1) αφού συμπιεστεί (2) προθερμαίνεται στον εναλλάκτη θερμότητας στην θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου (3) και μετά εισέρχεται στην κάθοδο της κυψελίδας καυσίμου. Το υγρό μίγμα νερού-αιθανόλης (9) αφού αεριοποιείται στον εξατμιστήρα (10) εισέρχεται στον αναμορφωτή όπου η αιθανόλη αναμορφώνεται εξωτερικά και εξολοκλήρου μετατρέπεται σε αέριο πλούσιο σε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα (11) και μετά εισέρχεται στην άνοδο της κυψελίδας καυσίμου. Εκεί πραγματοποιείται η ηλεκτροχημική αντίδραση της οξείδωσης του υδρογόνου κατά την οποία παράγεται νερό, ηλεκτρικό ρεύμα και θερμότητα. Τα προϊόντα αυτής της αντίδρασης εισέρχονται στον καυστήρα όπου η ποσότητα του υδρογόνου που δεν αντέδρασε στην κυψελίδα καυσίμου οξειδώνεται. Επιπλέον όταν οι ενεργειακές ανάγκες του συστήματος δεν ικανοποιούνται επιπρόσθετη ποσότητα αιθανόλη τροφοδοτείται απευθείας στον καυστήρα όπου και οξειδώνεται. Τα θερμά καυσαέρια στη συνέχεια εκτονώνονται στον αεριοστρόβιλο όπου παράγεται έργο. Μέρους του έργου αυτού χρησιμοποιείται για την υποστήριξη της λειτουργίας του συμπιεστή και το υπόλοιπο αποτελεί ωφέλιμο έργο. Στο τέλος το καυσαέριο μετά τον αεριοστρόβιλο

(6) το οποίο συνεχίζει να έχει υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο παρέχει την απαιτούμενη ενέργεια που χρειάζεται τόσο ο εναλλάκτης θερμότητας για την προθέρμανση του αέρα (7) όσο και ο εξατμιστήρας για την αεριοποίηση του υγρού μίγματος νερού-αιθανόλης (8).

Η λειτουργία του απλού SOFC συστήματος είναι παρόμοια. Η διαφορά που υπάρχει στη δομή του συστήματος αυτού είναι η απουσία του συμπιεστή και του αεριοτροβίλου. Πιο συγκεκριμένα κατά τη λειτουργία του SOFC συστήματος ο εισερχόμενος από το περιβάλλον αέρας προθερμαίνεται χωρίς πρώτα να συμπιέζεται ενώ το θερμό καυσαέριο προϊόν του καυστήρα δεν εκτονώνεται αλλά τροφοδοτείται κατευθείαν στον εναλλάκτη θερμότητας. Στο σύστημα αυτό το ωφέλιμο έργο που παράγεται από το σύστημα αυτό προέρχεται αποκλειστικά από την λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου.



Σχήμα 4.1: Γραφική απεικόνιση των δύο συστημάτων παραγωγής ισχύος: α) SOFC-GT και β) SOFC

#### 4.2.2 Ιδιότητες των ρευστών

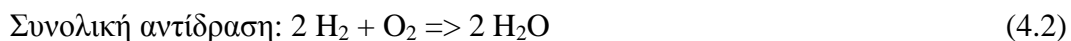
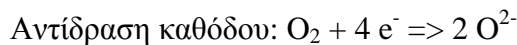
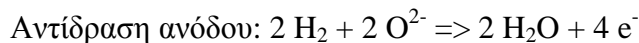
Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες κάθε συστατικού των καυσαερίων προέρχεται από θερμοδυναμικούς πίνακες [10]. Το σύστημα τροφοδοτείται με αιθανόλη και νερό αναλογίας 1:3 τα οποία βρίσκονται σε υγρή φάση και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Ο αέρας θεωρήθηκε σαν ιδανικό αέριο με σύσταση 21% O<sub>2</sub> (οξυγόνο) και 79% (Άζωτο). Η σύσταση των αερίων καυσαερίων υπολογίστηκε ανάλογα με την στοιχειομετρία της χημικής αντίδρασης η οποία πραγματοποιείται σε κάθε θέση. Επιπλέον τα αέρια μίγματα που διέρχονται μέσα από τις διάφορες συσκευές του συστήματος μπορούν να θεωρηθούν ως ιδανικά αέρια.

### 4.3 Μοντελοποίηση συστημάτων

#### 4.3.1 Solid oxide fuel cell

Το καύσιμο που χρησιμοποιείται για την τροφοδοσία της κυψελίδας καυσίμου είναι το υδρογόνο το οποίο έχει κατώτερη θερμογόνο δύναμη 121,000 KJ/Kg όπως υπολογίστηκε από την αντίδραση καύσης του υδρογόνου. Για την αντίδραση αυτή η ενθαλπία σχηματισμού  $\Delta H_f^\circ$  είναι ίση με διαφορά του αθροίσματος των ενθαλπιών σχηματισμού των προϊόντων και του αθροίσματος των ενθαλπιών σχηματισμού των αντιδρώντων. Ο τρόπος με τον οποίο υπολογίζεται η ενθαλπία σχηματισμού περιγράφεται στην προηγούμενη ενότητα [11].

$$\Delta H_f^\circ = \sum \Delta H_f^\circ \text{ products} - \sum \Delta H_f^\circ \text{ reactants} \quad (4.1)$$



Για να γίνει κατανοητή η λειτουργία μία κυψελίδας καυσίμου πρώτα πρέπει να προσδιοριστεί η ιδανική της απόδοση. Μετά οι απώλειες που προκύπτουν από την μη ιδανική της λειτουργία μπορούν να υπολογιστούν και να αφαιρεθούν από το δυναμικό της ιδανικής λειτουργίας της ώστε να περιγράψουν την πραγματική της λειτουργία. Η εξίσωση του Nernst παρέχει την σχέση μεταξύ του ιδανικού δυναμικού ( $E^\circ$ ) για την αντίδραση που πραγματοποιείται στην κυψελίδα καυσίμου, το ιδανικό δυναμικό στην κατάσταση ισορροπίας ( $E$ ), τις μερικές πιέσεις των άλλων αντιδρώντων και προϊόντων [12].

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (4.3)$$

Όπου  $F$  είναι η σταθερά του Faraday (96,487 coulombs/g-mole electron) και  $R$  η παγκόσμια σταθερά των ιδανικών αερίων.

Το πραγματικό δυναμικό της κυψελίδας καυσίμου E (λειτουργία ανοιχτού κυκλώματος) και μειώνεται από την ιδανική συμπεριφορά επειδή πραγματοποιούνται διαφορών είδους αναντιστρεπτότητες.

$$V = E - V_{act} - V_{ohm} - V_{conc} \quad (4.4)$$

Όπου V είναι το πραγματικό δυναμικό της κυψελίδας  $V_{act}$  οι απώλειες ενεργοποίησης οι οποίες προέρχονται από την ενέργεια ενεργοποίησης της ηλεκτροχημικής αντίδρασης στα ηλεκτρόδια  $V_{ohm}$  είναι οι ωμικές απώλειες οι οποίες προκαλούνται από την ιονική αντίσταση του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων και  $V_{conc}$  οι απώλειες συγκέντρωσης οι οποίες είναι μη γραμμικές και προκαλούν ραγδαία πτώση της τάσεως καθώς προσεγγίζεται το όριο της πυκνότητας ρεύματος.

Προσδιορίζοντας την πυκνότητα ρεύματος  $i$  σαν τον ρυθμό μεταφοράς των ηλεκτρονίων ανά ενεργή επιφάνεια καταλύτη της κυψελίδας καυσίμου και V το δυναμικό της κυψελίδας και  $A_c$  την ενεργή περιοχή του καταλύτη υπολογίζεται η συνολική ισχύς της κυψελίδας καυσίμου σύμφωνα με την **Εξίσωση 4.5**. [12]

$$\dot{W}_{FC} = V \times i \times A_c \quad (4.5)$$

Το οξυγόνο που τροφοδοτείται στην κυψελίδα καυσίμου προέρχεται από τον ατμοσφαιρικό αέρα και το υδρογόνο που χρειάζεται, από την αναμόρφωση της αιθανόλης που πραγματοποιείται στον αναμορφωτή. Η παροχή του αέρα που απαιτείται για την λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου υπολογίζεται από την **Εξίσωση 4.6** και του υδρογόνου από την **Εξίσωση 4.7**. Από τις **Εξισώσεις 4.7** και **4.7** είναι φανερό ότι η τιμή του δυναμικού στην ουσία καθορίζει την απαιτούμενη παροχή των αντιδρώντων [13]. Όμως αν ο αέρας τροφοδοτούνταν με αυτό το ρυθμό όλο το οξυγόνο θα τελείωνε γιατί θα είχε όλο χρησιμοποιηθεί για την ηλεκτροοξειδωση του υδρογόνου στην κυψελίδα καυσίμου. Κάτι τέτοιο όμως δεν θα μπορούσα να είναι επιθυμητό και για αυτό χρησιμοποιείται περισσότερη ποσότητα αέρα από αυτή της στοιχειομετρικής που καθορίζεται από τον συντελεστή αξιοποίησης αέρα  $U_a$ . Με αντίστοιχο τρόπο η παροχή υδρογόνου που πρέπει να τροφοδοτηθεί στο σύστημα εξαρτάται από τον συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου  $U_f$ .

$$\dot{m}_{air} = \frac{3.57 \times 10^{-7} \frac{\dot{W}_{FC}}{V_c} \text{ kg s}^{-1}}{U_a} \quad (4.6)$$

$$\dot{m}_{H_2} = \frac{1.05 \times 10^{-8} \frac{\dot{W}_{FC}}{V_c} \text{ kg s}^{-1}}{U_f} \quad (4.7)$$

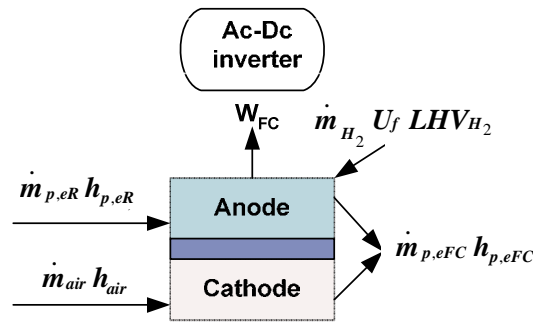
Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως  $U_a$  είναι ο συντελεστής αξιοποίησης του αέρα και  $U_f$  ο συντελεστής αξιοποίησης καυσίμου. Οι συντελεστές αυτοί εκφράζονται από τις **Εξισώσεις 4.8 και 4.9**

$$U_a = \frac{O_{2consumed}}{O_{2in}} \quad (4.8)$$

$$U_f = \frac{H_{2consumed}}{H_{2in} + CO_{in}} \quad (4.9)$$

Ο όρος αξιοποίηση (*U-Utilization*) αναφέρεται στο κλάσμα του συνολικού καυσίμου η οξειδωτικού το οποίο εισάγεται στην κυψελίδα καυσίμου και αντιδρά ηλεκτροχημικά. Όταν η κυψελίδα καυσίμου λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες ο συντελεστής αξιοποίησης του καυσίμου προσδιορίζεται έχοντας υπ' όψη μόνο το υδρογόνο ως καύσιμο γιατί είναι το μόνο αντιδρών που συμμετέχει στην ηλεκτροχημική αντίδραση. Όταν όμως η κυψελίδα καυσίμου λειτουργεί σε υψηλότερη θερμοκρασία η ποσότητα του υδρογόνου που καταναλώνεται μπορεί τόσο να προέλθει από το υδρογόνο που εισάγεται στη κυψελίδα ( $H_{2,in}$ ) όσο και από ποσότητα υδρογόνου που παράγεται από την αντίδραση μετατόπισης στην περίπτωση που ποσότητα μονοξειδίου του άνθρακα εισέρχεται στην κυψελίδα καυσίμου. [12].

Στο **Σχήμα 4.2** απεικονίζεται το ενεργειακό ισοζύγιο της κυψελίδας καυσίμου. Η παραγόμενη στον αναμορφωτή ποσότητα υδρογόνου που οξειδώνεται στην κυψελίδα καυσίμου εξαρτάται άμεσα από τον συντελεστή αξιοποίησης του καυσίμου  $U_f$ . Κατά τη λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου παράγεται ηλεκτρική ισχύς και ένα αρκετά μεγάλο ποσό θερμότητας. Κατά την ηλεκτροοξείδωση του υδρογόνου καταναλώνεται το απαραίτητο οξυγόνο από τον τροφοδοτούμενο αέρα, παράγεται νερό και η ποσότητα υδρογόνου που δεν αντέδρασε εξέρχεται από την κυψελίδα καυσίμου.



Σχήμα 4.2: Ενεργειακό ισοζύγιο της κυψελίδας καυσίμου

Εφαρμόζοντας τον 1<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό νόμο προκύπτει το ενεργειακό ισοζύγιο για την κυψελίδα καυσίμου όπως παρουσιάζεται στην **Εξίσωση 4.10**

$$\dot{m}_{air}(h_{air}(T_3)) + \dot{m}_{p,eR}(h_{p,eR}(T_{11})) + \dot{m}_{H_2} U_f LHV_{H_2} - \dot{m}_{p,eFC}(h_{p,eFC}(T_4)) - \dot{W}_{FC} = 0 \quad (4.10)$$

Όπου:

$$\dot{m}_{p,exR} = \dot{m}_{11} = \dot{m}_{H_2} + \dot{m}_{CO_2} \quad (4.11)$$

$$\dot{m}_{p,e,FC} = \dot{m}_3 = (1 - U_f)\dot{m}_{H_2} + \dot{m}_{CO_2} + \dot{m}_{air} - \dot{m}_{O_2} + \dot{m}_{H_2O} \quad (4.12)$$

### 4.3.2 Καυστήρας-Αναμορφωτής

Η θερμοδυναμική ανάλυση της αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό έχει μελετηθεί εκτενώς στην προηγούμενη ενότητα. Τα επιθυμητά προϊόντα της αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό είναι το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο. Με αυτόν τον τρόπο η παραγωγή υδρογόνου από την αντίδραση αυτή μεγιστοποιείται γιατί μεγάλο ποσοστό του παραγόμενου υδρογόνου παράγεται από το νερό. Η αντίδραση αυτή μελετήθηκε θερμοδυναμικά στην προηγούμενη ενότητα και είναι εφικτή η πραγματοποίησή της στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες 600 και 550 °C που μελετούνται. Ακόμη η αντίδραση αυτή είναι εκτός από θερμοδυναμικά και πειραματικά εφικτή [14]. Ακόμη η αντίδραση αυτή είναι ενδόθερμη και όπως φαίνεται από την **Εξίσωση 4.13** για την αναμόρφωση 1 mol αιθανόλης για την

παραγωγή 6 moles υδρογόνου και 2 moles διοξειδίου του άνθρακα απαιτούνται 216,043 kJ/mol θερμότητας.



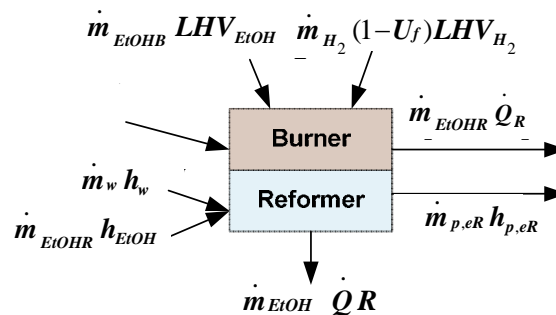
Ο σχηματισμός ποσότητα μονοξειδίου του άνθρακα θα πρέπει επίσης να ληφθεί υπ' όψη. [15]



Αν όμως παραχθεί ποσότητα μονοξειδίου του άνθρακα είναι δυνατό να αναμορφωθεί και αυτό με τη σειρά του από διάφορου καταλύτες που έχουν αναπτυχθεί [15]. Αυτό συμβαίνει στις κυψελίδες καυσίμου που λειτουργούν σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες όπως είναι το SOFC.



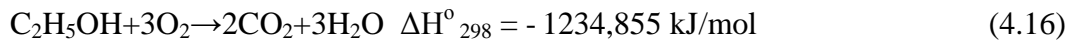
Στο Σχήμα 4.3 απεικονίζεται το ενεργειακό ισοζύγιο του αναμορφωτή-καυστήρα. Η έξοδος του αναμορφωτή αποτελεί αέριο πλούσιο σε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα και οδηγείται στη είσοδο της ανόδου της κυψελίδας καυσίμου για παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος.



Σχήμα 4.3: Ενεργειακό ισοζύγιο καυστήρα-αναμορφωτή

Το υδρογόνο που δεν αντέδρασε στην κυψελίδα καυσίμου οξειδώνεται τελικά στον καυστήρα μαζί με επιπρόσθετη ποσότητα αιθανόλης όταν είναι απαραίτητο για την κάλυψη των ενεργειακών απαιτήσεων του συστήματος σύμφωνα με την **Εξίσωση 4.16**.





Μέρος της θερμότητας που εκλύεται από τον καυστήρα χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση της αναμόρφωσης της αιθανόλης η οποία όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι μία ενδόθερμη αντίδραση.

