

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

Μεταπτυχιακή Εργασία

**Τροφοδοσία αιθανόλης ή φυσικού αερίου σε σύστημα παραγωγής
ισχύος με χρήση κυψελών καυσίμου SOFC: Εξεργειακή Ανάλυση
και Βελτιστοποίηση**

υπό

Ανδρεάδη Γιώργου

Διπλωματούχου Μηχανολόγου Μηχανικού Βιομηχανίας, 2005

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των

απαιτήσεων για την απόκτηση του

Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης

2008



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 7082/1

Ημερ. Εισ.: 25-05-2009

Δωρεά: Συγγραφέα

Ταξιθετικός Κωδικός: Δ

621.312 429

ΑΝΔ

© 2008 Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Η έγκριση της μεταπτυχιακής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας 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 Πενταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής (Επιβλέπων)	Δρ. Παναγιώτης Τσιακάρας Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας	Μηχανολόγων	Μηχανικών
Δεύτερος Εξεταστής	Δρ. Νικόλαος Βλάχος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας	Μηχανικών	Βιομηχανίας,
Τρίτος Εξεταστής	Δρ. Νικόλαος Ανδρίτσος Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας	Μηχανολόγων	Μηχανικών
Τέταρτος Εξεταστής	Δρ. Ερρίκος Σταπουρντζής Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας	Μηχανολόγων	Μηχανικών
Πέμπτος Εξεταστής	Δρ. Γεώργιος Κοζανίδης Λέκτορας, Τμήμα Μηχανολόγων Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας	Μηχανικών	Βιομηχανίας,

Ευχαριστίες

Πρώτα απ' όλα, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της μεταπτυχιακής μου εργασίας, Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Παναγιώτη Τσιακάρα, για την συνεργασία μας τα τελευταία 4 χρόνια και την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της δουλειάς μου. Επίσης, είμαι ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της μεταπτυχιακής εργασίας μου, Καθηγητές κκ. Νικόλαο Βλάχο, Νικόλαο Ανδρίτσο, Ερρίκο Σταπουντζή και Γιώργο Κοζανίδη για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους. Ευχαριστώ τους φίλους και συναδέλφους μου Ανδρέα Ποδιά, Κώστα Πουλιανίτη, Σωτηρία Κόντου, Βάιο Στεργιόπουλο, Βίνη Χριστίνα και Δώρα Κεραμίδα για την ηθική υποστήριξή τους. Επίσης, ευχαριστώ την αγαπημένη μου Βασούλα Μαραγκού για τις διορθώσεις στην παρούσα εργασία, την κατανόηση και την ηθική συμπαράστασή της σε όλα τα χρόνια των σπουδών μας. Πάνω απ' όλα, είμαι ευγνώμων στους γονείς μου Μιχάλη και Ευαγγελία τον αδερφό μου Ανθούση για την ολόψυχη αγάπη, υλική και ηθική υποστήριξή τους κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

Γιώργος Ανδρεάδης

Περίληψη μεταπτυχιακής εργασίας

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιείται η εξεργειακή ανάλυση και βελτιστοποίηση ενός συστήματος παραγωγής ισχύος με χρήση κυψελών καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) και τροφοδοσία δύο καυσίμων, της αιθανόλης και του φυσικού αερίου.

Συγκεκριμένα, στο Κεφάλαιο 1 γίνεται σύντομη εισαγωγή σε περιβαλλοντικά θέματα, στην οικονομία του υδρογόνου και την ανάγκη χρήσης νέων εναλλακτικών συστημάτων μετατροπής ενέργειας, φιλικότερων προς το περιβάλλον, όπως των κυψελών καυσίμου.

Στο Κεφάλαιο 2 πραγματοποιείται η ταξινόμηση των κυψελών καυσίμου ανάλογα με το είδος του ηλεκτρολύτη τους και τα χαρακτηριστικά λειτουργίας τους, ενώ παρατίθενται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα τους. Επιπλέον, γίνεται σύντομη αναφορά στην παρούσα ανάπτυξη και τις εφαρμογές τους.

Η εξεργειακή ανάλυση και βελτιστοποίηση του συστήματος επιτυγχάνεται βάσει των δύο νόμων της θερμοδυναμικής. Έτσι, στο Κεφάλαιο 3, παρουσιάζεται λεπτομερώς, το θεωρητικό υπόβαθρο που είναι απαραίτητο για την επιτέλεση της παρούσας εργασίας. Αναλυτικότερα, παρατίθενται οι δύο νόμοι και οι ορισμοί τους, καταγράφονται τα ισοζύγια εντροπίας και εξέργειας καθώς και οι σχέσεις υπολογισμού της απόδοσης λειτουργίας διάφορων υπομονάδων που απαρτίζουν το σύστημα παραγωγής ισχύος. Τέλος, πραγματοποιείται λεπτομερής προσέγγιση της θερμοδυναμικής των κυψελών καυσίμου.

Στο Κεφάλαιο 4, περιγράφεται η εξεργειακή ανάλυση και βελτιστοποίηση του συστήματος παραγωγής ισχύος με χρήση κυψελών καυσίμου SOFC με τροφοδοσία αιθανόλης ή φυσικού αερίου. Αρχικά περιγράφεται το σύστημα και η τοπολογία του. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται λεπτομερώς η διαδικασία που πρέπει να ακολουθηθεί για την ελαχιστοποίηση των ενεργειακών απωλειών του. Οι κυριότερες παράμετροι με βάση τις οποίες πραγματοποιείται η ανάλυση του είναι το εύρος της αναμόρφωσης του καυσίμου, ο συντελεστής αναμόρφωσης του καυσίμου και ο παράγοντας χρήσης του υδρογόνου. Ακολουθεί παρουσίαση των αποτελεσμάτων και σχολιασμός τους, ενώ τέλος, εξετάζονται διάφορες αλλαγές στην τοπολογία του συστήματος με σκοπό την περαιτέρω βελτιστοποίησή του.

Περιεχόμενα

1.Εισαγωγή	1
1.1 Ενέργεια – Περιβάλλον.....	1
1.2 Οικονομία υδρογόνου και εναλλακτικά συστήματα μετατροπής ενέργειας	2
2. Κυψέλες Καυσίμου: Αρχή λειτουργίας και κατηγοριοποίηση	5
2.1 Εισαγωγή.....	5
2.2 Ιστορική αναδρομή	6
2.3 Αρχή Λειτουργίας Κυψελίδων Καυσίμου	8
2.4 Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου	10
2.5 Κατηγοριοποίηση των κυψελίδων καυσίμου.....	13
2.5.1 Κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells-SOFCs)	14
2.5.2 Κυψελίδες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFCs).....	16
2.5.3 Αλκαλικές Κυψελίδες Καυσίμου (Alkaline Fuel Cell, AFCs).....	17
2.5.4 Κυψελίδες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFCs).....	18
2.5.5 Κυψελίδες Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFCs).....	19
2.6 Εφαρμογές κυψελίδων καυσίμου.....	20
2.6.1 Κυψελίδες Καυσίμου για Κινητές Εφαρμογές	21
2.6.2 Κυψελίδες Καυσίμου για Ακίνητες Εφαρμογές	21
2.6.3 Κυψελίδες Καυσίμου για Φορητές Εφαρμογές.....	23
3. Θεωρητικό υπόβαθρο	25
3.1 Η Θερμοδυναμική και οι νόμοι της: Σύντομη ιστορική αναδρομή	25
3.2 Ορισμός βασικών εννοιών στη θερμοδυναμική	27
3.3 Πρώτος Νόμος της Θερμοδυναμικής.....	29
3.4 Δεύτερος Νόμος της Θερμοδυναμικής	31
3.5 Εντροπία - Εξέργεια.....	33
3.5.1 Ισοζύγιο εντροπίας.....	35
3.5.2 Υπολογισμός της μεταβολής της εντροπίας σε μια διεργασία	38
3.5.3 Εξέργεια κινητικής ενέργειας.....	39
3.5.4 Εξέργεια δυναμικής ενέργειας	39
3.5.5 Εξέργεια εσωτερικής ενέργειας, u	40
3.5.6 Εξέργεια έργου ροής	40
3.5.7 Εξέργεια ενθαλπίας	41

3.5.8 Μεταβολή της εξέργειας ενός συστήματος.....	41
3.5.9 Μεταφορά εξέργειας με θερμότητα, έργο και μάζα.....	43
3.5.10 Αρχή μείωσης της εξέργειας και καταστροφή της εξέργειας.....	44
3.5.11 Ισοζύγιο εξέργειας.....	46
3.5.12 Απόδοση του δεύτερου νόμου σε διάφορες συσκευές.....	47
3.6 Θερμοδυναμική των Κυψελίδων Καυσίμου	50
4. Εξεργειακή ανάλυση και βελτιστοποίηση συστήματος παραγωγής ισχύος με χρήση κυψελών καυσίμου SOFC.....	55
4.1 Περίληψη κεφαλαίου	55
4.2 Εισαγωγή.....	56
4.3 Ενέργεια, εξέργεια και ανέργεια	59
4.4 Περιγραφή του συστήματος παραγωγής ισχύος	61
4.5 Διαδικασία βελτιστοποίησης του συστήματος παραγωγής ισχύος.....	65
4.5.1 Αναλυτική διαδικασία βελτιστοποίησης του συστήματος παραγωγής ισχύος....	66
4.5.2 Ελαχιστοποίηση των εξεργειακών απωλειών του συστήματος λόγω απωλειών θερμότητας από την κυψέλη καυσίμου SOFC στο περιβάλλον.....	69
4.5.3. Προσδιορισμός του εξεργειακού κόστους στις υπομονάδες του συστήματος.....	72
4.6 Παραμετρική ανάλυση.....	74
4.7 Απόκλιση από τη βέλτιστη λειτουργία του συστήματος και η επίδρασή της στις αναντιστρεπτότητες που εμφανίζονται.....	79
4.7.1 Μη αδιαβατική λειτουργία της Κυψέλης Καυσίμου SOFC.....	80
4.7.2 Απόκλιση από τις συνθήκες βέλτιστης λειτουργίας λόγω της απαίτησης για υψηλούς συντελεστές αναμόρφωσης.....	80
4.7.3 Απόκλιση από τις συνθήκες βέλτιστης λειτουργίας λόγω απωλειών θερμότητας από τον καυστήρα στο περιβάλλον.....	82
4.8 Επίδραση του τύπου του καυσίμου που τροφοδοτείται στο σύστημα.....	83
4.9 Εξεργειακή ανάλυση και βελτιστοποίηση του συστήματος παραγωγής ισχύος με τροφοδοσία μεθανίου	85
4.10 Επίδραση της αλλαγής της τοπολογίας του συστήματος.....	89
4.10.1 Ελαχιστοποίηση των ενεργειακών απαιτήσεων του εξατμιστήρα	90
4.10.2 Απευθείας οξείδωση του καυσίμου στην κυψέλη καυσίμου SOFC, χωρίς το στάδιο της αναμόρφωσης.....	91
4.11 Συμπεράσματα	93
Βιβλιογραφία	96

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Πορεία της τιμής πώλησης του πετρελαίου σε δολάρια ανά βαρέλι.....	2
Σχήμα 2.1: Ανατομία και αρχή λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου.....	8
Σχήμα 2.2: Γραφική απεικόνιση της χαρακτηριστικής καμπύλης λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου.....	12
Σχήμα 2.3: Ανατομία και αρχή λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη...	14
Σχήμα 2.4: Ανατομία και αρχή λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης.	16
Σχήμα 2.5: Ανατομία και αρχή λειτουργίας μιας αλκαλικής κυψελίδας καυσίμου.	17
Σχήμα 2.6: Ανατομία και αρχή λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου φωσφορικού οξέος.....	18
Σχήμα 2.7: Ανατομία και αρχή λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων..	19
Σχήμα 2.8: Εφαρμογή των κυψελίδων καυσίμου σε ακίνητες εφαρμογές.....	22
Σχήμα 2.9: Φορητός ηλεκτρονικός υπολογιστής με απευθείας τροφοδοσία μεθανόλης σε PEM..	23
Σχήμα 2.10: Οικονομία υδρογόνου και εφαρμογές στις κυψελίδες καυσίμου.	24
Σχήμα 2.11: Βιοκαύσιμα και χρήση των κυψελίδων καυσίμου για την παραγωγή ισχύος	24
Σχήμα 3.1: Ανοικτό σύστημα σε αλληλεπίδραση με το περιβάλλον.....	31
Σχήμα 3.2: Σχηματική απεικόνιση της εξέλιξης του σύμπαντος.....	35
Σχήμα 3.3: Η ενέργεια ισούται με το άθροισμα εξέργειας και ανέργειας.....	35
Σχήμα 3.4: Γραφική παράσταση παραγωγής εντροπίας λόγω μεταφοράς θερμότητας κατά μήκος μιας πεπερασμένης διαφοράς θερμοκρασίας.....	36
Σχήμα 3.5: Μεταφορά θερμότητας με ταυτόχρονη καταστροφή της εξέργειας και ισόποση αύξηση της εντροπίας.....	43
Σχήμα 3.6: Μηχανισμοί μεταφοράς εξέργειας σε ένα γενικό σύστημα α) με μορφή ρυθμών, β) γενική μορφή.....	46
Σχήμα 3.7: Υπολογισμός της απόδοσης ενός αδιαβατικού στροβίλου.....	48
Σχήμα 3.8: Υπολογισμός της απόδοσης ενός αδιαβατικού συμπιεστή.....	48
Σχήμα 3.9: Υπολογισμός της απόδοσης ενός αδιαβατικού εναλλάκτη θερμότητας.....	49
Σχήμα 3.10: Υπολογισμός της απόδοσης ενός αδιαβατικού θαλάμου ανάμιξης.....	49
Σχήμα 3.11: Θερμοδυναμικό σύστημα κυψέλης καυσίμου.....	50
Σχήμα 4.1: Γραφική απεικόνιση του συστήματος παραγωγής ισχύος.....	62
Σχήμα 4.2: Επίδραση του εύρους της αναμόρφωσης του καυσίμου ϵ και του παράγοντα αξιοποίησης του υδρογόνου U , στο ενεργειακό ισοζύγιο του καυστήρα. Ο γεωμετρικός τόπος A-B υποδεικνύει τα βέλπιστα ζεύγη τιμών των ϵ , U για τις οποίες οι ενεργειακές απώλειες από	

τον καυστήρα προς το περιβάλλον είναι μηδενικές. Το καύσιμο τροφοδοσίας είναι αιθανόλη και ο συντελεστής αναμόρφωσης είναι ίσος με 3.	68
Σχήμα 4.3: Ελαχιστοποίηση της καταστροφής της εξέργειας λόγω απωλειών θερμότητας του SOFC στο περιβάλλον, όταν οι θερμικές απώλειες του καυστήρα στο περιβάλλον είναι μηδενικές.	71
Σχήμα 4.4: Βελτιστοποίηση της εξεργειακής απόδοσης του συστήματος όταν οι απώλειες από τον καυστήρα και το SOFC προς το περιβάλλον είναι μηδενικές.	71
Σχήμα 4.5: Προσδιορισμός του εξεργειακού κόστους στις υπομονάδες του βελτιστοποιημένου συστήματος παραγωγής ισχύος, $RF_{EtOH}=3$, $T_{sofc,out}=1200K$, $\Delta T_{sofc}=332$, $\epsilon=100\%$, $U=78.95\%$, $\eta_{II}=66.5\%$, για διάφορα ζεύγη θερμοκρασιών του προθερμαινόμενου αέρα και του αναμορφωτή.	72
Σχήμα 4.6: Βέλτιστη διαμόρφωση του συστήματος παραγωγής ισχύος με τροφοδοσία αιθανόλης. ($RF=3$, $\epsilon_0=100\%$, $U_0=78.95\%$). Με έντονη γραμματοσειρά οι μονάδες εξέργειας και με κανονική οι μονάδες ενέργειας.	74
Σχήμα 4.7: Νομογράφημα της απόδοσης του συστήματος με βάση τον πρώτο και το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο συναρτήσει των διαφορετικών τιμών του συντελεστή αναμόρφωσης και των ενεργειακών απωλειών του καυστήρα στο περιβάλλον.	75
Σχήμα 4.8: Επίδραση του συντελεστή αναμόρφωσης και των απωλειών του καυστήρα στο περιβάλλον στη βέλτιστη θερμοκρασιακή διαφορά ΔT_{sofc} που απαιτείται για να λειτουργεί αδιαβατικά το SOFC (καύσιμο τροφοδοσίας αιθανόλη, $T_{sofc,out}=1200K$, $\epsilon = \epsilon_{max}$).	76
Σχήμα 4.9: Επίδραση του συντελεστή αναμόρφωσης στα ζεύγη θερμοκρασιών του προθερμαινόμενου αέρα και των προϊόντων της αναμόρφωσης.	77
Σχήμα 4.10: Επίδραση των ενεργειακών απωλειών από τον καυστήρα στο περιβάλλον στις θερμοκρασίες των προϊόντων του αναμορφωτή και του προθερμαινόμενου αέρα.	78
Σχήμα 4.11: Επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας του SOFC (a) στη βέλτιστη θερμοκρασιακή διαφορά ΔT_{sofc} και (b) στη βέλτιστη εξεργειακή απόδοση του συστήματος με τροφοδοσία αιθανόλης για διαφορετικούς συντελεστές αναμόρφωσης.	79
Σχήμα 4.12: Προσδιορισμός της καταστροφής της εξέργειας στις υπομονάδες του συστήματος με τροφοδοσία αιθανόλης για δύο τιμές του συντελεστή αναμόρφωσης: (a) $RF=5$, (b) $RF=10$	81
Σχήμα 4.13: Προσδιορισμός του ρυθμού καταστροφής εξέργειας στις υπομονάδες του συστήματος όταν (a) οι απώλειες του καυστήρα στο περιβάλλον είναι (a) 5% και (b) 15%. ...	83
Σχήμα 4.14: Νομογράφημα των αποδόσεων του συστήματος με τροφοδοσία μεθανίου με βάση τους δύο θερμοδυναμικούς νόμους για διαφορετικούς συντελεστές αναμόρφωσης και ποσοστά ενεργειακών απωλειών από τον καυστήρα.	85

Σχήμα 4.15: Επίδραση των θερμικών απωλειών του καυστήρα στο περιβάλλον και του συντελεστή αναμόρφωσης του μεθανίου στη βέλτιστη θερμοκρασιακή διαφορά ΔT_{sofc}	86
Σχήμα 4.16: Επίδραση της θερμοκρασίας των προϊόντων του SOFC (a) στη βέλτιστη θερμοκρασιακή διαφορά ΔT_{sofc} και (b) στη βέλτιστη εξεργειακή απόδοση του συστήματος με τροφοδοσία μεθανίου για διαφορετικούς συντελεστές αναμόρφωσης.....	87
Σχήμα 4.17: Προσδιορισμός του εξεργειακού κόστους στις υπομονάδες του βελτιστοποιημένου συστήματος παραγωγής ισχύος με τροφοδοσία μεθανίου, $RF_{μεθανίου}=2.2$, $T_{sofc,out}=1200K$, $\Delta T_{sofc}=315$, $\epsilon_0=100\%$, $U_0=72.98\%$, $\eta_{II}=66.9\%$, για διάφορα ζεύγη θερμοκρασιών του προθερμαινόμενου αέρα και του αναμορφωτή.....	88
Σχήμα 4.18: Βέλτιστη διαμόρφωση του συστήματος παραγωγής ισχύος με τροφοδοσία μεθανίου ($RF=2.2$, $\epsilon_0=100\%$, $U_0=72.98\%$). Με έντονη γραμματοσειρά οι μονάδες εξέργειας και με κανονική οι μονάδες ενέργειας.....	89
Σχήμα 4.19: Βελτιστοποίηση της λειτουργίας του συστήματος παραγωγής ισχύος με τροφοδοσία μεθανίου με βάση τη νέα τοπολογία. ($RF=2.2$, $\epsilon=90\%$, $U=75\%$). Με έντονη γραμματοσειρά οι μονάδες εξέργειας και με κανονική οι μονάδες ενέργειας.....	91
Σχήμα 4.20: Βελτιστοποίηση της λειτουργίας του συστήματος παραγωγής ισχύος με απευθείας οξείδωση του μεθανίου στην κυψέλη καυσίμου SOFC, απουσία αναμορφωτή. Με έντονη γραμματοσειρά οι μονάδες εξέργειας και με κανονική οι μονάδες ενέργειας.....	92

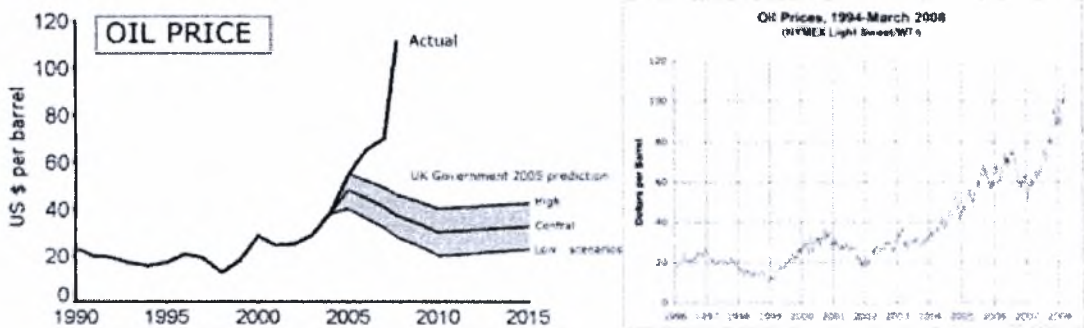
Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1. Ενέργεια – Περιβάλλον

Οι παγκόσμιες ενεργειακές απαιτήσεις αυξάνονται συνεχώς εξαιτίας των ταχύτατων ρυθμών ανάπτυξης και της υπερκατανάλωσης της ενέργειας κυρίως στις ανεπτυγμένες χώρες. Η αυξημένη ανησυχία για τους περιορισμένους ενεργειακούς πόρους έχει ωθήσει αρκετές κυβερνήσεις στην επανεξέταση της ενεργειακής τους πολιτικής και στη λήψη μέτρων για τον περιορισμό των ενεργειακών απωλειών. Επιπλέον, η επιστημονική κοινότητα προσανατολίζεται στη μελέτη νέων εναλλακτικών συστημάτων μετατροπής ενέργειας και στην ανάπτυξη νέων τεχνικών για την αποδοτικότερη εκμετάλλευση των διαθέσιμων ενεργειακών πόρων. Επιπρόσθετα, η ολοένα αυξανόμενη ζήτηση ενέργειας οδηγεί αναπόφευκτα στην εξάλειψη των φυσικών πόρων και κατ' επέκταση στην αύξηση των τιμών των

συμβατικών καυσίμων. Ενδεικτικές είναι οι τιμές του πετρελαίου καθώς σε μια πενταετία έχουν σχεδόν τριπλασιαστεί, όπως προκύπτει από επίσημα στοιχεία.



Σχήμα 1.1: Πορεία της τιμής πώλησης του πετρελαίου σε δολάρια ανά βαρέλι [1, 2]

1.2. Οικονομία υδρογόνου και εναλλακτικά συστήματα μετατροπής ενέργειας

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει αναγνωρισθεί παγκοσμίως, η απαίτηση της δημιουργίας εναλλακτικών δομών για την παραγωγή και χρήση της ενέργειας. Η απαίτηση αυτή πηγάζει λόγω της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών, τη μείωση των διαθέσιμων εκμεταλλεύσιμων αποθεμάτων, καθώς και από τον αντίκτυπο της χρήσης των συμβατικών ενεργειακών συστημάτων στις κλιματολογικές αλλαγές. Ο ενεργειακός τομέας καλείται να καλύψει τις σύγχρονες απαιτήσεις που περιλαμβάνουν την αύξηση της ζήτησης, την ενεργειακά ορθολογικότερη παραγωγή, αλλά και τη χρήση ενεργειακά αποδοτικότερων τεχνολογιών στον τομέα της κατανάλωσης. Το πλαίσιο ανάπτυξης των στρατηγικών και των τεχνολογικών εξελίξεων οριοθετείται από το πολιτικό πλαίσιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την ενέργεια, που αφορά στην ανταγωνιστικότητα της αγοράς, τον περιβαλλοντικά φιλικό χαρακτήρα των τεχνολογιών, καθώς και την ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού.

Η αναγνώριση του ρόλου του υδρογόνου ως ένα από τους σημαντικότερους μέσο-μακροπρόθεσμους ενεργειακούς φορείς κατοχυρώνεται από την ανάπτυξη στρατηγικών και πολιτικών μέτρων από την Ευρωπαϊκή Ένωση, τις Η.Π.Α. και την Ιαπωνία. Ο σχεδιασμός αφορά τόσο στην υποστήριξη της ανάπτυξης της τεχνολογίας, όσο και τη διαμόρφωση των συνθηκών ένταξης των τεχνολογιών υδρογόνου και των κυψελών καυσίμου στον ενεργειακό χάρτη σε εθνικό και διεθνές επίπεδο. Η καταγεγραμμένη εκτίμηση της ΕΕ. για συμμετοχή του υδρογόνου κατά 5% στον

ενεργειακό χάρτη το 2020 προοιωνίζει τη σημαντική συμμετοχή του σε βάθος χρόνου. Το 2100 θα μπορούσε να επιτευχθεί η συμμετοχή του υδρογόνου έως και 50% στον ενεργειακό χάρτη, εφόσον επιλυθούν τα σχετικά τεχνικά προβλήματα.

Η πολιτική στήριξη των τεχνολογιών υδρογόνου σε Ευρωπαϊκό επίπεδο είναι δεδομένη. Πιο συγκεκριμένα, το 2004 συστάθηκε από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή η Ευρωπαϊκή Τεχνολογική Πλατφόρμα Υδρογόνου και Κυψελών Καυσίμου (European Hydrogen and Fuel Cell Platform (HFP)). Διαμορφώθηκε η στρατηγική έρευνας και ανάπτυξης (Research and Deployment Strategy), με σκοπό τη διαμόρφωση αποτελεσματικών μέτρων για τη δημιουργία της κοινωνίας του υδρογόνου. Στο πλαίσιο αυτό η Ελλάδα καλείται να χαράξει τη δική της ενεργειακή στρατηγική, με σκοπό να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο διεθνώς στον αναπτυσσόμενο τομέα των τεχνολογιών υδρογόνου και όχι απλώς να παρακολουθεί τις εξελίξεις εισάγοντας απλά τις νέες αυτές τεχνολογίες. Αξίζει να σημειωθεί ότι η Ελλάδα έχει συνεχή παρουσία στην Ευρωπαϊκή Έρευνα σε θέματα τεχνολογιών υδρογόνου και Κυψελών Καυσίμου με συμμετοχή κυρίως των Πανεπιστημιακών / Ερευνητικών Ιδρυμάτων και Ινστιτούτων σε αντίστοιχα ανταγωνιστικά προγράμματα. Σύμφωνα με στοιχεία της E.E. έως το 2005 σε σύνολο 66 εγκεκριμένων έργων, η Ελλάδα συμμετείχε σε 13 έργα με την συμμετοχή 17 φορέων σε σύνολο 352. Επιπλέον, σύμφωνα με τα εγκεκριμένα έργα το έτος 2007, η συμμετοχή της Ελλάδας ήταν στα 12 εκ των 30 έργων. Τα ερευνητικά και αναπτυξιακά προγράμματα αποτελούν τη βάση για τη δημιουργία Ελληνικών εταιρειών ανάπτυξης εμπορικών προϊόντων σχετιζόμενων με το υδρογόνο [3].