Εφαρμόζοντας τον 1<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό νόμο προκύπτει το ενεργειακό ισοζύγιο για τον αναμορφωτή-καυστήρα όπως παρουσιάζεται στην **Εξίσωση 4.17**.

$$\dot{m}_{p,eFC} (h_{p,eFC}(T_4) + H_{10}) - \dot{m}_{p,eB} h_{p,eB}(T_5) + \dot{Q}_B = 0 \quad (4.17)$$

Όπου

$$\dot{Q}_B = (\dot{m}_{H_2} (1 - U_f) LHV_{H_2} + \dot{m}_{EtOH} LHV_{EtOH}) \eta_B + \dot{m}_{EtOH} \dot{Q}_R \quad (4.18)$$

$$H_{10} = \dot{m}_w h_w(T_{10}) + \dot{m}_{EtOH} h_{EtOH}(T_{10}) \quad (4.19)$$

### 4.3.3 Συμπιεστής

Χρησιμοποιώντας την ειδική ενθαλπία σε συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία ο ισεντροπικός βαθμός απόδοσης του συμπιεστή προσδιορίζεται σύμφωνα με την **Εξίσωση 4.20** ως εξής:

$$\eta_c = \frac{h_{air}(T_{2s}) - h_{air}(T_1)}{h_{air}(T_2) - h_{air}(T_1)} \quad (4.20)$$

Όπου  $T_{2s}$  είναι η ιδανική (ισεντροπική) θερμοκρασία που θα είχε ο αέρας αν η συμπίεση πραγματοποιούνταν αντιστρεπτά (ισεντροπικά) υπό συγκεκριμένο λόγο πίεσης.

$$s_{air}(T_{2s}) - s_{air}(T_1) = 0 \quad (4.21)$$

Επιπλέον ο συμπιεστής για να λειτουργήσει, δηλαδή να πραγματοποιήσει την συμπίεση χρειάζεται να καταναλώσει έργο το οποίο προέρχεται από τον αεριοστρόβιλο και υπολογίζεται από την **Εξίσωση 4.22**.

$$\dot{W}_c = \dot{m}_{air} (h_{air}(T_2) - h_{air}(T_1)) \quad (4.22)$$

#### 4.3.4 Αεριοστρόβιλος

Ο αεριοστρόβιλος μοντελοποιείται με παρόμοιο με αυτόν του συμπιεστή. Χρησιμοποιώντας την ειδική ενθαλπία σε συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία ο ισεντροπικός βαθμός απόδοσης του αεριοστρόβιλου προσδιορίζεται σύμφωνα με την **Εξίσωση 4.23** ως εξής:

$$\eta_{G.T.} = \frac{h_{p,eB}(T_5) - h_{p,eB}(T_6)}{h_{p,eB}(T_5) - h_{p,eB}(T_{6s})} \quad (4.23)$$

Όπου  $T_{6s}$  είναι η ιδανική (ισεντροπική) θερμοκρασία που θα είχε ο αέρας αν η εκτόνωση πραγματοποιούνταν αντιστρεπτά (ισεντροπικά) υπό συγκεκριμένο λόγο πίεσης.

$$s_{p,eB}(T_{6s}) - s_{p,eB}(T_5) = 0 \quad (4.24)$$

Ο αεριοστρόβιλος κατά τη λειτουργία του παράγει έργο μέρος του οποίου καταναλώνεται από τον συμπιεστή και το υπόλοιπο αποτελεί ωφέλιμο έργο για το σύστημα παραγωγής ισχύος.

$$\dot{W}_{G.T.} = \dot{m}_{p,eB} (h_{p,eB}(T_5) - h_{p,eB}(T_6)) \quad (4.25)$$

#### 4.3.5 Εναλλάκτης θερμότητας

Ο ανακτητής θερμότητας είναι στην ουσία ένας εναλλάκτης που προθερμάνει τον αέρα με τον οποίο τροφοδοτείται η κυψελίδα καυσίμου από τα θερμά καυσαέρια του συστήματος. Η αποτελεσματικότητά του μπορεί να προσδιοριστεί σαν την θερμότητα που μεταφέρεται κατά την προθέρμανση από το θερμό ρευστό στο ψυχρό/ προς την μέγιστη ποσότητα θερμότητας που θα μπορούσε να έχει μεταφερθεί (αν το ψυχρό ρευστό θερμαίνονταν μέχρι την θερμοκρασία του θερμού) σύμφωνα με την **Εξίσωση 4.26**.

$$\varepsilon_{Rec} = \frac{\dot{Q}}{\dot{Q}_{max}} = \frac{\dot{m}_{air} c_{p,air} (T_3 - T_2)}{\dot{m}_{air} c_{p,air} (T_6 - T_2)} = \frac{(T_3 - T_2)}{(T_6 - T_2)} \quad (4.26)$$

Υποθέτουμε ότι ο εναλλάκτης θερμότητας δεν έχει διαρροή θερμότητα προς το περιβάλλον. Η ανταλλαγή θερμότητας από θερμό ρευστό στο ψυχρό ορίζεται από την **Εξίσωση 4.27**.

$$\dot{m}_{air} (h_{air}(T_3) - h_{air}(T_2)) = \dot{m}_{p.ex.B} (h_{p,eB}(T_6) - h_{p,eB}(T_7)) \quad (4.27)$$

### 4.3.6 Εξατμιστήρας

Ο εξατμιστήρας στην ουσία είναι και αυτός ένας εναλλάκτης θερμότητας κατά την οποία το ψυχρό ρευστό αλλάζει φάση και από την υγρή περνάει στην αέρια. Εδώ το υγρό μείγμα νερού αιθανόλης αεριοποιείται και μετά εισέρχεται στον αναμορφωτή. Οι μαθηματικές σχέσεις που περιγράφουν την λειτουργία του είναι ίδιες με αυτές που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της λειτουργίας του ανακτητή και παρουσιάζονται παρακάτω:

$$\varepsilon_{Rec} = \frac{(T_{10} - T_9)}{(T_7 - T_9)} \quad (4.28)$$

$$\dot{m}_{p,eB} (h_{p,eB}(T_7) - h_{p,eB}(T_8)) = H_{10} - H_9 \quad (4.29)$$

$$H_9 = \dot{m}_w h_w(T_9) + \dot{m}_{EtOH} h_{EtOH}(T_9) \quad (4.30)$$

### 4.3.7 Προσομοίωση των συστημάτων παραγωγής ισχύος

Για την προσομοίωση του **SOFC-GT** συστήματος παραγωγής ισχύος χρησιμοποιήθηκαν οι **Εξισώσεις 4.6-4.30**. Για την προσομοίωση του **SOFC** συστήματος παραγωγής ισχύος χρησιμοποιούνται οι ίδιες εξισώσεις εκτός από αυτές που αναφέρονται στην λειτουργία του συμπιεστή και του αεριοστρόβιλου δηλαδή οι **Εξισώσεις 4.20-4.25**.

Το ολικό έργο που παράγεται από τα δύο συστήματα παραγωγής ισχύος δίνεται από τις **Εξίσωση 4.31** και **Εξίσωση 4.32** για το SOFC και το SOFC-GT σύστημα παραγωγής ισχύος αντίστοιχα:

$$\text{SOFC} \quad : \dot{W}_{utilized} = \eta_{AC} \dot{W}_{FC} \quad (4.31)$$

$$\text{SOFC-GT: } \dot{W}_{utilized} = \eta_{AC} \dot{W}_{FC} + \eta_{AC} (\dot{W}_{GT} - \dot{W}_C) \quad (4.32)$$

Όπου ο συντελεστής  $\eta_{AC}$  αντιπροσωπεύει την απόδοση του AC μετασχηματιστή.

#### 4.4 Εξεργειακή ανάλυση των συστημάτων

Όπως είναι ήδη γνωστό η εξέργεια ενός συστήματος είναι το μέγιστο ωφέλιμο έργο το οποίο μπορεί να παραχθεί από το σύστημα αυτό καθώς μεταβαίνει αντιστρεπτά από την αρχική του κατάσταση στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας με το περιβάλλον. Η εξέργεια έχει το χαρακτηριστικό να διατηρείται μόνο όταν οι διεργασίες που πραγματοποιούνται είναι αντιστρεπτές. Όταν οι διεργασίες που πραγματοποιούνται είναι μη αντιστρεπτές η εξέργεια καταστρέφεται. Έτσι όταν πραγματοποιείται εξεργειακή ανάλυση σε ένα σύστημα παραγωγής ισχύος οι 'ατέλειες' του μπορούν να ποσοτικοποιηθούν υπολογίζοντας τον ρυθμό καταστροφής της εξέργειας που δεν είναι τίποτε άλλο από το χαμένο εν' δυνάμει έργο που θα μπορούσε να παραχθεί. Επομένως η εξεργειακή ανάλυση είναι ένα ισχυρό εργαλείο για την βελτιστοποίηση σύνθετων συστημάτων και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του τμήματος του συστήματος που είναι υπεύθυνο για τις αναντιστρεπτότητες που συμβαίνουν και το χαμένο έργο [16].

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην παρούσα εργασία αναλύθηκαν και συγκρίθηκαν τα παρακάτω διαφορετικά συστήματα και συγκρίθηκαν ως προς τη εξεργειακή τους απόδοση:

- ✧ SOFC-GT σύστημα παραγωγής ισχύος που αποτελείται από την κυψελίδα καυσίμου, έναν συμπιεστή, έναν αεριοστρόβιλο, έναν εναλλάκτη θερμότητας, έναν αναμορφωτή-καυστήρα, και έναν εξατμιστήρα.
- ✧ SOFC σύστημα παραγωγής ισχύος που αποτελείται από την κυψελίδα καυσίμου, έναν εναλλάκτη θερμότητας, έναν αναμορφωτή-καυστήρα, και έναν εξατμιστήρα.

Κάθε συσκευή αναλύθηκε ξεχωριστά όπου υπολογίστηκε ο ρυθμός καταστροφής εξέργειας της καθώς και η εξεργειακή της απόδοση.

Για να πραγματοποιηθεί η προσομοίωση των δύο συστημάτων σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Αρχικά σε κάθε θέση (π.χ θέση 2 :έξοδος του αέρα από τον συμπιεστή για το SOFC-GT σύστημα

παραγωγής ισχύος) υπολογίστηκε η συνολική εξέργεια  $e_i$  που είναι το άθροισμα φυσικής και χημικής εξέργειας των ρευστών σε κάθε θέση  $i$  όπως φαίνεται από τις **Εξισώσεις 4.33-4.35**. Τα μεγέθη αυτά είναι άμεσα εξαρτημένα από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των ρευστών.

$$e_i = e_i^{ph} + e_i^{ch} \quad (4.33)$$

$$e_i^{ph} = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (4.34)$$

$$e_i^{ch} = \sum_1^j x_j e_j^{ch} - RT_0 \sum_i x_i \ln x_j \quad (4.35)$$

Στις παραπάνω σχέσεις ο συμβολισμός  $x_j$  αντιπροσωπεύει το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού  $j$  που εμπεριέχεται στο ρευστό που βρίσκεται στην θέση  $i$  και ο συμβολισμός  $\theta$  αναφέρεται στην κατάσταση του περιβάλλοντος.

Κάθε συσκευή των συστημάτων μπορεί να θεωρηθεί ως όγκος ελέγχου με μια είσοδο και μια έξοδο μέσα από τον οποίο διέρχεται ρευστό με γνωστή σύσταση, θερμοκρασία και πίεση λειτουργίας. Το ισοζύγιο εξέργειας κάθε συσκευής των συστημάτων μπορεί να περιγραφεί από την **Εξίσωση 4.36** όπου  $\dot{Q}_j$  είναι η ροή της θερμότητας που μπορεί να απορροφά ή να αποβάλλει η συσκευή και  $\dot{W}$  είναι το έργο που μπορεί να παράγεται ή να δαπανάται από τη συσκευή.

$$E_{x,D} = \left( \sum_i \dot{m}_i e_i \right)_{inlet} - \left( \sum_i \dot{m}_i e_i \right)_{exit} + \sum_j \left( 1 - \frac{T_0}{T_j} \right) \dot{Q}_j - \dot{W} \quad (4.36)$$

Μετά για κάθε συσκευή αλλά και για όλο το σύστημα μπορεί να υπολογιστεί ο εξεργειακός βαθμός απόδοση σύμφωνα με την **Εξίσωση 4.37** όπου ο όρος  $E_D^{recovered}$  αποτελεί τον ρυθμό εξέργειας που απορροφάται από τη συσκευή ή το σύστημα και ο όρος  $E_D^{supplied}$  αποτελεί τον ρυθμό εξέργειας με τον οποίο τροφοδοτείται κάθε φορά η συσκευή ή το σύστημα

$$\eta_{II} = \frac{E_D^{recovered}}{E_D^{supplied}} \quad (4.37)$$

**Πίνακας 4.1:** Ρυθμός καταστροφής εξέργειας και εξεργειακός βαθμός απόδοσης κάθε συσκευής α) SOFC-GT σύστημα παραγωγής ισχύος β) SOFC σύστημα παραγωγής ισχύος.

Συσκευή	Ρυθμός καταστροφής εξέργειας	Απόδοση
<b>Συμπιεστής</b>	$\dot{E}_{x,D.C} = \dot{W}_C - (\dot{E}_{x2} - \dot{E}_{x1})$	$\eta_{II} = \frac{\dot{E}_{x2} - \dot{E}_{x1}}{\dot{W}_C}$ (4.38.a)
<b>Εναλλακτής Θερμότητας</b>	$\dot{E}_{x,D.Rec.} = (\dot{E}_{x6} - \dot{E}_{x7}) - (\dot{E}_{x3} - \dot{E}_{x2})$	$\eta_{IIRec.} = \frac{(\dot{E}_{x3} - \dot{E}_{x2})}{(\dot{E}_{x6} - \dot{E}_{x7})}$ (4.39.a)
	$\dot{E}_{x,D.Rec.} = (\dot{E}_{x4} - \dot{E}_{x5}) - (\dot{E}_{x2} - \dot{E}_{x1})$	$\eta_{IIIRec.} = \frac{(\dot{E}_{x2} - \dot{E}_{x1})}{(\dot{E}_{x4} - \dot{E}_{x5})}$ (4.39.b)
<b>Αεριο-στρλοβίλος</b>	$\dot{E}_{x,D.G.T} = (\dot{E}_{x5} - \dot{E}_{x6}) - \dot{W}_{G.T.}$	$\eta_{II} = \frac{\dot{W}_{G.T.}}{\dot{E}_{x5} - \dot{E}_{x6}}$ (4.40.b)
<b>Εξατμιστήρας</b>	$\dot{E}_{x,D.Ev.} = (\dot{E}_{x7} - \dot{E}_{x8}) - (\dot{E}_{x10} - \dot{E}_{x9})$	$\eta_{IIIEv.} = \frac{(\dot{E}_{x10} - \dot{E}_{x9})}{(\dot{E}_{x7} - \dot{E}_{x8})}$ (4.41.a)
	$\dot{E}_{x,D.Ev.} = (\dot{E}_{x5} - \dot{E}_{x6}) - (\dot{E}_{x8} - \dot{E}_{x7})$	$\eta_{IIIEv.} = \frac{(\dot{E}_{x8} - \dot{E}_{x7})}{(\dot{E}_{x5} - \dot{E}_{x6})}$ (4.41.b)
<b>Κυψελίδα καυσίμου</b>	$\dot{E}_{x,F.C} = \dot{E}_{x3} + \dot{E}_{x11} - \dot{E}_{x4} - \dot{W}_{F.C}$	$\eta_{IIIEv.} = \frac{\dot{E}_{x4} + \dot{W}_{F.C}}{\dot{E}_{x3} + \dot{E}_{x11}}$ (4.42.a)
	$\dot{E}_{x,F.C} = \dot{E}_{x2} + \dot{E}_{x9} - \dot{E}_{x3} - \dot{W}_{F.C}$	$\eta_{IIIEv.} = \frac{\dot{E}_{x3} + \dot{W}_{F.C}}{\dot{E}_{x2} + \dot{E}_{x9}}$ (4.42.b)
<b>Καυστήρας-αναμορφωτής</b>	$\dot{E}_{x,B.R} = \dot{E}_{x4} + \dot{E}_{x10} + \dot{E}_{x12} - \dot{E}_{x5} - \dot{E}_{x11} - \dot{W}_{F.C} - (1 - \frac{T_0}{T_5}) \dot{Q}_{Loss}$	$\eta_{IIIB.R.} = \frac{\dot{E}_{x5} + \dot{E}_{x11} + (1 - \frac{T_0}{T_5}) \dot{Q}_{Loss}}{\dot{E}_{x10} + \dot{E}_{x4} + \dot{E}_{x12}}$ (4.43.a)
	$\dot{E}_{x,B.R} = \dot{E}_{x3} + \dot{E}_{x8} + \dot{E}_{x10} - \dot{E}_{x4} - \dot{E}_{x9} - \dot{W}_{F.C} - (1 - \frac{T_0}{T_4}) \dot{Q}_{Loss}$	$\eta_{IIIB.R.} = \frac{\dot{E}_{x4} + \dot{E}_{x9} + (1 - \frac{T_0}{T_4}) \dot{Q}_{Loss}}{\dot{E}_{x8} + \dot{E}_{x3} + \dot{E}_{x10}}$ (4.43.b)
<b>Ολικό σύστημα</b>	$\dot{E}_{Total} = \dot{E}_{x,D.C} + \dot{E}_{x,D.Pr.} + \dot{E}_{x,D.G.T} + \dot{E}_{x,D.Ev.} + \dot{E}_{x,F.C} + \dot{E}_{x,B.R}$	$\eta_{II} = \frac{\dot{W}_{utilized}}{(\dot{m}_{EtOHB} + \dot{m}_{EtOHR})(e_{ph} + e_{ch})}$ (4.44.a)
	$\dot{E}_{Total} = \dot{E}_{x,D.Pr.} + \dot{E}_{x,D.Ev.} + \dot{E}_{x,F.C} + \dot{E}_{x,B.R}$	$\eta_{II} = \frac{\dot{W}_{utilized}}{(\dot{m}_{EtOHB} + \dot{m}_{EtOHR})(e_{ph} + e_{ch})}$ (4.44.b)

Με την βοήθεια των εξισώσεων **Εξισώσεις 4.6-4.32** η θερμοκρασία σε κάθε θέση του συστήματος παραγωγής ισχύος μπορεί να προσδιοριστεί και να υπολογιστεί. Οι παροχές των ρευστών μπορούν επίσης να υπολογιστούν σε κάθε θέση. Μετά από αυτή τη διαδικασία για κάθε θέση χρησιμοποιείται η **Εξίσωση 4.33** για τον υπολογισμό της εξέργειας. Μετά χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις **Εξισώσεις 4.36 και 4.37** υπολογίζεται ο ρυθμός καταστροφής εξέργειας και η εξεργειακή απόδοση της κάθε συσκευής αλλά και των συστημάτων παραγωγής ισχύος.

Πιο αναλυτικά ο υπολογισμός του ρυθμού καταστροφής εξέργειας και η εξεργειακή απόδοση κάθε συσκευής αλλά και του συστήματος παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4.1** όπου ο συμβολισμός **a** αναφέρεται στο SOFC-GT σύστημα και ο συμβολισμός **b** στο SOFC σύστημα.

Ο συνολικός ρυθμός καταστροφής εξέργειας για καθένα από τα δύο συστήματα παραγωγής ισχύος είναι το άθροισμα του ρυθμού της καταστροφής της εξέργειας των επιμέρους συσκευών του. Επιπλέον ο συνολικός βαθμός απόδοσης του κάθε συστήματος παραγωγής ισχύος δίνεται από τις σχέσεις **Εξίσωση 4.44a** και **Εξίσωση 4.44b** σαν το τελικά εκμεταλλεύσιμο έργο του κάθε συστήματος προς το συνολικό ρυθμό εξέργειας που τροφοδοτείται στο σύστημα.

#### 4.5 Προσομοίωση

Η προσομοίωση και των δύο συστημάτων πραγματοποιήθηκε εφαρμόζοντας τους δύο πρώτους νόμους της θερμοδυναμικής με την βοήθεια ενός μαθηματικού μοντέλου που αναπτύχθηκε σε περιβάλλον Matlab.