Όσον αφορά στα ορόσημα της επιτυχούς ένταξης των τεχνολογιών υδρογόνου στο παγκόσμιο ενεργειακό σκηνικό και κατ' επέκταση τη χώρα μας είναι τα ακόλουθα:

- Το κόστος παραγωγής, διανομής, αποθήκευσης και τεχνολογιών χρήσης του υδρογόνου. Η διαμόρφωση του κόστους καθορίζεται από την ανάπτυξη της βασικής και εφαρμοσμένης έρευνας στον τομέα των διαφόρων τεχνολογικών λύσεων από τη παραγωγική διαδικασία, καθώς και από την επιλογή των ενεργειακών πηγών για την παραγωγή υδρογόνου.
- Τεχνολογίες που αφορούν στην ανάπτυξη των υλικών και των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στις κυψέλες καυσίμου και εξασφαλίζουν υψηλούς βαθμούς απόδοσης, αξιόπιστη λειτουργία και υψηλή διάρκεια ζωής.
- Ο συνδυασμός τεχνολογιών υδρογόνου με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ).

- Η διανομή και αποθήκευση έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η ενεργειακά αποδοτική χρήση του υδρογόνου, η κάλυψη των ενεργειακών απαιτήσεων καθώς και θέματα που αφορούν στην επαρκή αυτονομία επιμέρους τεχνολογικών λύσεων όπως οι μεταφορές.
- Η ασφαλής χρήση του υδρογόνου, τόσο με κατάλληλες τεχνολογίες, όσο και με κανονιστικές διατάξεις και εκπαίδευση.
- Η κοινωνική αποδοχή και η ένταξη του στο ενεργειακό σύστημα.

Επιπρόσθετα, για την υλοποίηση της μετάβασης σε μια κοινωνία που στηρίζεται στην οικονομία υδρογόνου είναι αναγκαίο να ακολουθηθούν τα παρακάτω [3]:

- Για την παραγωγή υδρογόνου, τα αρχικά στάδια αφορούν στη χρήση αναμόρφωσης υδρογονανθράκων, αεριοποίηση και χρήση της ηλεκτρόλυσης του νερού, ενώ αναμένεται με τη περαιτέρω εξέλιξη των τεχνολογιών και η συνεισφορά των τεχνολογιών παραγωγής από βιολογικές μεθόδους.
- Για τη μεταφορά, προτείνεται η ανάπτυξη τεχνολογίας (υλικά, συμπιεστές, ανιχνευτές) που αφορά στα δίκτυα καθώς και στην εξέταση της υποδομής σε δίκτυα μεταφοράς και διανομής.
- Ως προς την αποθήκευση, αναμένεται η περαιτέρω ανάπτυξη βιομηχανικών διεργασιών (συμπύεση, υγροποίηση) ενώ προτείνεται η διερεύνηση εφαρμογών μεταλλικών υβριδίων και νανοσωλήνων.
- Για την τελική χρήση, συμπεριλαμβάνονται τόσο βελτιστοποιημένης σχεδίασης κυψέλες καυσίμου για σταθερές εφαρμογές και μεταφορές, όσο και η διερεύνηση χρήσης μιγμάτων υδρογόνου – φυσικού αερίου σε εγκαταστάσεις καύσης.
- Τέλος, αναμένεται η διαμόρφωση υποστηρικτικών πολιτικών για την προώθηση των εφαρμογών ενώ σημαντικές είναι και οι δράσεις που αφορούν στην ανάπτυξη προτύπων και κωδίκων τεχνολογιών υδρογόνου και κυψελών καυσίμου.

Συνοψίζοντας, όπως προκύπτει από τα παραπάνω, η επιτυχής μετάβαση σε μια κοινωνία που θα στηρίζεται στην οικονομία υδρογόνου είναι συνισταμένη πολλών παραγόντων. Ένας αρκετά σημαντικός παράγοντας που μπορεί να συμβάλει στην κατεύθυνση αυτή είναι η χρήση των κυψελών καυσίμου που αποτελούν εναλλακτικά συστήματα παραγωγής ισχύος. Στο επόμενο κεφάλαιο παρουσιάζεται λεπτομερώς η αρχή λειτουργίας τους, οι νόμοι που τις διέπουν και πραγματοποιείται η κατηγοριοποίησή τους.

Κεφάλαιο

2

Κυψέλες Καυσίμου: Αρχή λειτουργίας και κατηγοριοποίηση

2.1 Εισαγωγή

Στο Κεφάλαιο 2 παρουσιάζεται η θεωρία των κυψελίδων καυσίμου, ώστε να κατανοηθούν πλήρως οι βασικές αρχές καθώς και οι νόμοι που διέπουν τη συγκεκριμένη τεχνολογία. Αρχικά, παρατίθεται η ιστορική αναδρομή στην εξέλιξη των κυψελίδων καυσίμου. Έπειτα, παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας και η ανάλυση των μορφολογικών και λειτουργικών χαρακτηριστικών τους. Στη συνέχεια πραγματοποιείται η ανάλυση των νόμων που διέπουν την λειτουργία τους και περιγράφονται οι διάφοροι τύποι τους. Τέλος, παρουσιάζονται συνοπτικά τα πεδία εφαρμογών και οι πρόσφατες εξελίξεις της εμπορευματοποίησής τους.

2.2 Ιστορική αναδρομή

Οι κυψέλες καυσίμου (ή κυψελίδες καυσίμου ή κελιά καυσίμου) είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις οι οποίες μετατρέπουν απευθείας τη χημική ενέργεια του καυσίμου σε ηλεκτρική και θερμότητα χωρίς το ενδιάμεσο ενεργοβόρο στάδιο της καύσης. Στις κυψέλες καυσίμου η οξειδωση του καυσίμου λαμβάνει χώρα ήλεκτροκαταλυτικά, αξιοποιώντας τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται κατά τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Η βέλτιστη επιλογή καυσίμου για την τροφοδοσία τους είναι το υδρογόνο (H_2) καθώς τα μοναδικά προϊόντα που παράγονται κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου είναι νερό και θερμότητα. Επιπρόσθετα, εξαιτίας του γεγονότος ότι δεν περιλαμβάνουν κινητά μέρη και μηχανισμούς, λειτουργούν αθόρυβα και επιτυγχάνουν υψηλές αποδόσεις.

Η ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου καθυστέρησε, εξαιτίας του γεγονότος ότι απαιτούνταν εξειδικευμένα υλικά για το σχεδιασμό τους (π.χ. στερεοί ηλεκτρολύτες, ηλεκτρόδια-καταλύτες υψηλής απόδοσης, κτλ). Η πρόοδος όμως των υλικών οδήγησε σε ραγδαία ανάπτυξη τους σε συνδυασμό με τα βασικότερα ιστορικά συμβάντα στον τομέα της μετατροπής και εκμετάλλευσης ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, το 1800, οι Βρετανοί William Nicholson και Anthony Carlisle περιέγραψαν τη διεργασία της ηλεκτρόλυσης του νερού, κατά την οποία με χρήση ηλεκτρικού ρεύματος είναι δυνατή η διάσπαση του νερού στα συστατικά του, δηλαδή υδρογόνο και οξυγόνο.

Η ηλεκτροχημική αντίδραση που πραγματοποιείται σε μια κυψέλη καυσίμου με τροφοδοσία υδρογόνου πραγματοποιήθηκε πειραματικά το 1838 από τον Schönbain ενώ ο όρος κυψελίδα καυσίμου χρησιμοποιήθηκε από τον Grove το 1842. Ο Grove παρατήρησε ότι η αντίστροφη διεργασία ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθεί, τροφοδοτώντας τα δύο αέρια προϊόντα της ηλεκτρόλυσης (υδρογόνο και οξυγόνο) σε μια κυψέλη καυσίμου με ηλεκτρόδια λευκόχρυσου και διάλυμα θειικού οξέος ως ηλεκτρολύτη προς παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος και νερού. Η πρώτη κυψέλη καυσίμου όμως είχε το μειονέκτημα ότι το παραγόμενο ηλεκτρικό ρεύμα ήταν πολύ μικρό για πρακτικές εφαρμογές. Την ίδια εποχή ο Schönbain πραγματοποίησε μια σειρά πειραμάτων ίδια ακριβώς με αυτά του Grove θέλοντας να αποδείξει πως το παραγόμενο ρεύμα δεν ήταν αποτέλεσμα μόνο της «επαφής» υδρογόνου-οξυγόνου, αλλά αποτέλεσμα μιας χημικής αντίδρασης. Το 1839 δημοσίευσε τα συμπεράσματα της έρευνας του αποδεικνύοντας ότι η ένωση υδρογόνου και οξυγόνου πραγματοποιούνταν λόγω της ύπαρξης των ηλεκτροδίων του λευκόχρυσου, που ήταν

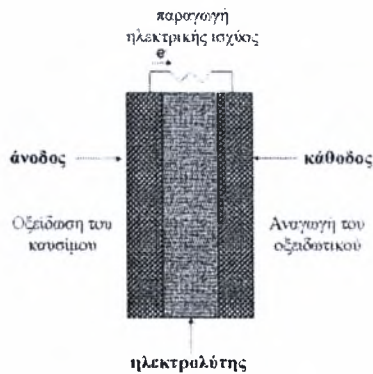
γνωστός καταλύτης για την παραπάνω αντίδραση. Επίσης, υποστήριξε ότι με τη χρήση ηλεκτροδίων από χρυσό ή άργυρο, δεν υπήρξε παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος.

Παρόλο που από την αρχή της ύπαρξής τους οι κυψελίδες καυσίμου ήταν μια υψηλά υποσχόμενη τεχνολογία ο ρυθμός εξέλιξης τους ήταν αρκετά αργός. Το πρώτο άλμα στην ανάπτυξή τους έλαβε χώρα το 1950 όταν η NASA άρχισε να πραγματοποιεί ερευνητικά προγράμματα στην περιοχή των κυψελίδων καυσίμου. Η μετέπειτα χρήση τους σε διαστημικά προγράμματα προωθήθηκε λόγω του μικρού τους βάρους και των πλεονεκτημάτων που εμφάνιζαν λόγω της μη ύπαρξης κινητών μερών. Η εμπορική τους δύναμη αναγνωρίστηκε από τη βιομηχανία στα τέλη της δεκαετίας του '60, λόγω κυρίως της ελλιπούς τεχνογνωσίας και του υψηλού κόστους επένδυσης σε σχέση με τις ήδη τότε υπάρχουσες και ευρέως χρησιμοποιούμενες ενεργειακές τεχνολογίες. Η πρώτη σοβαρή προσπάθεια για την ανάπτυξη κελιών εμπορικής εφαρμογής συσχετίζεται με το πρόγραμμα TARGET (Team to Advance Research on Gas Energy Transformation) στα τέλη της δεκαετίας του 1970. Το 1970 αρχίζουν ουσιαστικά οι χορηγήσεις χρημάτων μέσα από ερευνητικά προγράμματα για την ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου, οδηγώντας έτσι το 1976 στην ανάπτυξη μιας πιλοτικής μονάδας με απόδοση ισχύος 1MW.

Όσον αφορά στην ανάπτυξη της συγκεκριμένης τεχνολογίας για χρήση στις μεταφορές, μεγάλες αυτοκινητοβιομηχανίες με πρωτοπόρες κυρίως τις Chrysler, Ford, General Motors και Toyota έχουν επικεντρώσει το ερευνητικό τους ενδιαφέρον στον τομέα αυτό και ήδη υπάρχουν σημαντικά αποτελέσματα. Μια τέτοια προοπτική πλεονεκτεί σε σύγκριση με την κίνηση των αυτοκινήτων με μηχανές εσωτερικής καύσης, καθώς επιλύονται προβλήματα που σχετίζονται με τη χρήση κινητών μερών, την παραγωγή θορύβου, την εκπομπή ρύπων και την αύξηση της συνολικής απόδοσης του συστήματος περίπου κατά 10-15%. Η δεκαετία του '90 αποτέλεσε τη δεκαετία της ταχείας ανάπτυξής τους, ενώ στις αρχές του 21^{ου} αιώνα αναμένεται η έντονη βιομηχανοποίηση και εμπορευματοποίησή τους. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός πως κυψέλες καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων έχουν ήδη παρουσιαστεί από εταιρείες σε πιλοτικό στάδιο ως η νέα κινητήρια δύναμη στην αυτοκίνηση. Για την καλύτερη κατανόηση της τεχνολογίας αυτής παρουσιάζεται παρακάτω η περιγραφή της λειτουργίας τους, η ταξινόμησή τους και η ανάλυση του σημερινού επιπέδου εξέλιξής τους.

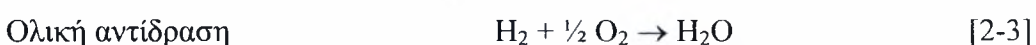
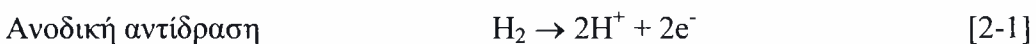
2.3 Αρχή Λειτουργίας Κυψελίδων Καυσίμου

Η βασική δομή μιας κυψελίδας καυσίμου αποτελείται από τον ηλεκτρολύτη και τα ηλεκτρόδια (καταλύτες) της ανόδου και της κάθοδου που τοποθετούνται εκατέρωθεν του όπως αναπαρίσταται γραφικά στο Σχήμα 2.1. Η άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο πραγματοποιείται η οξείδωση του καυσίμου, ενώ η κάθοδος το ηλεκτρόδιο πάνω στο οποίο γίνεται η αναγωγή του οξειδωτικού (συνήθως αέρας ή καθαρό οξυγόνο). Τα δύο ηλεκτρόδια συνδέονται με ένα εξωτερικό κύκλωμα διαμέσου του οποίου κινούνται τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται κατά την οξείδωση του καυσίμου στην άνοδο. Η βέλτιστη επιλογή καυσίμου τροφοδοσίας στις διατάξεις αυτές είναι το υδρογόνο που εισέρχεται στην άνοδο, ενώ η κάθοδος τροφοδοτείται με οξυγόνο. Καύσιμο και οξειδωτικό αντιδρούν προς παραγωγή νερού, ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Ο ηλεκτρολύτης, διαχωρίζει το καύσιμο από το οξειδωτικό, εμποδίζοντας τη διάχυση του ενός στο άλλο και αντίστροφα, επιτρέποντας όμως τη μεταφορά ιόντων.



Σχήμα 2.1: Ανατομία και αρχή λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου.

Έτσι, στην περίπτωση που ο ηλεκτρολύτης άγει πρωτόνια, το υδρογόνο οξειδώνεται στην άνοδο προς σχηματισμό πρωτονίων και ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια, μέσω του εξωτερικού κυκλώματος οδηγούνται στην κάθοδο, ενώ τα πρωτόνια διέρχονται διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Στην κάθοδο, τα ηλεκτρόνια, τα πρωτόνια και το οξυγόνο αντιδρούν παράγοντας νερό. Αναλυτικότερα, η αρχή λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου με υδρογόνο περιγράφεται από τις αντιδράσεις:



Εκτός από την παράθεση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε μια κυψέλη καυσίμου, είναι σημαντικό να οριστεί ο βαθμός απόδοσής της. Έτσι, θερμοδυναμικός συντελεστής (ή βαθμός) απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου ορίζεται το ποσοστό της ενέργειας που μπορεί να αποδοθεί ως ηλεκτρική. Πιο απλά, ως συντελεστής απόδοσης, ορίζεται η απόδοση της μετατροπής της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε ηλεκτρική. Γενικά, σε μια χημική αντίδραση, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, ΔG , είναι ίση με το ολικό αντιστρεπτό έργο που αποδίδεται από αυτή. Το έργο αυτό περιλαμβάνει όλα τα είδη έργου (μηχανικό, ηλεκτρικό, μεταβολής όγκου, κ.τ.λ.) [4]. Απαλείφοντας το έργο μεταβολής όγκου, $p\Delta V$ (που δεν υφίσταται στην προκειμένη περίπτωση), ισχύει:

$$-\Delta G = W_{\text{rev}} \quad [2-4]$$

όπου W_{rev} είναι το συνολικό έργο που παράγεται από τις αντιδράσεις (2-1, 2-2, 2-3) που συνοδεύονται από τη μετακίνηση ηλεκτρικών φορτίων σε ένα πεδίο δυναμικού V_{rev} , δηλαδή το αντιστρεπτό δυναμικό ή δυναμικό ισορροπίας. Έτσι η παραγωγή ηλεκτρικού έργου ισούται με:

$$-W_{\text{el}} = nFV_{\text{rev}} \quad [2-5]$$

όπου n το φορτίο του ιόντος (αριθμός μεταφερόμενων e^- ανά κύκλο φόρτισης της κυψέλης) και F η σταθερά Faraday. Κάνοντας την υπόθεση πως αυτό είναι το μόνο έργο που παράγεται από την κυψέλη καυσίμου, ισχύει:

$$W_{\text{rev}} = W_{\text{el}} \rightarrow -\Delta G = nFV_{\text{rev}} \quad [2-6]$$

Πρέπει να τονιστεί όμως ότι μια κυψέλη καυσίμου δε λειτουργεί σε συνθήκες αντιστρεπτότητας, δηλαδή στο V_{rev} . Το πραγματικό δυναμικό λειτουργίας του κελιού, V_{cell} , είναι στην πραγματικότητα αρκετά μικρότερο από το δυναμικό ισορροπίας, V_{rev} . Στην επόμενη παράγραφο παρουσιάζεται λεπτομερώς ο τρόπος υπολογισμού του δυναμικού λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου κατά τη διάρκεια λειτουργίας της, ενώ η λεπτομερής παρουσίαση της θερμοδυναμικής των κυψελών καυσίμου περιγράφεται στο κεφάλαιο 3.

2.4 Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου

Εξίσωση Butler – Volmer

Η πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της περιγράφεται από την εξίσωση Butler-Volmer, που αποτελεί τη θεμελιώδη σχέση της ηλεκτροχημικής κινητικής:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{a_A F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{a_C F \eta}{RT}\right) \right] \quad [2-7]$$

όπου I_0 είναι η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής, a_A είναι ο ανοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου, a_C ο καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου και η η υπέρταση ενεργοποίησης. Οι όροι ανοδικός και καθοδικός, για τους συντελεστές μεταφοράς φορτίου, αναφέρονται στην αντίδραση ηλεκτρονίωσης και από-ηλεκτρονίωσης, αντίστοιχα, για το εκάστοτε χρησιμοποιούμενο ηλεκτρόδιο.

Η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής, I_0 , και οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου υπολογίζονται από πειραματικές μετρήσεις. Η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής στην ισορροπία, I_0 , εξαρτάται από το υλικό του ηλεκτροδίου, το φορτίο του καταλύτη και τη μεθοδολογία που ακολουθείται κατά την προετοιμασία του.

Η λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου περιγράφεται από το διάγραμμα Τάσης-Έντασης ρεύματος. Το μέγιστο δυναμικό της κυψελίδας αντιστοιχεί στην κατάσταση ανοικτού κυκλώματος (όταν η κυψέλη δεν παράγει ρεύμα) και αυτό ορίζεται ως E^0 . Σε οποιαδήποτε άλλη περίπτωση το δυναμικό που παράγεται από την κυψέλη (E) είναι μικρότερο από το E^0 . Η διαφορά δυναμικού $E - E^0$ ονομάζεται υπέρταση (overpotential) και συμβολίζεται με η . Το γεγονός ότι κατά την λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου το δυναμικό E είναι μικρότερο από το E^0 οφείλεται σε διάφορες αναντιστρεπτότητες που εμφανίζονται. Ανάλογα με το είδος των αναντιστρεπτοτήτων η υπέρταση χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες: α) την υπέρταση ενεργοποίησης, β) την ωμική υπέρταση και γ) την υπέρταση συγκέντρωσης.

Η **υπέρταση ενεργοποίησης** (activation overpotential) η_{act} εμφανίζεται λόγω της ηλεκτροχημικής κινητικής των αντιδράσεων πάνω στον ανοδικό και τον καθοδικό

καταλύτη. Περιλαμβάνει τις απώλειες που οφείλονται στις αργές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου που πραγματοποιούνται στα ηλεκτρόδια.

Η **ωμική υπέρταση** (ohmic overpotential) η_{ohmic} είναι το άθροισμα των απωλειών που εμφανίζονται κατά τη διέλευση των πρωτονίων και των ηλεκτρονίων διαμέσου της μεμβράνης και των ηλεκτροδίων αντίστοιχα, καθώς και των απωλειών που εμφανίζονται λόγω των επαφών των επάλληλων στρωμάτων που απαρτίζουν την κυψέλη καυσίμου ($\eta_{contact}$). Πιο αναλυτικά, ο υπολογισμός της ωμικής υπέρτασης πραγματοποιείται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\eta_{ohmic} = \eta_{membr} + \eta_{contact} \quad [2-8]$$

$$\eta_{membr} = \frac{l_m}{K_m^{eff}} I \quad [2-9]$$

$$\eta_{contact} = \frac{(l_m + l_{an}^c + l_{cath}^c + l_{an}^d + l_{cath}^d)}{K_s^{eff}} I \quad [2-10]$$

Με l συμβολίζεται το πάχος κάθε στρώματος ξεχωριστά και με K^{eff} η αποτελεσματική πρωτονιακή και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του κάθε στρώματος.

Η **υπέρταση συγκέντρωσης** (*concentration overpotential*) περιλαμβάνει τις απώλειες δυναμικού που οφείλονται στις αντιστάσεις κατά τη μεταφορά μάζας των αντιδρώντων (αργή μεταφορά μάζας) προς τα ενεργά κέντρα των καταλυτών, στα οποία πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Καθώς το αντιδρών καταναλώνεται στο ηλεκτρόδιο λόγω της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, η αρχική συγκέντρωση της κύριας μάζας του ρευστού μειώνεται, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια βαθμίδα συγκέντρωσης. Ορισμένες διεργασίες που συνεισφέρουν στην υπέρταση συγκέντρωσης είναι η αργή διάχυση του καυσίμου στους πόρους του ηλεκτροδίου, η διαλυτοποίηση των αντιδρώντων και των προϊόντων μέσα και έξω από τον ηλεκτρολύτη και η διάχυση των αντιδρώντων και των προϊόντων διαμέσου του ηλεκτρολύτη προς και από την περιοχή της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Ο ακριβής υπολογισμός της υπέρτασης συγκέντρωσης στην άνοδο και την κάθοδο περιγράφεται από τις εξισώσεις:

$$\eta_{conc,an} = (RT/nF) \ln(I_{lim,an}/I_{lim,an} - (I + I_p)) \quad [2-11]$$

$$\eta_{conc,cath} = (RT/nF) \ln(I_{lim,cath}/I_{lim,cath} - (I + I_p)) \quad [2-12]$$

όπου με $I_{lim,an}$ και $I_{lim,cath}$ συμβολίζονται οι οριακές τιμές των πυκνοτήτων ρεύματος (*limiting current densities*) στην άνοδο και την κάθοδο αντίστοιχα. Ο θεωρητικός προσδιορισμός της οριακής πυκνότητας ρεύματος δίνεται από την εξίσωση:

$$I_{lim,i} = zFD_i \frac{C_{i,bulk}}{l_d} \quad [2-13]$$

όπου με $I_{lim,i}$ συμβολίζεται η οριακή πυκνότητα ρεύματος για κάθε είδος, z είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εκλύονται, D_i ο συντελεστής διάχυσης κάθε είδους και l_d το πάχος της ανόδου και της καθόδου της κυψέλης καυσίμου.

Τέλος, συνοψίζοντας, το συνολικό δυναμικό της κυψέλης καυσίμου κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της περιγράφεται από την εξίσωση:

$$V_{cell} = E_N - \eta_a - \eta_c - \eta_{ohmic} - \eta_{crossover} - \eta_{conc,an} - \eta_{conc,cath} \quad [2-14]$$

όπου V_{cell} είναι το δυναμικό λειτουργίας της κυψέλης, E_N το δυναμικό του Nernst, η_a η ανοδική υπέρταση ενεργοποίησης, η_c η καθοδική υπέρταση ενεργοποίησης, η_{ohmic} η ωμική υπέρταση, $\eta_{conc,an}$ η υπέρταση συγκέντρωσης της ανόδου και $\eta_{conc,cath}$ η υπέρταση συγκέντρωσης της καθόδου. Η γραφική απεικόνιση της εξίσωσης 2-14 παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.2: Γραφική απεικόνιση της χαρακτηριστικής καμπύλης λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου.

Με E_H^o συμβολίζεται το θερμοδυναμικό δυναμικό της κυψέλης, με E^o είναι το πρότυπο δυναμικό, που διαφέρει από το θερμοδυναμικό δυναμικό κατά τον εντροπικό όρος $T\Delta S/nF$, ενώ με E_N συμβολίζεται το δυναμικό του Nernst. Με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, οι υπερτάσεις αυξάνονται. Οι απώλειες λόγω υπερτάσεων ενεργοποίησης κυριαρχούν σε χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος της κυψέλης και οι ωμικές απώλειες μεταβάλλονται γραμμικά με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος. Οι απώλειες λόγω μεταφοράς μάζας κυριαρχούν σε υψηλότερα ρεύματα όπου ο ρυθμός μεταφοράς των αντιδρώντων προς τα ηλεκτρόδια, τείνει να εξισωθεί με τον ηλεκτροχημικό ρυθμό της αντίδρασης των αντιδρώντων πάνω στα ηλεκτρόδια.

Για να βελτιστοποιηθεί η απόδοση της κυψέλης καυσίμου σε οποιαδήποτε πυκνότητα ρεύματος, αρκεί να ελαχιστοποιηθούν οι παράγοντες που προκαλούν την εμφάνιση των εν λόγω υπερτάσεων. Πρέπει δηλαδή να μειωθούν οι συνολικές υπερτάσεις της κυψέλης καυσίμου. Έτσι σήμερα οι ερευνητικές προσπάθειες επικεντρώνονται στην ανάπτυξη νέων υλικών που δύνανται να λειτουργήσουν σε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος με όσο το δυνατόν χαμηλότερες υπερτάσεις.