Πρώτα υπολογίστηκαν οι παροχές των ρευστών (αέρας νερό και αιθανόλη) και μετά η θερμοκρασία εξόδου του συμπιεστή (μόνο για SOFC-GT σύστημα παραγωγής ισχύος). Μετά οι εξισώσεις που περιγράφουν την λειτουργία των υπόλοιπων συσκευών συγκεντρώθηκαν και λύθηκαν ταυτόχρονα. Έτσι υπολογίστηκε η θερμοκρασία σε κάθε θέση του συστήματος αλλά και η επιπρόσθετη ποσότητα της αιθανόλης (όταν είναι απαραίτητο) που οξειδώνεται στον καυστήρα. Τέλος γνωρίζοντας τις παραπάνω παραμέτρους υπολογίστηκε η απόδοση των δύο συστημάτων καθώς και ο ρυθμός καταστροφής εξέργειας τους. Τέλος οι βασικοί παράμετροι λειτουργίας των συστημάτων που χρησιμοποιήθηκαν συνοψίζονται στον **Πίνακα 4.2**.

**Πίνακας 4.2:** Βασικοί παράμετροι λειτουργία των επιμέρους συσκευών των συστημάτων παραγωγής ισχύος.

<b>Κύκλος αεριοστρόβιλου-συμπιεστή</b>	
Ισεντροπικός βαθμός απόδοσης του συμπιεστή	0.81
Ισεντροπικός βαθμός απόδοσης του αεριοστρόβιλου	0.84
AC απόδοση του AC μετασχηματιστή	0.95
Επιφάνεια κυψελίδας (cm <sup>2</sup> )	836
Αριθμός κυψελίδων στη συστοιχία	11540
<b>Καυστήρας-Αναμορφωτής</b>	
Απόδοση του καυστήρα	0.98
Πτώση πίεσης (%)	5
<b>SOFC</b>	
Συντελεστής αξιοποίησης αέρα (Ua)	0.25
Συντελεστής αξιοποίησης καυσίμου (Uf)	0.85
Πτώση πίεσης (%)	4
DC/AC του DC/AC μετασχηματιστή	0.95
<b>Εναλλάκτης θερμότητας</b>	
Αποτελεσματικότητα	0.85
Πτώση πίεσης (%)	4
<b>Συνθήκες περιβάλλοντος</b>	
Θερμοκρασία (K)	288
Πίεση (atm)	1

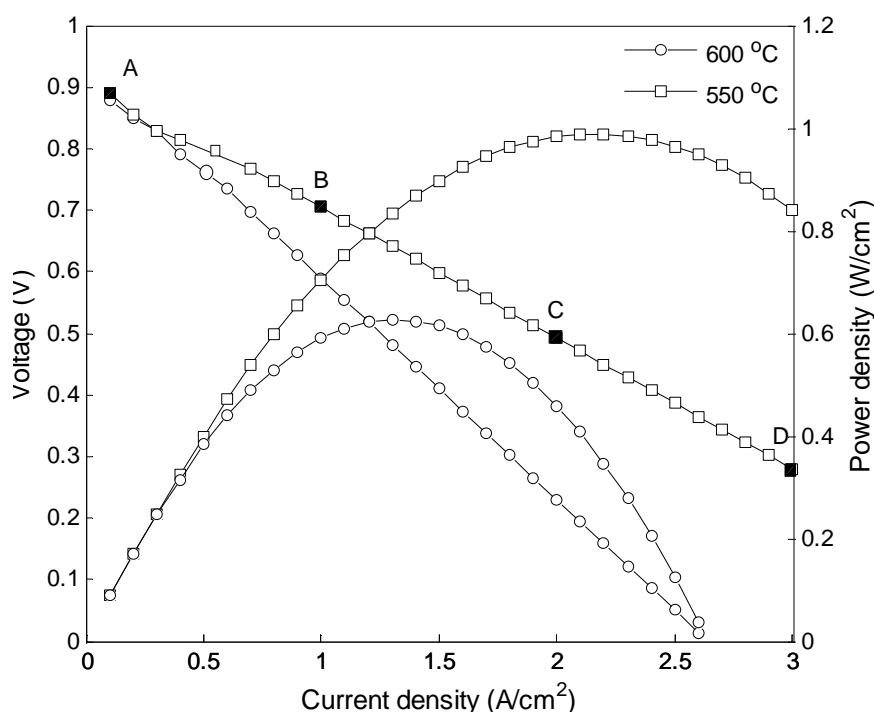
#### 4.6 Ανάλυση αποτελεσμάτων

Τα συστήματα παραγωγής ισχύος που εξετάστηκαν και αναλύθηκαν προσομοιώθηκαν θεωρώντας steady-state λειτουργία. Όπως έχει ήδη αναφερθεί το καύσιμο που χρησιμοποιείται είναι υδρογόνο το οποίο παράγεται από την αναμόρφωση της αιθανόλης με ατμό. Το υδρογόνο στη συνέχεια οξειδώνεται στην κυψελίδα καυσίμου όπου και παράγεται ηλεκτρική ισχύς και θερμότητα. Η απόδοση και των δύο συστημάτων μελετήθηκε για ενδιάμεση θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου 550 και 600°C. Για να πραγματοποιηθεί η ανάλυση και η μοντελοποίηση των συστημάτων χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά αποτελέσματα μίας πραγματικής κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) η οποία λειτουργεί σε αυτές τις τιμές θερμοκρασίας **Σχήμα 4.4**. Στο **Σχήμα 4.4** απεικονίζεται η εξάρτηση του δυναμικού και της πυκνότητας ισχύος της κυψελίδας καυσίμου από την πυκνότητα του ηλεκτρικού ρεύματος [17]. Τα σημεία A,B,C,D αποτελούν σημεία της



λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου όταν λειτουργεί στους 600 °C και παρουσιάζονται αναλυτικά στον **Πίνακα 4.3**.

Στους 600 °C όπως φαίνεται και από **Σχήμα 4.4** η πυκνότητα ισχύος αρχικά αυξάνεται με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος μέχρι το 1W/cm<sup>2</sup> κοντά στα 2 A/cm<sup>2</sup> πυκνότητας ρεύματος (σημείο μέγιστης ισχύος) και μετά μειώνεται. Το δυναμικό συνεχώς μειώνεται πράγμα που σημαίνει ότι με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος πάντα η απόδοση της κυψελίδας καυσίμου θα μειώνεται. Η πτώση δυναμικού αναφέρεται και ως απώλειες δυναμικού. Στους 550°C το δυναμικό της κυψελίδας μειώνεται με μεγαλύτερο βαθμό και η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που παράγεται είναι σαφώς αρκετά μικρότερη.

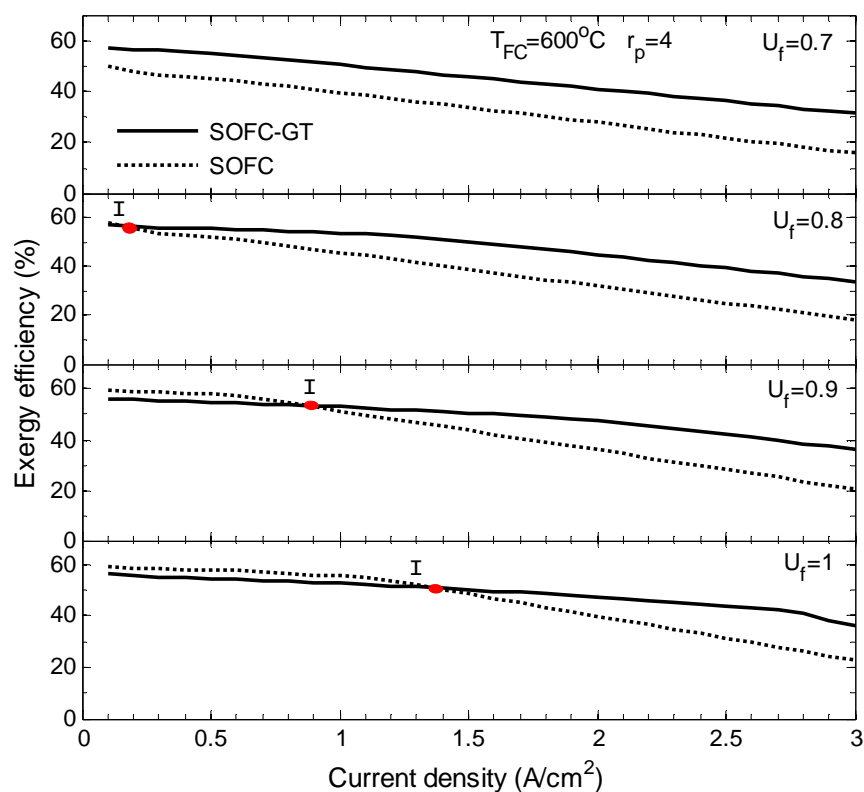


**Σχήμα 4.4:** Δυναμικό και πυκνότητα ισχύος σαν συνάρτηση της πυκνότητας του ρεύματος της κυψελίδας καυσίμου.

**Πίνακας 4.3:** Χαρακτηριστικά σημεία λειτουργίας της κυψελίδας στους 600 °C.

Σημείο	Πυκνότητα Ρεύματος (A/cm <sup>2</sup> )	Δυναμικό (V)	Πυκνότητα Ισχύος (W/cm <sup>2</sup> )
A	0.1	0.89	0.088
B	1	0.7	0.705
C	2	0.4925	0.985
D	3	0.28	0.84

Έτσι λαμβάνοντας υπόψη τα σημεία λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου που βρίσκονται στο **Σχήμα 4.4** υπολογίστηκε η εξεργειακή απόδοση και των δύο συστημάτων. Η μεταβολή του εξεργειακού βαθμού απόδοσης και των δύο συστημάτων (SOFC-GT και SOFC σύστημα παραγωγής ισχύος) για διαφορετικές τιμές πυκνότητας ρεύματος και συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου παρουσιάζεται στο **Σχήμα 4.5**.



**Σχήμα 4.5:** Η επίδραση της μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος και του συντελεστή αξιοποίησης του καυσίμου στην απόδοση των δύο συστημάτων.

Το πιο άμεσα εμφανές που παρατηρείται είναι ότι η απόδοση και των δύο συστημάτων μειώνεται με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος. Αυτό είναι αναμενόμενο από τη στιγμή που η απόδοση και των δύο συστημάτων είναι άμεσα εξαρτημένη από την απόδοση της κυψελίδας καυσίμου η οποία μειώνεται με την αύξηση της τιμής της πυκνότητας ρεύματος. Επιπλέον για πολύ μικρή τιμή του συντελεστή  $U_f$  (0.7) η απόδοση του SOFC-GT θα είναι πάντα μεγαλύτερη από αυτή του SOFC συστήματος παραγωγής ισχύος. Μικρός συντελεστής αξιοποίησης καυσίμου σημαίνει μη σωστή αξιοποίηση του υδρογόνου στην κυψελίδα καυσίμου και συνεπώς όχι πολύ αποδοτική λειτουργία της. Στην περίπτωση αυτή η ποσότητα υδρογόνου που δεν οξειδώνεται στην κυψελίδα αποτελεί "χαμένο εν' δυνάμει έργο"

και τελικά οξειδώνεται στον καυστήρα παράγοντας απλά θερμότερο καυσαέριο. Έτσι στο SOFC σύστημα η κυψελίδα καυσίμου η μοναδική συσκευή που μπορεί να παράγει ωφέλιμο έργο στο σύστημα δεν λειτουργεί πολύ αποδοτικά. Ενώ το SOFC-GT σύστημα μπορεί να εκμεταλλευτεί το ενεργειακό περιεχόμενο του θερμού καυσαερίου με την εκτόνωσή του στον αεριοστρόβιλο για την παραγωγή επιπρόσθετου ωφέλιμου έργου.

Καθώς αυξάνει η τιμή του συντελεστή αξιοποίησης του καυσίμου  $U_f$  διακρίνονται δύο περιοχές οι οποίες χωρίζονται από το σημείο I. Η θέση στην οποία βρίσκεται κάθε φορά το σημείο αυτό εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου και πιο πολύ από τον συντελεστή αξιοποίησης του καυσίμου. Το σημείο αυτό μπορεί να οριστεί σαν το ισοδύναμο σημείο όπου η απόδοση του SOFC-GT συστήματος γίνεται ίση με αυτή του SOFC συστήματος. Στην περιοχή πριν το σημείο I (σχετικά χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος) η απόδοση του SOFC συστήματος είναι μεγαλύτερη της απόδοσης του SOFC-GT συστήματος. Μετά το σημείο αυτό συμβαίνει το αντίθετο και η απόδοση του SOFC-GT συστήματος γίνεται μεγαλύτερη της απόδοσης του SOFC συστήματος.

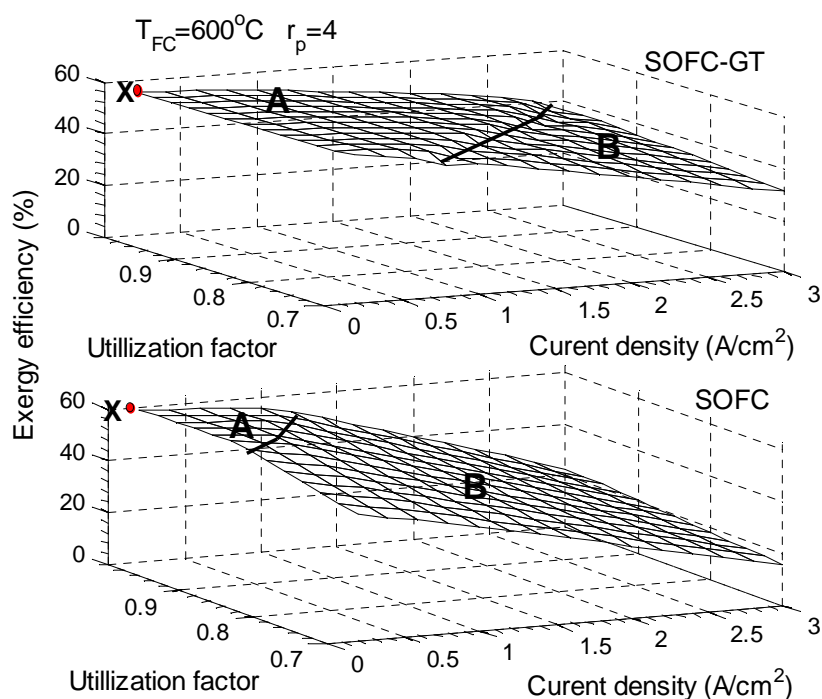
Αυτή η συμπεριφορά αποδίδεται στο γεγονός ότι στις υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος οι απώλειες δυναμικού συμβαίνουν σε μεγαλύτερο βαθμό. Αυτές οι απώλειες δυναμικού μπορούν να μεταφραστούν ως απώλεια διαθέσιμου έργου το οποίο τελικά χάνεται με τη μορφή θερμότητας. Στο SOFC σύστημα οι απώλειες αυτές έχουν πολύ μεγάλη επίδραση στην απόδοσή του ( $\downarrow > 70\%$ ). Στο SOFC-GT σύστημα η παραγόμενη θερμότητα εξαιτίας των απωλειών δυναμικού αυτή είναι δυνατό να μετατραπεί περαιτέρω σε χρήσιμο και αξιοποιήσιμο έργο από τον αεριοστρόβιλο και έτσι η πτώση της απόδοσης του συστήματος αυτού είναι αρκετά μικρότερη ( $\downarrow < 35\%$ ).

Τελικά ενώ αυξάνεται ο συντελεστής αξιοποίησης του καυσίμου το ισοδύναμο σημείο I βρίσκεται σε μεγαλύτερη τιμή πυκνότητας ρεύματος και έτσι η απόδοση του SOFC συστήματος γίνεται μεγαλύτερη από αυτή του SOFC-GT συστήματος για μεγαλύτερο εύρος τιμών πυκνότητας ρεύματος. Αυτό είναι αναμενόμενο γιατί η αύξηση του συντελεστή αξιοποίησης του καυσίμου οδηγεί σε πιο αποδοτική λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου καθιστώντας έτσι τη δυνατότητα συμπαράγωγής με αεριοστρόβιλο περιττή.

Η εξάρτηση της απόδοσης των δύο συστημάτων από την τιμή της πυκνότητας του ρεύματος και τον συντελεστή αξιοποίησης του καυσίμου  $U_f$  απεικονίζεται

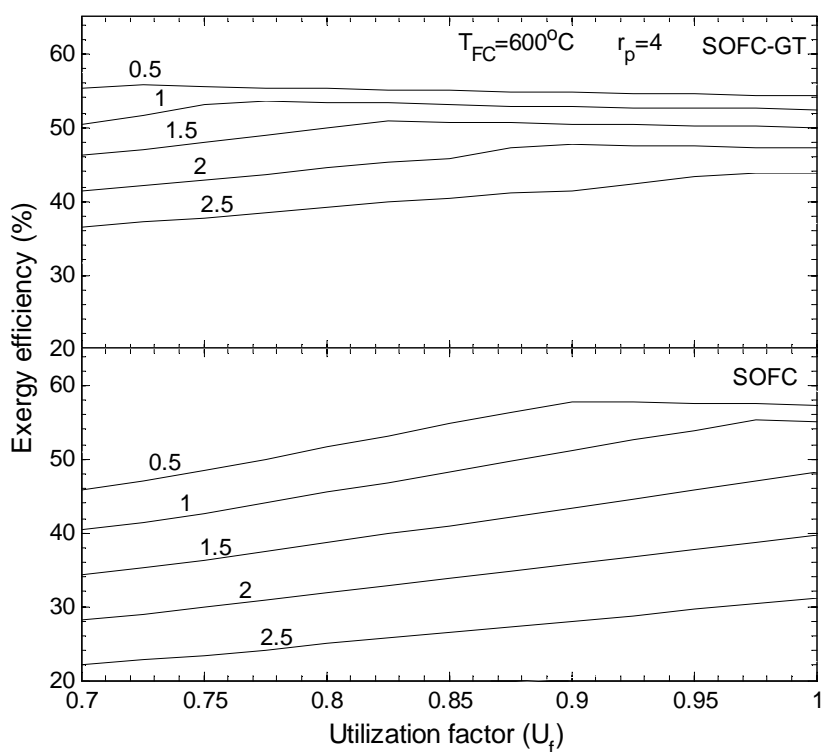
λεπτομερώς στο **Σχήμα 4.6**. Στο διάγραμμα αυτό μπορεί εύκολα να διαπιστώσει κανείς ότι η απόδοση του SOFC συστήματος επηρεάζεται περισσότερο από τη μείωση του συντελεστή αξιοποίησης του καυσίμου από ότι η απόδοση του SOFC-GT συστήματος. Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, το SOFC-GT σύστημα μπορεί να αντισταθμίσει το χαμένο έργο από την λιγότερο αποδοτική λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου εξαιτίας της παρουσίας του αεροστροβίλου και έτσι η πτώση της απόδοσης είναι εμφανώς μικρότερη (αναξιοποίητο καύσιμο στην κυψελίδα καυσίμου το οποίο τελικά οξειδώνεται στον καυστήρα παράγοντας θερμό καυσαέριο αξιοποιήσιμο στον αεροστροβίλο). Αντίθετα, η λειτουργία και η απόδοση του SOFC συστήματος είναι άμεσα εξαρτημένη από τη λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου.

Ακόμη στο **Σχήμα 4.6** διακρίνονται δύο περιοχές. Η **A** περιοχή αντιπροσωπεύει την περιοχή που επιπρόσθετη ποσότητα αιθανόλης χρειάζεται να οξειδωθεί ώστε να καλυφθούν οι ενεργειακές απαιτήσεις του συστήματος για την λειτουργία του αναμορφωτή του εναλλάκτη θερμότητας αλλά και του εξατμιστήρα. Η περιοχή **B** αντιπροσωπεύει την περιοχή λειτουργίας όπου οι ενεργειακές ανάγκες του συστήματος ικανοποιούνται και έτσι δεν είναι απαραίτητη η καύση επιπρόσθετης ποσότητας καυσίμου. Η πτώση της απόδοσης και για τα δύο συστήματα είναι εντονότερη στην περιοχή **B**.



**Σχήμα 4.6:** Η επίδραση της μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος και του συντελεστή αξιοποίησης του καυσίμου στην απόδοση των δύο συστημάτων.

Η περιοχή **A** στο SOFC-GT σύστημα είναι εμφανώς μεγαλύτερη από την αντίστοιχη περιοχή στο SOFC σύστημα. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη και λειτουργία του αεριοστροβίλου στο SOFC-GT σύστημα. Ο αεριοστροβίλος παράγει επιπρόσθετο ωφέλιμο έργο εκμεταλλευόμενος το ενεργειακό περιεχόμενο του καυσαερίου που εξέρχεται από τον καυστήρα. Το σημείο X και για τα δύο συστήματα είναι το σημείο στο οποίο η τιμή πυκνότητας ρεύματος είναι πολύ μικρή και ο συντελεστής αξιοποίησης καυσίμου 1. Στο σημείο αυτό δεν υπάρχουν ουσιαστικά απώλειες μιας και το καύσιμο είναι πλήρως εκμεταλλεύσιμο και οι απώλειες δυναμικού είναι μηδαμινές και δεν παράγεται η απαιτούμενη θερμότητα. Έτσι υπάρχει απαίτηση για ενέργεια και από τα δύο συστήματα και για αυτό και στα σημεία αυτά η ποσότητα της Το γεγονός ότι το SOFC-GT σύστημα έχει μικρότερη απόδοση έγκειται στην απαίτηση επιπρόσθετης ενέργειας για την λειτουργία του αεριοστροβίλου.

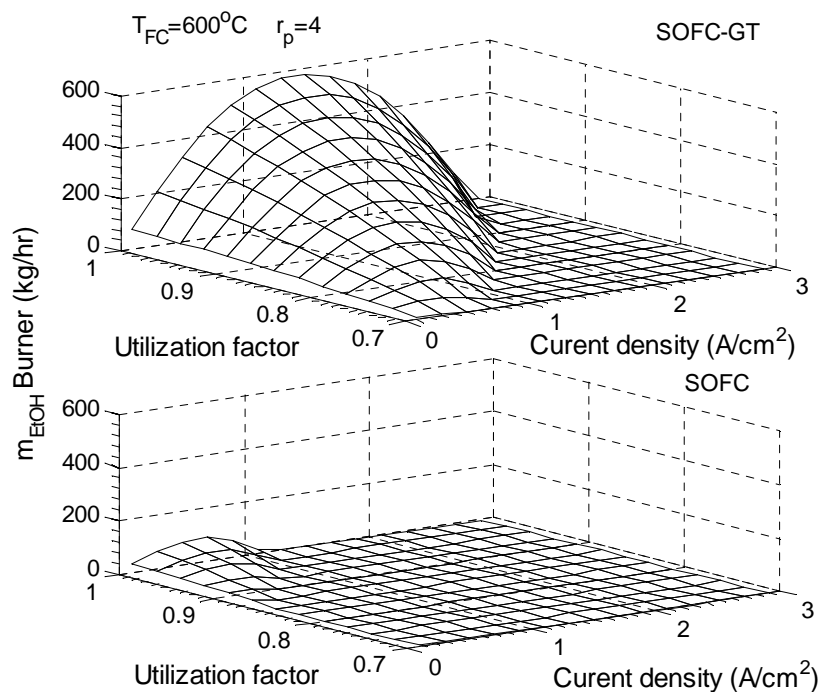


**Σχήμα 4.7:** Επίδραση της τιμής αξιοποίησης καυσίμου στην απόδοση των δύο συστημάτων για συγκεκριμένη τιμή πυκνότητας ρεύματος.

Το **Σχήμα 4.7** στην πραγματικότητα αποτελεί τομές του **Σχήματος 4.6** για τις συγκεκριμένες τιμές πυκνότητας ρεύματος που παρουσιάζονται. Στο σχήμα αυτό απεικονίζεται πιο ξεκάθαρα η επίδραση της τιμής του συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου στην απόδοση των συστημάτων. Η αύξηση της τιμής του συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου αυξάνει την απόδοση και των δύο συστημάτων όταν το σημείο

λειτουργίας τους βρίσκεται στην περιοχή **B** (δεν τροφοδοτείται ποσότητα αιθανόλης στον καυστήρα). Από την άλλη όταν το σημείο λειτουργίας των συστημάτων βρίσκεται στην περιοχή **A** (τροφοδοτείται ποσότητα αιθανόλης στον καυστήρα) η μεταβολή του συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου έχει αμελητέα επίδραση στην απόδοσή τους.

Στο **Σχήμα 4.8** παρουσιάζεται αναλυτικά η ποσότητα αιθανόλης που τροφοδοτείται στα συστήματα για διαφορετική τιμή πυκνότητας ρεύματος και συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου.

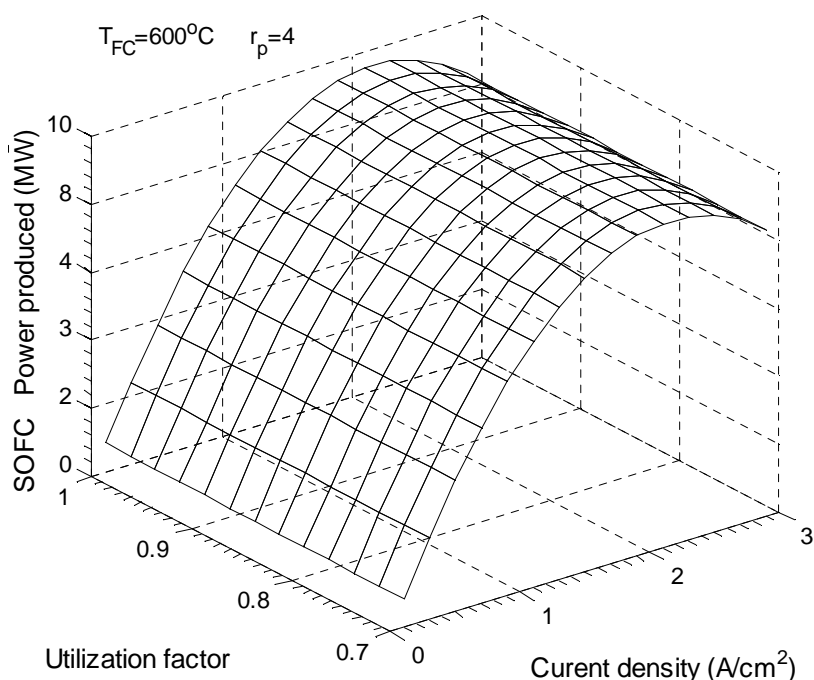


**Σχήμα 4.8:** Εξάρτηση της ποσότητας αιθανόλης που τροφοδοτείται στον καυστήρα από την τιμή πυκνότητας ρεύματος και του συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου.

Και στα δύο συστήματα η τροφοδοτούμενη αιθανόλη αυξάνεται όταν ο συντελεστής αξιοποίησης αυξάνεται. Αυτό είναι αναμενόμενο αφού χαμηλός συντελεστής αξιοποίησης καυσίμου σημαίνει μη αξιοποίηση υδρογόνου στην κυψελίδα καυσίμου, οξείδωσή του στον καυστήρα και παραγωγή θερμότητας με αποτέλεσμα η απαίτηση για οξείδωση αιθανόλης στον καυστήρα να είναι μικρότερη. Από την άλλη για κάθε τιμή του συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου υπάρχει μία τιμή πυκνότητας ρεύματος για την οποία η τροφοδοσία αιθανόλης μεγιστοποιείται. Ακόμη η τροφοδοσία αιθανόλης στο SOFC-GT σύστημα είναι πολύ περισσότερη από αυτή

στο SOFC σύστημα μιας και οι ενεργειακές απαιτήσεις του συστήματος αυτού είναι λιγότερες από τη στιγμή που δεν υπάρχει ο συμπιεστής και ο αεριοστρόβιλος.

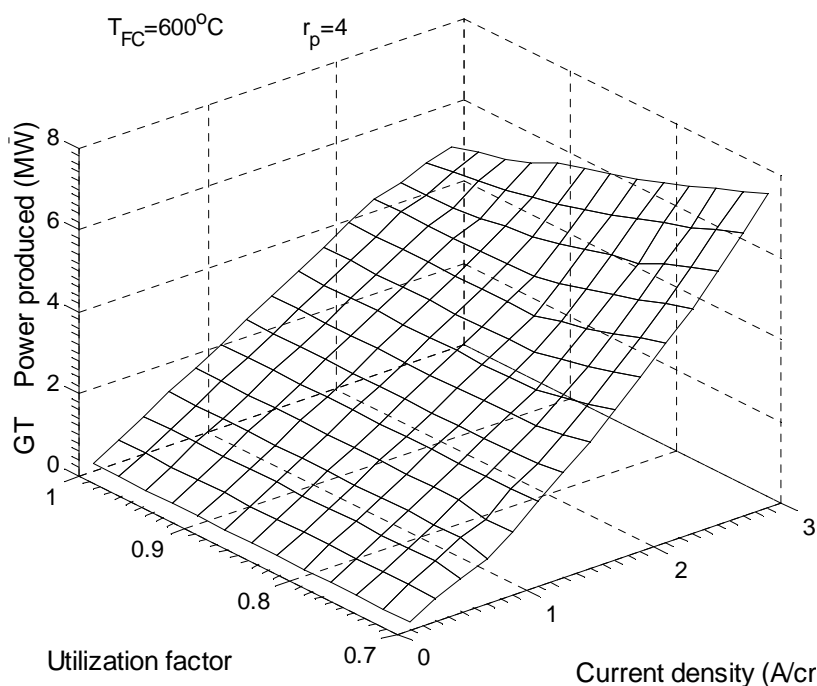
Ο λόγος για τον οποίο η απόδοση του SOFC-GT συστήματος επικρατεί της απόδοσης του SOFC συστήματος σε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος και χαμηλές τιμές συντελεστή αξιοποίησης του καυσίμου μπορεί να γίνει κατανοητός από το **Σχήμα 4.9** και **4.10**. Η ισχύς που θα παραχθεί από την κυψελίδα καυσίμου είναι πάντα σταθερή και ίδια για τα δύο συστήματα σε συγκεκριμένη τιμή πυκνότητας ρεύματος. Δεν επηρεάζεται από την τιμή του συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου απλά όταν είναι χαμηλή η τιμή του συντελεστή αυτού θα πρέπει να αναμορφωθεί περισσότερη ποσότητα αιθανόλης δηλαδή να τροφοδοτηθεί περισσότερο υδρογόνο για να παραχθεί συγκεκριμένη ποσότητα ωφέλιμου έργου.



**Σχήμα 4.9:** Εξάρτηση του παραγόμενου έργου από το SOFC-GT σύστημα από την πυκνότητα ρεύματος και τον συντελεστή χρησιμοποίησης του καυσίμου.

Όμως η ωφέλιμη ισχύς που παράγεται από τον αεριοστρόβιλο επηρεάζεται τόσο από τιμή της πυκνότητας ρεύματος όσο και από την τιμή του συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου. Ο συντελεστής αξιοποίησης του καυσίμου επηρεάζει εμφανώς την ισχύ που θα παραχθεί από τον αεριοστρόβιλο μόνο για τη λειτουργία του συστήματος στην περιοχή B (ποσότητα αιθανόλης δεν τροφοδοτείται στον καυστήρα) η οποία ορίστηκε προηγουμένως. Ακόμη όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της πυκνότητας ρεύματος τόσο ο

αεριοστρόβιλος θα παράγει περισσότερη ισχύ. Παρατηρώντας πιο προσεκτικά το **Σχήμα 4.10** είναι εμφανές ότι όσο ο συντελεστής αξιοποίησης καυσίμου αυξάνει το συνολικό έργο που παράγεται από τον αεριοστρόβιλο μειώνεται όμως από το **Σχήμα 4.6** φαίνεται ότι η απόδοση του συστήματος αντιθέτως αυξάνεται. Αυτό σημαίνει ότι το ενεργειακό περιεχόμενο που τροφοδοτείται στο σύστημα αξιοποιείται πολύ καλύτερα ως προς την παραγωγή ισχύος. Τέλος για υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος και μικρές τιμές συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου η ωφέλιμη ισχύς που παράγεται από τον αεριοστρόβιλο είναι σχεδόν ίδια με την ωφέλιμη ισχύ που παράγεται από την κυψελίδα καυσίμου. Οπότε σε αυτή την περιοχή λειτουργίας είναι λογικό που η απόδοση του SOFC-GT είναι μεγαλύτερη από αυτή του SOFC συστήματος γιατί στο SOFC σύστημα η ωφέλιμη ισχύς προέρχεται αποκλειστικά από την κυψελίδα καυσίμου ενώ στο SOFC-GT η ωφέλιμη ισχύς εκτός από την κυψελίδα καυσίμου προέρχεται και από τον αεριοστρόβιλο.

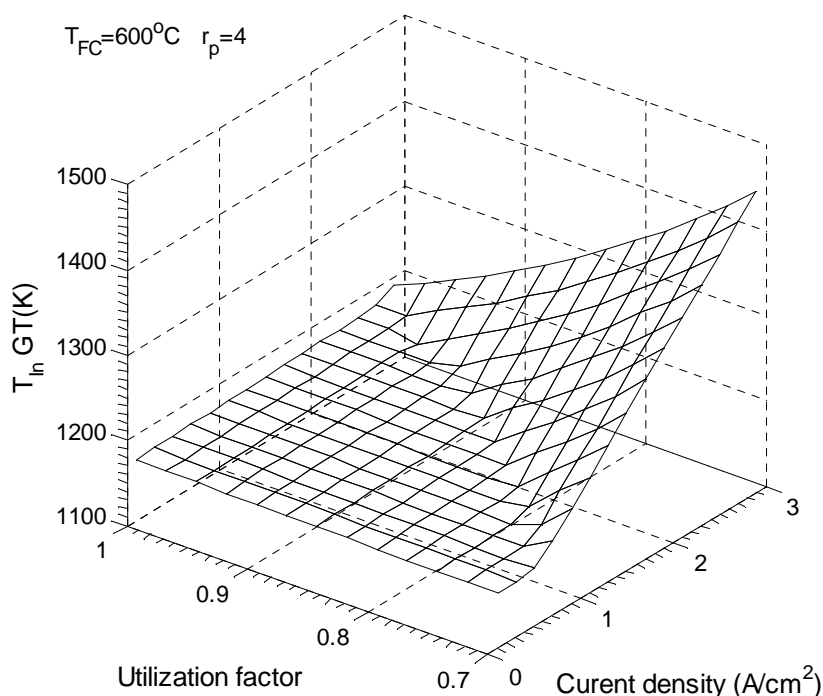


**Σχήμα 4.10:** Εξάρτηση του παραγόμενου έργου από το SOFC-GT σύστημα από την πυκνότητα ρεύματος και τον συντελεστή χρησιμοποίησης του καυσίμου.

Η ισχύς του αεριοστρόβιλου είναι άμεσα συνδεδεμένη με την θερμοκρασία εισόδου του τροφοδοτούμενου σε αυτήν καυσαερίου. Το θερμό καυσαέριο που εξέρχεται κάθε φορά από τον καυστήρα εισέρχεται στην συνέχεια στον αεριοστρόβιλο, εκτονώνεται και παράγεται ωφέλιμο έργο. Στο **Σχήμα 4.11**

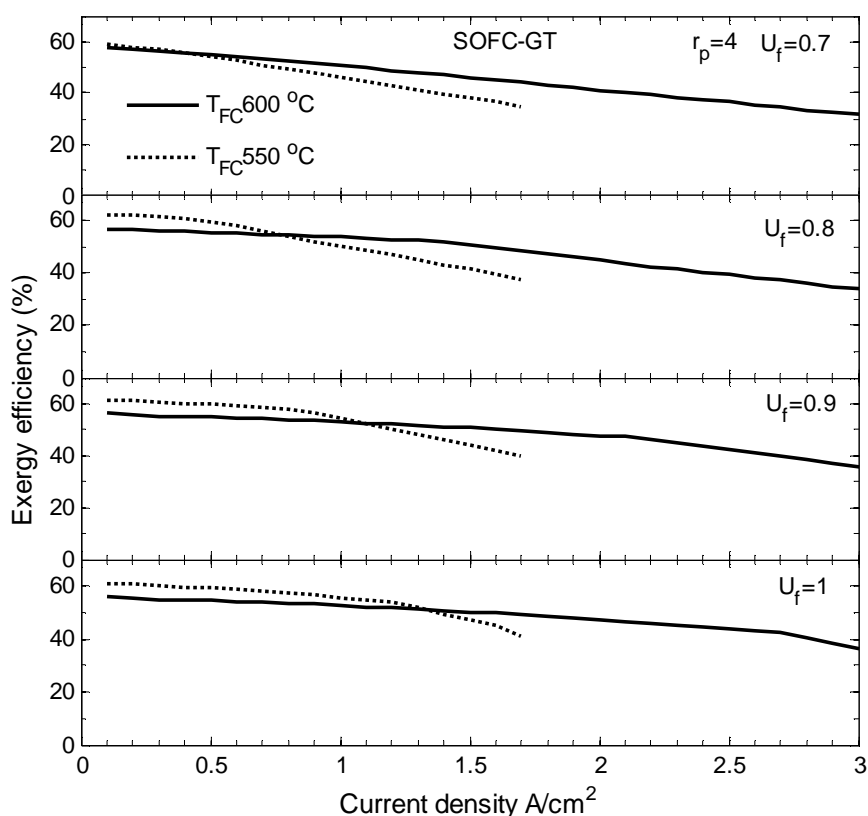


απεικονίζεται η εξάρτηση της θερμοκρασίας εισόδου του καυσαερίου στον αεριοστρόβιλο από την τιμή της πυκνότητας ρεύματος και του συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου. Για την περιοχή A η θερμοκρασία διατηρείται σχεδόν σταθερή και κοντά στους 1165 K. Αυξάνεται τόσο με την αύξηση της τιμής πυκνότητας ρεύματος όσο και του συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου αλλά η αύξηση είναι τόσο μικρή με αποτέλεσμα να μην γίνεται αντιληπτή στο σχήμα αυτό. Προφανώς αυτή η θερμοκρασία είναι η ελάχιστη τιμή της θερμοκρασίας που απαιτείται να έχει το εξερχόμενο από τον καυστήρα καυσαέριο ώστε να καλύπτονται οι ενεργειακές ανάγκες του συστήματος. Στην περιοχή αυτή δηλαδή τροφοδοτείται τόσο η αιθανόλη ώστε σε συνδυασμό με τις εκάστοτε παραμέτρους λειτουργίας να διατηρείται η θερμοκρασία στη τιμή αυτή. Το γεγονός ότι το έργο του αεριοστρόβιλου όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 4.10** αυξάνεται στη περιοχή A οφείλεται στην αύξηση της παροχής του καυσαερίου. Έπειτα για τα σημεία λειτουργίας που βρίσκονται στην περιοχή B όπου αιθανόλη δεν τροφοδοτείται στον αεριοστρόβιλο η θερμοκρασία εισόδου του αεριοστρόβιλου αυξάνεται έντονα τόσο με την αύξηση της τιμής της πυκνότητας ρεύματος όσο και με την αύξηση της τιμής του συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου.