2.5 Κατηγοριοποίηση των κυψελίδων καυσίμου

Ολοκληρώνοντας την αναφορά στην αρχή λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου και των εξισώσεων που περιγράφουν τις χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας τους, στην παράγραφο 2.5 πραγματοποιείται η κατηγοριοποίηση τους. Παρουσιάζονται όλοι οι τύποι των κυψελών καυσίμου, με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα που τις χαρακτηρίζουν, ενώ πραγματοποιείται μία πιο λεπτομερής προσέγγιση στις κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC). Ο συνηθέστερος διαχωρισμός γίνεται ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται και έτσι κατηγοριοποιούνται ως εξής :

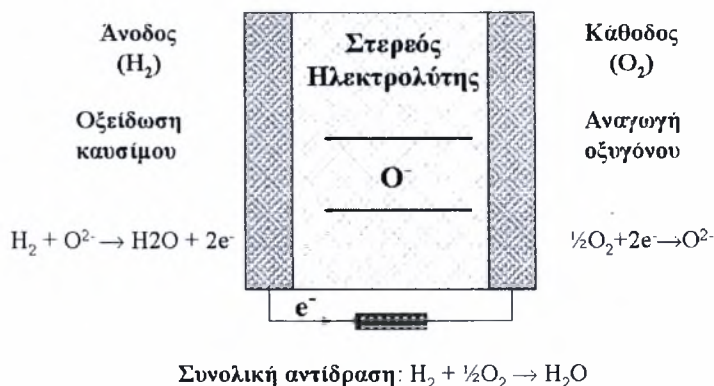
- Κυψελίδες Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη (SOFC)
- Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC)
- Κυψελίδες Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (MCFC)
- Αλκαλικές Κυψελίδες Καυσίμου (AFC)
- Κυψελίδες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (PAFC)

Η επιλογή του ηλεκτρολύτη καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης, τις φυσικοχημικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες των υλικών που πρέπει να χρησιμοποιηθούν ακόμη και το βαθμό επεξεργασίας του καυσίμου που πρέπει να χρησιμοποιηθεί, όταν αυτό είναι κάποιος υδρογονάνθρακας. Παρακάτω ακολουθεί μια πιο λεπτομερής επεξήγηση της κάθε κατηγορίας ξεχωριστά, με ταυτόχρονη παράθεση των πλεονεκτημάτων και των μειονεκτημάτων που παρουσιάζει.

2.5.1 Κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells-SOFCs)

Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFCs) αποτελούν ένα από τα πλέον υποσχόμενα συστήματα μετατροπής ενέργειας, τόσο λόγω της υψηλής τους απόδοσης όσο και της ικανότητά τους να παράγουν ηλεκτρική ισχύ με τον πλέον φιλικό τρόπο προς το περιβάλλον. Απαρτίζονται από τρία βασικά μέρη: την άνοδο, την κάθοδο, και τον ηλεκτρολύτη, όπως ακριβώς και οι κοινές μπαταρίες. Η ουσιαστική τους διαφορά έγκειται στο ότι οι μπαταρίες είναι συσκευές αποθήκευσης ενέργειας και κατά συνέπεια περιορισμένης χρήσης λόγω της απαιτούμενης φόρτισής τους, ενώ οι κυψελίδες καυσίμου αποτελούν συσκευές συνεχούς μετατροπής ενέργειας, εφόσον τροφοδοτούνται συνεχώς με καύσιμο και οξειδωτικό.

Τα SOFCs λειτουργούν στο θερμοκρασιακό εύρος των 600-1000°C και για το λόγο αυτό υπάρχει ευελιξία όσον αφορά στην επιλογή του καυσίμου, επιτρέποντας την εσωτερική του αναμόρφωση προς υδρογόνο. Επιπλέον, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κύκλους συμπαραγωγής ισχύος. Η απόδοση των SOFCs είναι αρκετά υψηλή και μπορεί να φθάσει το 60. Η ανατομία και η αρχή λειτουργίας μιας τέτοιας κυψέλης καυσίμου απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 2.3: Ανατομία και αρχή λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη.

Όπως παρατηρείται, στο ηλεκτρόδιο της ανόδου επιτελείται η ημιαντίδραση της οξειδωσης του καυσίμου (H_2), ενώ στο ηλεκτρόδιο της καθόδου η ημιαντίδραση της αναγωγής του οξειδωτικού (O_2). Η σύνδεση των δύο αυτών ηλεκτροδίων με ένα εξωτερικό κύκλωμα, επιτρέπει τη διέλευση των ηλεκτρονίων που απελευθερώνονται στην άνοδο. Το κύκλωμα κλείνει τέλος, με τη ροή των ιόντων διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Η κινούσα δύναμη για την αυθόρμητη μεταφορά ιόντων O^{2-} διαμέσου του ηλεκτρολύτη, από την κάθοδο όπου σχηματίζονται προς την άνοδο είναι το διαφορετικό ηλεκτροχημικό δυναμικό του O^{2-} ανάμεσα στις δύο αυτές διεπιφάνειες. Το οξειδωτικό μέσο (οξυγόνο) προσλαμβάνει ηλεκτρόνια από την κάθοδο και στη συνέχεια το σχηματιζόμενο ιόν διαχέεται διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη προς την άνοδο. Εκεί αντιδρά με το καύσιμο και αποδίδει τα προσληφθέντα ηλεκτρόνια, τα οποία οδηγούνται στη συνέχεια στους συλλέκτες του ηλεκτρικού ρεύματος. Εφόσον τα τμήματα της κυψελίδας τροφοδοτούνται διαρκώς με καύσιμο και οξειδωτικό και το εξωτερικό κύκλωμα είναι κλειστό με κάποιο εξωτερικό φορτίο αντίστασης (R_{ex}), προκειμένου να επιτευχθεί ο κύκλος των ηλεκτρονίων, η παραπάνω κατευθυνόμενη κίνηση θα συνεχίζεται επ' αόριστον.

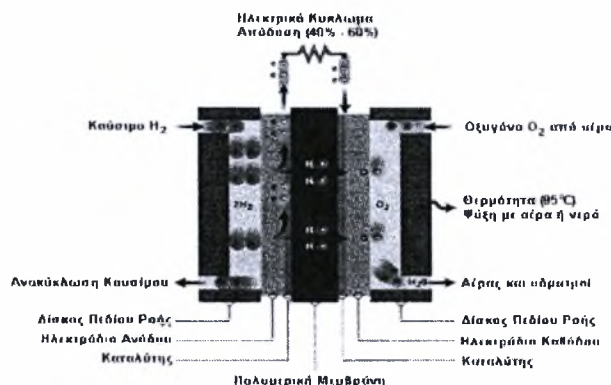
Ο τύπος των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη είναι καθοριστικός παράγοντας για το σχεδιασμό μιας κυψελίδας καυσίμου τύπου SOFC. Τα ηλεκτρόδια είναι λεπτά φύλλα από πορώδες υλικό, τα οποία επικαλύπτονται με ένα καταλυτικό στρώμα προκειμένου να επιταχυνθούν οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που επιτελούνται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίων-ηλεκτρολύτη. Είναι ιοντικά και ηλεκτρονιακά αγωγιμα υλικά, σταθερά σε οξειδωτικό και αναγωγικό περιβάλλον κι επιπλέον ηλεκτροχημικά ενεργά. Ο ηλεκτρολύτης λειτουργεί ως διαχωριστής των αντιδρώντων ανάμεσα στα δύο μέρη της κυψελίδας, μονώνει ηλεκτρονιακά τα ηλεκτρόδια, ενώ αποτελεί παράλληλα τον φορέα διέλευσης ιόντων μεταξύ των ηλεκτροδίων. Οι στερεοί ηλεκτρολύτες χαρακτηρίζονται από την αμελητέα ηλεκτρονιακή, αλλά ταυτόχρονα υψηλή ιοντική τους αγωγιμότητα. Στην περίπτωση που ένας ηλεκτρολύτης επιτρέπει και τη διέλευση ηλεκτρονίων, θα προκύψουν προβλήματα βραχυκυκλώματος και κατά συνέπεια η ομαλή λειτουργία του στοιχείου θα παρεμποδιστεί. Τέλος, η φύση του ηλεκτρολύτη καθορίζει τις συνθήκες λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου και κατά συνέπεια τον τύπο του ηλεκτροχημικού στοιχείου. Επί το πλείστον οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFCs) αποτελούνται συνήθως από ηλεκτρολύτη ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια (YSZ), άνοδο από Ni-YSZ και κάθοδο από $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, υλικά τα οποία λειτουργούν ικανοποιητικά σε θερμοκρασίες

υψηλότερες από 800°C.

Με άλλα λόγια τα υλικά ενός SOFC πρέπει να καλύπτουν τις απαιτούμενες προϋποθέσεις για τις οποίες προορίζεται η λειτουργία τους. Έτσι, η επιλογή τους γίνεται με βάση τα εξής: (i) ικανοποιητική αγωγιμότητα των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη, (ii) επαρκή χημική και δομική σταθερότητα στις συνθήκες λειτουργίας και παρασκευής, (iii) αμελητέα αντιδραστικότητα και διαχυτότητα μεταξύ των στοιχείων της κυψελίδας, (iv) συμβατότητα θερμικής διαστολής μεταξύ των επάλληλων στρωμάτων που απαρτίζουν την κυψέλη για την αποφυγή αστοχιών και ρωγμών κατά τη λειτουργία της, (v) υψηλό πορώδες των ηλεκτροδίων για τη μεταφορά των αερίων αντιδρώντων στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, και (vi) χαμηλό κόστος των χρησιμοποιούμενων υλικών.

2.5.2 Κυψελίδες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFCs)

Στις κυψελίδες καυσίμου αυτού του τύπου, ο ηλεκτρολύτης είναι πολυμερική μεμβράνη κατασκευασμένη από θεϊκά πολυμερή, η οποία παρουσιάζει υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα. Η διαχείριση της υγρασίας της μεμβράνης (ροή του νερού στη μεμβράνη) είναι πολύ κρίσιμη παράμετρος για την ορθή λειτουργία του κελιού. Το νερό που φθάνει στη μεμβράνη δεν πρέπει να εξατμίζεται γρηγορότερα από ότι παράγεται, καθώς η μεμβράνη πρέπει να ενυδατώνεται συνεχώς για να μη χάσει την ιοντική της αγωγιμότητα. Οι κυψελίδες αυτές λειτουργούν σε θερμοκρασίες ως 100°C, κυρίως όμως η λειτουργία τους περιορίζεται έως τους 80°C λόγω των περιορισμών που τίθενται από το χρησιμοποιούμενο πολυμερές. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται συνήθως στις διατάξεις αυτές είναι κατασκευασμένα από λευκόχρυσο σε φορέα άνθρακα.

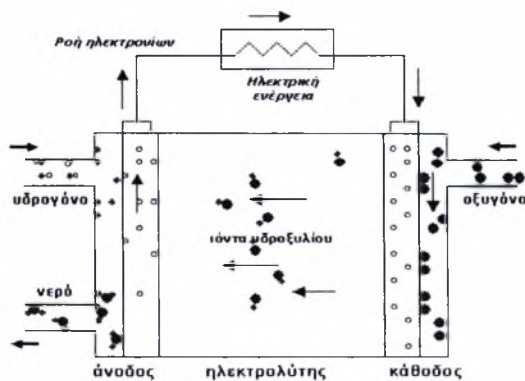


Σχήμα 2.4: Ανατομία και αρχή λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης.

Λόγω του ότι τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται είναι κατασκευασμένα από λευκόχρυσο, το καύσιμο τροφοδοσίας τους πρέπει να είναι πλούσιο σε υδρογόνο με πολύ μικρές εκπομπές CO κατά την οξειδωσή του, ώστε να αποφευχθεί η δηλητηρίαση του καταλύτη. Τα πλεονεκτήματα που χαρακτηρίζουν τις συγκεκριμένες διατάξεις είναι η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας τους, η οποία επιτρέπει την γρήγορη εκκίνηση τους, ενώ η απουσία διαβρωτικών συνιστωσών απλοποιεί τους περιορισμούς σχετικά με τα υλικά κατασκευής τους. Τα μειονεκτήματα τους συνίστανται στο ότι λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας τους περιορίζεται το εύρος των καυσίμων που μπορούν να τροφοδοτηθούν. Επιπλέον, η διαχείριση του νερού είναι ένας σημαντικός παράγοντας κατά το σχεδιασμό ενός PEMFC, καθώς πρέπει να διασφαλίζεται η επαρκής ενυδάτωση της πολυμερικής μεμβράνης, όπως και η αποφυγή μεγάλων ποσοτήτων νερού σε αυτή. Τέλος, τα PEMFCs είναι ευάλωτα εξαιτίας του γεγονότος ότι τα ηλεκτρόδιά τους δηλητηριάζονται από ίχνη CO.

2.5.3 Αλκαλικές Κυψελίδες Καυσίμου (Alkaline Fuel Cell, AFCs)

Στις αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου, ο ηλεκτρολύτης είναι πυκνό διάλυμα KOH όταν υπάρχει απαίτηση για λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες (~250°C), ή λιγότερο πυκνό διάλυμα KOH σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες (~120°C), ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα μεγάλο πλήθος ηλεκτροκαταλυτών. Το μονοξειδίο του άνθρακα αποτελεί δηλητήριο για τους καταλύτες, όπως και το διοξείδιο του άνθρακα CO₂ το οποίο αντιδρά με το KOH καθιστώντας τον ηλεκτρολύτη ανενεργό.



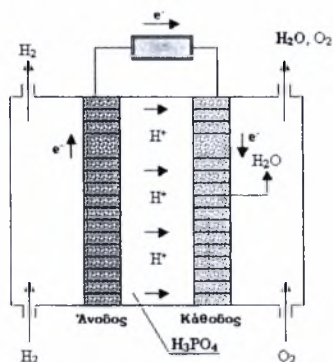
Σχήμα 2.5: Ανατομία και αρχή λειτουργίας μιας αλκαλικής κυψελίδας καυσίμου.

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν οι διατάξεις αυτές είναι η άριστη απόδοσή τους όταν χρησιμοποιείται ως καύσιμο το υδρογόνο και ως οξειδωτικό το

οξυγόνο. Το κυριότερο μειονέκτημά τους είναι η ευαισθησία του ηλεκτρολύτη στην παρουσία του CO_2 και η απαίτηση για χρήση καθαρού H_2 ως καύσιμο τροφοδοσίας.

2.5.4 Κυψελίδες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFCs)

Ένας άλλος τύπος κυψελίδων καυσίμου είναι αυτές που ο ηλεκτρολύτης τους είναι πυκνό υδατικό διάλυμα φωσφορικού οξέος. Η θερμοκρασία λειτουργίας τους κυμαίνεται από 150°C ως 220°C . Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες το φωσφορικό οξύ δεν είναι καλός αγωγός ιόντων. Η σχετική χημική σταθερότητα που παρουσιάζει το φωσφορικό οξύ είναι υψηλή σε σχέση με άλλα κοινά οξέα και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα PAFC να μπορούν να λειτουργούν στη μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να λειτουργήσει ένα οξύ (ως 220°C). Επιπλέον, η χρήση πυκνού διαλύματος φωσφορικού οξέος ελαχιστοποιεί την τάση ατμών του νερού με αποτέλεσμα να καθίσταται εύκολη η διαχείριση του νερού. Η ανατομία και η αρχή λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου φωσφορικού οξέος απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.

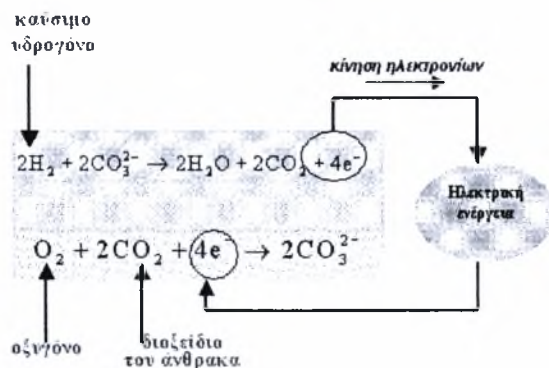


Σχήμα 2.6: Ανατομία και αρχή λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου φωσφορικού οξέος.

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν τα PAFCs συνοψίζονται στην υψηλή ανθεκτικότητα στην παρουσία CO σε σχέση με τα PEMFCs και τα AFCs. Επιπλέον, οι σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας τους επιτρέπουν τη χρήση κοινών υλικών για την κατασκευή τους. Η θερμότητα που εκλύεται κατά τη λειτουργία τους μπορεί να αξιοποιηθεί όταν αυτές χρησιμοποιηθούν σε κύκλους συμπαραγωγής ισχύος. Τα μειονεκτήματά τους περιορίζονται στην αργή κινητική της οξειδωσης του O_2 στην κάθοδο σε σχέση με αυτήν των AFCs, αλλά και στην προεπεξεργασία που πρέπει να υποστεί το καύσιμο τροφοδοσίας τους, ώστε να περιοριστούν οι κίνδυνοι δηλητηρίασης τόσο του ηλεκτρολύτη όσο κυρίως των ηλεκτροδίων.

2.5.5 Κυψελίδες Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFCs)

Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται στις κυψελίδες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων είναι ένα μίγμα Li_2CO_3 και K_2CO_3 που συγκρατείται σε πορώδες στρώμα LiAlO_2 . Η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι ιδιαίτερα υψηλή, περίπου 650°C , οπότε δεν απαιτείται η χρήση καταλυτών υψηλού κόστους για την οξείδωση του εκάστοτε καυσίμου τροφοδοσίας. Έτσι στην άνοδο χρησιμοποιείται κυρίως νικέλιο και στην κάθοδο οξείδιο του νικελίου που παρουσιάζουν επαρκή καταλυτική δράση στο συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος. Για το λόγο αυτό, η χρήση απλών υδρογονανθράκων καθίσταται εφικτή αφού είναι δυνατή η εσωτερική τους αναμόρφωση στην άνοδο της κυψέλης καυσίμου. Η ανατομία και η αρχή λειτουργίας μιας MCFC απεικονίζεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Σχήμα 2.7: Ανατομία και αρχή λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων.

Τα πλεονεκτήματα των εν λόγω κυψελίδων καυσίμου είναι ότι λόγω της θερμοκρασίας λειτουργίας τους (περίπου 650°C) δεν απαιτείται η χρήση ακριβών υλικών που θα χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες, ενώ δεν υπάρχουν ιδιαίτεροι περιορισμοί και στα καύσιμα τροφοδοσίας τους. Από την άλλη, τα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν είναι το υψηλό κόστος των υλικών που χρησιμοποιούνται, καθώς πρέπει να παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στη διαβρωτική φύση του ηλεκτρολύτη.

Εν κατακλείδι, στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται συνοπτικά τα γενικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά όλων των κυψελίδων καυσίμου.

Πίνακας 1: Γενικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου.

Κυριότεροι Τύποι Κυψελίδων Καυσίμου					
	SOFC	MCFC	PAFC	AFC	PEMFC
Ηλεκτρολύτης	ZrO ₂ σταθεροποιημέν ο με Y ₂ O ₃	Τήγμα Li ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃	H ₃ PO ₄	Διάλυμα KOH	Θεϊκά πολυμερή (Nafion™)
Φορέας Ηλεκτρολύτη	-	LiAlO ₂	SiC	Άσβεστος	-
Καταλυτικό υλικό καθόδου	Ενισχυμένο Sr σε LaMnO ₄	Ενισχυμένο Li σε NiO	PTFE-Pt συνδεδεμένο σε C	Pt-Au	PTFE-Pt συνδεδεμένο σε C
Καταλυτικό υλικό ανόδου	Ni/YSZ	Ni	PTFE-Pt συνδεδεμένο σε C	Pt-Pd	PTFE-Pt συνδεδεμένο σε C
Υλικό συνδέσμων	Ενισχυμένο LaCrO ₄	Ανοξειδωτος χάλυβας με Ni	Υαλώδης Άνθρακας	Ni	Γραφίτης
Θερμοκρασία Λειτουργίας	600-1000 °C	500-700 °C	150-220 °C	70-250 °C	80 °C
Πίεση Λειτουργίας	1atm	1 - 3 atm	1 - 8 atm	1 - 10 atm	1 - 5 atm
Καύσιμο	H ₂ , CO, H/C	H ₂ , CO, H/C	H ₂	H ₂	H ₂ , αλκοόλες
Οξειδωτικό	O ₂ , αέρας	CO ₂ /O ₂ , αέρας	O ₂ , αέρας	O ₂ , αέρας	O ₂ , αέρας
Κινούμενο ιόν	O ²⁻	CO ₃ ²⁻	H ⁺	OH ⁻	(H ₂ O) _n H ⁺
Όρια δηλητηρίασης \	<10-100 ppm S	<ppm S	< 1-2 % CO < 50 ppm S	Μηδενικό CO ₂ , CO, S	< 50 ppm CO, Μηδενικό S
Απόδοση	45-60 %	50-60 %	40-50 %	50-55 %	40-50 %

2.6 Εφαρμογές κυψελίδων καυσίμου

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν οι κυψέλες καυσίμου σχετίζονται με τη δυνατότητα επίτευξης υψηλών αποδόσεων και το γεγονός ότι αποτελούν τεχνολογία φιλική προς το περιβάλλον. Το ενδιαφέρον για τη χρήση τους είναι σχετικά παλιό, σήμερα όμως γίνεται προσπάθεια για ευρεία χρήση τους σε κοινές εφαρμογές παραγωγής ισχύος. Τα κύρια μειονεκτήματα που πρέπει να ξεπεραστούν ώστε να προωθηθεί η ευρεία εμπορευματοποίησή τους είναι ο μικρός χρόνος ζωής τους, το υψηλό κόστος των υλικών παρασκευής τους και η μη εξοικείωση της αγοράς με τη συγκεκριμένη τεχνολογία. Παρόλα αυτά αρκετές εταιρείες επενδύουν στις νέες τεχνολογίες και

έχουν αναπτύξει συστήματα παραγωγής ενέργειας για ένα εύρος εφαρμογών, κινητών, ακίνητων και φορητών. Παρακάτω παρουσιάζονται περαιτέρω λεπτομέρειες για τα διάφορα πεδία εφαρμογών των κυψελίδων καυσίμου.

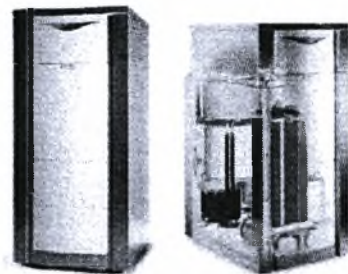
2.6.1 Κυψελίδες Καυσίμου για Κινητές Εφαρμογές

Οι αυτοκινητοβιομηχανίες επενδύουν στη βελτιστοποίηση των συστημάτων μετατροπής ενέργειας που χρησιμοποιούνται στην αυτοκίνηση και προσανατολίζονται σε νέες τεχνολογίες, όπως αυτή των κυψελίδων καυσίμου. Τα τελευταία χρόνια, έχουν θεσπιστεί νόμοι, οι οποίοι βάζουν φραγμούς και θέτουν συγκεκριμένα όρια για τις εκπομπές αερίων από τα μέσα μεταφοράς. Οι προσπάθειες που έχουν γίνει μέχρι σήμερα και αφορούν στην εναλλακτική αυτή τεχνολογία είναι αρκετά αξιόλογες με σημαντικές προοπτικές εξέλιξης. Τα οχήματα που χρησιμοποιούν κυψελίδες καυσίμου παρουσιάζουν βασικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα συμβατικά, τα οποία εστιάζονται στην υψηλότερη συνολική απόδοση, τη μηχανική απλότητα, τις μειωμένες δονήσεις και το μειωμένο θόρυβο.

Το καύσιμο που χρησιμοποιείται κυρίως σήμερα είναι καθαρό υδρογόνο σε αέρια ή υγρή μορφή, ενώ ταυτόχρονα υπάρχει ταχεία εξέλιξη και στις περιπτώσεις τροφοδοσίας τους με υδρογονάνθρακες. Ορισμένες εταιρείες και φορείς που έχουν επενδύσει στον τομέα των κυψελών καυσίμου είναι οι αυτοκινητοβιομηχανίες BMW, Daimler Chrysler και Volkswagen που συνεργάζονται στενά με τις εταιρείες ARAL και Deutsche Shell. Στόχος τους είναι η ανάπτυξη μιας κοινής στρατηγικής για ορισμένα καύσιμα (υδρογόνο, φυσικό αέριο, αλκοόλες), αναπτύσσοντας μια παγκόσμια ενεργειακή υποδομή για τη μεταφορά τους. Οι αυτοκινητοβιομηχανίες Fiat και Daimler Chrysler παρουσίασαν τα νέα μοντέλα τους που χρησιμοποιούν κυψελίδες καυσίμου. Ενδεικτικά το Panda Hydrogen της Fiat έχει μέγιστη ισχύ 40 kW και η αυτονομία του είναι περίπου 220 χιλιόμετρα.

2.6.2 Κυψελίδες Καυσίμου για Ακίνητες Εφαρμογές

Όσον αφορά στις κυψελίδες καυσίμου που χρησιμοποιούνται για παραγωγή ενέργειας σε σταθερές εφαρμογές διακρίνονται σε συστήματα μικρής και μεγάλης κλίμακας κατανάλωσης ενέργειας. Στην πρώτη κατηγορία, όπου η παραγωγή ισχύος είναι της τάξης των kW, περιλαμβάνονται σπίτια και δημόσια κτίρια, ενώ στη δεύτερη, της τάξης των MW, περιλαμβάνονται βιομηχανίες.



Σχήμα 2.8: Εφαρμογή των κυψελίδων καυσίμου σε ακίνητες εφαρμογές.

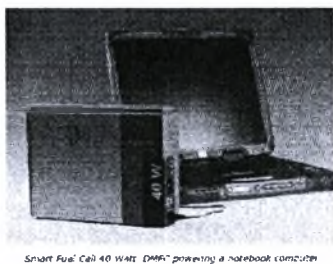
Ο τύπος των κυψελίδων καυσίμου που ενδείκνυται για μικρή κλίμακα κατανάλωσης ενέργειας, είναι αυτή των PEMFCs. Τα PEMFCs πλεονεκτούν έναντι των υπολοίπων λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας και του μικρού μεγέθους τους. Οι πρόσφατες έρευνες στοχεύουν στην αύξηση της διάρκειας ζωής τους περίπου στις 30.000 ώρες πλήρους λειτουργίας. Παρόλα αυτά από την διεθνή βιβλιογραφία προκύπτει ότι οι παρούσες εγκαταστάσεις PEMFCs, έχουν μέγιστη διάρκεια ζωής σήμερα περίπου 5000 ώρες. Τα κυριότερα καύσιμα που χρησιμοποιούνται για την τροφοδοσία των ηλεκτροχημικών συστημάτων μικρής κατανάλωσης, εκτός του υδρογόνου, είναι κυρίως οι αλκοόλες (μεθανόλη και αιθανόλη) για απευθείας τροφοδοσία, ή ακόμη και το φυσικό αέριο, αν πρώτα υποστεί αναμόρφωση προς υδρογόνο. Μια εγκατάσταση που χρησιμοποιεί PEMFCs με καύσιμο το φυσικό αέριο είναι δυνατόν να αντικαταστήσει τα συμβατικά συστήματα που χρησιμοποιούνται για την παροχή ενέργειας σε κτίρια, όπως οι καυστήρες φυσικού αερίου ή πετρελαίου.

Οι κυψελίδες καυσίμου που ενδείκνυται για χρήση σε μεγάλα συστήματα παραγωγής ισχύος στη βιομηχανία είναι τα SOFCs, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας τους και της απόδοσής τους. Ο συγκεκριμένος τύπος εγκαταστάσεων είναι αναπτυσσόμενος, με αποτέλεσμα να υπάρχουν περιορισμένα δεδομένα για τον χρόνο ζωής τους. Τα προβλήματα που δυσχεραίνουν την ευρεία ανάπτυξή τους είναι ο μικρός αριθμός πειραματικών εγκαταστάσεων, οι μεγάλες διαστάσεις τους, καθώς και οι περιορισμένες δυνατότητες για συνεχή λειτουργία. Τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται κυρίως για την τροφοδοσία των ηλεκτροχημικών συστημάτων μεγάλης κατανάλωσης είναι το υδρογόνο, το φυσικό αέριο, τα αέρια σύνθεσης που παράγονται, είτε από ορυκτά καύσιμα είτε από αλκοόλες. Το φυσικό αέριο και τα αέρια καύσιμα που περιέχουν υδρογόνο ενδείκνυται κυρίως για χρήση στις συγκεκριμένες εγκαταστάσεις. Η χρήση των ηλεκτροχημικών διατάξεων σε

συστήματα συμπαραγωγής ισχύος αποτελεί ενδιαφέρουσα προοπτική λόγω της υψηλής απόδοσης του συστήματος αλλά και των μειωμένων εκπομπών ρύπων. Σχετικά με την εμπορευματοποίηση των ακίνητων συστημάτων παραγωγής ενέργειας, η εταιρεία Siemens-Westinghouse Power Corporation εγκατάστησε, στην Ολλανδία, μια δοκιμαστική διάταξη 100 kW, που λειτούργησε για 16000 ώρες.

2.6.3 Κυψελίδες Καυσίμου για Φορητές Εφαρμογές

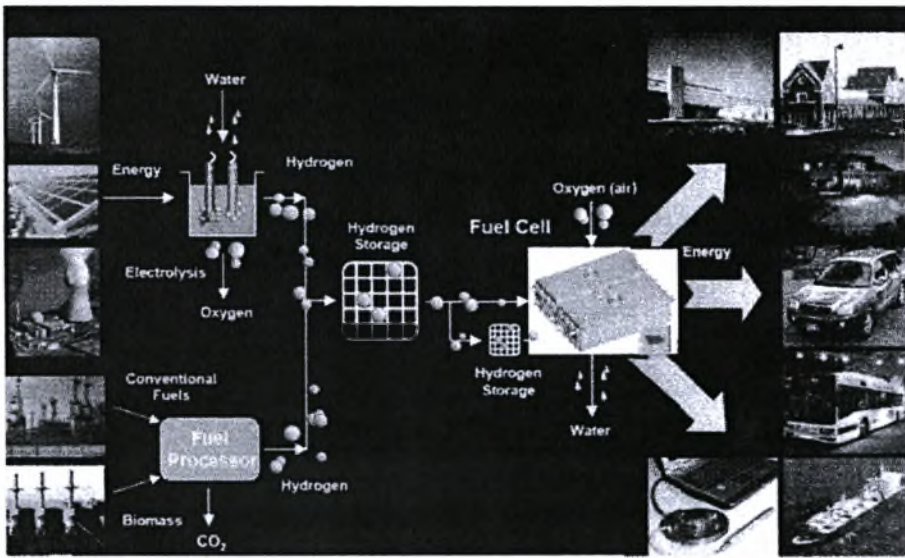
Τα τελευταία χρόνια παρουσιάζεται αυξημένη τάση ανάπτυξης μικρών φορητών ηλεκτρονικών συσκευών με ολοκληρωμένες ενεργειακές μονάδες, όπως είναι οι φορητοί υπολογιστές, τα κινητά και ασύρματα τηλέφωνα, οι τηλεοράσεις και οι βιντεοκάμερες. Οι συσκευές αυτές στηρίζουν παραδοσιακά τη λειτουργία τους σε μπαταρίες ή συσσωρευτές. Μια ενδιαφέρουσα προοπτική, που έχει αρχίσει να γίνεται πραγματικότητα αποτελεί η εφαρμογή των κυψελίδων καυσίμου στις φορητές μονάδες. Η αύξηση του ανεξάρτητου χρόνου λειτουργίας και η εξοικονόμηση χώρου αποτελούν τα πλεονεκτήματα της χρήσης της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου σε αυτά τα συστήματα. Η ερευνητική δραστηριότητα που πραγματοποιείται σε διεθνές επίπεδο γύρω από τη συγκεκριμένη τεχνολογία των φορητών συσκευών είναι ιδιαίτερα έντονη. Στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής έχουν αναπτυχθεί διάφορες εταιρείες και ινστιτούτα σ' αυτό τον τομέα, οι οποίες υποστηρίζονται από το Υπουργείο Ενέργειας (Department of Energy, DOE). Πιο συγκεκριμένα, η εταιρία κατασκευής μικροσίπ STMicroelectronics ασχολείται με την παραγωγή μικροσκοπικών κυψελίδων καυσίμου (micro-fuel cells), οι οποίες είναι δυνατόν να τοποθετηθούν σε συσκευές κινητών τηλεφώνων. Οι κυψελίδες αυτές είναι τρισδιάστατες κατασκευές που περιέχουν χιλιάδες συγχωνευμένα μικρό-κανάλια μεγιστοποιώντας την επιφάνεια επαφής μεταξύ των αερίων και των ηλεκτροδίων. Το καύσιμο που ενδείκνυται, προς το παρόν, για την τροφοδότηση των κυψελίδων καυσίμου για φορητές εφαρμογές, είναι το υδρογόνο και η μεθανόλη.



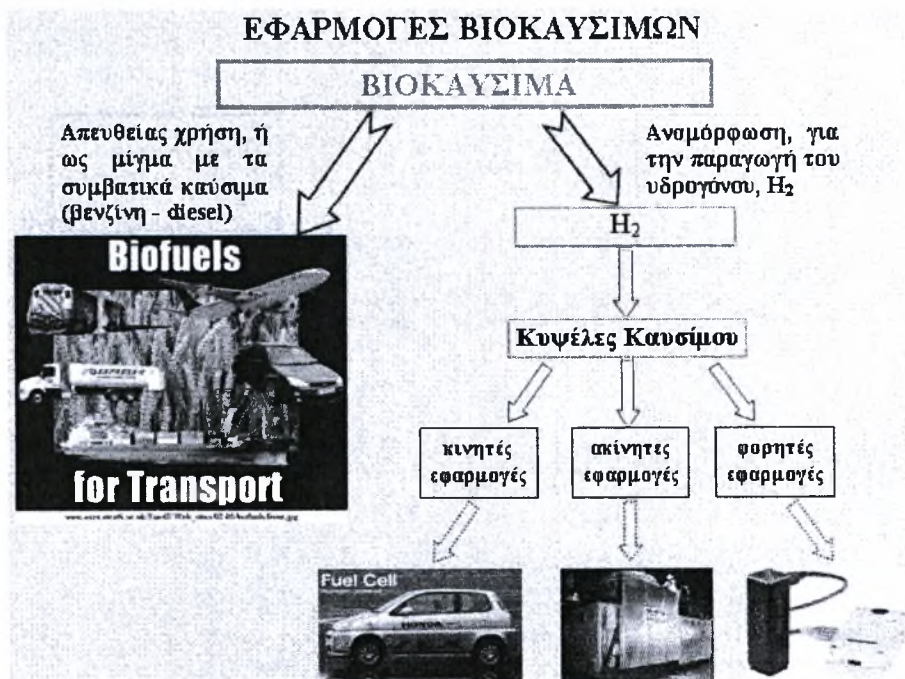
Smart Fuel Cell 40 Watt DMR[®] powering a notebook computer

Σχήμα 2.9: Φορητός ηλεκτρονικός υπολογιστής με απευθείας τροφοδοσία μεθανόλης σε PEM.

Τέλος στα Σχήματα 2.10 και 2.11 παρουσιάζεται ένα γενικό πλάνο για το συνδυασμό της οικονομίας υδρογόνου, των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, των βιοκαυσίμων και των κυψελίδων καυσίμου με τις ταυτόχρονες πιθανές εφαρμογές τους. Αναλυτικότερα, η αιολική, ηλιακή, υδροηλεκτρική ενέργεια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την υδρόλυση του νερού και την παραγωγή του υδρογόνου. Στη συνέχεια το υδρογόνο που παράγεται μπορεί να τροφοδοτηθεί στις κυψελίδες καυσίμου, οι οποίες παρουσιάζουν ένα εύρος εφαρμογών που τις καθιστά ανταγωνιστικές με τα συμβατικά συστήματα μετατροπής ενέργειας.



Σχήμα 2.10: Οικονομία υδρογόνου και εφαρμογές στις κυψελίδες καυσίμου.



Σχήμα 2.11: Βιοκαύσιμα και χρήση των κυψελίδων καυσίμου για την παραγωγή ισχύος [5].

Κεφάλαιο 3

Θεωρητικό υπόβαθρο

3.1 Η Θερμοδυναμική και οι νόμοι της: Σύντομη ιστορική αναδρομή

Η σύγχρονη θερμοδυναμική ξεκινάει περίπου το 1824 όταν ο Carnot δημοσιεύει τη διάσημη εργασία του “*Reflections on the Motive Power of heat, and on Machines fitted to develop this Power*” [6]. Στην συγκεκριμένη εργασία παρουσίασε μια γενική προσέγγιση της μετατροπής της θερμότητας σε μηχανική ενέργεια. Πιο συγκεκριμένα ανέφερε ότι: “*οποτεδήποτε υπάρχει θερμοκρασιακή διαφορά ανάμεσα σε δύο θέσεις του συστήματος, ...μπορεί να παραχθεί έργο*”. Επιπλέον, ο Carnot όρισε τον ιδανικό κύκλο, από τον οποίο μπορεί να εξαχθεί το μέγιστο δυνατό έργο, ο οποίος αργότερα πήρε το όνομά του (Carnot cycle). Αναφερόμενος σε αυτόν έγραψε: “η

θερμοκρασία πρέπει να αυξηθεί όσο το δυνατόν περισσότερο, ..., και για τον ίδιο λόγο η ψύξη πρέπει να γίνεται σε όσο το δυνατόν χαμηλότερες θερμοκρασίες”. Στην ίδια εργασία απέδωσε τον ορισμό για το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο: “Είναι αδύνατο μια θερμική μηχανή να μετατρέψει σε έργο όλη τη θερμότητα που της παρέχεται” .

Το 1842 ο Mayer υποστήριξε ότι ανάμεσα στη θερμότητα και το έργο υπάρχει αμφίδρομη εξάρτηση, καθώς η θερμότητα μπορεί να μετατραπεί σε έργο και το αντίστροφο. Χαρακτηριστικά στην εργασία του αναφέρει ότι: “πρέπει να μάθουμε πόσο ψηλά από το έδαφος πρέπει να αφεθεί ένα αντικείμενο γνωστού βάρους ώστε από την ενέργεια που εκλύεται κατά την πτώση του να θερμανθεί μια δεξαμενή με νερό κατά ένα βαθμό κελσίου 1°C ” [7].

Την ίδια χρονική περίοδο (1843-1850) ο Joule μη γνωρίζοντας τα όσα ανέφερε ο Mayer στην εργασία του, πραγματοποίησε μετρήσεις οι οποίες απαντούσαν ακριβώς στην ερώτηση που έθετε ο Mayer. Με πειραματικές μετρήσεις ο Joule παρατήρησε πως η ποσότητα της θερμότητας που απαιτείται για την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού σε μια δεξαμενή κατά ένα βαθμό Fahrenheit, ισούται με το έργο της δύναμης για την ανύψωση ενός βάρους $\sim 350.7 \text{ kg}$ κατά 0.304 m . Η τιμή ισούταν με 4.15 kJ/kcal , πολύ κοντά στην τιμή που χρησιμοποιείται σήμερα 4.186 kJ/kcal [8].

Το 1850 ο Clausius, βασιζόμενος στις εργασίες των Carnot, Mayer και Joule διατύπωσε με μαθηματικούς όρους τόσο τον πρώτο όσο και το δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής. Πιθανόν ήταν ο πρώτος που κατάλαβε πως και οι δύο νόμοι ήταν απαραίτητοι ώστε να εξηγηθεί η μετατροπή της θερμότητας σε έργο. Χαρακτηριστικά είναι τα όσα έγραψε: “Είναι αρκετά πιθανό κατά την παραγωγή έργου ... μια συγκεκριμένη ποσότητα θερμότητας να καταναλώνεται και μια άλλη ποσότητα να μεταφέρεται από ένα θερμό σώμα σε ένα ψυχρότερο, όμως οι δύο παραπάνω ποσότητες έχουν άμεση συσχέτιση με την ποσότητα του παραγόμενου έργου”. Όταν ο Clausius διατύπωσε τον δεύτερο νόμο, εισήγαγε μια νέα ιδιότητα, την οποία αργότερα ονόμασε εντροπία και της έδωσε το σύμβολο S . Η ερμηνεία που έδωσε ο Clausius για το δεύτερο νόμο ήταν η εξής: “Η θερμότητα δεν μπορεί να μεταφερθεί ποτέ από ένα ψυχρότερο σε ένα θερμότερο σώμα” [9].

Τέλος, το 1851 ανεξάρτητα από τον Clausius, ο Thompson (γνωστός αργότερα ως Lord Kelvin) παρουσίασε την αρχή διατήρησης της ενέργειας, με βάση τα όσα είχαν ήδη δημοσιευθεί από τους Davy, Carnot, Mayer και Rankine. Επίσης, πρότεινε μια έκφραση για την περιγραφή του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου σύμφωνα με

την οποία: “Είναι απίθανο, ... να παραχθεί μηχανικό έργο από ένα κομμάτι ύλης αν ψυχθεί σε θερμοκρασία χαμηλότερη από ότι το περιβάλλον του” [10].

Η ιδέα του μέγιστου δυνατού έργου και της αναντιστρεπτότητας αποτελεί σημαντικό κομμάτι μιας ανάλυσης που βασίζεται στην έννοια της εξέργειας. Ο Gouy το 1989 ερμηνεύει ως μέγιστο έργο, το έργο που παράγει το σύστημα κατά τη διάρκεια μιας αντιστρεπτής διεργασίας [11]. Επιπλέον, ο Stodola (1898) συνδύασε τον πρώτο και τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, παρουσιάζοντας την εξάρτηση που υπάρχει μεταξύ του έργου και της παραγωγής της εντροπίας [12]. Το 1905 ο Stodola ανέφερε ότι: “Η παραγωγή ωφέλιμου έργου κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας επιφέρει αναπόφευκτα και αύξηση της εντροπίας του συστήματος”. Η αναλογία που υπάρχει μεταξύ των αναντιστρεπτοτήτων και της παραγωγής της εντροπίας παρουσιάζεται συχνά στη βιβλιογραφία ως θεώρημα των Gouy – Stodola [13]. Ο πρώτος που αναφέρθηκε στο θεώρημα αυτό ήταν ο Nusselt το 1917 [14].

3.2 Ορισμός βασικών εννοιών στη θερμοδυναμική

Με τον όρο **σύστημα**, ή **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**. Θα πρέπει πάντως να γίνεται σαφής διάκριση ανάμεσα στους όρους **περιβάλλον** (surroundings), **άμεσο περιβάλλον** (immediate surroundings) και **περιβάλλον χώρος** (environment). Εξορισμού περιβάλλον είναι ότι υπάρχει έξω από τα όρια του συστήματος. Το άμεσο περιβάλλον αναφέρεται στο μέρος του περιβάλλοντος που επηρεάζεται από τη διεργασία, ενώ ο περιβάλλον χώρος αναφέρεται στην περιοχή πέρα από το άμεσο περιβάλλον, οι ιδιότητες της οποίας δεν επηρεάζονται από τη διεργασία σε κανένα σημείο. Έτσι, οι ενδεχόμενες αναντιστρεπτότητες κάποιας διεργασίας πραγματοποιούνται μέσα στο σύστημα και στο άμεσο περιβάλλον του, ενώ ο περιβάλλον χώρος επηρεάζεται από αυτές.

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. Ένα σύστημα μπορεί να είναι ανοικτό ή κλειστό, ανάλογα με το εάν έχει επιλεγεί μια σταθερή μάζα ή ένας σταθερός χώρος. 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. Στην ειδική περίπτωση που ούτε η ενέργεια διαπερνάει τις οριακές επιφάνειες το **σύστημα** ονομάζεται **απομονωμένο** ή **μονωμένο**. Επιπρόσθετα, ένα σύστημα θεωρείται ότι βρίσκεται σε **νεκρή κατάσταση**, όταν βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία με το περιβάλλον του.

Κάθε χαρακτηριστικό ενός θερμοδυναμικού συστήματος ονομάζεται **θερμοδυναμική ιδιότητα** ή απλά ιδιότητα. Μερικά παραδείγματα ιδιοτήτων είναι η πίεση P , η θερμοκρασία T , ο όγκος V και η μάζα m .

Η κατάσταση στην οποία βρίσκεται ένα σύστημα μπορεί να περιγραφεί, όταν όλες οι ιδιότητές του μπορούν να μετρηθούν ή να υπολογιστούν σε όλη την έκτασή του. Σε μια δεδομένη κατάσταση όλες οι ιδιότητες του συστήματος έχουν σταθερή τιμή. Εάν μεταβληθεί έστω και μια ιδιότητα, τότε το σύστημα θα μεταβεί σε μια νέα κατάσταση. Η θερμοδυναμική ασχολείται με τις καταστάσεις ισορροπίας. Σ' ένα σύστημα που βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας δεν υπάρχουν δυναμικά (ή κινητήριες δυνάμεις). Ένα **σύστημα σε ισορροπία** παραμένει σε ισορροπία, εάν είναι απομονωμένο από το περιβάλλον του και δεν υφίσταται καμιά εξωτερική επίδραση. Υπάρχουν πολλοί τύποι ισορροπίας, με αποτέλεσμα ένα σύστημα να μη βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία, εάν δεν ικανοποιούνται οι συνθήκες για όλους τους τύπους ισορροπίας. Για παράδειγμα, ένα σύστημα μπορεί να βρίσκεται σε θερμική ισορροπία, εάν η θερμοκρασία του είναι σταθερή σε όλη του την έκταση. Η μηχανική ισορροπία έχει σχέση με την πίεση. Ένα σύστημα βρίσκεται σε μηχανική ισορροπία εάν σε κάθε σημείο του δεν υπάρχει μεταβολή της πίεσης με το χρόνο. Τέλος, ένα σύστημα βρίσκεται σε χημική ισορροπία, εάν δε μεταβάλλεται με το χρόνο η χημική του σύσταση, δηλαδή εάν δε λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση ή εάν βρίσκεται και αυτή σε ισορροπία [15].

Κάθε μετάβαση ενός συστήματος από μια κατάσταση ισορροπίας σε μια άλλη ονομάζεται **διεργασία**. Η ακολουθία των καταστάσεων από τις οποίες διέρχεται το σύστημα κατά τη μετάβαση αυτή ονομάζεται **διαδρομή** της διεργασίας. Για την πλήρη περιγραφή μιας διεργασίας πρέπει να είναι γνωστές η αρχική και η τελική κατάσταση ισορροπίας, η διαδρομή της διεργασίας καθώς και οι αλληλεπιδράσεις του συστήματος με το περιβάλλον. Όταν μια διεργασία πραγματοποιείται με τέτοιο τρόπο, ώστε σε όλη τη διάρκεια της το σύστημα να βρίσκεται σε απειροελάχιστη απόσταση από την ισορροπία, ονομάζεται **αντιστρεπτή** ή ψευδό-αντιστρεπτή **διεργασία**.

Θερμότητα ονομάζεται η μορφή της ενέργειας που μεταφέρεται μεταξύ δύο συστημάτων (ή ενός συστήματος και του περιβάλλοντός του) εξαιτίας της διαφοράς θερμοκρασίας. Το **έργο**, όπως και η θερμότητα, είναι μια ενεργειακή αλληλεπίδραση μεταξύ ενός συστήματος και του περιβάλλοντός του. Για την ακρίβεια, έργο είναι η μεταφορά ενέργειας που σχετίζεται με μια δύναμη που ενεργεί για κάποια απόσταση.

3.3 Πρώτος Νόμος της Θερμοδυναμικής

Ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής αποτελεί απλά μια διατύπωση της αρχής διατήρησης της ενέργειας και μπορεί να εκφραστεί ως εξής: «Κατά τη διάρκεια μιας ενεργειακής αλληλεπίδρασης μεταξύ ενός συστήματος και του περιβάλλοντός του, το ποσό της ενέργειας που λαμβάνει το σύστημα από το περιβάλλον του είναι ακριβώς ίσο με το ποσό της ενέργειας που το σύστημα αποβάλλει προς το περιβάλλον». Λαμβάνοντας υπόψη τον παραπάνω ορισμό, η διατύπωση της αρχής διατήρησης της ενέργειας είναι η εξής: «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. Δηλαδή το ισοζύγιο ενέργειας για οποιοδήποτε σύστημα και οποιαδήποτε διεργασία περιγράφεται από την παρακάτω σχέση:

$$E_{in} - E_{out} = \Delta E_{system} \quad (\text{kJ}) \quad [3-1]$$

ή συναρτήσει των ρυθμών μεταβολής

$$\dot{E}_{in} - \dot{E}_{out} = \Delta \dot{E}_{system} \quad [3-2]$$

Για ένα κλειστό σύστημα που υφίσταται ένα κύκλο διεργασιών, η αρχική και η τελική κατάσταση ταυτίζονται, άρα θα ισχύει:

$$\Delta E_{system} = E_{in} - E_{out} = 0 \quad [3-3]$$

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 με τις ακόλουθες μορφές:

$$W_{\text{net,out}} = Q_{\text{net,in}} \quad \text{ή} \quad \dot{W}_{\text{net,out}} = \dot{Q}_{\text{net,in}} \quad [3-4]$$

Άρα το συνολικό έργο που εξέρχεται από ένα σύστημα κατά τη διάρκεια ενός κύκλου είναι ίσο με τη συνολική θερμότητα που εισέρχεται.

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. Όταν όμως γίνεται μια γενική μελέτη θα πρέπει να υποθέσουμε μια διεύθυνση για τις αλληλεπιδράσεις αυτές. Συνήθως, γίνεται η παραδοχή πως η θερμότητα Q μεταφέρεται προς το σύστημα και ότι το έργο W παράγεται από το σύστημα. Με την παραδοχή αυτή ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής για ένα κλειστό σύστημα γράφεται ως εξής:

$$Q - W = \Delta E \quad [3-5]$$

Άρα, η μεταβολή της ενέργειας του συστήματος είναι ίση με τη διαφορά ανάμεσα στη θερμότητα που εισέρχεται και στο έργο που παράγεται. Αν προκύψει αρνητικός αριθμός για τη θερμότητα ή το έργο, αυτό σημαίνει ότι η υποτιθέμενη διεύθυνση μεταφορά της ποσότητας αυτής είναι λανθασμένη και θα πρέπει να αντιστραφεί.

Σε αντίθεση με ένα κλειστό σύστημα, στην περίπτωση του ανοικτού συστήματος (Σχήμα 3.1) ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος γράφεται ως εξής:

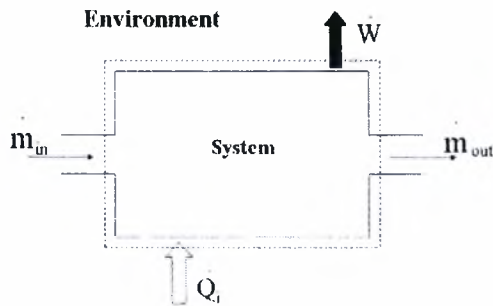
$$\sum Q_i - W + \sum_{\text{in}} mh^{\circ} - \sum_{\text{out}} mh^{\circ} = \frac{dE}{dt} \quad [3-6]$$

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

$$E = U + \frac{1}{2}mV^2 + mgz \quad [3-7]$$

και h° είναι η ολική ενθαλπία που αποτελείται από το άθροισμα της ειδικής ενθαλπίας, h , της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας:

$$h^o = h + \frac{1}{2} V^2 + gz \quad [3-8]$$



Σχήμα 3.1: Ανοικτό σύστημα σε αλληλεπίδραση με το περιβάλλον.

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:

$$\sum Q_i - W + \sum_{in} mh - \sum_{out} mh = 0 \quad [3-9]$$

3.4 Δεύτερος Νόμος της Θερμοδυναμικής

Στην προηγούμενη παράγραφο περιγράφηκε ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος σε ανοικτά και σε κλειστά συστήματα. Σύμφωνα με τον νόμο αυτό δεν εισέρχεται κάποιος περιορισμός ως προς την κατεύθυνση μιας διεργασίας. Παρόλα αυτά η ικανοποίηση του πρώτου θερμοδυναμικού νόμου δε συνεπάγεται κατά ανάγκη τη δυνατότητα πραγματοποίησης μιας διεργασίας. Την αδυναμία αυτή του πρώτου θερμοδυναμικού νόμου να καθορίζει τη δυνατότητα πραγματοποίησης μιας διεργασίας έρχεται να καλύψει ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής. Η παραβίαση του δεύτερου νόμου μπορεί να αναγνωριστεί με τη βοήθεια της εντροπίας, που θα οριστεί αναλυτικότερα παρακάτω.

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. 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 η_{th} .

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

$$\eta_{th} = \frac{W_{net,out}}{Q_{in}} = 1 - \frac{Q_{out}}{Q_{in}} \quad [3-10]$$

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 αγγίζει 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:

$$\eta_{\text{καύσης}} = \frac{Q}{HV} \quad [3-11]$$

όπου 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 θερμοκρασιακές αξίες είναι ίση με το γινόμενο της ποσότητας του νερού επί την ενθαλπία εξάτμισής του σε θερμοκρασία δωματίου.

Εκτός από την διατύπωση του δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής από τους Kelvin και Plank, 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.