**Σχήμα 4.11:** Η επίδραση της μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος και του συντελεστή αξιοποίησης του καυσίμου στην θερμοκρασία εισόδου του αεριοστρόβιλου.

Στο **Σχήμα 4.12** παρουσιάζεται μία άλλη σύγκριση των αποτελεσμάτων. Η εξεργειακή απόδοση του SOFC-GT συστήματος παραγωγής ισχύος στους 600 °C (θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου) συγκρίνεται με την αντίστοιχη απόδοση στους 550°C για διαφορετικές τιμές πυκνότητας ρεύματος και συντελεστή χρησιμοποίησης καυσίμου. Είναι εμφανής η μείωση στην απόδοση και των δύο συστημάτων με την αύξηση της τιμής πυκνότητας ρεύματος.

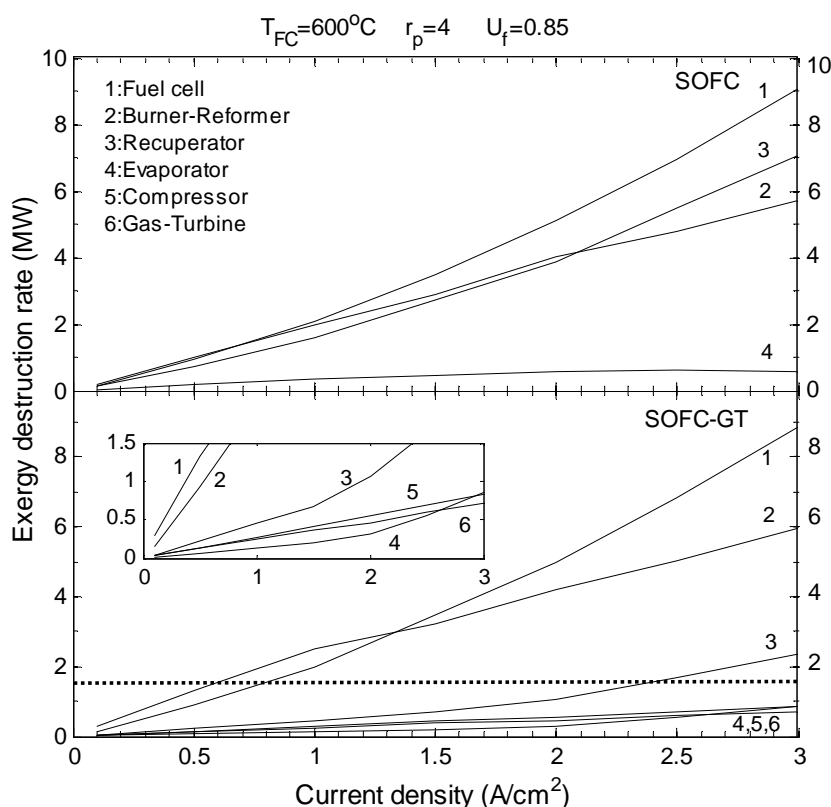


**Σχήμα 4.12:** Η επίδραση της πυκνότητας ρεύματος του συντελεστή αξιοποίησης του καυσίμου και της θερμοκρασίας της κυψελίδας καυσίμου στην εξεργειακή απόδοση του SOFC-GT συστήματος.

Όπως φαίνεται και από το **Σχήμα 4.12** σε χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος όταν η κυψελίδα καυσίμου λειτουργεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία το SOFC-GT σύστημα λειτουργεί πιο αποδοτικά. Η περιοχή αυτή που η απόδοση του SOFC-GT συστήματος στους 550 °C είναι μεγαλύτερη της απόδοσης στους 600 °C αυξάνεται καθώς αυξάνεται η τιμή του συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου. Είναι πιο επιθυμητό το σύστημα να δουλεύει σε χαμηλότερη θερμοκρασία γιατί έτσι μειώνονται οι ενεργειακές του απαιτήσεις. Όμως σε χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας όπως στους 550 °C ο ρυθμός πτώσης της απόδοσης είναι μεγαλύτερος γιατί το δυναμικό της κυψελίδας έχει πολύ πιο έντονη πτώση καθώς η τιμή της πυκνότητας ρεύματος αυξάνεται, γεγονός που σχολιάστηκε από **Σχήμα 4.4**. Παρόμοια τάση παρατηρείται

και στην λειτουργία του SOFC συστήματος για θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου στους 550°C και 600°C.

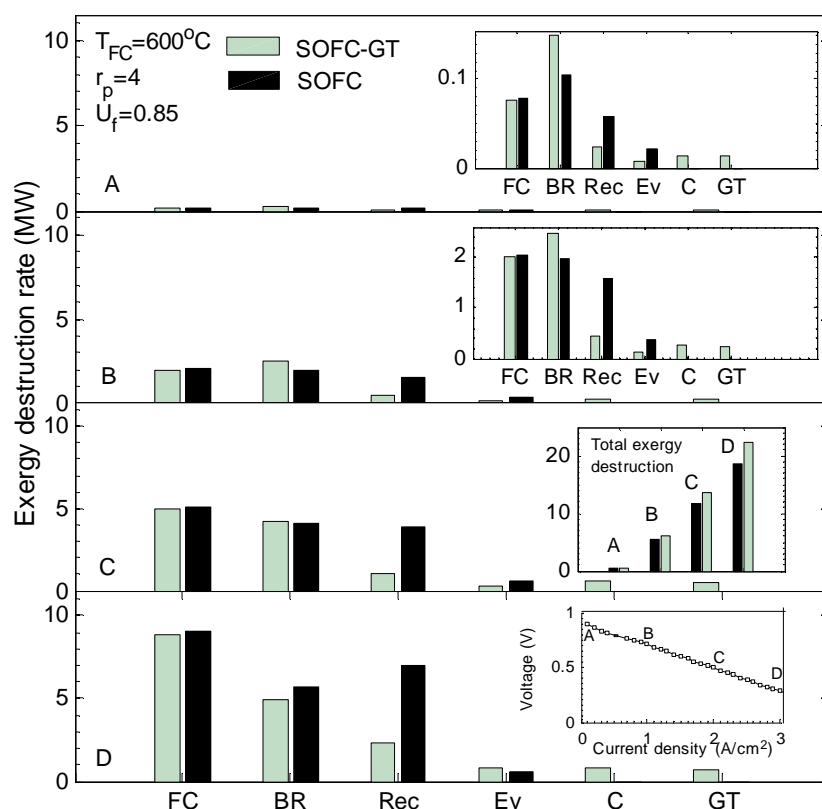
Για να προσδιοριστούν οι αναντιστρεπτότητες των δύο συστημάτων παραγωγής ισχύος ο ρυθμός καταστροφής εξέργειας της κάθε συσκευής υπολογίστηκε και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο **Σχήμα 4.13** Για όλες τις συσκευές και των δύο συστημάτων όπως είναι εμφανές ο ρυθμός καταστροφής της εξέργειας αυξάνεται με την αύξηση της τιμής της πυκνότητας ρεύματος. Στην κυψελίδα καυσίμου ο ρυθμός καταστροφής εξέργειας είναι μεγαλύτερος για τις περισσότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος. Ακόμη στον καυστήρα-αναμορφωτή ο ρυθμός καταστροφής εξέργειας είναι μεγάλος και σε μικρές τιμές πυκνότητας ρεύματος η συσκευή αυτή είναι η πιο εξεργοβόρα και για τα δύο συστήματα. Εκτός από τον εναλλάκτη θερμότητας στον οποίο ο ρυθμός καταστροφής εξέργειας είναι σχετικά μεγάλος ιδιαίτερα στο SOFC σύστημα ο ρυθμός καταστροφής εξέργειας των υπόλοιπων συσκευών είναι μικρός.



**Σχήμα 4.13:** Η επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στη ρυθμό καταστροφής εξέργειας των συσκευών των δύο συστημάτων.

Στο **Σχήμα 4.14** ο ρυθμός καταστροφής της εξέργειας κάθε συσκευής του SOFC-GT συστήματος συγκρίνεται με αυτόν της αντίστοιχης συσκευής του SOFC

συστήματος στα 4 σημεία λειτουργία A,B,C και D που περιγράφηκαν προηγουμένως στον Πίνακα 4.3. Για χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος ο συνολικός ρυθμός καταστροφής της εξέργειας του SOFC-GT συστήματος είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό καταστροφής της εξέργειας του SOFC συστήματος. Όταν όμως η τιμή της πυκνότητας ρεύματος αυξάνεται το αντίθετο συμβαίνει. Αυτό είναι αναμενόμενο και έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν προηγουμένως. Οι περισσότερες αναντιστρεπτότητες δηλαδή η περισσότερη εξέργεια καταστρέφεται και για τα δύο συστήματα στον αναμορφωτή-καυστήρα όπου το ρεύμα των καυσαερίων έχει πολύ υψηλή θερμοκρασία. Καθώς όμως η τιμή της πυκνότητα ρεύματος αυξάνει η κυψελίδα καυσίμου γίνεται η πιο εξεργοβόρα συσκευή των συστημάτων γιατί μειώνεται η απόδοσή της εξαιτίας των απωλειών δυναμικού. Επιπλέον για το SOFC σύστημα ο ανακτητής θερμότητας καταστρέφει ιδιαίτερα μεγάλη ποσότητα εξέργειας.



Σχήμα 4.14: Σύγκριση του ρυθμού καταστροφής εξέργειας της κάθε συσκευή των δύο συστημάτων στα σημεία λειτουργίας A,B,C και D.

Στο SOFC-GT σύστημα ο αναμορφωτής καυστήρας καταστρέφει περισσότερη εξέργεια από την αντίστοιχη συσκευή του SOFC συστήματος. Αυτό συμβαίνει γιατί

στο SOFC-GT σύστημα απαιτείται να οξειδωθεί περισσότερη ποσότητα αιθανόλης στον καυστήρα για την κάλυψη των θερμικών αναγκών του συστήματος. Για τις υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος όπου δεν απαιτείται καύση επιπλέον ποσότητας αιθανόλη ο ρυθμός καταστροφής εξέργειας και για τα δύο συστήματα είναι σχεδόν ίσος. Επειδή και στα δύο συστήματα η κυψελίδα καυσίμου λειτουργεί κάτω από τις ίδιες συνθήκες (θερμοκρασία, συντελεστής αξιοποίησης καυσίμου, πυκνότητα ρεύματος) η εξέργεια που καταστρέφεται είναι σχεδόν ίδια. Δεν είναι απολύτως ίδια γιατί στο SOFC-GT σύστημα το αέριο τροφοδοσίας είναι συμπιεσμένο. Για τον αεριοστρόβιλο, τον συμπιεστή και τον εξατμιστήρα η εξέργεια που καταστρέφεται είναι χαμηλή σε σχέση με τις συσκευές που προαναφέρθηκαν. Κάτι άλλο που παρατηρείται είναι ότι η εξέργεια που καταστρέφεται στον εναλλάκτη θερμότητας στο SOFC σύστημα είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν που καταστρέφεται στην ίδια συσκευή στο SOFC-GT σύστημα. Αυτό συμβαίνει γιατί στο SOFC σύστημα ο αέρας θα πρέπει να προθερμανθεί από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος στη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου. Ενώ στο SOFC-GT σύστημα ο αέρας προθερμαίνεται από την θερμοκρασία εξόδου του συμπιεστή η οποία είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή του περιβάλλοντος στη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου. Έτσι ο εναλλάκτης θερμότητας στο SOFC-GT σύστημα παρέχει αρκετά μικρότερο ποσό θερμότητας στον αέρα.

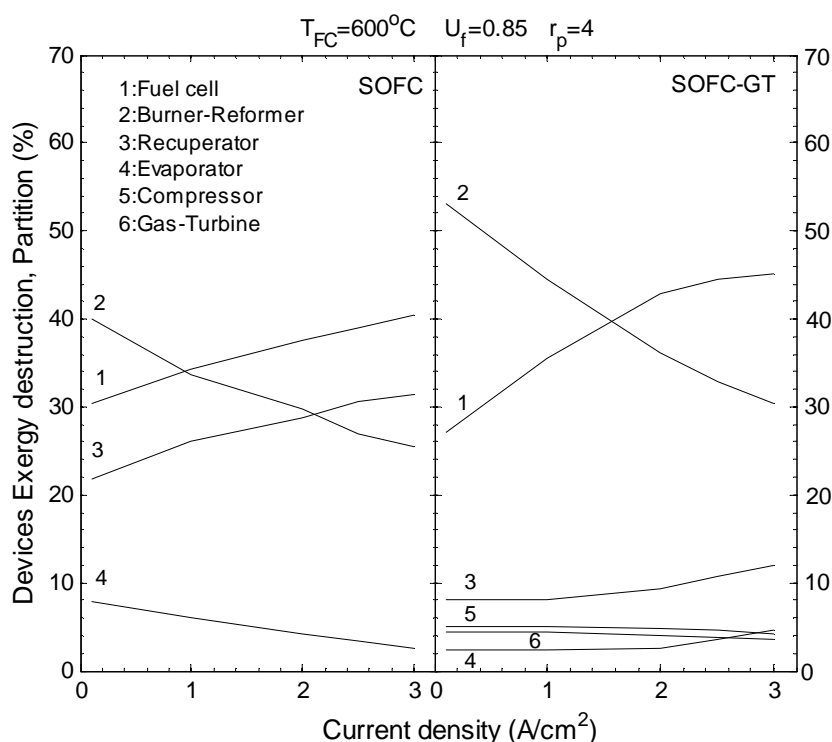
Μία διαφορετική προσέγγιση των αποτελεσμάτων παρουσιάζεται στο **Σχήμα 4.15** όπου απεικονίζεται η συνεισφορά της κάθε συσκευής στον συνολικό ρυθμό καταστροφής της εξέργειας και εκφράζεται με τον παρακάτω τύπο.

$$\frac{E_{D,i}}{E_{DTotal}} \quad (4.45)$$

όπου ο δείκτης  $i$  υποδηλώνει την κάθε συσκευή.

Αυτή η προσέγγιση είναι χρήσιμη να καταλάβει κάποιος καλύτερα τι ποσοστό από τον συνολικό ρυθμό καταστροφής της εξέργειας καταστρέφεται σε κάθε συσκευή. Αυτή η προσέγγιση πραγματοποιείται για την καλύτερη κατανόηση της λειτουργίας των δύο συστημάτων. Ενώ ο ρυθμός καταστροφής εξέργειας των συσκευών και των δύο συστημάτων αυξάνεται με την αύξηση της τιμής της πυκνότητας ρεύματος δεν ισχύει το ίδιο και για το ποσοστό της εξέργειας που καταστρέφεται σε κάθε συσκευή. Για  $0.1 \text{ A/cm}^2$  πυκνότητα ρεύματος πάνω από το

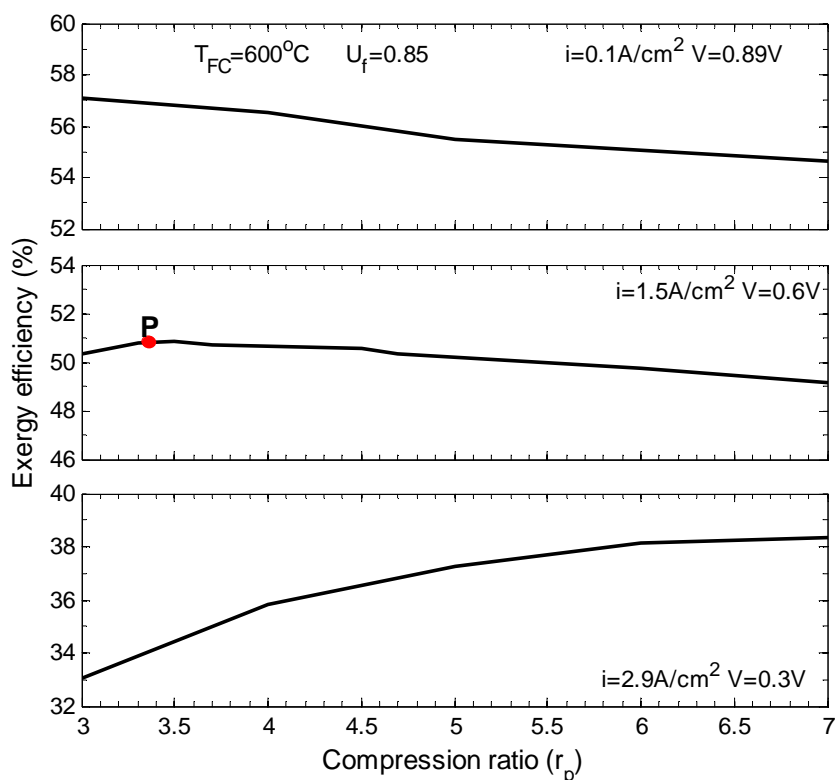
40% και 53% της εξέργειας για το SOFC και SOFC-GT σύστημα καταστρέφεται στον καυστήρα-αναμορφωτή αλλά το ποσοστό αυτό μειώνεται καθώς η τιμή της πυκνότητας ρεύματος αυξάνεται. Αντίθετα όσο αυξάνεται η τιμή της πυκνότητας ρεύματος το ποσοστό της εξέργειας που καταστρέφεται στην κυψελίδα καυσίμου αυξάνεται και στις υψηλότερες τιμές της πυκνότητας ρεύματος είναι μεγαλύτερο του 40% και για τα δύο συστήματα. Ακόμη στο σχήμα αυτό φαίνεται η μεγάλη διαφορά που υπάρχει στο ποσοστό της εξέργειας που καταστρέφεται στον εναλλάκτη θερμότητας στο SOFC και στο SOFC-GT σύστημα.