3.5 Εντροπία - Εξέργεια

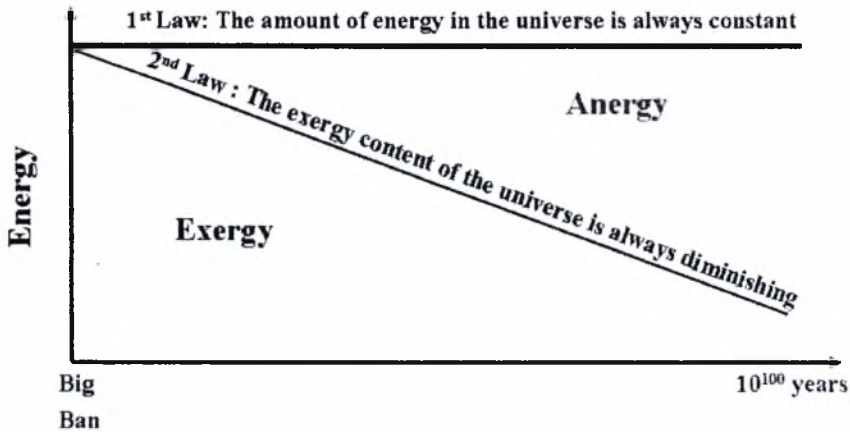
Ολοκληρώνοντας με την παρουσίαση των δύο θεμελιωδών νόμων της θερμοδυναμικής, στην παράγραφο 3.5 γίνεται η λεπτομερής παρουσίαση των όρων

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.

Η σχηματική απεικόνιση της εξέλιξης του σύμπαντος μέσα από τους δύο θερμοδυναμικούς νόμους παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2: Σχηματική απεικόνιση της εξέλιξης του σύμπαντος.

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



Σχήμα 3.3: Η ενέργεια ισούται με το άθροισμα εξέργειας και ανέργειας.

3.5.1 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:

$$\begin{aligned}
 s_{\text{gen}} = \Delta s_{\text{total}} > 0 & \quad \text{μη αντιστρεπτή διεργασία} \\
 s_{\text{gen}} = \Delta s_{\text{total}} = 0 & \quad \text{αντιστρεπτή διεργασία} \\
 s_{\text{gen}} = \Delta s_{\text{total}} < 0 & \quad \text{αδύνατη διεργασία}
 \end{aligned}
 \tag{3-12}$$

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

$$s_{\text{in}} - s_{\text{out}} + s_{\text{gen}} = \Delta s_{\text{system}} \quad (\text{kJ/K}) \tag{3-13}$$

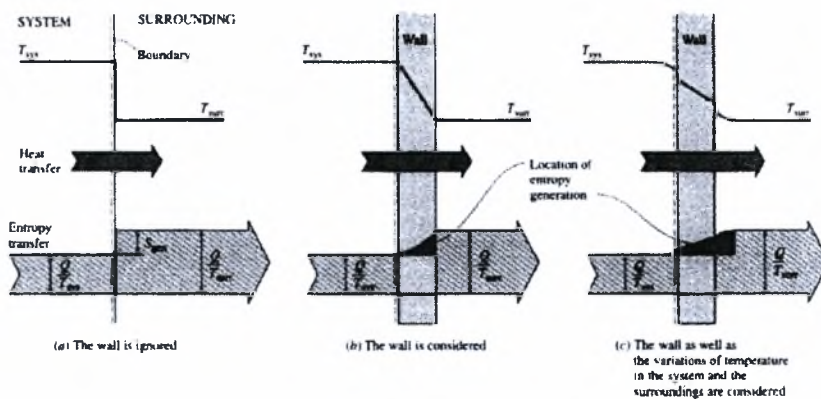
ή με τη μορφή ρυθμών

$$\dot{s}_{\text{in}} - \dot{s}_{\text{out}} + \dot{s}_{\text{gen}} = \Delta \dot{s}_{\text{system}} \quad (\text{kW/K}) \tag{3-14}$$

ή ανά μονάδα μάζας:

$$s_{\text{in}} - s_{\text{out}} + s_{\text{gen}} = \Delta s_{\text{system}} \quad (\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})) \tag{3-15}$$

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



Σχήμα 3.4: Γραφική παράσταση παραγωγής εντροπίας λόγω μεταφοράς θερμότητας κατά μήκος μιας πεπερασμένης διαφοράς θερμοκρασίας [15].

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:

$$\sum \frac{Q_k}{T_k} + s_{\text{gen}} = \Delta s_{\text{system}} = s_2 - s_1 \quad [3-16]$$

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:

$$\sum \frac{Q_k}{T_k} + \sum m_i s_i - \sum m_e s_e + s_{\text{gen}} = s_2 - s_1 \quad (\text{kJ/K}) \quad [3-17]$$

ή με τη μορφή ρυθμών:

$$\sum \frac{\dot{Q}_k}{T_k} + \sum \dot{m}_i s_i - \sum \dot{m}_e s_e + \dot{s}_{\text{gen}} = \dot{\Delta s} \quad (\text{kW/K}) \quad [3-18]$$

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:

$$s_{\text{gen}} = \sum m_e s_e - \sum m_i s_i - \sum \frac{Q_k}{T_k} \quad [3-19]$$

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

$$s_{\text{gen}} = \sum m_e s_e - \sum m_i s_i \quad [3-20]$$

3.5.2 Υπολογισμός της μεταβολής της εντροπίας σε μια διεργασία

Στην παρούσα παράγραφο παρουσιάζονται οι σχέσεις (ισεντροπικές και μη) που περιγράφουν τη μεταβολή της εντροπίας κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας.

Για τις *καθαρές ουσίες* ισχύει:

$$\text{Οποιαδήποτε διεργασία:} \quad \Delta s = s_2 - s_1 \quad [\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})] \quad [3-21]$$

$$\text{Ισεντροπική διεργασία:} \quad s_2 = s_1 \quad [3-22]$$

Για *ασυμπίεστες ουσίες* ισχύει:

$$\text{Οποιαδήποτε διεργασία:} \quad s_2 - s_1 = C_{v,\text{av}} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad [\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})] \quad [3-23]$$

$$\text{Ισεντροπική διεργασία:} \quad T_2 = T_1 \quad [3-24]$$

Για τα *ιδανικά αέρια* με σταθερές ειδικές θερμότητες:

$$\text{οποιαδήποτε διεργασία:} \quad s_2 - s_1 = C_{v,\text{av}} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1} \quad [\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})] \quad [3-25]$$

και

$$\text{οποιαδήποτε διεργασία:} \quad s_2 - s_1 = C_{p,\text{av}} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad [\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})] \quad [3-26]$$

Ενώ για μια *ισεντροπική διεργασία* ισχύει:

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right)_{s=\text{const}} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{k-1} \quad [3-27]$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)_{s=\text{const}} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(k-1)/k} \quad [3-28]$$

$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right)_{s=\text{const}} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^k \quad [3-29]$$

3.5.3 Εξέργεια κινητικής ενέργειας

Όπως προαναφέρθηκε, η ενέργεια υπάρχει σε διάφορες μορφές, όπως η κινητική, η δυναμική, η εσωτερική, η ενέργεια ροής και η ενθαλπία (το άθροισμα της ενέργειας ροής και της εσωτερικής ενέργειας). Το άθροισμα αυτών των μορφών αποτελεί την ολική ενέργεια του συστήματος. Η εξέργεια είναι το χρήσιμο δυναμικό έργο της ενέργειας, άρα η εξέργεια ενός συστήματος είναι το άθροισμα των εξεργειών των διάφορων μορφών ενέργειας που περιέχει. Επομένως, για τον υπολογισμό της εξέργειας ενός συστήματος θα πρέπει να προσδιοριστούν οι διάφορες μορφές ενέργειας που υπάρχουν στο σύστημα καθώς και οι σχέσεις της εξέργειας για κάθε μορφή ενέργειας. Η κινητική ενέργεια είναι μια συνιστώσα της μηχανικής ενέργειας, άρα μπορεί να μετατραπεί πλήρως σε έργο. Η εξέργεια της κινητικής ενέργειας ενός συστήματος είναι ίση με την κινητική ενέργεια, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία και την πίεση του περιβάλλοντος και περιγράφεται από την παρακάτω σχέση:

$$\chi_{ke} = ke = \frac{V^2}{2} \quad (\text{kJ/kg}) \quad [3-30]$$

όπου V είναι η ταχύτητα του συστήματος ως προς το περιβάλλον.

3.5.4 Εξέργεια δυναμικής ενέργειας

Η δυναμική ενέργεια είναι επίσης συνιστώσα της μηχανικής ενέργειας, άρα μπορεί να μετατραπεί πλήρως σε έργο. Η εξέργεια της δυναμικής ενέργειας ενός συστήματος ισούται με τη δυναμική ενέργεια, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία και την πίεση του περιβάλλοντος και ορίζεται από τη σχέση:

$$\chi_{pe} = pe = gz \quad (\text{kJ/kg}) \quad [3-31]$$

όπου g είναι η επιτάχυνση της βαρύτητας και z η ανύψωση του συστήματος ως προς ένα επίπεδο αναφοράς στο περιβάλλον. Επομένως, οι εξέργειες της κινητικής ενέργειας και της δυναμικής ενέργειας είναι ίσες με τις αντίστοιχες ενέργειες και μπορούν να μετατραπούν πλήρως σε έργο. Αντίθετα, όπως θα παρουσιαστεί παρακάτω η εσωτερική ενέργεια και η ενθαλπία ενός συστήματος δεν διατίθενται εξολοκλήρου για την παραγωγή έργου.

3.5.5 Εξέργεια εσωτερικής ενέργειας, u

Η εσωτερική ενέργεια αποτελείται από την αισθητή, τη λανθάνουσα, τη χημική και την πυρηνική ενέργεια. Όταν δεν πραγματοποιούνται χημικές ή πυρηνικές αντιδράσεις, η χημική και η πυρηνική ενέργεια δεν λαμβάνονται υπόψη και θεωρείται ότι η εσωτερική ενέργεια αποτελείται μόνο από την αισθητή και τη λανθάνουσα ενέργεια, οι οποίες μπορούν να μεταφερθούν από ή προς ένα σύστημα με τη μορφή θερμότητας διαμέσου των οριακών επιφανειών του συστήματος (όταν υπάρχει προφανώς θερμοκρασιακή διαφορά). Σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, η θερμότητα δεν μπορεί να μετατραπεί πλήρως σε έργο, άρα η δυνατότητα παραγωγής έργου της εσωτερικής ενέργειας θα είναι μικρότερη από την συνολική εσωτερική ενέργεια. Έτσι, η εξέργεια λόγω εσωτερικής ενέργειας εκφράζεται ανά μονάδα μάζας από τη σχέση:

$$\chi_u = \varphi = (u - u_o) + P_o(v - v_o) - T_o(s - s_o) \quad [3-32]$$

όπου u_o , v_o και s_o είναι οι ιδιότητες του συστήματος στην κατάσταση πλήρους εξάντλησης. Αξίζει να σημειωθεί ότι η εξέργεια λόγω της εσωτερικής ενέργειας ενός συστήματος σε κατάσταση πλήρους εξάντλησης είναι μηδέν, αφού στην κατάσταση αυτή ισχύει $u = u_o$, $v = v_o$, $s = s_o$.

3.5.6 Εξέργεια έργου ροής

Το έργο ροής ή ενέργεια ροής είναι η ενέργεια που χρειάζεται για να μετακινηθεί μια μονάδα μάζας ενός ρευστού μέσα ή έξω από έναν όγκο ελέγχου ή για να διατηρηθεί η ροή σε ένα αγωγό ή σωλήνα. Η ενέργεια αυτή είναι ίση με Pv , όπου

v είναι ο ειδικός όγκος του ρευστού, που είναι ισοδύναμος με τη μεταβολή του όγκου μιας μονάδας μάζας του ρευστού καθώς μετατοπίζεται κατά τη διάρκεια της ροής. Η εξέργεια του έργου ροής είναι ισοδύναμη με την εξέργεια του έργου ογκομεταβολής, δηλαδή με τη διαφορά του έργου ογκομεταβολής από το έργο που παράγεται ενάντια στον ατμοσφαιρικό αέρα. Επειδή το έργο ροής είναι ίσο με Pv και το έργο που παράγεται ενάντια στην ατμόσφαιρα είναι P_0v , η εξέργεια του έργου ροής είναι ίση με:

$$\chi_{pv} = Pv - P_0v = (P - P_0)v \quad (\text{kJ/kg}) \quad [3-33]$$

Επομένως, η εξέργεια του έργου ροής προκύπτει αντικαθιστώντας την πίεση P , στη σχέση του έργου ροής με τη διαφορά πίεσης από την ατμοσφαιρική πίεση, δηλαδή με τη διαφορά $P - P_0$. Η εξέργεια του έργου ροής ενός ρευστού που ρέει σε ατμοσφαιρική πίεση είναι προφανώς ίση με το μηδέν.

3.5.7 Εξέργεια ενθαλπίας

Η ενθαλπία είναι το άθροισμα της εσωτερικής ενέργειας (u) και της ενέργειας ροής (Pv). Άρα η εξέργεια ενθαλπίας είναι το άθροισμα των εξεργειών των συστατικών της. Δηλαδή:

$$\chi_h = \chi_u + \chi_{pv} = (u + Pv) - (u_0 + P_0v_0) - T_0(s - s_0) \Rightarrow \chi_h = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (\text{kJ/kg}) \quad [3-34]$$

όπου h_0 και s_0 είναι η ενθαλπία και η εντροπία του ρευστού στην κατάσταση πλήρους εξάντλησης.

3.5.8 Μεταβολή της εξέργειας ενός συστήματος

Εξέργεια κλειστού συστήματος

Σε ένα κλειστό σύστημα δεν υπάρχει ροή μάζας, επομένως η εξέργεια ενός τέτοιου συστήματος ονομάζεται *εξέργεια απουσία ροής* (ή *κλειστού συστήματος*) ϕ και ορίζεται ως εξής:

$$\phi = (u - u_o) + P_o(v - v_o) - T_o(s - s_o) + \frac{V^2}{2} + g^2 z = (e - e^o) + P_o(v - v_o) - T_o(s - s_o) \quad [3-35]$$

Για τον υπολογισμό της μεταβολής της εξέργειας ενός συστήματος κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας θα πρέπει να υπολογιστεί η διαφορά μεταξύ της εξέργειας στην αρχή και στο τέλος της διεργασίας. Πιο συγκεκριμένα ισχύει:

$$\Delta X = X_2 - X_1 = m(\phi_2 - \phi_1) = (E_2 - E_1) + P(V_2 - V_1) - T_o(S_2 - S_1) \quad [3-36]$$

Στην περίπτωση των στατικών κλειστών συστημάτων απαλείφονται οι όροι της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας.

Εξέργεια ροής

Η ολική ενέργεια ενός ρέοντος ρευστού είναι το άθροισμα της ενθαλπίας, της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας. Άρα η εξέργεια ενός τέτοιου ρευστού είναι το άθροισμα των αντίστοιχων εξεργειών. Η εξέργεια αυτή ονομάζεται εξέργεια ροής (ή εξέργεια ρεύματος) ψ και εκφράζεται ως εξής:

$$\psi = (h - h_o) - T_o(s - s_o) + \frac{V^2}{2} + gz \quad [3-37]$$

και η μεταβολή της εξέργειας κατά τη διεργασία ανάμεσα σε δύο θέσεις είναι ίση με:

$$\Delta\psi = \psi_2 - \psi_1 = (h_2 - h_1) - T_o(s_2 - s_1) + \frac{V_2^2 - V_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) \quad [3-38]$$

Οι όροι της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας απαλείφονται στην περίπτωση των ρευμάτων με αμελητέα κινητική και δυναμική ενέργεια.

Συνοψίζοντας η μεταβολή της εξέργειας ενός κλειστού συστήματος ή του ρεύματος ενός ρευστού παριστάνει το μέγιστο ωφέλιμο έργο που μπορεί να παραχθεί καθώς το σύστημα περνά από τη θέση 1 στη θέση 2, δηλαδή παριστάνει το αντιστρεπτό έργο W_{rev} .

3.5.9 Μεταφορά εξέργειας με θερμότητα, έργο και μάζα

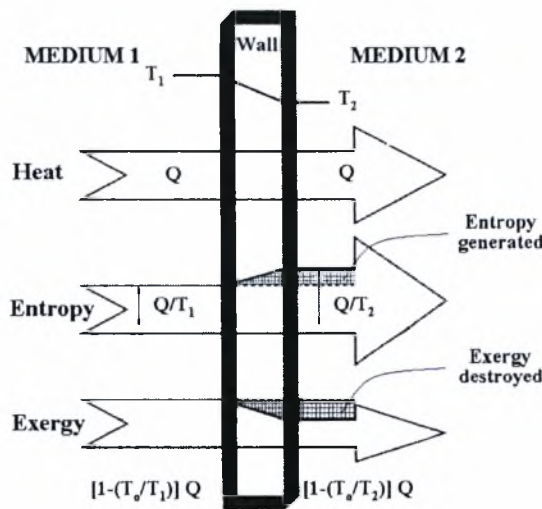
Η εξέργεια, όπως και η ενέργεια, μπορεί να μεταφερθεί από ή προς ένα σύστημα με τρεις μορφές: με θερμότητα, έργο και ροή μάζας.

Μεταφορά εξέργειας με θερμότητα

Η μεταφορά θερμότητας Q σε μια θέση με απόλυτη θερμοκρασία T συνοδεύεται πάντα με μεταφορά εξέργειας X_{heat} :

$$X_{\text{heat}} = \left(1 - \frac{T_o}{T}\right) Q \quad (\text{kJ/kg}) \quad [3-39]$$

Όταν η θερμοκρασία T στη θέση όπου πραγματοποιείται η μεταφορά θερμότητας δεν είναι σταθερή, τότε προκαλείται παραγωγή εντροπίας. Η παραγωγή εντροπίας όμως συνοδεύεται πάντα από καταστροφή της εξέργειας, όπως παρουσιάστηκε προηγουμένως. Στο Σχήμα 3.5 παρουσιάζεται γραφικά η μεταφορά θερμότητας, η καταστροφή της εξέργειας και η ταυτόχρονη παραγωγή εντροπίας.



Σχήμα 3.5: Μεταφορά θερμότητας με ταυτόχρονη καταστροφή της εξέργειας και ισόποση αύξηση της εντροπίας.

Μεταφορά εξέργειας με έργο

Η εξέργεια είναι το ωφέλιμο δυναμικό έργο και η μεταφορά της μέσω έργου εκφράζεται ως εξής:

$$X_{\text{work}} = W - W_{\text{surr}} \quad (\text{για έργο ογκομεταβολής}) \quad \text{και}$$

$$X_{\text{work}} = W \quad (\text{για άλλες μορφές έργου}) \quad [3-40]$$

όπου $W_{\text{sur}} = P_o (V_2 - V_1)$, P_o είναι η ατμοσφαιρική πίεση και V_1 και V_2 είναι ο αρχικός και ο τελικός όγκος του συστήματος. Επομένως, η εξέργεια που μεταφέρεται με το έργο (όπως το έργο ατράκτου και το ηλεκτρικό έργο) είναι ίση με το ίδιο το έργο, W .

Μεταφορά εξέργειας με μάζα

Η μάζα εμπεριέχει ενέργεια, εντροπία και εξέργεια. Το περιεχόμενο ενός συστήματος σε εξέργεια, ενέργεια και εντροπία είναι ανάλογα της μάζας του. Επίσης οι ρυθμοί μεταφοράς των παραπάνω από ή προς το σύστημα είναι ανάλογοι του ρυθμού ροής της μάζας του. Έτσι, όταν μια μάζα m εισέρχεται σε ένα σύστημα ή εξέρχεται από αυτό συνοδεύεται από εξέργεια:

$$X_{\text{mass}} = m\psi, \quad \text{όπου} \quad \psi = (h - h_o) - T_o(s - s_o) + \frac{V^2}{2} + gz \quad [3-41]$$

3.5.10 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:

$$\text{Ισοζύγιο ενέργειας: } E_{\text{in}} - E_{\text{out}} = \Delta E_{\text{system}} \Rightarrow E_2 - E_1 = 0 \quad [3-42]$$

$$\text{Ισοζύγιο εντροπίας: } S_{\text{in}} - S_{\text{out}} + S_{\text{gen}} = \Delta S_{\text{system}} \Rightarrow S_{\text{gen}} = S_2 - S_1 \quad [3-43]$$

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

$$-T_o S_{\text{gen}} = E_2 - E_1 - T_o (S_2 - S_1) \quad [3-44]$$

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

$$-T_o S_{gen} = X_2 - X_1 \leq 0 \quad [3-45]$$

Καθώς η T_o είναι η απόλυτη θερμοκρασία του περιβάλλοντος (πάντα θετική), ο όρος της παραγωγής εντροπίας είναι μεγαλύτερος από το μηδέν, $S_{gen} \geq 0$ και $T_o S_{gen} \geq 0$.

Έτσι προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση:

$$\Delta X_{isolated} = (X_2 - X_1)_{isolated} \leq 0 \quad [3-46]$$

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:

$$X_{destroyed} = T_o S_{gen} \geq 0 \quad [3-47]$$

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:

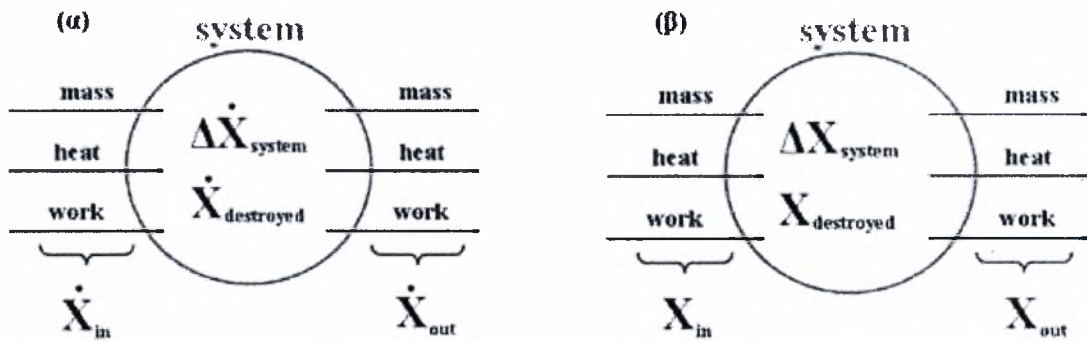
$$\begin{aligned} X_{destroyed} &> 0 && \text{μη αντιστρεπτή διεργασία} \\ X_{destroyed} &= 0 && \text{αντιστρεπτή διεργασία} \\ X_{destroyed} &< 0 && \text{αδύνατη διεργασία} \end{aligned} \quad [3-48]$$

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

3.5.11 Ισοζύγιο εξέργειας

Κλειστά συστήματα

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).



Σχήμα 3.6: Μηχανισμοί μεταφοράς εξέργειας σε ένα γενικό σύστημα α) με μορφή ρυθμών, β) γενική μορφή.

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

$$X_{in} - X_{out} - X_{destroyed} = \Delta X_{system} \quad (\text{kJ}) \quad [3-49]$$

ή με τη μορφή ρυθμών:

$$\dot{X}_{in} - \dot{X}_{out} - \dot{X}_{destroyed} = \Delta \dot{X}_{system} \quad (\text{kW}) \quad [3-50]$$

ή ανά μονάδα μάζας:

$$x_{in} - x_{out} - x_{destroyed} = \Delta x_{system} \quad (\text{kJ/kg}) \quad [3-51]$$

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:

$$X_{\text{heat}} - X_{\text{work}} - X_{\text{destroyed}} = \Delta X_{\text{system}} \Rightarrow$$

$$\Sigma \left(1 - \frac{T_o}{T_k} \right) Q_k - [W - P_o(V_2 - V_1)] - T_o S_{\text{gen}} = X_2 - X_1 \quad [3-52]$$

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

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:

$$X_{\text{heat}} - X_{\text{work}} + X_{\text{mass,in}} - X_{\text{mass,out}} - X_{\text{destroyed}} = X_2 - X_1 \Rightarrow$$

$$\Sigma \left(1 - \frac{T_o}{T_k} \right) Q_k - [W - P_o(V_2 - V_1)] - T_o S_{\text{gen}} + \Sigma m_i \psi_i - \Sigma m_e - \psi_e = X_2 - X_1 \quad [3-53]$$

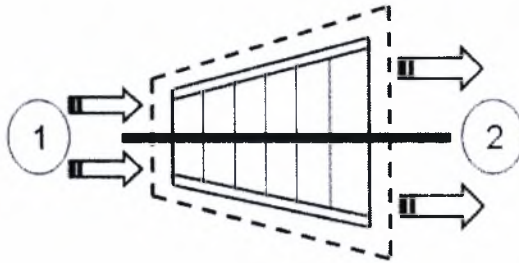
όπου ο δείκτης i , δηλώνει την είσοδο, ο δείκτης e , δηλώνει την έξοδο και με 1 και 2 η αρχική και η τελική κατάσταση.

3.5.12 Απόδοση του δεύτερου νόμου σε διάφορες συσκευές

Μετά την καταγραφή των ισοζυγίων εξέργειας σε κλειστά συστήματα και σε όγκους ελέγχου, στην παρούσα παράγραφο θα παρουσιαστούν οι σχέσεις που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της απόδοσης με βάση το δεύτερο νόμο,

διάφορων συσκευών, κάποιες από τις οποίες απαρτίζουν και το σύστημα παραγωγής ισχύος που εξετάζεται λεπτομερώς στην παρούσα εργασία. Η απόδοση του δεύτερου νόμου για οποιαδήποτε συσκευή, υπολογίζεται με βάση το γενικό ορισμό της, δηλαδή ισούται με το πηλίκο της εξέργειας που ανακτάται προς την εξέργεια που παρέχεται στη συσκευή. Παρακάτω παρουσιάζεται αναλυτικά ο τρόπος υπολογισμού της απόδοσης στους στροβίλους, στους συμπιεστές, στους εναλλάκτες θερμότητας και στους αδιαβατικούς θαλάμους ανάμιξης.

Στροβίλος

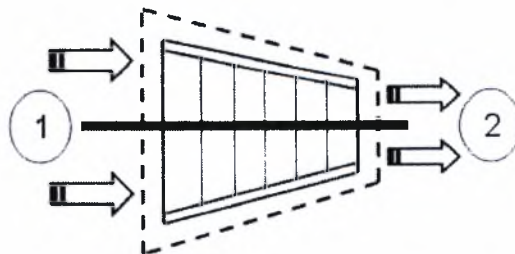


Σχήμα 3.7: Υπολογισμός της απόδοσης ενός αδιαβατικού στροβίλου.

Η απόδοση του δεύτερου νόμου ενός αδιαβατικού στροβίλου, όταν οι μεταβολές της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας είναι αμελητέες υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\eta_{II, \text{turb}} = \frac{W}{W_{\text{rev}}} = \frac{h_1 - h_2}{\psi_1 - \psi_2} = 1 - \frac{T_o S_{\text{gen}}}{\psi_1 - \psi_2} \quad [3-54]$$

Συμπιεστής

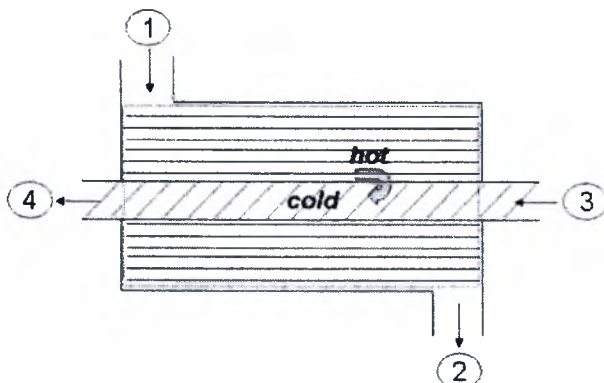


Σχήμα 3.8: Υπολογισμός της απόδοσης ενός αδιαβατικού συμπιεστή.

Η απόδοση του δεύτερου νόμου ενός αδιαβατικού συμπιεστή, όταν οι μεταβολές της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας είναι αμελητέες ορίζεται ως εξής:

$$\eta_{II, \text{comp}} = \frac{W_{\text{rev, in}}}{W_{\text{rev}}} = \frac{\psi_2 - \psi_1}{h_2 - h_1} = 1 - \frac{T_o S_{\text{gen}}}{h_2 - h_1} \quad [3-55]$$

Εναλλάκτης θερμότητας



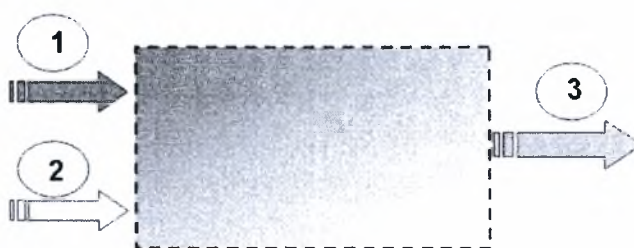
Σχήμα 3.9: Υπολογισμός της απόδοσης ενός αδιαβατικού εναλλάκτη θερμότητας.

Η απόδοση του δεύτερου νόμου ενός αδιαβατικού εναλλάκτη θερμότητας, με δύο ρεύματα ρευστών που δεν αναμιγνύονται υπολογίζεται ως εξής:

$$\eta_{II,HX} = \frac{\dot{m}_{cold}(\psi_4 - \psi_3)}{\dot{m}_{hot}(\psi_1 - \psi_2)} = 1 - \frac{T_o S_{gen}}{\dot{m}_{hot}(\psi_1 - \psi_2)} \quad [3-56]$$

και ο υπολογισμός του S_{gen} γίνεται ως εξής $S_{gen} = \dot{m}_{hot}(s_2 - s_1) + \dot{m}_{cold}(s_4 - s_3)$.

Θάλαμος ανάμιξης



Σχήμα 3.10: Υπολογισμός της απόδοσης ενός αδιαβατικού θαλάμου ανάμιξης

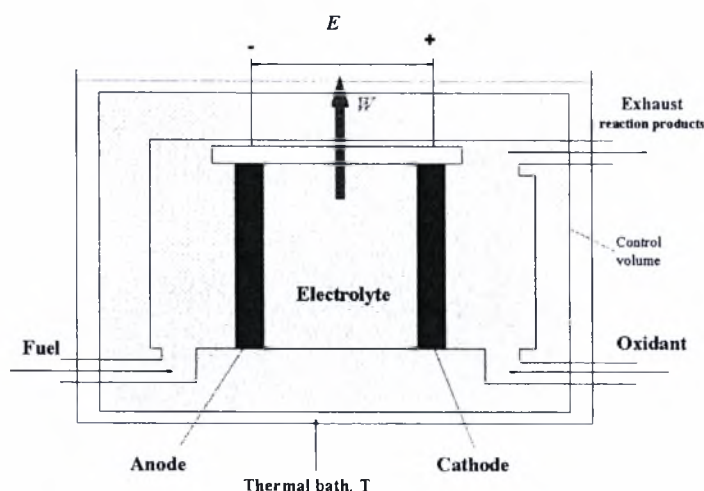
Στην περίπτωση του αδιαβατικού θαλάμου ανάμιξης όπου ένα θερμό ρεύμα (1) αναμιγνύεται με ένα ψυχρό ρεύμα (2) για την παραγωγή ενός ρεύματος (3), η απόδοση με βάση το δεύτερο νόμο είναι:

$$\eta_{II,mix} = \frac{\dot{m}_2(\psi_3 - \psi_2)}{\dot{m}_1(\psi_1 - \psi_3)} = 1 - \frac{T_o S_{gen}}{\dot{m}_1(\psi_1 - \psi_3)} \quad [3-57]$$

και ο υπολογισμός του S_{gen} γίνεται ως εξής $S_{gen} = \dot{m}_3 s_3 - \dot{m}_2 s_2 - \dot{m}_1 s_1$.

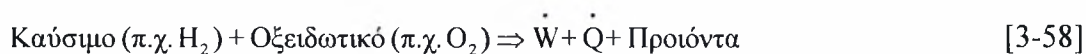
3.6 Θερμοδυναμική των Κυψελίδων Καυσίμου

Είναι σημαντικό να οριστεί ο βαθμός απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου, καθώς το σύστημα παραγωγής ισχύος που εξετάζεται στην παρούσα εργασία συμπεριλαμβάνει μια κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC).



Σχήμα 3.11: Θερμοδυναμικό σύστημα κυψέλης καυσίμου.

Στο Σχήμα 3.11 απεικονίζεται μια κυψέλη καυσίμου ως ένα θερμοδυναμικό σύστημα. Στον όγκο ελέγχου εισέρχονται δύο ρεύματα, το καύσιμο (Fuel) και το οξειδωτικό (Oxidant), ενώ εξέρχεται ένα ρεύμα, τα προϊόντα της αντίδρασης. Πραγματοποιείται η παραδοχή ότι η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί σε σταθερή θερμοκρασία T και πίεση P , όπως και τα ρεύματα εισόδου και εξόδου. Έτσι, οι συνολικές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μέσα στα όρια του συστήματος περιγράφονται από την εξίσωση 3-58:



όπου \dot{W} είναι ο ρυθμός του παραγόμενου έργου από το σύστημα και \dot{Q} είναι ο ρυθμός παροχής θερμότητας από το περιβάλλον προς την κυψέλη καυσίμου ώστε να διατηρείται σταθερή η θερμοκρασία λειτουργίας της. Στην περίπτωση που το καύσιμο τροφοδοσίας είναι το υδρογόνο και οξειδωτικό το οξυγόνο, τότε το προϊόν της αντίδρασης είναι νερό. Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος για το παρόν σύστημα γράφεται ως εξής.

$$\frac{dE_{C.V}}{dt} = \left[\left(\dot{N}h + KE + PE \right)_F + \left(\dot{N}h + KE + PE \right)_{Ox} \right]_{in} - \left[\left(\dot{N}h + KE + PE \right)_{Ex} \right]_{out} + \dot{Q} - \dot{W} \quad [3-59]$$

Δηλαδή οι όροι της σχέσης 3-59 εκφράζουν ένας προς έναν:

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{l} \text{Αύξηση της ενέργειας} \\ \text{του συστήματος} \end{array} \right) &= \left(\begin{array}{l} \text{Εισερχόμενη ενέργεια} \\ \text{λόγω ροής μάζας} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Εξερχόμενη ενέργεια} \\ \text{λόγω ροής μάζας} \end{array} \right) \\ + \left(\begin{array}{l} \text{Εισερχόμενη ενέργεια} \\ \text{λόγω ροής θερμότητας} \end{array} \right) &- \left(\begin{array}{l} \text{Εξερχόμενη ενέργεια} \\ \text{λόγω παραγωγής έργου} \end{array} \right) \end{aligned} \quad [3-60]$$

ενώ ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος για το σύστημα γράφεται ως εξής:

$$\frac{dS_{C.V}}{dt} = \left[(\dot{N}s)_F + (\dot{N}s)_{Ox} \right]_{in} - \left[(\dot{N}s)_{Ex} \right]_{out} + \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{s}_{gen} \quad [3-61]$$

Δηλαδή οι όροι της σχέσης (3-61) εκφράζουν ένας προς έναν:

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{l} \text{Αύξηση της εντροπίας} \\ \text{του συστήματος} \end{array} \right) &= \left(\begin{array}{l} \text{Εντροπία λόγω ροής} \\ \text{μάζας στην είσοδο} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Εντροπία λόγω ροής} \\ \text{μάζας στην έξοδο} \end{array} \right) \\ + \left(\begin{array}{l} \text{Εντροπία λόγω της} \\ \text{μεταφοράς θερμότητας} \end{array} \right) &- \left(\text{Εντροπία που παράγεται} \right) \end{aligned} \quad [3-62]$$

όπου \dot{N} είναι η μοριακή παροχή, h είναι η ενθαλπία ανά mol, s η εντροπία ανά μονάδα μάζας και \dot{s}_{gen} είναι ο ρυθμός παραγωγής εντροπίας λόγω της εμφάνισης αναντιστρεπτοτήτων. Τα “F”, “Ox” και “Ex” αντιστοιχούν στο καύσιμο (Fuel), το οξειδωτικό (Oxidant) και τα προϊόντα της αντίδρασης (Exhaust) αντίστοιχα. Με “KE” και “PE” υποδηλώνονται η κινητική ενέργεια και η δυναμική ενέργεια του συστήματος. Όταν το σύστημα λειτουργεί σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης τότε οι όροι $dE_{C.V}/dt$ και $dS_{C.V}/dt$ μηδενίζονται. Επιπλέον, κάνοντας την παραδοχή ότι δεν μεταβάλλεται η κινητική και η δυναμική ενέργεια του συστήματος οι εξισώσεις 3-59 και 3-61 απλοποιούνται στις παρακάτω:

$$\dot{N}_F(h_{in} - h_{out}) + \dot{Q} - \dot{W} = 0 \quad [3-63]$$

$$\dot{Q} = -T \dot{s}_{\text{gen}} - \dot{N}_F T(s_{\text{in}} - s_{\text{out}}) \quad [3-64]$$

όπου

$$h_{\text{in}} = \left(h_F + \frac{\dot{N}_{\text{Ox}}}{\dot{N}_F} h_{\text{Ox}} \right)_{\text{in}} \quad \text{και} \quad h_{\text{out}} = \left(\frac{\dot{N}_{\text{Ex}}}{\dot{N}_F} h_{\text{Ex}} \right) \quad [3-65]$$

h_{in} είναι το ποσό της ενθαλπίας ανά mol καυσίμου που τροφοδοτείται στο σύστημα και h_{out} είναι το ποσό της ενθαλπίας ανά mol καυσίμου που εξέρχεται από το σύστημα. Αντίστοιχα:

$$s_{\text{in}} = \left(s_F + \frac{\dot{N}_{\text{Ox}}}{\dot{N}_F} s_{\text{Ox}} \right)_{\text{in}} \quad \text{και} \quad s_{\text{out}} = \left(\frac{\dot{N}_{\text{Ex}}}{\dot{N}_F} s_{\text{Ex}} \right) \quad [3-66]$$

s_{in} είναι το ποσό της εντροπίας ανά mol καυσίμου που εισέρχεται στο σύστημα λόγω ροής των αντιδρώντων και s_{out} είναι το ποσό της εντροπίας που εξέρχεται από το σύστημα λόγω της ροής των προϊόντων.

Αντικαθιστώντας την εξίσωση 3-64 στην 3-63 προκύπτει:

$$\dot{W} = \dot{N}_F (h_{\text{in}} - h_{\text{out}}) - \dot{N}_F T(s_{\text{in}} - s_{\text{out}}) - T \dot{s}_{\text{gen}} \quad [3-67]$$

Οι σχέσεις 3-64 και 3-67 μπορούν να γραφούν ανά mol καυσίμου αν διαιρεθούν όλοι

οι όροι τους με \dot{N}_F . Έτσι, προκύπτουν οι εξής εκφράσεις:

$$q = -T s_{\text{gen}} - T(s_{\text{in}} - s_{\text{out}}) \Rightarrow q = T \Delta s - T s_{\text{gen}} \quad [3-68]$$

$$\begin{aligned} w &= (h_{\text{in}} - h_{\text{out}}) - T(s_{\text{in}} - s_{\text{out}}) - T s_{\text{gen}} \Rightarrow w = -\Delta h + T \Delta s - T s_{\text{gen}} \Rightarrow \\ w &= -[(h - T s)_{\text{out}} - (h - T s)_{\text{in}}] - T s_{\text{gen}} \end{aligned} \quad [3-69]$$

Από την θερμοδυναμική είναι γνωστό πως η ενέργεια Gibbs δίνεται από τη σχέση,

$G = h - T s$. Άρα, η εξίσωση 3-69 μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$w = -(G_{\text{out}} - G_{\text{in}}) - T s_{\text{gen}} = -\Delta G - T s_{\text{gen}} \quad [3-70]$$

Ο όρος s_{gen} είναι πάντα θετικός όπως και ο όρος της θερμοκρασίας T (σε Κ). Έτσι, εξάγεται το συμπέρασμα πως το μέγιστο δυνατό έργο που μπορεί να παραχθεί από το σύστημα προκύπτει όταν ο όρος s_{gen} είναι ίσος με μηδέν, ή όταν το σύστημα λειτουργεί κάτω από θερμοδυναμικά αντιστρεπτές συνθήκες. Οπότε, γίνεται εύκολα αντιληπτό πως το μέγιστο δυνατό ωφέλιμο έργο που μπορεί να αποδώσει μια κυψέλη καυσίμου είναι ίσο με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και περιγράφεται από την εξίσωση 3-71:

$$w_{\text{max}} = -\Delta G = w_{\text{rev}} \quad [3-71]$$

Θερμοδυναμικό συντελεστή (ή βαθμό) απόδοσης μιας κυψελίδας καυσίμου ορίζουμε το ποσοστό της ενέργειας που μπορεί αυτή να αποδώσει ως ηλεκτρική. Ή πιο απλά, ως συντελεστής απόδοσης μιας κυψελίδας καυσίμου ορίζεται η απόδοση της μετατροπής της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε ηλεκτρική. Γενικά, σε μια χημική αντίδραση, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, ΔG , είναι ίση με το ολικό αντιστρεπτό έργο αποδιδόμενο από αυτή. Το έργο αυτό στη συγκεκριμένη περίπτωση ισούται με το έργο που παράγεται από την αντίδραση:



Η παραπάνω αντίδραση επιτελείται από τις ακόλουθες ημι-αντιδράσεις:



που συνοδεύονται από τη μετακίνηση ηλεκτρικών φορτίων σε ένα πεδίο δυναμικού V_{rev} , που είναι το αντιστρεπτό δυναμικό ή δυναμικό ισορροπίας. Κατά αυτόν τον τρόπο θα έχουμε παραγωγή ηλεκτρικού έργου ίσου με:

$$-W_{\text{rev}} = nFV_{\text{rev}} \quad [3-75]$$

όπου n είναι ο αριθμός μεταφερόμενων e^- ανά κύκλο φόρτισης της κυψέλης και F η σταθερά Faraday. Εάν υποθεθεί πως αυτό είναι το μόνο έργο που παράγεται από την κυψέλη, ισχύει:

$$W_{\text{rev}} = W_{\text{el}} \Rightarrow -\Delta G = nFV_{\text{rev}} \quad [3-76]$$

Με άλλα λόγια, η μέγιστη απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου, για τη μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική, είναι 100%. Για ουσιώδη όμως σύγκριση με τα κλασικά συστήματα μετατροπής ενέργειας, δεν μπορεί να θεωρηθεί ως βάση το ολικό διαθέσιμο έργο W μιας αντίδρασης. Ως γνωστόν, κατά την επιτέλεση μιας χημικής αντίδρασης μέρος αυτού του έργου καταναλίσκεται για βασικές διεργασίες που σχετίζονται με την τάξη και την αταξία του συστήματος, δηλαδή τη μεταβολή της εντροπίας του. Το έργο αυτό δεν διαθέσιμο. Η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH μεταξύ των προϊόντων και αντιδρώντων της αντίδρασης αποτελεί μέτρο του διαθέσιμου έργου της αντίδρασης, εφόσον αυτή η μεταβολή περιλαμβάνει το έργο που χάνεται για την αύξηση της εντροπίας. Αυτή η ποσότητα θα πρέπει να αποτελέσει και το μέτρο σύγκρισης. Το ΔH είναι μεγαλύτερο του ΔG στις περισσότερες αντιδράσεις που επιτελούνται κατά τη διάρκεια λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου. Έτσι, ο ορισμός της απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου με βάση το ΔH° δίνεται ως εξής:

$$\varepsilon_{\text{max}} = \Delta G/\Delta H^\circ = nFV_{\text{rev}}/\Delta H^\circ \quad [3-77]$$

Όπως παρουσιάστηκε όμως και στο προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 2) μια κυψέλη καυσίμου δεν λειτουργεί κάτω από συνθήκες αντιστρεπτότητας, δηλαδή στο V_{rev} . Το πραγματικό δυναμικό λειτουργίας του κελιού, V_{cell} , είναι συνήθως αρκετά μικρότερο.

Κεφάλαιο 4

Εξεργειακή ανάλυση και βελτιστοποίηση συστήματος παραγωγής ισχύος με χρήση κυψελών καυσίμου SOFC

4.1 Περίληψη κεφαλαίου

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται συστηματικά η διαδικασία που πρέπει να ακολουθείται για τη βελτιστοποίηση ενός συστήματος παραγωγής ισχύος με χρήση κυψελών καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFCs), με βάση τους δύο θερμοδυναμικούς νόμους. Για την πραγματοποίηση της βελτιστοποίησης, χρησιμοποιείται συγκεκριμένη τοπολογία, που αποτελείται από την κυψέλη καυσίμου SOFC, έναν εξωτερικό αναμορφωτή (external reformer), έναν καυστήρα (afterburner), δύο εναλλάκτες θερμότητας (heat exchangers-preheaters), έναν εξατμιστήρα (vaporizer) και ένα αναμίκτη (mixer). Η ανάλυση πραγματοποιείται με βάση διάφορες

παραμέτρους, όπως: i) τον συντελεστή αναμόρφωσης του καυσίμου (reforming factor – RF), ii) το εύρος της αναμόρφωσης (extend of reforming reaction – ϵ), και iii) τον παράγοντα αξιοποίησης του υδρογόνου στην κυψέλη καυσίμου, (utilization factor) U. Αποδεικνύεται πως η βέλτιστη λειτουργία του συστήματος μπορεί να επιτευχθεί με κατάλληλη ρύθμιση της λειτουργίας των επιμέρους συσκευών που την απαρτίζουν, μειώνοντας κατά κύριο λόγο τις ενεργειακές απώλειες προς το περιβάλλον. Επίσης, οι ενεργειακές απώλειες από τη χρήση των κυψελών καυσίμου, που έχουν αρνητική επίδραση στο συνολικό βαθμό απόδοσης του συστήματος, ελαχιστοποιούνται με σωστή διαχείριση των θερμοκρασιών των μιγμάτων που εισέρχονται και εξέρχονται διαμέσου της. Επιπλέον, πραγματοποιείται ο υπολογισμός της καταστροφής της εξέργειας για κάθε υπομονάδα του συστήματος ξεχωριστά, βοηθώντας έτσι στη βελτιστοποίηση του σχεδιασμού του συστήματος παραγωγής ισχύος με βάση το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο. Τα καύσιμα τροφοδοσίας που εξετάζονται στην παρούσα μελέτη είναι το φυσικό αέριο (μεθάνιο) και η αιθανόλη ενώ παρουσιάζονται αναλυτικά οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια λειτουργίας. Τέλος, αποδεικνύεται πως μπορούν να εξαχθούν οι βέλτιστες θερμοκρασίες και οι βέλτιστες καταλυτικές ενεργότητες για τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται τόσο στον αναμορφωτή όσο και την κυψέλη καυσίμου SOFC.

4.2 Εισαγωγή

Τα μαθηματικά μοντέλα που περιγράφουν και προβλέπουν την απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου κατά τη λειτουργία της μπορούν να βοηθήσουν στην περαιτέρω κατανόηση και ανάπτυξη της τεχνολογίας αυτής. Η μαθηματική προσομοίωση μιας κυψέλης SOFC είναι χρήσιμη καθώς εξετάζεται η επίδραση διάφορων παραμέτρων όπως η θερμοκρασία λειτουργίας, τα υλικά που την απαρτίζουν, η γεωμετρία, οι διαστάσεις της, 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. Η πρόβλεψη της απόδοσης μιας 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 πιστοποιημένου προτύπου για την περιγραφή της λειτουργίας μιας κυψέλης

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 κατεπέκταση 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, 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 [16].

Από την αρχή της ανάπτυξης των συστημάτων παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος με χρήση κυψελών 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. Στην πραγματικότητα, ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής χρησιμοποιήθηκε ευρέως για τη βελτιστοποίηση των παραπάνω συστημάτων όταν ο όρος της εξέργειας έγινε συνώνυμο της εξοικονόμησης χρημάτων [17]. 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 [17, 18].

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 [19, 20]. Οι μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της καύσης, διαδικασία μη αντιστρεπτή, είναι υπεύθυνοι για τη αύξηση της εντροπίας του συστήματος σχεδόν κατά 70% [19-22]. 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 600-1200 K, η απόδοσή τους κυμαίνεται από 50 έως 60% και είναι αρκετά υψηλότερη από οποιαδήποτε απόδοση μπορεί να επιτευχθεί από κάποιο συμβατικό σύστημα παραγωγής ισχύος [23-25]. Η μετατροπή της ενέργειας στα συστήματα αυτά επιτυγχάνεται με ελεγχόμενη διέλευση ανιόντων οξυγόνου από την πλευρά της καθόδου σε αυτήν της ανόδου, όπου πραγματοποιείται η τροφοδοσία του καυσίμου. Με αυτόν τον τρόπο η οξείδωση του καυσίμου πραγματοποιείται ομαλότερα από ότι στην περίπτωση της καύσης του με φλόγα μειώνοντας σε μεγάλο βαθμό τις αναντιστρεπτότητες και την παραγωγή εντροπίας [8, 20, 26]. 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 [8, 27, 28].

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 [29, 30]. 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. Στη βιβλιογραφία συνοψίζονται ορισμένες εργασίες που αφορούν εξεργειακή ανάλυση σε κυψέλες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών, όπως τις κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFCs) και τις κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFCs) [20, 26-28, 31-40].

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται πως μπορεί να βελτιστοποιηθεί ο σχεδιασμός ενός συστήματος παραγωγής ισχύος με χρήση SOFC, σε συνάρτηση με την υπάρχουσα τεχνική υποδομή (π.χ. καταλύτες κυψελών καυσίμου, καταλύτες για την αναμόρφωση του καυσίμου στον αναμορφωτή κτλ.). Είναι γνωστό πως η διερεύνηση των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας ενός τέτοιου συστήματος δίνει τις κατευθυντήριες γραμμές στην έρευνα για την εύρεση των πιο κατάλληλων υλικών που πρέπει να χρησιμοποιούνται. Όπως θα φανεί μέσα από την παρούσα ανάλυση για την αποδοτικότερη λειτουργία του συστήματος, η ανεξάρτητη μεταβλητή είναι ο συνδυασμός των καταλυτών που χρησιμοποιούνται για την αναμόρφωση του καυσίμου και την άνοδο του SOFC και όχι ο κάθε ένας καταλύτης ξεχωριστά. Τέλος, από την ανάλυση που πραγματοποιείται παρέχονται τα κριτήρια και οι απαραίτητες πληροφορίες για τον όσο το δυνατόν καλύτερο σχεδιασμό και αποδοτικότερη λειτουργία του συστήματος.

4.3 Ενέργεια, εξέργεια και ανέργεια

Πριν πραγματοποιηθεί η αναλυτική περιγραφή του συστήματος παραγωγής ισχύος, παρουσιάζεται μια μικρή ανασκόπηση των όρων της ενέργειας, εξέργειας και ανέργειας που είναι απαραίτητοι για την πραγματοποίηση της εξεργειακής ανάλυσης του συστήματος [4, 15, 30, 41].

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η ενέργεια χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, αυτήν που μπορεί να μετατραπεί σε ωφέλιμο έργο και σε αυτήν που δεν μπορεί [42]. Έτσι, η ενέργεια που μετατρέπεται σε έργο, μπορεί να μετατραπεί σε οποιαδήποτε άλλη μορφή ενέργειας, ενώ αυτή που δεν μπορεί να μετατραπεί σε άλλη μορφή ενέργειας, χάνεται. Η εκμεταλλεύσιμη ενέργεια ονομάζεται εξέργεια, ενώ η άλλη ανέργεια. Οι Fratzcher και Gruhn [43] όρισαν ως εξέργεια το μέγιστο έργο που μπορεί να αποδώσει μια αντιστρεπτή διεργασία, όταν έρθει σε ισορροπία με το περιβάλλον. Ο Kotas [30] ορίζει την εξέργεια ως το μέγιστο έργο που μπορεί να αξιοποιηθεί από μια δεδομένη ποσότητα ενέργειας, χρησιμοποιώντας τις συνθήκες του περιβάλλοντος ως συνθήκες αναφοράς. Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα πως η εξεργειακή ανάλυση ενός συστήματος δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς να συσχετιστεί με το περιβάλλον, καθώς η εξέργεια είναι μια θερμοδυναμική ιδιότητα που εξαρτάται άμεσα από τα στάδια που βρίσκονται τόσο το σύστημα, όσο και το περιβάλλον του.

Μια πιο αναλυτική προσέγγιση της εξεργειακής ανάλυσης ενός συστήματος παραγωγής ισχύος μπορεί να πραγματοποιηθεί, θεωρώντας έναν όγκο ελέγχου με μια είσοδο και μια έξοδο, από τον οποίο διαπερνά ένα μίγμα i χημικών ειδών γνωστής σύστασης σε υψηλές τιμές θερμοκρασίας και πίεσης. Το ισοζύγιο ενέργειας ενός τέτοιου συστήματος περιγράφεται από τη σχέση:

$$\sum_j \dot{Q}_j - \dot{W} = \left(\sum_i \dot{m}_i h_i \right)_{\text{inlet}} - \left(\sum_i \dot{m}_i h_i \right)_{\text{exit}} \quad [4-1]$$

όπου \dot{Q}_j είναι η ροή της θερμότητας που θεωρείται θετική όταν απορροφάται από το σύστημα και \dot{W} είναι το έργο, το οποίο θεωρείται θετικό όταν παράγεται από το σύστημα.