Σχήμα 4.15: Συνεισφορά της κάθε συσκευής των δύο συστημάτων στον συνολικό ρυθμό της καταστροφής της εξέργειας.

Στο Σχήμα 4.16 παρουσιάζεται η επίδραση του λόγου συμπίεσης του αεριοστρόβιλου στην απόδοση του SOFC-GT συστήματος. Όπως παρουσιάζεται για την πιο χαμηλή τιμή πυκνότητας ρεύματος η απόδοση του SOFC-GT συστήματος μειώνεται με την αύξηση του λόγου πίεσης. Αυτό το γεγονός είναι απολύτως αναμενόμενο από τη στιγμή που στις χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος η απόδοση του SOFC συστήματος επικρατεί αυτής του SOFC-GT συστήματος όπου ο λόγος πίεσης είναι 1. Όταν ο λόγος πίεσης του αεριοστρόβιλου μειώνεται η λειτουργία του SOFC-GT συστήματος προσεγγίζει την λειτουργία του SOFC συστήματος. Σε

χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος η παρουσία του αεριοστροβίλου είναι περιττή. Όμως όταν η τιμή της πυκνότητας ρεύματος είναι ενδιάμεση εμφανίζεται ένας λόγος πίεση για τον οποίο η απόδοση του SOFC-GT συστήματος μεγιστοποιείται. Για την μεγαλύτερη τιμή πυκνότητας ρεύματος η απόδοση αυξάνεται συνεχώς με την αύξηση του λόγου. Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε αυτήν την περιοχή λειτουργίας το έργο του αεριοστροβίλου είναι μεγάλο και η απόδοση του συστήματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το έργο αυτό. Όσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος συμπίεσης τόσο μεγαλύτερο έργο παράγεται και έτσι η απόδοση του SOFC-GT συστήματος αυξάνεται.



Σχήμα 4.16: Η επίδραση του λόγου συμπίεσης του αεριοστροβίλου στην απόδοση του SOFC-GT συστήματος.

## 4.7 Ανάλυση συστημάτων παραγωγής ισχύος χρησιμοποιώντας διαφορετικά καύσιμα (αλκοόλες-αλκάνια).

### 4.7.1 Αλκοόλες

Στην ενότητα που ακολουθεί θα μελετηθεί η χρήση και άλλων καυσίμων όπως τα αλκάνια και άλλες αλκοόλες εκτός της αιθανόλης στο σύστημα κυψελίδας καυσίμου-αεριοστροβίλου αλλά και στο απλό σύστημα κυψελίδας καυσίμου που παρουσιάστηκε. Η απόδοση των δύο αυτών συστημάτων υπολογίστηκε και συγκρίθηκε θεωρώντας κάθε φορά ότι τροφοδοτούνται με διαφορετικό καύσιμο. Τα

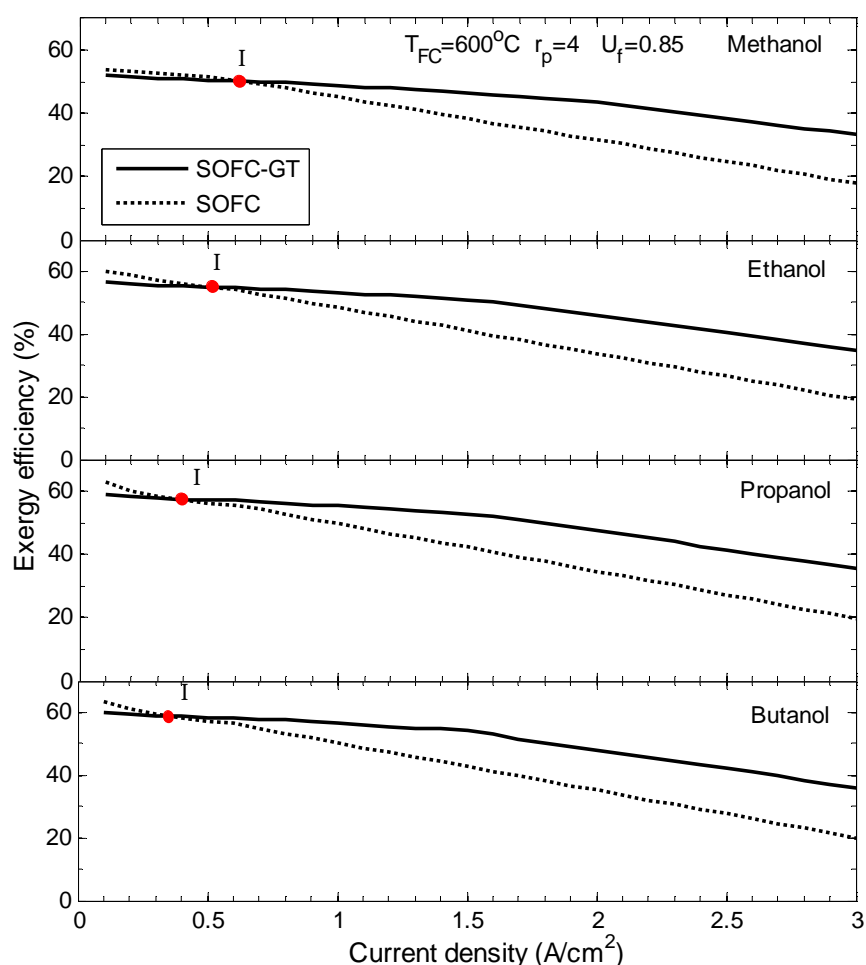
καύσιμα παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο και είναι τα αλκάνια και οι αλκοόλες που έχουν μέχρι 4 άτομα άνθρακα στο μόριό τους.

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα (για την αιθανόλη **Σχήμα 4.5** όταν ο συντελεστής αξιοποίησης καυσίμου είναι μικρός (0.7) η απόδοση του SOFC-GT συστήματος είναι μεγαλύτερη από αυτή του SOFC συστήματος. Καθώς ο συντελεστής αξιοποίησης καυσίμου αυξάνει στο διάγραμμα απόδοσης-πυκνότητας ρεύματος απόδοσης των δύο συστημάτων εμφανίζεται ένα χαρακτηριστικό σημείο, το σημείο I. Στο σημείο αυτό η απόδοση του SOFC-GT συστήματος γίνεται ίση με αυτή του SOFC συστήματος. Για τιμές πυκνότητας ρεύματος που βρίσκεται πριν το σημείο αυτό η απόδοση του SOFC συστήματος είναι μεγαλύτερη. Καθώς ο συντελεστής αξιοποίησης καυσίμου αυξάνεται το εύρος τιμών πυκνότητας ρεύματος για το οποίο η απόδοση του SOFC συστήματος είναι μεγαλύτερη από αυτή του SOFC-GT συστήματος. Το ίδιο ακριβώς παρατηρείται και στην περίπτωση που τα συστήματα τροφοδοτούνται με διαφορετικά καύσιμα. Έτσι είναι μάλλον περιττό να παρουσιαστούν τα αποτελέσματα αυτά δηλαδή η εξάρτηση της απόδοσης των δύο συστημάτων από την πυκνότητα ρεύματος για διαφορετικές τιμές του συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου.

Έτσι για μία ενδιάμεση τιμή του συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου (0.85) συγκρίθηκε η απόδοση των δύο συστημάτων θεωρώντας κάθε φορά διαφορετικό καύσιμο τροφοδοσίας. Αρχικά αυτό πραγματοποιήθηκε για τις αλκοόλες. **Σχήμα 4.17** παρουσιάζεται η επίδραση της τιμής της πυκνότητας ρεύματος στην απόδοση των δύο συστημάτων για μία ενδιάμεση τιμή του συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου (0.85). Στο σχήμα αυτό είναι εμφανή τα ισοδύναμα σημεία στα οποία η απόδοση του SOFC συστήματος γίνεται ίση με την απόδοση του SOFC-GT συστήματος. Για τις αλκοόλες που μελετήθηκαν παρατηρείται ότι όσο αυξάνει ο αριθμός ατόμων άνθρακα στο μόριό τους το ισοδύναμο σημείο μετατοπίζεται σε μικρότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το εύρος τιμών πυκνότητας ρεύματος για το οποίο η απόδοση του SOFC-GT συστήματος είναι μεγαλύτερη αυτής του SOFC συστήματος να γίνεται μικρότερο. Η τάση της απόδοσης των δύο συστημάτων θεωρώντας ως καύσιμο διαφορετική αλκοόλη είναι παρόμοια αυτής που παρουσιάστηκε στην προηγούμενη ενότητα όπου η αιθανόλη ως καύσιμο τροφοδοσίας μελετήθηκε εκτενέστερα. Για όλες τις αλκοόλες που θεωρήθηκαν ως καύσιμο τροφοδοσίας στα συστήματα η απόδοση του SOFC συστήματος μειώνεται με πιο έντονο ρυθμό με την αύξηση της τιμής της πυκνότητας ρεύματος συγκριτικά



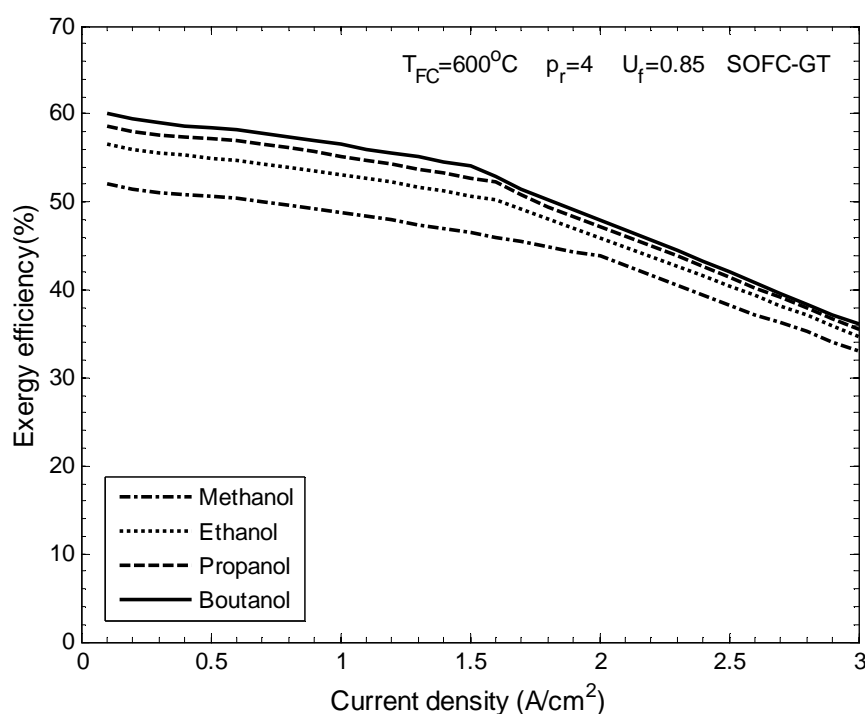
με την απόδοση του SOFC-GT συστήματος. Η αιτία είναι κοινή. Έχει ήδη εξηγηθεί ότι στις υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος οι απώλειες δυναμικού συμβαίνουν σε μεγαλύτερο βαθμό όπου δεν είναι τίποτε άλλο από απώλεια διαθέσιμου έργου το οποίο τελικά χάνεται με τη μορφή θερμότητας. Στο SOFC σύστημα οι απώλειες αυτές έχουν πολύ μεγάλη επίδραση στην απόδοσή του ( $\downarrow > 70\%$ ) ενώ SOFC-GT σύστημα η πτώση της απόδοσης του αυτού είναι αρκετά μικρότερη ( $\downarrow < 35\%$ ).



**Σχήμα 4.17:** Η επίδραση της μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος στην απόδοση των δύο συστημάτων για διαφορετική αλκοόλη τροφοδοσίας.

Στην συνέχεια για ενδιάμεση τιμή του συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου συγκρίθηκε η απόδοση του SOFC-GT συστήματος για διαφορετικό καύσιμο τροφοδοσίας (αλκοόλη) και για διαφορετικές τιμές της πυκνότητας ρεύματος. Η σύγκριση αυτή παρουσιάζεται στο **Σχήμα 4.18**. Όταν αυξάνεται ο αριθμός ατόμων άνθρακα στο καύσιμο τροφοδοσίας αυξάνεται η απόδοση του SOFC-GT συστήματος

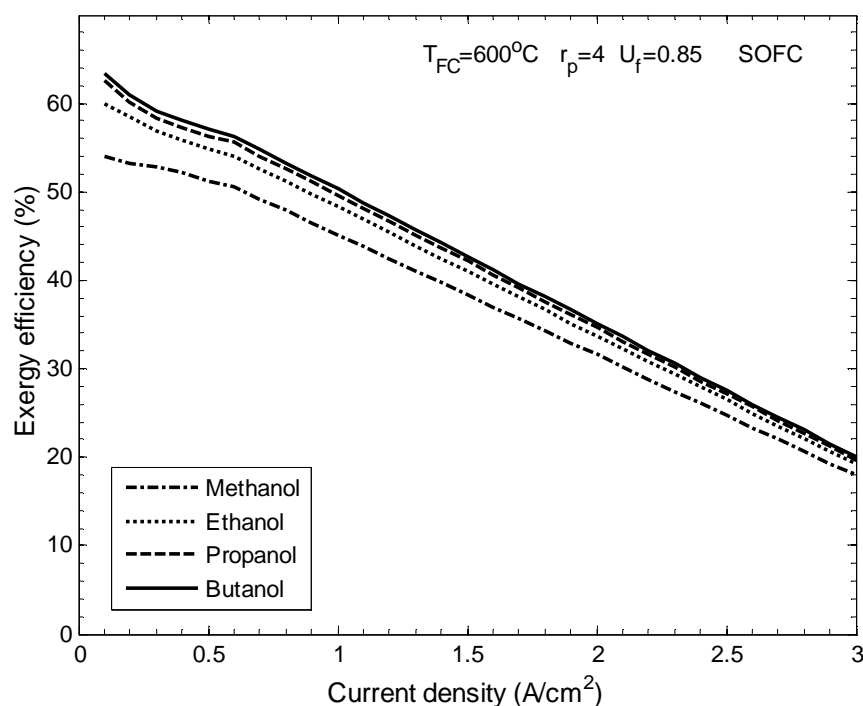
θεωρώντας όμως την ίδια τιμή πυκνότητας ρεύματος. Πιο συγκεκριμένα για τις πιο χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος ( $<1.5 \text{ A/cm}^2$ ) η απόδοση του συστήματος όταν αυτό τροφοδοτείται με βουτανόλη είναι 8% υψηλότερη από όταν τροφοδοτείται με μεθανόλη. Όταν η τιμή της πυκνότητας ρεύματος αυξάνεται η διαφορά στην απόδοση του συστήματος θεωρώντας διαφορετικό καύσιμο μειώνεται. Πιο συγκεκριμένα για τιμή πυκνότητας ρεύματος  $3 \text{ A/cm}^2$  η απόδοση του SOFC-GT συστήματος τροφοδοτούμενο με βουτανόλη είναι μόλις 3% υψηλότερη από την απόδοση του συστήματος τροφοδοτούμενο με βουτανόλη. Τέλος η απόδοση του συστήματος αυτού ειδικά στις υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος θεωρώντας ως καύσιμο τροφοδοσίας την αιθανόλη, την προπανόλη και την βουτανόλη είναι πολύ κοντά.



**Σχήμα 4.18:** Η επίδραση της μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος στην απόδοση του SOFC-GT συστήματος για διαφορετική αλκοόλη τροφοδοσίας.

Η ίδια σύγκριση που πραγματοποιήθηκε για τον SOFC-GT σύστημα πραγματοποιήθηκε και για το SOFC σύστημα. Στο **Σχήμα 4.19** απεικονίζεται επίδραση της τιμής της πυκνότητας ρεύματος στην απόδοση του SOFC συστήματος για διαφορετική αλκοόλη τροφοδοσίας. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν είναι παρόμοια. Όσο αυξάνει ο αριθμός ατόμων άνθρακα στο μόριο της τροφοδοτούμενης αλκοόλης αυξάνεται η απόδοση του SOFC συστήματος για την ίδια τιμή πυκνότητας ρεύματος. Ακόμη παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η τιμή της πυκνότητας ρεύματος

μειώνεται η επίδραση που έχει ο αριθμός ατόμων άνθρακα στο μόριο της τροφοδοτούμενης αλκοόλης στην απόδοση του συστήματος. Πιο συγκεκριμένα θεωρώντας την αιθανόλη, την προπανόλη και την βουτανόλη ως καύσιμο τροφοδοσίας η απόδοση του SOFC συστήματος ειδικά στις υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος είναι κάθε φορά πάρα πολύ κοντά και σχεδόν δεν διακρίνεται η διαφορά στην τιμή της. Μόνο η απόδοση του συστήματος θεωρώντας ως καύσιμο την μεθανόλη είναι εμφανώς μικρότερη σε όλο το εύρος τιμών πυκνότητας ρεύματος.