Το ισοζύγιο εξέργειας του συστήματος δίνεται από τη σχέση:

$$\dot{E}_D = \left(\sum_i \dot{m}_i e_i \right)_{\text{inlet}} - \left(\sum_i \dot{m}_i e_i \right)_{\text{exit}} + \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j} \right) \dot{Q}_j - \dot{W} \quad [4-2]$$

όπου $\dot{E}_D = T_0 \dot{S}_{\text{gen}}$ (θεώρημα Gouy-Stodola) [11] είναι ο ρυθμός καταστροφής της εξέργειας στη συσκευή λόγω αναντιστρεπτοτήτων και e_i είναι η συνολική εξέργεια

κάθε είδους. Επίσης, $e = \sum_i m_i e_i$ είναι το άθροισμα φυσικής και χημικής εξέργειας κάθε συστατικού [29]. Πιο αναλυτικά η φυσική εξέργεια ενός συστατικού i , e_i^{PH} , υπολογίζεται από τη σχέση 4-3:

$$e_i^{PH} = (h - h_0)_i - T_0 (s - s_0)_i \quad [4-3]$$

Όπου

$$(h - h_0)_i = \int_{T_0}^T (C_p)_i dT \quad [4-4]$$

και

$$(s - s_0)_i = \int_{T_0}^T \frac{(C_p)_i}{T} dT - R \ln \frac{p_i}{p_0} \quad [4-5]$$

Αντίθετα ο όρος της χημικής εξέργειας του κάθε συστατικού, e_i^{CH} , υπολογίζεται από τη σχέση 4-6 [29, 30, 44]:

$$e_i^{CH} = -RT_0 \ln \frac{x_i^e p_0}{p_0} \quad [4-6]$$

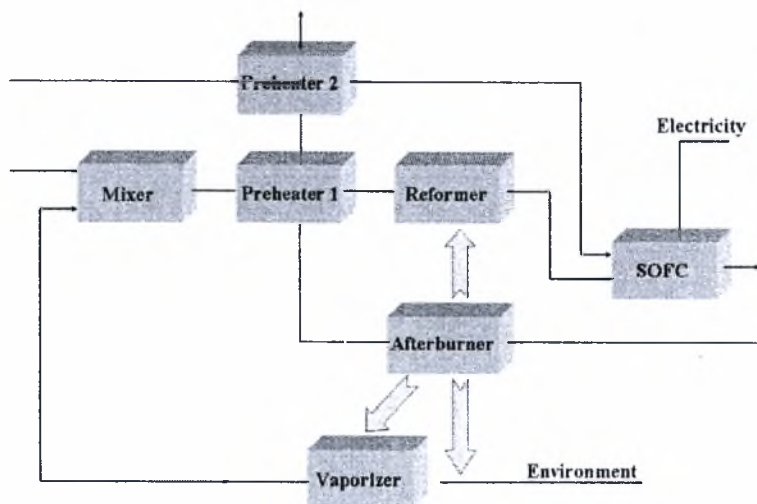
όπου x_i^e είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i .

Στους υπολογισμούς της παρούσας μελέτης, οι χημικές εξέργειες των συστατικών του αέρα που τροφοδοτείται στο σύστημα, λήφθηκαν από τη βιβλιογραφία με βάση την παρακάτω σύσταση: 75.67% N₂, 20.35% O₂, 0.03% CO₂, 3.03% H₂O_(g) και 0.92% Ar, στους T₀ = 298.15 K και p₀=1.013 bar [44].

4.4 Περιγραφή του συστήματος παραγωγής ισχύος

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται ένα σύστημα παραγωγής ισχύος με τη χρήση κυψελών καυσίμου SOFC, ενώ τα καύσιμα τροφοδοσίας που επιλέχθηκαν προς

μελέτη είναι η αιθανόλη και το φυσικό αέριο. Η τοπολογία του συστήματος απεικονίζεται στο Σχήμα 4.1.



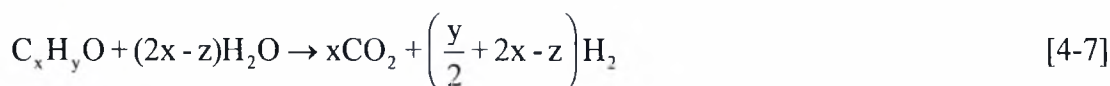
Σχήμα 4.1: Γραφική απεικόνιση του συστήματος παραγωγής ισχύος.

Το σύστημα αποτελείται από έναν αναμικτήρα (mixer), δύο προθερμαντήρες (preheaters), έναν αντιδραστήρα αναμόρφωσης με υδρατμό (reformer), την κυψέλη καυσίμου SOFC, έναν εξατμιστήρα (vaporizer) και έναν καυστήρα (afterburner) [8. 41, 45-47].

Το ένα από τα δύο καύσιμα τροφοδοσίας που μελετώνται είναι η αιθανόλη, η οποία είναι ανανεώσιμη, μη τοξική, πλούσια σε υδρογόνο και μπορεί να παραχθεί σε μεγάλες ποσότητες με ευκολία από τη ζύμωση φυτών υψηλής περιεκτικότητας σε σάκχαρα. Η υψηλή θεωρητική ενεργειακή της πυκνότητα (8.00 kWh kg^{-1}) την κατατάσσει ανάμεσα στα εν δυνάμει καύσιμα που μπορούν να τροφοδοτηθούν στις κυψέλες καυσίμου SOFC. Επιπλέον, η αιθανόλη, ως βιοκαύσιμο, υπόκειται σε κύκλο του άνθρακα, με μικρότερη συνεισφορά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου από ότι τα ορυκτά καύσιμα. Το άλλο καύσιμο που τροφοδοτείται στη διάταξη είναι το μεθάνιο, που αποτελεί το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου και είναι ευρέως διαθέσιμο και στη χώρα μας λόγω των μεγάλων ποσοτήτων που φθάνουν. Έχει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε άμεσα στις κυψέλες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών (SOFC, MCFC), είτε έμμεσα - σε όλους τους τύπους κυψελών καυσίμου - εφόσον αναμορφωθεί προς υδρογόνο.

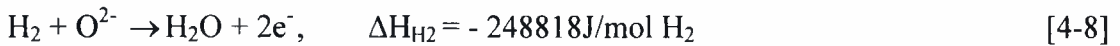
Η προς μελέτη διάταξη απαρτίζεται από διακριτές υπομονάδες στις οποίες πραγματοποιούνται τα διάφορα απαραίτητα στάδια της προεπεξεργασίας του καυσίμου. Έτσι, στον αναμικτήρα τροφοδοτείται το καύσιμο και το νερό με κατάλληλη

μοριακή αναλογία που ορίζεται από τον συντελεστή αναμόρφωσης, (reforming factor-RF) η οποία είναι ίση ή μεγαλύτερη από το στοιχειομετρικό λόγο που απαιτείται για την αντίδραση αναμόρφωσης. Στους δύο **προθερμαντήρες** πραγματοποιείται η προθέρμανση τόσο του καυσίμου με το νερό αλλά και του αέρα που θα τροφοδοτήσει την κάθοδο της κυψέλης καυσίμου. Η απαιτούμενη ποσότητα θερμότητας για αυτή τη διεργασία παρέχεται από τον καυστήρα. Μετά το στάδιο της προθέρμανσης το καύσιμο μαζί με τον ατμό τροφοδοτούνται στον αναμορφωτή. Στον **αναμορφωτή** (ή αντιδραστήρα αναμόρφωσης) πραγματοποιείται η αναμόρφωση του καυσίμου προς υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται συνήθως σε υψηλές θερμοκρασίες ($\geq 600\text{K}$). Στον **καυστήρα** πραγματοποιείται η καύση του καυσίμου που δεν αναμορφώνεται προς υδρογόνο καθώς και του υδρογόνου που δεν αξιοποιείται από το SOFC. Η τροφοδοσία της κυψέλης καυσίμου στα συγκεκριμένα συστήματα παραγωγής ισχύος γίνεται με υδρογόνο που προέρχεται από αναμόρφωση υδρογονανθράκων και αλκοολών [23-25, 41, 46-53]. Έτσι στην γενική περίπτωση ενός καυσίμου με χημικό τύπο $C_xH_yO_z$, η αντίδραση αναμόρφωσής του με ατμό πραγματοποιείται ως εξής:



Η αντίδραση αναμόρφωσης ενός υδρογονάνθρακα με υδρατμό είναι ενδόθερμη και απαιτείται να δοθεί θερμότητα από κάποια πηγή για την πραγματοποίησή της. Για την πραγματοποίηση της αναμόρφωσης των περισσοτέρων καυσίμων, το βέλτιστο θερμοκρασιακό εύρος είναι (800-1100K) ανάλογα με τον καταλύτη που χρησιμοποιείται. Έτσι, λόγω του ρόλου της κατάλυσης, η θεωρητική προσέγγιση της διεργασίας της αναμόρφωσης με υδρατμό μπορεί να πραγματοποιηθεί υποθέτοντας ότι η θερμοκρασία και η έκταση της αναμόρφωσης, ϵ , είναι ανεξάρτητες μεταβλητές μεταξύ τους. Τέλος, πρέπει να τονιστεί ότι η τιμή του συντελεστή αναμόρφωσης RF (μοριακό κλάσμα υδρατμού προς καύσιμο) που χρησιμοποιείται στους υπολογισμούς πρέπει να είναι αρκετά υψηλή, ώστε να αποφευχθεί η πιθανότητα σχηματισμού άνθρακα η οποία οδηγεί στη δηλητηρίαση του καταλύτη και κατά συνέπεια στην μειωμένη απόδοση της διάταξης. Το υδρογόνο που παράγεται από την αναμόρφωση του καυσίμου εισέρχεται στην άνοδο της κυψέλης καυσίμου. Τα ανιόντα του

οξυγόνου O^{2-} τα οποία διέρχονται διαμέσου του ηλεκτρολύτη από την κάθοδο αντιδρούν με το υδρογόνο στην άνοδο δίνοντας την ακόλουθη αντίδραση:



από την οποία παράγεται ηλεκτρική ενέργεια και εκλύεται θερμότητα. Παρόλο που η οξειδωση του υδρογόνου είναι η κύρια αντίδραση που οδηγεί στην παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος, το μονοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο, προϊόντα επίσης της αναμόρφωσης που εισέρχονται στην κυψέλη καυσίμου αντιδρούν με υδρατμό παράγοντας επιπλέον υδρογόνο. Στην παρούσα ανάλυση γίνεται η παραδοχή πως στην κυψέλη καυσίμου η μόνη αντίδραση που πραγματοποιείται είναι αυτή που περιγράφεται από τη σχέση (4-8), και το ποσό του καυσίμου που δεν αναμορφώνεται προς υδρογόνο εισέρχεται στην κυψέλη ως αδρανές αέριο. Το ποσοστό του υδρογόνου που παράγεται από την αναμόρφωση του καυσίμου, τροφοδοτείται απευθείας στο SOFC και εισέρχεται στους υπολογισμούς ως παράμετρος ϵ (εύρος της αναμόρφωσης του καυσίμου). Επιπλέον, γίνεται η παραδοχή πως η αντίδραση (4-8) λαμβάνει χώρα σε έκταση μικρότερη από 100%, κάτι το οποίο επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας την παράμετρο U (παράγοντας χρήσης του υδρογόνου). Στην πραγματικότητα είναι σημαντικό ένα ποσό υδρογόνου να παραμείνει ως μη αντιδρών συστατικό στο SOFC προκειμένου να αποφευχθούν απώλειες στο δυναμικό (emf) της κυψέλης. Η αιτιολόγηση του παραπάνω συμπεράσματος παρουσιάζεται μέσα από την εξίσωση του Nernst:

$$emf = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2(c)} P_{H_2(a)}^2}{P_{H_2O(a)}} \quad [4-9]$$

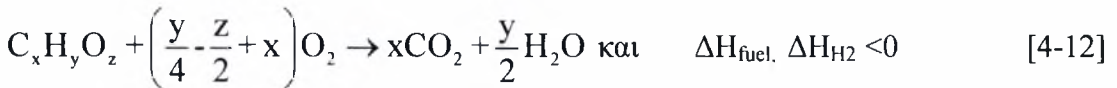
Όπου με την ένδειξη (α) και (c) περιγράφονται η άνοδος και η κάθοδος αντίστοιχα. Είναι εμφανές ότι η ηλεκτρεγερτική δύναμη emf του SOFC μειώνεται σημαντικά όταν η μερική πίεση του υδρογόνου στην άνοδο τείνει στο μηδέν. Παράλληλα όμως ένα ποσό υδρογόνου που εισέρχεται στην κυψέλη καυσίμου θα πρέπει να μην αντιδράει προς παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος και να εισέρχεται στον καυστήρα, προκειμένου να καλύπτει μέρος των θερμικών απαιτήσεων του αναμορφωτή και του εξατμιστήρα. Η απαιτούμενη θερμότητα του αναμορφωτή υπολογίζεται από την εξίσωση (4-10):

$$Q_{\text{ref}} = \left(\Delta H_{\text{ref}} \frac{J}{\text{mol of fuel}} \right) \varepsilon \quad [4-10]$$

Η απαιτούμενη θερμότητα στον εξατμιστήρα υπολογίζεται από:

$$\Delta H_{\text{vap}} = \left(2.442 \frac{\text{kJ}}{\text{kg of H}_2\text{O}_{(g)}} \right) m_{\text{H}_2\text{O}_{(g)}} \quad [4-11]$$

Όπου η τιμή της λανθάνουσας θερμότητα του νερού αντιστοιχεί σε θερμοκρασία των 298.15K. Οι συγκεκριμένες ενεργειακές απαιτήσεις θα πρέπει να καλύπτονται από την παραγόμενη θερμότητα του καυστήρα κατά την πλήρη καύση του μη αντιδρώντος καυσίμου και υδρογόνου που περιγράφεται από την ακόλουθη ηλεκτροχημική αντίδραση:



Τέλος, όπως φαίνεται από την τοπολογία του Σχήματος 1, χρησιμοποιούνται δύο προθερμαντήρες (εναλλάκτες θερμότητας), με σκοπό να συνεισφέρουν στην ορθή διαχείριση της θερμότητας στο σύστημα. Ο ένας προθερμαίνει τον αέρα προτού αυτός εισέλθει στην κάθοδο της κυψέλης καυσίμου, ενώ ο δεύτερος επιτελεί την ίδια λειτουργία για το μίγμα υδρατμών/καυσίμου, πριν αυτό εισέλθει στον αναμορφωτή. Για τον υπολογισμό των θερμοκρασιών σε κάθε κόμβο της τοπολογίας, χρησιμοποιήθηκε μια επαναληπτική διαδικασία λαμβάνοντας υπόψη τη μεταβολή της θερμικής χωρητικότητας για κάθε συστατικό (C_p)_i και της θερμοκρασίας [54].

4.5 Διαδικασία βελτιστοποίησης του συστήματος παραγωγής ισχύος

Για την προσομοίωση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία του συστήματος αναπτύχθηκε ένα μαθηματικό μοντέλο που υπολογίζει την παροχή για κάθε συστατικό (καύσιμο, αέρας, υδρατμός), τη θερμοκρασία, το ποσό της ενέργειας και της εξέργειας σε κάθε κόμβο της τοπολογίας καθώς και τις αναντιστρεπτότητες που εμφανίζονται στις επιμέρους υπομονάδες του συστήματος. Επίσης υπολογίζονται η ολική εξεργειακή απόδοση του συστήματος, ως ποσοστό της

πρότυπης χημικής εξέργειας του καυσίμου (standard chemical exergy) και η ενεργειακή απόδοση του συστήματος ως ποσοστό της πρότυπης χημικής ενέργειας (low heating value) του καυσίμου. Τέλος, μελετάται και βελτιστοποιείται η επίδραση των ανεξάρτητων μεταβλητών: i) του συντελεστή αναμόρφωσης RF, ii) της έκτασης της αντίδρασης αναμόρφωσης του καυσίμου ϵ , iii) του παράγοντα αξιοποίησης του υδρογόνου U , iv) της θερμοκρασίας του αναμορφωτή (θερμοκρασία αναμόρφωσης του καυσίμου) και v) της θερμοκρασίας λειτουργίας του SOFC στην τελική απόδοση του συστήματος. Η λεπτομερής διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης της λειτουργίας του συστήματος παρουσιάζεται παρακάτω.

4.5.1 Αναλυτική διαδικασία βελτιστοποίησης του συστήματος παραγωγής ισχύος

Η διαδικασία βελτιστοποίησης που ακολουθήθηκε συνίσταται από τα ακόλουθα στάδια:

- *Ελαχιστοποίηση των ενεργειακών (εξεργειακών) απωλειών από την πηγή θερμότητας (καυστήρας) στο περιβάλλον.* Το αρχικό στάδιο αυτό υπακούει στον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής παρέχοντας: i) τη συσχέτιση μεταξύ του εύρους των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία του συστήματος και ii) την επίδραση τους στην απόδοση της μετατροπής της ενέργειας. Είναι σημαντικό ότι η μεγιστοποίηση των παραμέτρων ϵ (εύρος της αναμόρφωσης) και U (παράγοντας χρήσης του υδρογόνου) οδηγούν σε ελαχιστοποίηση της καταστροφής της εξέργειας, λόγω των αναντιστρεπτοτήτων που εμφανίζονται κατά τη διεργασία της καύσης.
- *Απευθείας ελαχιστοποίηση των εξεργειακών απωλειών της κυψέλης καυσίμου SOFC.* Από ενεργειακής πλευράς, το συγκεκριμένο στάδιο ανάλυσης περιλαμβάνει την ελαχιστοποίηση των θερμικών απωλειών από την κυψέλη καυσίμου προς το περιβάλλον. Ακολουθώς, καθορίζεται η βέλτιστη θερμοκρασιακή διαφορά ανάμεσα στα εισερχόμενα και εξερχόμενα μίγματα στο SOFC το οποίο λειτουργεί αδιαβατικά. Σε συνδυασμό με το πρώτο στάδιο της βελτιστοποίησης η αδιαβατική λειτουργία της κυψέλης ολοκληρώνει τη βελτιστοποίηση της απόδοσης του συστήματος. Από εξεργειακής πλευράς, και τα δύο αυτά στάδια της ανάλυσης είναι εξαιρετικής σημασίας όταν το σύστημα είναι σχεδιασμένο να λειτουργεί αυτόνομα χωρίς την αλληλεπίδραση με άλλες διατάξεις παραγωγής έργου (π.χ. αεροστρόβιλοι, θερμικές μηχανές κτλ).
- *Προσδιορισμός της καταστροφής της εξέργειας σε κάθε μονάδα του συστήματος.* Στο συγκεκριμένο στάδιο εξετάζονται όλες οι υπομονάδες ξεχωριστά και γίνεται ο

προσδιορισμός της βέλτιστης περιοχής λειτουργίας τους με σκοπό να επιτυγχάνεται ο υψηλότερος δυνατός βαθμός απόδοσης του συστήματος. Επιπλέον σε αυτό το στάδιο της βελτιστοποίησης προσδιορίζονται σημαντικές παράμετροι για την αποδοτικότερη λειτουργία του συστήματος, όπως οι θερμοκρασίες του αναμορφωτή και της προθέρμανσης του αέρα που εισέρχεται στο SOFC.

Στρατηγική βελτιστοποίησης για τη μείωση των ενεργειακών απωλειών

Οι θερμικές απαιτήσεις του αναμορφωτή και του εξατμιστήρα είναι υψηλότερες, χαμηλότερες ή ίσες με τη θερμότητα που μπορεί να τους παρέχει ο καυστήρας, ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας του συστήματος. Στην πρώτη περίπτωση, όπου οι απαιτήσεις είναι υψηλότερες από αυτές που μπορεί να προσφέρει ο καυστήρας το σύστημα δεν μπορεί να λειτουργήσει. Στη δεύτερη περίπτωση όπου οι απώλειες είναι χαμηλότερες από όσες προσφέρει ο καυστήρας, ένα ποσό θερμότητας από τον καυστήρα θα απορρίπτεται αναπόφευκτα στο περιβάλλον. Προφανώς η βέλτιστη περίπτωση λειτουργίας του συστήματος είναι η τρίτη, όπου όση θερμότητα εκλύεται από τον καυστήρα τόση είναι απαραίτητη για την κάλυψη των θερμικών αναγκών του αναμορφωτή και του εξατμιστήρα [41, 46, 47]. Το ισοζύγιο ενέργειας σε γενική μορφή κατά τη βέλτιστη λειτουργία του συστήματος περιγράφεται από τη σχέση:

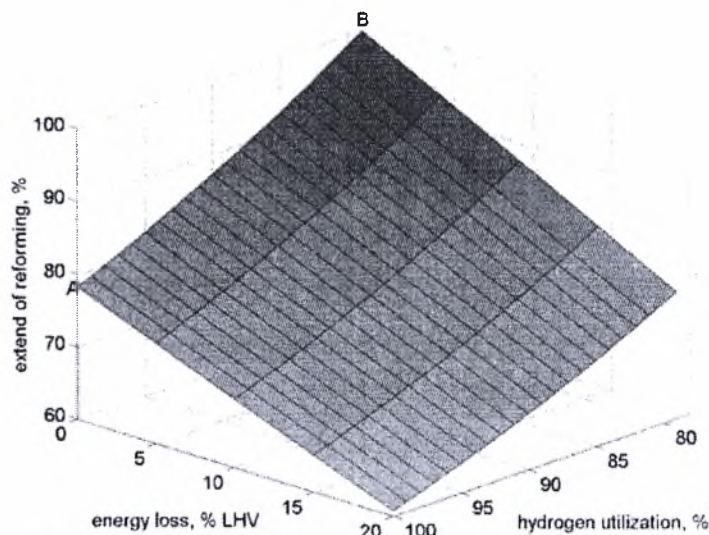
$$\begin{aligned} (1 - \varepsilon)\Delta H_{\text{fuel}} + A\varepsilon(1 - U)\Delta H_{\text{H}_2} &\geq \varepsilon\Delta H_{\text{ref}} + \Delta H_{\text{vap}} \Rightarrow \\ \Delta H_{\text{fuel}} - \Delta H_{\text{vap}} &\geq \varepsilon(\Delta H_{\text{fuel}} + \Delta H_{\text{ref}} - A\Delta H_{\text{H}_2} + A\Delta H_{\text{H}_2}U) \Rightarrow B \geq \varepsilon(C + U) \\ \Rightarrow B - \Delta H_{\text{loss}} &= \varepsilon(C + U) \end{aligned} \quad [4-13]$$

Όπου

$$A = \left(\frac{y}{2} + 2x - z \right), B = (\Delta H_{\text{fuel}} - \Delta H_{\text{vap}}) / A\Delta H_{\text{H}_2}, C = (\Delta H_{\text{fuel}} + \Delta H_{\text{ref}} - A\Delta H_{\text{H}_2} / A\Delta H_{\text{H}_2})$$

και ΔH_{loss} είναι το πιθανό ποσό της απορριπτόμενης θερμότητας από τον καυστήρα στο περιβάλλον το οποίο μπορεί να εκφραστεί ως ποσοστό της κατώτερου θερμογόνου δύναμης του καυσίμου ($\Delta H_{\text{fuel}} = \text{LHV}$). Όπως φαίνεται από την εξίσωση 4-13, για ένα δεδομένο ζεύγος τιμών των παραμέτρων ε και U , υπάρχουν σταθερές ενεργειακές απώλειες από το σύστημα. Με άλλα λόγια, αν το ποσό ΔH_{loss} ισούται με μηδέν, μπορούν εύκολα να εξαχθούν τα ζεύγη τιμών για τις παραμέτρους ε και U που αντιστοιχούν στη βέλτιστη διαχείριση της θερμότητας που εκλύεται από τον

καυστήρα. Στην περίπτωση που το καύσιμο τροφοδοσίας είναι η αιθανόλη και ο συντελεστής αναμόρφωσης είναι ίσος με 3, η επίδραση των δύο παραμέτρων ϵ και U στις ενεργειακές απώλειες του καυστήρα απεικονίζονται στο Σχήμα 4.2.



Σχήμα 4.2: Επίδραση του εύρους της αναμόρφωσης του καυσίμου ϵ και του παράγοντα αξιοποίησης του υδρογόνου U , στο ενεργειακό ισοζύγιο του καυστήρα. Ο γεωμετρικός τόπος A-B υποδεικνύει τα βέλτιστα ζεύγη τιμών των ϵ , U για τις οποίες οι ενεργειακές απώλειες από τον καυστήρα προς το περιβάλλον είναι μηδενικές. Το καύσιμο τροφοδοσίας είναι αιθανόλη και ο συντελεστής αναμόρφωσης είναι ίσος με 3.

Όπως παρατηρείται, τα βέλτιστα ζεύγη τιμών ϵ και U για τα οποία οι απώλειες από τον καυστήρα ΔH_{loss} , μηδενίζονται αντιστοιχούν στο γεωμετρικό τόπο A-B. Το γινόμενο του εύρους της αναμόρφωσης του καυσίμου ϵ , επί τον παράγοντα αξιοποίησης του υδρογόνου U , ονομάζεται απόλυτος παράγοντας αξιοποίησης του υδρογόνου, AHU (absolute hydrogen utilization, $AHU = \epsilon U / 1000$). Ο AHU εκφράζει το ποσοστό σε περιεχόμενο υδρογόνο ανά mol καυσίμου, το οποίο χρησιμοποιείται για παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος από το SOFC. Έτσι, ο απόλυτος παράγοντας αξιοποίησης του υδρογόνου (AHU) εκφράζει το μέγιστο δυνατό έργο που μπορεί να παραχθεί από το SOFC όταν αυτό λειτουργεί αντιστρεπτά. Από την εξίσωση (4-13) προκύπτει πως ανεξάρτητα από το καύσιμο τροφοδοσίας ο παράγοντας (AHU) εξαρτάται μόνο από το εύρος της αναμόρφωσης και τις ενεργειακές απώλειες του καυστήρα ΔH_{loss} . Επιπρόσθετα, για δεδομένες τιμές του συντελεστή αναμόρφωσης και των ενεργειακών απωλειών του καυστήρα προς το περιβάλλον, αποδεικνύεται πως ο AHU είναι πρακτικά ανεξάρτητος από τις τιμές των παραμέτρων ϵ και U . Έτσι, οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας του συστήματος αντιστοιχούν σε υψηλές τιμές της

παραμέτρου AHU, που επιτυγχάνονται για τα διαφορετικά ζεύγη τιμών των παραμέτρων ε , U και σε αυτές τις συνθήκες λειτουργίας ο απόλυτος παράγοντας αξιοποίησης του υδρογόνου είναι ίσος με 78.95%. Προκειμένου να εκτιμηθεί η αλληλεπίδραση μεταξύ των παραμέτρων ε , U για αλκοόλες και άλλους κορεσμένους υδρογονάνθρακες παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 οι απαιτούμενες τιμές της μεταβολής της ενθαλπίας ΔH . Οι παράμετροι A, B και C μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας για την εύρεση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ε και U. Στη γενική περίπτωση ενός καυσίμου με χημικό τύπο $C_xH_yO_z$, το αντιστρεπτό ηλεκτρικό έργο που μπορεί να παραχθεί (ανά mol καυσίμου) υπολογίζεται ως εξής:

$$W_{el, rev} = A10^{-3}(\varepsilon U)(\Delta G_{H_2})_T = A(AHU)(\Delta G_{H_2})_T \quad [4-14]$$

Ενώ η θερμότητα που απελευθερώνεται από την επιτελούμενη αντίδραση στο SOFC υπολογίζεται από τη σχέση 4-15:

$$Q = A10^{-3}(\varepsilon U)[(\Delta H_{H_2})_T - (\Delta G_{H_2})_T] = A(AHU)[(\Delta H_{H_2})_T - (\Delta G_{H_2})_T] \quad [4-15]$$

Όπου $(\Delta H_{H_2})_T$ και $(\Delta G_{H_2})_T$ οι μεταβολές της ενθαλπίας και της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για την οξείδωση του υδρογόνου στη μέση θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου. Η μεταβολή της ενθαλπίας για την οξείδωση του υδρογόνου μένει πρακτικά ανεπηρέαστη από τις μεταβολές της θερμοκρασίας, ενώ η αντίστοιχη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για το λόγο αυτό το παραγόμενο έργο ανά mol υδρογόνου μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και έτσι παρουσιάζεται ένα ξεκάθαρο κίνητρο για μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας του SOFC.