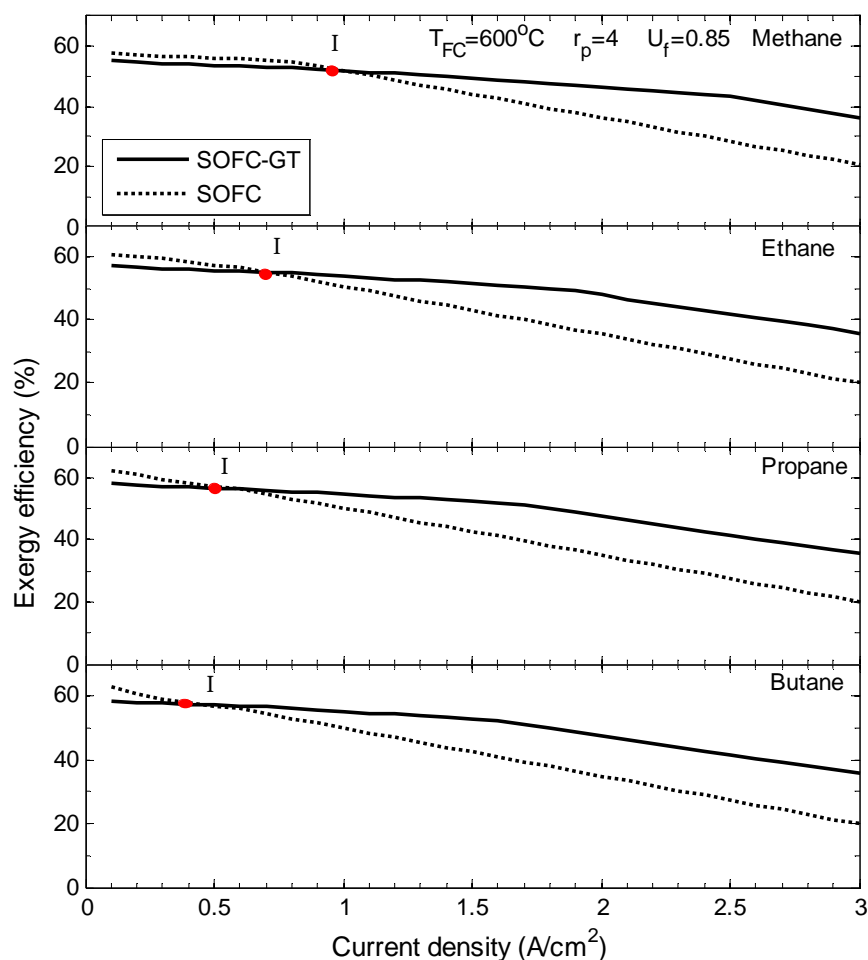


**Σχήμα 4.19:** Η επίδραση της μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος στην απόδοση του SOFC συστήματος για διαφορετική αλκοόλη τροφοδοσίας.

#### 4.7.2 Αλκάνια

Στην συνέχεια η ίδια ανάλυση που πραγματοποιήθηκε θεωρώντας ότι το σύστημα τροφοδοτείται κάθε φορά με διαφορετική αλκοόλη πραγματοποιείται τώρα θεωρώντας ότι το σύστημα τροφοδοτείται κάθε φορά με διαφορετικό αλκάνιο. Στο **Σχήμα 4.20** απεικονίζεται και συγκρίνεται η απόδοση των δύο συστημάτων για ενδιάμεση τιμή του συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου καθώς η τιμή της πυκνότητας ρεύματος μεταβάλλεται θεωρώντας κάθε φορά διαφορετικό καύσιμο τροφοδοσίας (αλκάνια). Στο σχήμα αυτό για τα αλκάνια παρατηρείται κάτι αντίστοιχο με αυτό που παρατηρήθηκε για τις αλκοόλες. Γίνεται αντιληπτό το ισοδύναμο σημείο I όπου η απόδοση του SOFC-GT συστήματος γίνεται ίση με την απόδοση του SOFC

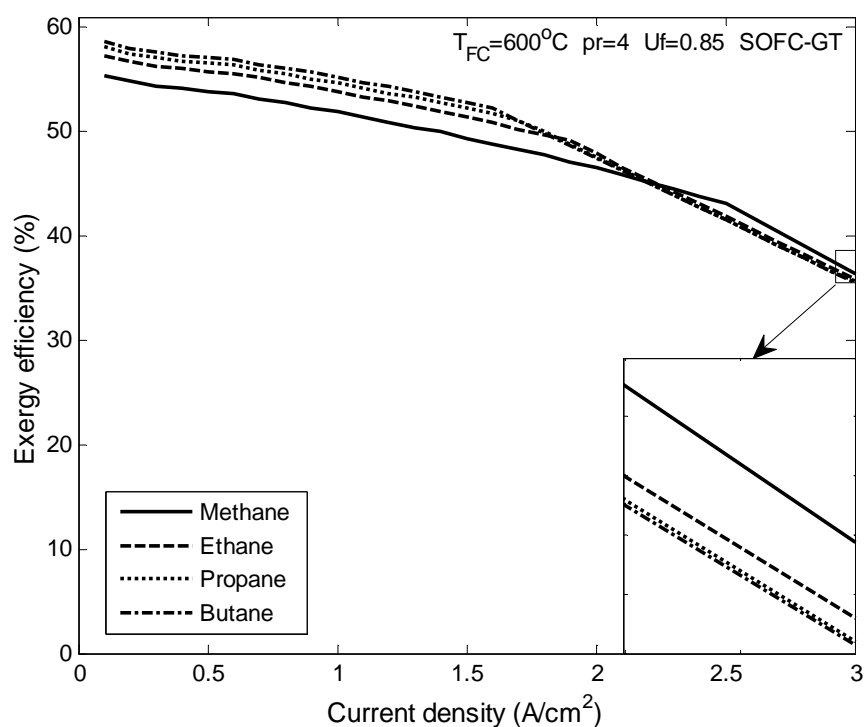
συστήματος και η μετατόπιση του σε μικρότερη τιμή πυκνότητας ρεύματος καθώς αυξάνει ο αριθμός ατόμων άνθρακα στο μόριο του καυσίμου τροφοδοσίας. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνεται το εύρος τιμών πυκνότητας ρεύματος για το οποίο η απόδοση του SOFC-GT συστήματος να είναι μεγαλύτερη από αυτή του SOFC συστήματος με τη μείωση του αριθμού ατόμων άνθρακα στο μόριο του καυσίμου τροφοδοσίας.



**Σχήμα 4.20:** Η επίδραση της μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος στην απόδοση των δύο συστημάτων τα οποία τροφοδοτούνται με αλκάνια.

Στη συνέχεια συγκρίθηκαν τα αλκάνια ως καύσιμα τροφοδοσίας για τον τρόπο με τον οποίο επηρεάζουν τον βαθμό απόδοσης του SOFC-GT συστήματος. Στο **Σχήμα 4.21** φαίνεται η επίδραση της τιμής της πυκνότητας ρεύματος για διαφορετικό καύσιμο (αλκάνια) στην απόδοση του προαναφερθέντος συστήματος. Στην περίπτωση αυτή δεν παρατηρείται αντίστοιχη τάση στην απόδοση του συστήματος με την αύξηση του αριθμού άνθρακα στο μόριο του καυσίμου τροφοδοσίας με αυτή που

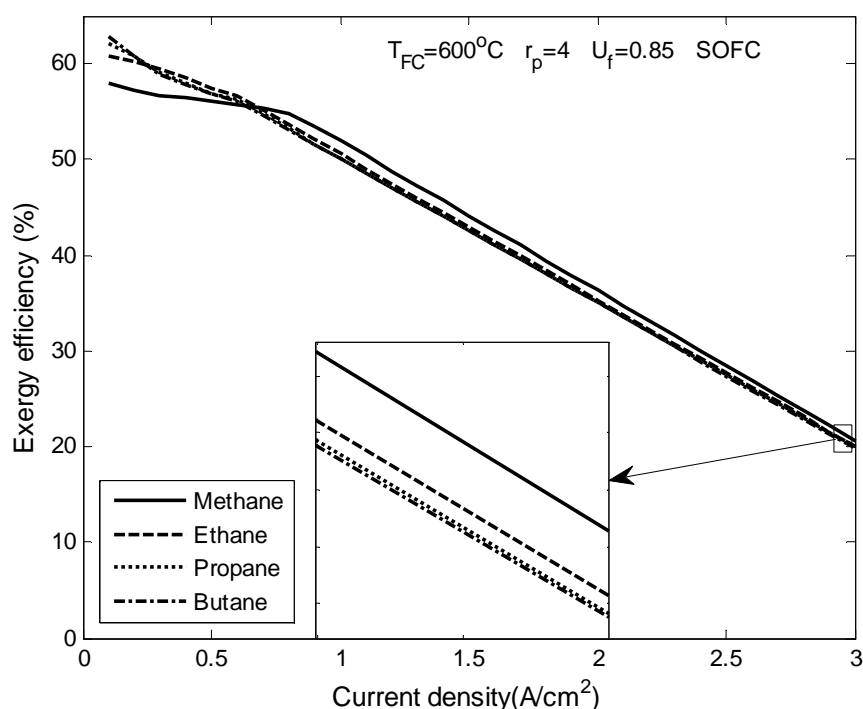
παρατηρήθηκε για τις αλκοόλες. Ενώ για ένα μεγάλο εύρος τιμής της πυκνότητας ρεύματος μέχρι τα  $2 \text{ A/cm}^2$  περίπου η απόδοση του συστήματος αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού ατόμων άνθρακα στο μόριο του καυσίμου τροφοδοσίας για τις μεγαλύτερες τιμές της πυκνότητας ρεύματος η κατάσταση αντιστρέφεται. Το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) με ένα άτομο άνθρακα στο μόριο του εμφανίζεται να είναι το καταλληλότερο καύσιμο για την τροφοδοσία του SOFC-GT συστήματος στις πιο υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος.



**Σχήμα 4.21:** Η επίδραση της μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος στην απόδοση του SOFC-GT συστήματος για διαφορετικό αλκάνιο τροφοδοσίας.

Η αλλαγή αυτή εμφανίζεται στο σημείο εκείνο που η απόδοση του συστήματος για τα διαφορετικά καύσιμα αρχίζει να μειώνεται με εντονότερο ρυθμό. Το σημείο αυτό είναι το σημείο όπου επιπρόσθετη ποσότητα καυσίμου ποσότητα οξειδώνεται στον καυστήρα έτσι ώστε να καλύπτονται κάθε φορά οι ενεργειακές ανάγκες του συστήματος. Αυτό σημαίνει πως όταν πραγματοποιείται η μεταβολή αυτή η τροφοδοσία του καυσίμου εξυπηρετεί αποκλειστικά την λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι στις πιο υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος αν και παρατηρείται η μεταβολή που μόλις περιγράφηκε ο αριθμός ατόμων άνθρακα δεν έχει μεγάλη επίδραση στην τιμή της απόδοσης του συστήματος.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται η ίδια ακριβώς ανάλυση και για το SOFC σύστημα. Στο **Σχήμα 4.22** παρουσιάζεται η επίδραση της τιμής της πυκνότητας ρεύματος αλλά και του καυσίμου στην απόδοση του SOFC συστήματος. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι και για το σύστημα αυτό η τάση της απόδοσης είναι αντίστοιχη με αυτή του SOFC-GT συστήματος. Για ένα εύρος τιμών πυκνότητας ρεύματος η αύξηση του αριθμού ατόμων άνθρακα στο μόριο του καυσίμου τροφοδοσίας οδηγεί και σε αύξηση της απόδοσης του συστήματος. Μετά η κατάσταση αντιστρέφεται. Εδώ βέβαια στην περίπτωση αυτή η αλλαγή αυτή πραγματοποιείται σε πολύ μικρότερη τιμή πυκνότητας ρεύματος. Όμως το σημείο που πραγματοποιείται η αλλαγή αυτή συμπίπτει πάλι με το σημείο όπου διακόπτεται η τροφοδοσία καυσίμου στον καυστήρα γιατί οι θερμικές ανάγκες του συστήματος είναι σε θέση να καλυφθούν. Επίσης και στην περίπτωση αυτή ο αριθμός ατόμων άνθρακα στο καύσιμο τροφοδοσίας δεν φαίνεται να έχει μεγάλη επίδραση στην απόδοση του συστήματος.



**Σχήμα 4.22:** Η επίδραση της μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος στην απόδοση του SOFC συστήματος για διαφορετικό αλκάνιο τροφοδοσίας.

#### 4.7.3 Αλκοόλες-Αλκάνια, Διαφοροποίηση

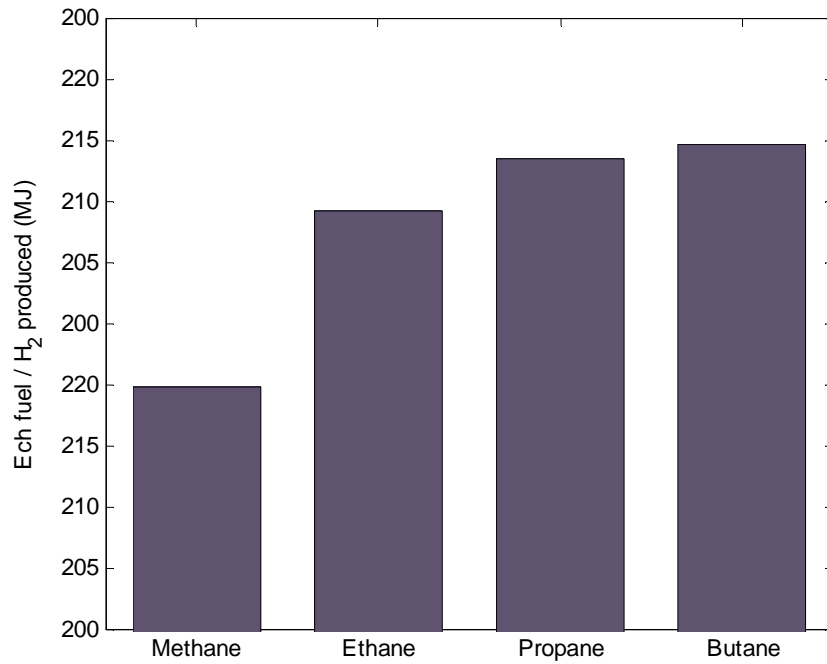
Με την παρουσίαση των παραπάνω αποτελεσμάτων δημιουργείται εύλογα το ερώτημα για το ποια είναι στην πραγματικότητα η αιτία για την οποία τα η αύξηση

του αριθμού ατόμων άνθρακα στο μόριο τροφοδοσία των αλκανίων και των αλκοολών επηρεάζει με διαφορετικό τρόπο την απόδοση και των δύο συστημάτων. Από τη στιγμή που η αλλαγή στην τάση της απόδοσης με την αύξηση του αριθμού ατόμων άνθρακα στα μόρια του καυσίμου παρατηρείται και στα δύο συστήματα και όχι μόνο στο SOFC-GT σύστημα δεν ωφείλεται σίγουρα η παρουσία του αεριοτροβίλου στο σύστημα. Από τη στιγμή που η παραπάνω διαφορά παρουσιάζεται στην περιοχή εκείνη που δεν καίγεται επιπλέον ποσότητα καυσίμου στον καυστήρα τα πράγματα δεν είναι και τόσο πολύπλοκα.

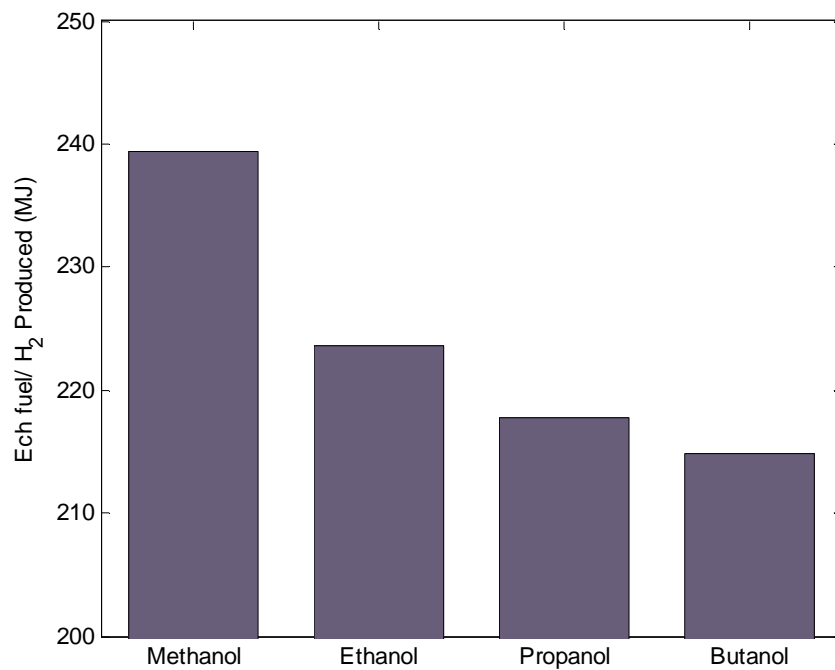
Όταν στα συστήματα κατά τη διάρκεια λειτουργίας τους δεν οξειδώνεται επιπλέον ποσότητα καυσίμου στον καυστήρα όσο καύσιμο εισέρχεται στο σύστημα αναμορφώνεται για την παραγωγή υδρογόνου με το οποίο τροφοδοτείται η κυψελίδα καυσίμου. Ταυτόχρονα με την είσοδό του στο σύστημα το καύσιμο του προσδίδει την χημική εξέργειά του. Η παροχή υδρογόνου στην κυψελίδα καυσίμου σε συγκεκριμένο σημείο λειτουργία (V-I) θα πρέπει να είναι ίδια για οποιοδήποτε καύσιμο τροφοδοσίας. Όταν τα συστήματα παράγουν το ίδιο έργο τροφοδοτούμενα από διαφορετικό καύσιμο αλλά η απόδοσή τους είναι διαφορετική είναι προφανές ότι τα συστήματα τροφοδοτούνται με διαφορετική ποσότητα εξέργειας. Όσο πιο μικρή είναι η τροφοδοτούμενη εξέργεια τόσο μεγαλύτερη θα είναι και εξεργειακή απόδοση του συστήματος. Για το λόγο αυτό θα εξετάσουμε τι ποσό εξέργειας τροφοδοτείται στο σύστημα για την παραγωγή ενός mol H<sub>2</sub>.

Στα **Σχήματα 4.23 και 4.24** παρουσιάζεται η εξέργεια με την οποία τροφοδοτείται το σύστημα από το κάθε καύσιμο που μελετήθηκε για την παραγωγή ενός mol υδρογόνου. Στο **Σχήμα 4.23** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα αλκάνια και στο **Σχήμα 4.24** για τις αλκοόλες.

Όπως είναι αναμενόμενο από την μικρή εισαγωγή που προηγήθηκε καθώς αυξάνεται ο αριθμός ατόμων άνθρακα στα αλκάνια η εξέργεια που τροφοδοτείται στα συστήματα για την παραγωγή ενός mol H<sub>2</sub> αυξάνεται. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο η απόδοση μειώνεται. Έτσι για την παραγωγή ίδιας ποσότητας υδρογόνου που σημαίνει παραγωγή ίδιας ποσότητας έργου στο SOFC σύστημα και σχεδόν ίδιας στο SOFC-GT σύστημα χρειάζεται τροφοδοσία μικρότερης εξέργειας μεθανίου μεγαλύτερης αιθανίου και ακόμα μεγαλύτερης βουτανίου. Το αντίθετο συμβαίνει για τις αλκοόλες. Για την παραγωγή ίδιας ποσότητας υδρογόνου χρειάζεται περισσότερη τροφοδοτούμενη εξέργεια από την μεθανόλη συγκριτικά με τα καύσιμα που έπονται.



Σχήμα 4.23: Τροφοδοτούμενη εξέργεια καυσίμου για την παραγωγή ενός mol H<sub>2</sub> για τα αλκάνια.



Σχήμα 4.24: Τροφοδοτούμενη εξέργειας καυσίμου για την παραγωγή ενός mol H<sub>2</sub> για τις αλκοόλες.



## 4.8 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο αναπτύχθηκε ένα μαθηματικό μοντέλο με σκοπό την περιγραφή της απόδοσης ενός συστήματος παραγωγής ισχύος κυψελίδας καυσίμου-αεριοστροβίλου (SOFC-GT) και την σύγκρισή του με ένα απλό σύστημα κυψελίδας καυσίμου (SOFC). Το SOFC σύστημα απαρτίζεται από την κυψέλη καυσίμου SOFC, τον εξωτερικό αναμορφωτή-καυστήρα, ένα εναλλάκτη θερμότητας και έναν εξατμιστήρα. Το SOFC-GT σύστημα εκτός από τις παραπάνω συσκευές απαρτίζεται επιπλέον από έναν αεριοστρόβιλο και ένα συμπιεστή.

Αρχικά στο κεφάλαιο αυτό πραγματοποιήθηκε εξεργειακή ανάλυση με την βοήθεια της οποίας συγκρίθηκε η απόδοση των δύο συστημάτων παραγωγής ισχύος (SOFC-GT και SOFC) τα οποία τροφοδοτούνται με αιθανόλη θεωρώντας ότι η κυψελίδα καυσίμου λειτουργεί σε ενδιάμεση τιμή της θερμοκρασίας. Παρόλο που η κυψελίδα καυσίμου είναι μία συσκευή πολύ αποδοτική όταν όμως απαιτείται υψηλό φορτίο (υψηλή τιμή πυκνότητας ρεύματος) αποδεικνύεται να είναι ιδιαίτερα εξεργοβόρα και επηρεάζει άμεσα την λειτουργία και την απόδοση και των δύο συστημάτων. Όταν στα δύο συστήματα η κυψελίδα καυσίμου λειτουργεί με χαμηλό συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου το SOFC-GT σύστημα είναι πολύ πιο αποδοτικό από το SOFC σύστημα. Ακόμη όταν η απαίτηση φορτίου είναι μικρή (χαμηλή τιμή πυκνότητας ρεύματος) το SOFC σύστημα είναι πιο αποδοτικό, αλλά όταν η τιμή της πυκνότητας ρεύματος αυξάνεται το SOFC-GT σύστημα γίνεται πιο αποδοτικό. Όσο μικρότερη είναι η τιμή του συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου τόσο μεγαλύτερη είναι η περιοχή τιμών πυκνότητας ρεύματος για την οποία το SOFC σύστημα λειτουργεί πιο αποδοτικά. Επιπλέον όταν η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδα καυσίμου μειωθεί η απόδοση και των δύο συστημάτων αυξάνεται. Όμως η απόδοση των συστημάτων σε μικρότερη θερμοκρασία μειώνεται με εντονότερο ρυθμό αφού η πτώση του δυναμικού είναι εντονότερη και το ωφέλιμο έργο που παράγεται από την κυψελίδα καυσίμου μειώνεται. Στο SOFC-GT σύστημα είναι απαραίτητη η τροφοδοσία επιπρόσθετης αιθανόλης για μεγαλύτερη περιοχή λειτουργίας (μεγαλύτερο εύρος τιμών πυκνότητας ρεύματος και συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου) συγκριτικά με το SOFC σύστημα. Στην περιοχή αυτή η τροφοδοσία αιθανόλη εξυπηρετεί την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών των συστημάτων και διασφαλίζει στο κατάλληλο επίπεδο την θερμοκρασία εξόδου του καυστήρα για την λειτουργία των υπόλοιπων συσκευών.

Όπως είναι αναμενόμενο ο ρυθμός καταστροφής της εξεργειας αυξάνεται καθώς αυξάνεται η τιμή της πυκνότητας ρεύματος τόσο για κάθε συσκευή και των δύο συστημάτων. Οι πιο εξεργοβόρες συσκευές είναι ο αναμορφωτής-καυστήρας και η κυψελίδα καυσίμου αλλά και ο εναλλάκτης θερμότητας SOFC σύστημα που πρέπει να προθερμάνει τον τροφοδοτούμενο αέρα στην θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου. Για μεγάλες τιμές της πυκνότητας ρεύματος στην κυψελίδα καυσίμου καταστρέφεται η περισσότερη εξεργειας. Ο λόγος συμπίεσης του αεριοστρόβιλου είναι ένας ακόμη παράγοντας που επηρεάζει την απόδοση του SOFC-GT συστήματος. Για χαμηλές τιμές της πυκνότητας ρεύματος η αύξηση του λόγου συμπίεσης επιφέρει μείωση στην απόδοση του συστήματος. Όσο μεγαλώνει η τιμή της πυκνότητας ρεύματος υπάρχει ένας λόγος πίεσης όπου η απόδοση του συστήματος μεγιστοποιείται και στις πολύ υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος η αύξηση του λόγου πίεσης έχει θετική επίδραση στην απόδοση του συστήματος.

Στη συνέχεια η ίδια ανάλυση πραγματοποιήθηκε για άλλα καύσιμα όπως οι αλκοόλες (μεθανόλη, αιθανόλη, προπανόλη και βουτανόλη) και αλκάνια (μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο βουτάνιο) με τέσσερα άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Υπολογίστηκε και συγκρίθηκε η απόδοση των δύο συστημάτων τροφοδοτούμενα με τα καύσιμα αυτά. Στην περίπτωση αυτή ότι παρατηρήθηκε και με την αιθανόλη παρατηρήθηκε και για τα παραπάνω καύσιμα όταν η τιμή της πυκνότητας ρεύματος αυξάνεται το SOFC-GT σύστημα γίνεται πιο αποδοτικό. Ακόμη το εύρος τιμών πυκνότητας ρεύματος για το οποίο η απόδοση του SOFC-GT συστήματος είναι μεγαλύτερη αυτής του απλού SOFC συστήματος αυξάνεται καθώς ο αριθμός ατόμων άνθρακα στο μόριο τροφοδοσίας καυσίμου αυξάνεται είτε το καύσιμο είναι αλκάνιο είτε αλκοόλη. Επιπλέον παρατηρήθηκε ότι καθώς ο αριθμός ατόμων άνθρακα στο μόριο του καυσίμου τροφοδοσίας αυξάνεται, αυξάνεται η απόδοση και των δύο συστημάτων όχι όμως για όλη την περιοχή τιμών πυκνότητας ρεύματος. Στην περιοχή όπου επιπρόσθετη ποσότητα καυσίμου δεν είναι απαραίτητο να τροφοδοτηθεί στον καυστήρα η απόδοση των δύο συστημάτων μειώνεται όσο αυξάνει ο αριθμός ατόμων άνθρακα στο μόριο τροφοδοσίας των αλκανίων ενώ για τις αλκοόλες έχουν η απόδοση των δύο συστημάτων συνεχίζει να αυξάνεται όσο αυξάνει ο αριθμός ατόμων άνθρακα στο μόριο τους. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι η εξεργεια με την οποία τροφοδοτείται το σύστημα από τις αλκοόλες παραγωγή ενός mol υδρογόνου μειώνεται καθώς αυξάνεται ο αριθμός ατόμων άνθρακα ενώ το αντίθετο συμβαίνει όταν καύσιμο τροφοδοσίας είναι κάποιο αλκάνιο

#### 4.9 Συμβολισμοί

<b>A</b>	Ενεργή επιφάνεια της κυψελίδας καυσίμου
$\Delta H_f^\circ$	Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού της αντίδρασης
<b>E</b>	Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος
$E^\circ$	Ιδανικό δυναμικό της κυψελίδας καυσίμου
$\dot{E}_x$	Ρυθμός εξέργειας (kW/s)
$e^{ch}$	Εδική χημική εξέργεια
$e^{ph}$	Ειδική φυσική εξέργεια
<b>h</b>	Εδική ενθαλπία (kJ/kg)
<b>IT</b>	Ενδιάμεση θερμοκρασία
<b>LHV</b>	Θερμογόνος δύναμη (kJ/kg)
<b>m</b>	Μαζική παροχή (kg/s)
<b>p</b>	Προϊόν
<b>P</b>	Πίεση (Bar)
<b>R</b>	Παγκόσμια σταθερά ιδανικών αερίων (8.314 J/mol K)
<b>s</b>	Ειδική εντροπία (kJ/kg)
<b>T</b>	Θερμοκρασία (K)
<b>i</b>	Πυκνότητα ρεύματος (A/cm <sup>2</sup> )
<b>F</b>	Σταθερά του Faraday
$U_f$	Συντελεστής αξιοποίησης καυσίμου
<b>V</b>	Δυναμικό (V)
$\dot{w}$	Παραγόμενο έργο (kW)
$\dot{Q}$	Θερμότητα (kW)
<b>Δείκτες</b>	
<b>act</b>	Ενεργοποίηση
<b>conc</b>	Συγκέντρωση
<b>e</b>	Έξοδος
<b>θ</b>	Κατάσταση περιβάλλοντος
<b>BR</b>	Καυστήρας-Αναμορφωτής
<b>C</b>	Συμπιεστής
<b>D</b>	Καταστροφή
<b>Ev</b>	Εξάτμιστήρας
<b>FC</b>	Κυψελίδα καυσίμου
<b>GT</b>	Αεριοστρόβιλος
<b>ohm</b>	Ωμικός
<b>Rec</b>	Εναλάκτης θερμότητας
<b>Ελληνικοί</b>	
<b>συμβολισμοί</b>	
$\eta_{II}$	Εξεργειακή απόδοση
$\epsilon$	Αποτελεσματικότητα

#### 4.10 Αναφορές

- [1] J.L. Silveira, L.B. Braga, A.C.C Souza, J.S Antunes, R. Zanzi, 2009, “The benefits of ethanol use for hydrogen production in urban transportation” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 pp. 2525–2534.
- [2] E.Yu. Pikalova, V.I. Maragou, A.N. Deminaa, A.K. Deminaa, and P.E., Tsiakaras 2008, “The effect of co-dopant addition on the properties of  $\text{Ln}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$  (Ln = Gd, Sm, La) solid-state electrolyte”, *Journal of Power Sources*, 181 pp.199-206.
- [3] S., Molin , B., Kusz , M., Gazda, P., Jasinski, 2008 “Evaluation of porous 430L stainless steel for SOFC operation at intermediate temperatures *Journal of Power Sources*”, 181 pp. 31–37.
- [4] S. Douvarzides, F. Coutelieris, and P. Tsiakaras, 2004 “Exergy analysis of a solid oxide fuel cell power plant fed by either ethanol or methane” *Journal of Power Sources*, 131(1-2) pp. 224-230.
- [5] Y. Haseli, I. Dincer, and G.F.,Naterer, 2008, “Thermodynamic analysis of a comined gas turbine power system with a solid oxide fuel cell” *Thermochimica Acta*, 480(1-2) (2008) pp. 1-9.
- [6] F., Calise, A., Palombo, and L., Vanoli,, 2006, “Design and partial load exergy analysis of hybrid SOFC-GT power plant” *Journal of Power Sources*, 158(1) pp. 225-244.
- [7] D., Cocco, V., Tola, 2009, “Use of alternative hydrogen energy carriers in SOFC-MGT hybrid power plants” *Energy conversion and management*, 50 pp. 1040-1048.
- [8] A., Srisiriwat, A., 2008, “High temperature solid oxide fuel cell integrated with autothermal reformer,” *PECon 2008 - 2008 IEEE 2nd International Power and Energy Conference*,art. No. 4762515, pp.437-440.
- [9] C. Vinni, A. Stamatis and P. Tsiakaras, “An exergetic analysis of an ethanol fed SOFC-GT hybrid system”, *Proceedings of EFC2009, Third European Fuel Cell Technology & Applications Conference - Piero Lunghi Conference December 15-18, 2009, Rome, Italy.*
- [10] Y.A., Cengel, and A. M., Boles, *Thermodynamics: An engineering approach*, 5<sup>h</sup> ed. McGraw-Hill, 2006.
- [11] J.M. Smith, H.C. Van Ness, *Introduction to thermodynamics*, 4<sup>th</sup> ed Jiola editions, Thessaloniki,1990.

- [12] U.S. Department of Energy, *Fuel Cell Handbook*, 4<sup>th</sup> ed., EG&G Technical Services, Inc. Morgantown, West Virginia, 2004.
- [13] J., Larminie, A., Dicks, *Fuel cells systems explained* 2<sup>nd</sup> ed.. John Wiley and Sons Ltd Sussex England, 2003.
- [14] Baocai Zhang, Weijie Cai, Yong Li, Yide Xu, Wenjie Shen, 2008 “Hydrogen production by steam reforming of ethanol over an Ir/CeO<sub>2</sub> catalyst: Reaction mechanism and stability of the catalyst”, *International Journal of Hydrogen Energy* ,33 pp 4377-4386.
- [15] E.C. Wanat., 2004 “Steam reforming and water–gas shift of ethanol on Rh and Rh–Ce catalysts in a catalytic wall reactor” *Applied Catalysis*, 2004 431(1-2) pp. 155-162.
- [16] Kotas, T. J., K. Venkataraman, L.D. Schmidt *The exergy method of thermal plant analysis*, Butterworth-Heinemann Ltd., London, U.K., 1985.
- [17] Z., Shao, and S.M., Haile, 2004, “A high performance cathode for the next generation of solid oxide fuel cells,” *Nature*, 431 pp. 170-173.

## ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

### ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

**Όνομα :** Χριστίνα  
**Επώνυμο :** Βίννη  
**Τόπος Γεννήσεως :** Ιωάννινα  
**Ημερ/νία Γεννήσεως :** 01 /07/1985  
**Επάγγελμα :** Μηχανολόγος Μηχανικός Βιομηχανίας  
**Τηλ :** +6974323575  
**Email :** [vinni@mie.uth.gr](mailto:vinni@mie.uth.gr)

### ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

**2008-2010:** Παρακολούθηση προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

**2003-2008:** Φοιτήτρια του τμήματος των Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Βαθμός πτυχίου (8.12/10), **Λίαν Καλώς.**

### ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

**10/07/2007-9/08/2007:** Πρακτική άσκηση στην **Εταιρείας Βιομηχανικής Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης Μετάλλων (E.B.E.T.A.M)** με έδρα το Βόλο στα πλαίσια της πρακτικής άσκησης του τμήματος των Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας. Ενασχόληση: Μηχανικές δοκιμές, ποιοτικό έλεγχο και μελέτη του νέου κανονισμού για χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (ΕΛΟΤ EN 10080, ΕΛΟΤ 1421-2 και 1421-3) και σύγκριση του με τον παλιό. (ΕΛΟΤ 959 και ΕΛΟΤ 971)

**05/7/2006-4/08/2006:** Πρακτική άσκηση σε επιχείρηση Εγκαταστάσεων ειδών Κεντρικής Θέρμανσης με έδρα τα Ιωάννινα στα πλαίσια της πρακτικής άσκησης του τμήματος των Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας.

**14/11/2009-14/04/2010:** Απασχόλη στην κατασκευαστική εταιρία δημοσίων έργων ΤΖΩΡΤΖΗΣ Α.ΤΕ.ΒΕ με έδρα το Βόλο, Ενασχόληση: Σχεδιασμός μεταλλικών κατασκευών και μεταφορικών ταινιών, φωτοβολταϊκά συστήματα, πυρασφάλεια.

### ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

**1999:**Κάτοχος του πτυχίου **First Certificate** in English του πανεπιστημίου Cambridge.  
**2007:**Κάτοχος του πτυχίου **Proficiency of Michigan** του πανεπιστημίου του Michigan.

### ΧΡΗΣΗ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

Άριστη γνώση όλων των λειτουργικών συστημάτων σε περιβάλλον Windows (1998, 2000, XP, Vista)  
Γνώση ακόλουθων προγραμμάτων, Microsoft Office, Origin, Autocad 2000-2004, Matlab, Lingo.

### **ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΕΡΓΟ**

**2010:** Εκπόνηση μεταπτυχιακής εργασίας με τίτλο «**Εξεργειακή Ανάλυση Συνδυασμένου Κύκλου Κυψελίδας Καυσίμου Αεριοστροβίλου (SOFC-GT) Με Τροφοδοσία Αιθανόλης**» στο Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας υπό την επίβλεψη του αναπληρωτή καθηγητή Τσιακάρα Παναγιώτη.

**2008:** Εκπόνηση διπλωματικής εργασίας με τίτλο «**Κυψελίδες Καυσίμου Μembrάνης Ανταλλαγής Πρωτονίων - PEM: Μελέτη Χαρακτηριστικών - Θερμοδυναμικών, Κινητικών, Μεταφοράς - Για τη Βελτιστοποίηση της Απόδοσης**» στο Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας υπό την επίβλεψη του αναπληρωτή καθηγητή Τσιακάρα Παναγιώτη.

### **ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΣΥΝΕΔΡΙΑ**

The case of Solid Oxide Fuel Cell - based power plants Basic principles for SOFC-based power plant exergetic analysis G. Andreadis, **C. Vinni** and P. Tsiakaras  
Submitted abstract to the 3rd European Fuel Cell Technology and Applications "Piero Lunghi Conference", EFC09, December 15-18,2009, Rome, Italy

An exergetic analysis of an ethanol fed SOFC-GT hybrid system. **C.Vinni**, A. Stamatis and P. Tsiakaras

Submitted abstract to the 3rd European Fuel Cell Technology and Applications "Piero Lunghi Conference", EFC09, December 15-18,2009, Rome, Italy

5<sup>th</sup> International Ege Energy Symposium and Exhibition, *Exergy analysis of a solid oxide fuel cell-gas turbine hybrid power plant fed with ethanol*, **Ch. Vinni**, P. Tsiakaras, 27-30 June 2010, Denizli Turkey

4<sup>ο</sup> Εθνικό Συνέδριο - Η εφαρμογή των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας προς ένα Φιλόδοξο και Αξιοπίστο Εθνικό Πρόγραμμα Δράσης, *Εξεργειακή ανάλυση υβριδικού συστήματος Κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου-Αεριοστροβίλου τροφοδοτούμενο με αιθανόλη*, **Βίννη Χ.** Τσιακάρας Π, 10-12 Μαΐου 2010, Αθήνα Ελλάδα

### **ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ**

Παρακολούθηση 1<sup>ου</sup> και 2<sup>ου</sup> κύκλου σεμιναρίου ΤΕΕ, ENEP4 Ενεργειακή απόδοση και Πιστοποίηση Κτιρίων

### **ΔΙΑΚΡΙΣΕΙΣ**

**1999:** 3<sup>η</sup> Διάκριση στο μαθητικό διαγωνισμό της μαθηματικής εταιρίας