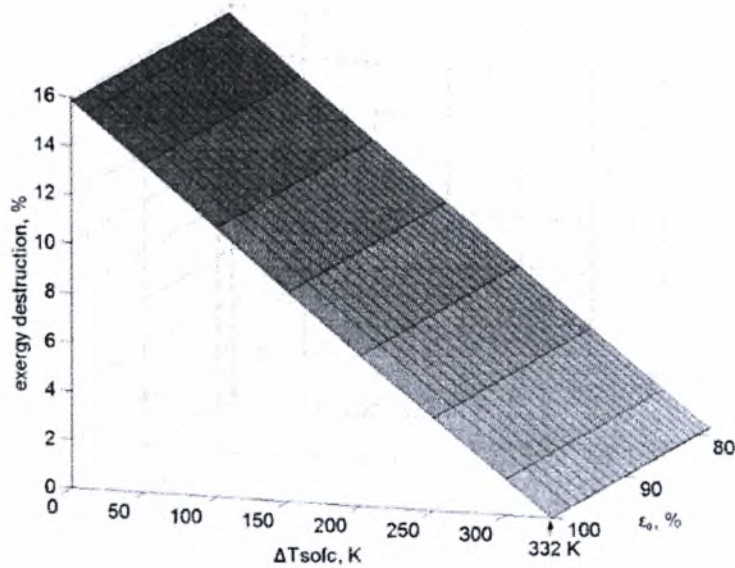
4.5.2 Ελαχιστοποίηση των εξεργειακών απωλειών του συστήματος λόγω απωλειών θερμότητας από την κυψέλη καυσίμου SOFC στο περιβάλλον

Η εξέργεια αποτελεί μέρος της ενέργειας και είναι προφανές ότι κάθε ενεργειακή απώλεια έχει επίπτωση τόσο στην ενεργειακή όσο και την εξεργειακή απόδοση του συστήματος. Για το λόγο αυτό, τίθεται ένας ακόμη περιορισμός βελτιστοποίησης για την κυψέλη καυσίμου που βρίσκεται σε θερμική αλληλεπίδραση με το περιβάλλον. Για συγκεκριμένη θερμοκρασία λειτουργίας του SOFC και

δεδομένη τιμή του AHU, που προκύπτουν για συγκεκριμένες τιμές του συντελεστή αναμόρφωσης και μηδενικές απώλειες από τον καυστήρα, η ελαχιστοποίηση των θερμικών απωλειών του SOFC στο περιβάλλον υφίσταται μόνο όταν η παραγόμενη θερμότητα από την οξειδωση του υδρογόνου είναι ακριβώς ίση με τη θερμότητα που απορροφάται από το αέριο ρεύμα εισαγωγής στο SOFC. Κατά συνέπεια σε συνδυασμό με την απουσία ψυκτικού μέσου, η μέση θερμοκρασία εισόδου των αντιδρώντων στο SOFC πρέπει να είναι χαμηλότερη από αυτήν των προϊόντων (δηλαδή τη θερμοκρασία λειτουργίας του SOFC). Επομένως, είναι απαραίτητη η χρήση επαναληπτικής διαδικασίας για τον υπολογισμό της θερμότητας που προσφέρεται από το SOFC στα εισερχόμενα ρεύματα των αντιδρώντων. Η επαναληπτική διαδικασία περιγράφεται από τη σχέση (4-16):

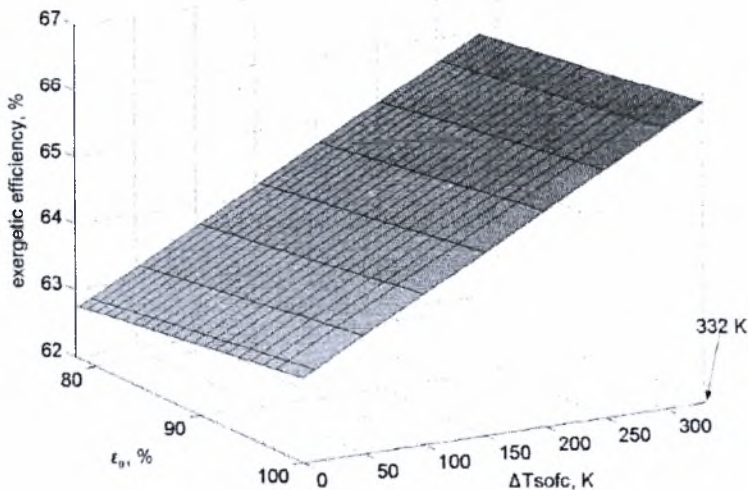
$$Q = \left(T_{\text{sofc, out}} - \frac{T_{\text{sofc, out}} - \Delta T_{\text{sofc}}}{2} \right) \sum_i m_i C_{p, i} \quad [4-16]$$

Όπου Q είναι η θερμότητα που εκλύεται από το SOFC και υπολογίζεται από την εξίσωση (4-15), $T_{\text{sofc, out}}$ είναι η επιθυμητή θερμοκρασία των προϊόντων του SOFC και ΔT_{sofc} είναι η άγνωστη βέλτιστη θερμοκρασιακή διαφορά ανάμεσα στα εξερχόμενα και εισερχόμενα μίγματα από το SOFC. Έτσι, στην εξίσωση 4-16, γίνεται η παραδοχή ότι η λειτουργία της κυψέλης καυσίμου λαμβάνει χώρα στη μέση θερμοκρασία των μιγμάτων εισόδου και εξόδου. Ακολουθώντας την επαναληπτική διαδικασία της εξίσωσης, μπορεί να επιτευχθεί απευθείας ελαχιστοποίηση των εξεργειακών απωλειών, λόγω της απορριπτόμενης θερμότητας από την κυψέλη στο περιβάλλον, βρίσκοντας τη βέλτιστη θερμοκρασιακή διαφορά ΔT_{sofc} όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.3. Στην περίπτωση που το καύσιμο τροφοδοσίας είναι η αιθανόλη, για συντελεστή αναμόρφωσης ίσο με 3, θερμοκρασία λειτουργίας του SOFC 1200K και μηδενικές απώλειες από τον καυστήρα στο περιβάλλον, οι απώλειες λόγω θερμικών απωλειών του SOFC μειώνονται με αύξηση της θερμοκρασιακής διαφοράς στην είσοδο και την έξοδο του (ΔT_{sofc}). Η βέλτιστη τιμή ΔT_{sofc} όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.3 αντιστοιχεί στους 332K. Όταν λοιπόν το σύστημα λειτουργεί κάτω από αυτές τις συνθήκες (βέλτιστη περίπτωση), η θερμότητα που εκλύεται από την οξειδωση του H_2 ισούται με τη θερμότητα που απορροφάται από τα αέρια μίγματα στην είσοδο του SOFC και έτσι η απορριπτόμενη θερμότητα από το SOFC στο περιβάλλον ελαχιστοποιείται.



Σχήμα 4.3: Ελαχιστοποίηση της καταστροφής της εξέργειας λόγω απωλειών θερμότητας του SOFC στο περιβάλλον, όταν οι θερμικές απώλειες του καυστήρα στο περιβάλλον είναι μηδενικές.

Για δεδομένη τιμή του συντελεστή αναμόρφωσης RF και μηδενικές θερμικές απώλειες από τον καυστήρα στο περιβάλλον η μέθοδος ελαχιστοποίησης των εξεργειακών απωλειών από το SOFC, παρέχει την υψηλότερη δυνατή εξεργειακή απόδοση που μπορεί να επιτευχθεί στο σύστημα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.4, προσεγγίζοντας τη βέλτιστη θερμοκρασιακή διαφορά των 332K για τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου SOFC, η εξεργειακή απόδοση του συστήματος τείνει να λάβει τη μέγιστη δυνατή τιμή (~66.5 %).



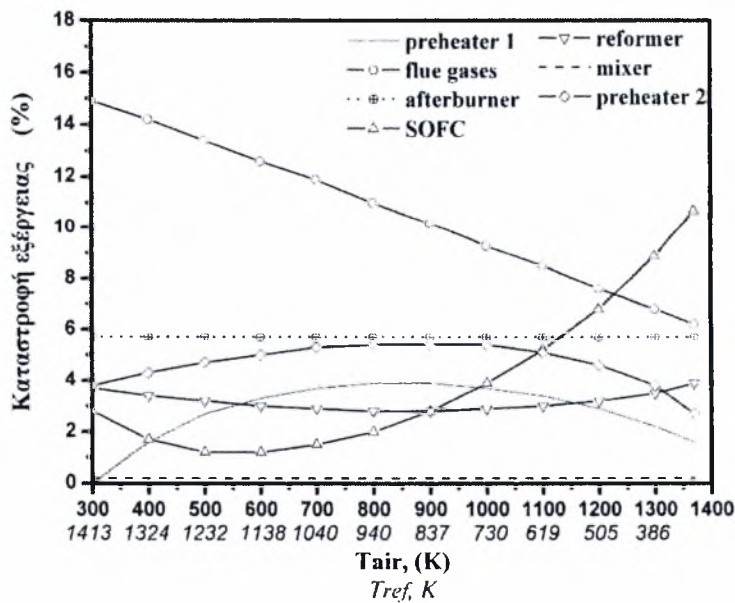
Σχήμα 4.4: Βελτιστοποίηση της εξεργειακής απόδοσης του συστήματος όταν οι απώλειες από τον καυστήρα και το SOFC προς το περιβάλλον είναι μηδενικές.

4.5.3. Προσδιορισμός του εξεργειακού κόστους στις υπομονάδες του συστήματος

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζεται η σημαντικότητα της εξεργειακής ανάλυσης μέσα από τον προσδιορισμό του εξεργειακού κόστους σε κάθε υπομονάδα του συστήματος. Υπάρχουν άπειροι θερμοκρασιακοί συνδυασμοί μεταξύ α) της θερμοκρασίας του ρεύματος του προθερμαινόμενου αέρα (T_{air}) που εισέρχεται στην κάθοδο του SOFC και β) των προϊόντων του αναμορφωτή (T_{ref}) που εισέρχονται στην άνοδο του SOFC, επιτρέποντας στο σύστημα να έχει την ίδια απόδοση. Ο προσδιορισμός των (T_{air}) και (T_{ref}) πραγματοποιείται από την εξίσωση 4-17:

$$T_{ref} = T_{sofc, in} + \frac{\dot{m}_{air} \sum_i X_i^e (C_p^e)_i}{\dot{m}_{ref} \sum_i X_i^r (C_p^r)_i} (T_{air} - T_{sofc, in}) \quad [4-17]$$

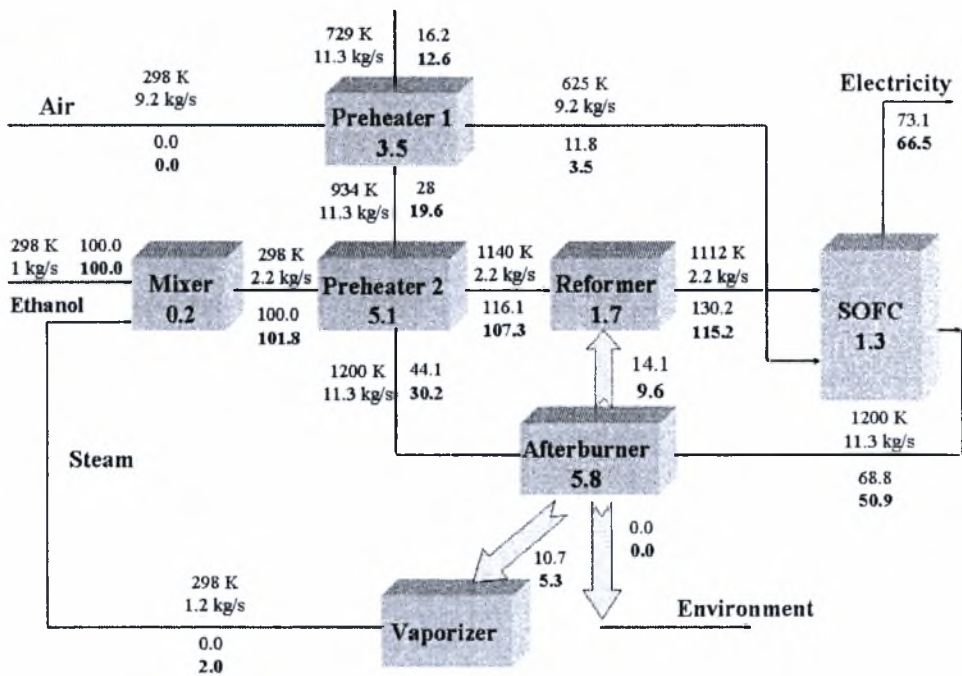
Για την εύρεση της βέλτιστης θερμοκρασιακής διαφοράς χρησιμοποιείται η εξεργειακή ανάλυση όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.5. Στην περίπτωση αυτή οι σχεδιαστικές παράμετροι για τη θερμοκρασία του αναμορφωτή (T_{ref}) και του προθερμαινόμενου αέρα (T_{air}) προσδιορίζονται με βάση την ανάγκη για οικονομική λειτουργία του συστήματος, προσδιορίζοντας τα εξεργειακά κόστη σε κάθε υπομονάδα του.



Σχήμα 4.5: Προσδιορισμός του εξεργειακού κόστους στις υπομονάδες του βελτιστοποιημένου συστήματος παραγωγής ισχύος, $RF_{EtOH}=3$, $T_{sofc, out}=1200K$, $\Delta T_{sofc}=332$, $\epsilon=100\%$, $U=78.95\%$, $\eta_{II}=66.5\%$, για διάφορα ζεύγη θερμοκρασιών του προθερμαινόμενου αέρα και του αναμορφωτή.

Όπως φαίνεται και από τις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου, η συνολική καταστροφή της εξέργειας του συστήματος είναι σταθερή, υπάρχουν όμως διαφορετικά ισοδύναμα σενάρια που έχουν ως αποτέλεσμα διαφορετικό ποσοστό καταστροφής της εξέργειας σε κάθε υπομονάδα του συστήματος. Έχει αποδειχθεί ότι ανεξάρτητα από τον τύπο των υπομονάδων που απαρτίζουν ένα σύστημα, η καταστροφή της εξέργειας σε μια υπομονάδα κοντά στα προϊόντα (π.χ. ηλεκτρική ενέργεια - SOFC) έχει μεγαλύτερη επίδραση στην απόδοση του συστήματος και το κόστος της παραγόμενης ενέργειας σε σύγκριση με την καταστροφή του ίδιου ποσοστού εξέργειας σε μια μονάδα κοντά στα αντιδρώντα (π.χ. καύσιμα, αέρας) [29]. Έτσι, στο εξεταζόμενο σύστημα, οι κυριότερες συσκευές που συνεισφέρουν στην παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος είναι η κυψέλη καυσίμου SOFC και ο αναμορφωτής. Οπότε είναι προτιμότερο το σενάριο ελαχιστοποίησης καταστροφής της εξέργειας στις συσκευές αυτές. Με βάση τα παραπάνω, το ζεύγος των θερμοκρασιών T_{air} , T_{ref} που οδηγεί στον περιορισμό της καταστροφής της εξέργειας στο SOFC είναι περίπου 600K και 1136K αντίστοιχα [55-61]. Έτσι, ο συνολικός σχεδιασμός του συστήματος πρέπει να στοχεύσει στην εύρεση της βέλτιστης τιμής της παραμέτρου για την έκταση της αναμόρφωσης ϵ , σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας. Επιπρόσθετα, από το Σχήμα 4.5, προκύπτει ότι η ελαχιστοποίηση της καταστροφής της εξέργειας στο SOFC αντισταθμίζεται από την αύξηση των εξεργειακών απωλειών στα καυσαέρια (flue gases). Παρόλο που η καταστροφή της εξέργειας λόγω τριβών, μεταφοράς θερμότητας, ωμικών απωλειών και χημικών αντιδράσεων είναι μη αναστρέψιμη, οι εξεργειακές απώλειες των καυσαερίων μπορούν θεωρητικά να ωφελήσουν τη συνολική λειτουργία ενός συστήματος, όταν χρησιμοποιείται κάποια κατάλληλη συσκευή αξιοποίησης αυτού του ποσού της ενέργειας (π.χ. στρόβιλος, εναλλάκτες θερμότητας) ή μπορεί να γίνει απευθείας αξιοποίησή τους σε πρακτικές εφαρμογές (π.χ. θέρμανση νερού).

Στο Σχήμα 4.6 παρουσιάζεται η βέλτιστη διαμόρφωση του συστήματος παραγωγής ισχύος τροφοδοτούμενο με αιθανόλη ($RF=3$, $T_{sofc, out}=1200K$), με όρους ενεργειακών και εξεργειακών αποδόσεων. Όπως προκύπτει από τους μαθηματικούς υπολογισμούς, το ρεύμα των απαιριών της εξόδου περιέχει το 12.6% της πρότυπης χημικής εξέργειας της αιθανόλης και προφανώς μπορεί να φανεί χρήσιμο για πρακτικούς σκοπούς όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Η κύρια πηγή καταστροφής εξέργειας είναι ο καυστήρας, με ποσοστό 5.8%, το οποίο οφείλεται στους μη αντιστρεπτούς μηχανισμούς που συνοδεύουν τις διεργασίες της καύσης.



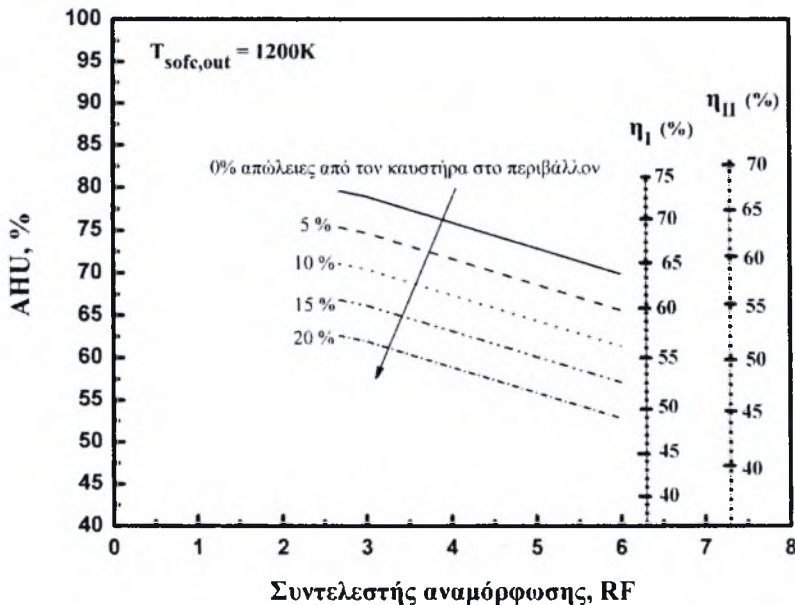
Σχήμα 4.6: Βέλτιστη διαμόρφωση του συστήματος παραγωγής ισχύος με τροφοδοσία αιθανόλης. ($RF=3$, $\epsilon_0=100\%$, $U_0=78.95\%$). Με έντονη γραμματοσειρά οι μονάδες εξέργειας και με κανονική οι μονάδες ενέργειας.

Παρόλα αυτά είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι ο συγκεκριμένος ρυθμός καταστροφής εξέργειας στον καυστήρα είναι ο μικρότερος δυνατός στο σύστημα εφόσον η μεγιστοποίηση του AHU που χρησιμοποιείται στους υπολογισμούς είναι πρακτικά ισοδύναμη με την ελαχιστοποίηση της συμμετοχής της καύσης στο σύστημα. Όπως προκύπτει από τους μαθηματικούς υπολογισμούς, το ρεύμα των απαερίων της εξόδου περιέχει το 12.6% της πρότυπης χημικής εξέργειας της αιθανόλης και προφανώς μπορεί να φανεί χρήσιμο για πρακτικούς σκοπούς όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Τέλος, η απαίτηση για την ύπαρξη υψηλών θερμοκρασιών που επιβάλλονται για την επίτευξη της αναμόρφωσης του καυσίμου με υδρατμό, έχει ως αποτέλεσμα υψηλό ποσοστό καταστροφής εξέργειας στον προθερμαντήρα 2 (5.1%), το οποίο οφείλεται στην αυξημένη μεταφορά θερμότητας διαμέσου μιας συγκεκριμένης πεπερασμένης θερμοκρασιακής διαφοράς.

4.6 Παραμετρική ανάλυση

Για την περιγραφή της στρατηγικής βελτιστοποίησης πραγματοποιήθηκε η περίπτωση τροφοδοσίας του συστήματος με αιθανόλη, ο συντελεστής αναμόρφωσης ήταν ο στοιχειομετρικός, δηλαδή 3 και η θερμοκρασία του SOFC ήταν ίση με 1200K.

Η εξάρτηση των ενεργειακών και εξεργειακών αποδόσεων που επιτυγχάνονται από το σύστημα λαμβάνοντας υπόψη το ενεργειακό ισοζύγιο του καυστήρα και τον συντελεστή αναμόρφωσης παρουσιάζονται στο νομογράφημα του Σχήματος 4.7. Αύξηση των ενεργειακών απωλειών του καυστήρα προς το περιβάλλον μειώνει το άνω όριο της τιμής της παραμέτρου AHU και ακολούθως επιφέρει μείωση και στις δύο αποδόσεις.

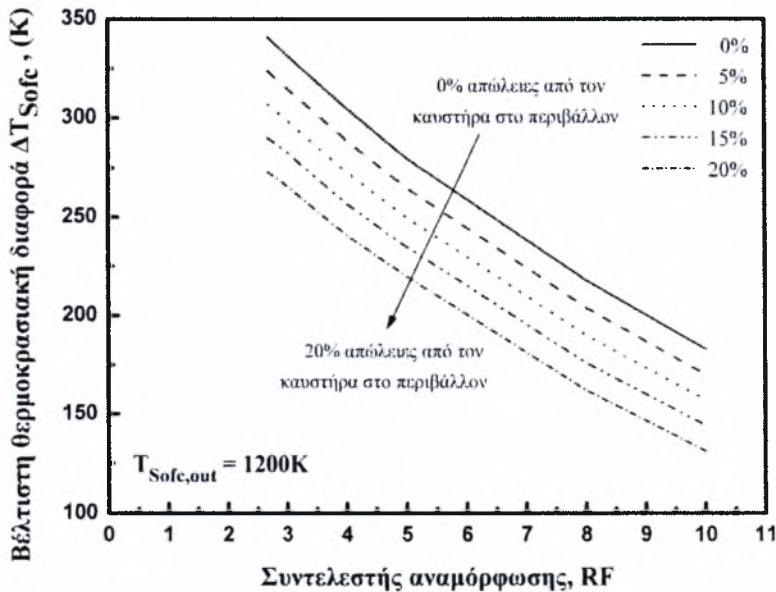


Σχήμα 4.7: Νομογράφημα της απόδοσης του συστήματος με βάση τον πρώτο και το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο συναρτήσεων των διαφορετικών τιμών του συντελεστή αναμόρφωσης και των ενεργειακών απωλειών του καυστήρα στο περιβάλλον.

Επιπρόσθετα αύξηση του συντελεστή αναμόρφωσης δεν είναι «επιθυμητή» σε όρους εξέργειας. Για το λόγο αυτό, το ελάχιστο δυνατό όριο επιβάλλεται είτε: i) από την στοιχειομετρία της αντίδρασης της αναμόρφωσης, ii) ή από την προθέρμανση του αέρα στο θερμοκρασιακό εύρος 550-650 K και των προϊόντων της αναμόρφωσης στο θερμοκρασιακό εύρος των 1100-1230 K. Τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.7, έχουν προκύψει από τη στρατηγική βελτιστοποίησης που προαναφέρθηκε για εύρος αναμόρφωσης $\varepsilon=100\%$ όταν ο συντελεστής αναμόρφωσης RF ήταν υψηλότερος του 3. Όταν ο συντελεστής αναμόρφωσης ήταν μικρότερος του 3, υπήρχε μια μέγιστη τιμή της παραμέτρου ε , λόγω της στοιχειομετρίας της αντίδρασης αναμόρφωσης.

Στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζεται η επίδραση του συντελεστή αναμόρφωσης και του ενεργειακού ισοζυγίου του καυστήρα στη βέλτιστη θερμοκρασιακή διαφορά ΔT_{sofc} που απαιτείται ώστε να ικανοποιείται το κριτήριο της αδιαβατικής λειτουργίας του SOFC. Η βέλτιστη θερμοκρασιακή διαφορά μειώνεται καθώς τόσο ο συντελεστής

αναμόρφωσης όσο και οι ενεργειακές απώλειες από τον καυστήρα στο περιβάλλον αυξάνονται. Αυτό οφείλεται στο ότι αύξηση του συντελεστή αναμόρφωσης επιφέρει αύξηση της θερμοχωρητικότητας του μίγματος στο SOFC, οδηγώντας σε μείωση του όρου ΔT_{sofc} . Αντιθέτως, οι απώλειες από τον καυστήρα μειώνουν τις τιμές της παραμέτρου AHU, όπως παρουσιάστηκε στο Σχήμα 4.7 και κατά συνέπεια το ποσό της θερμότητας που εκλύεται κατά την οξείδωση του υδρογόνου.

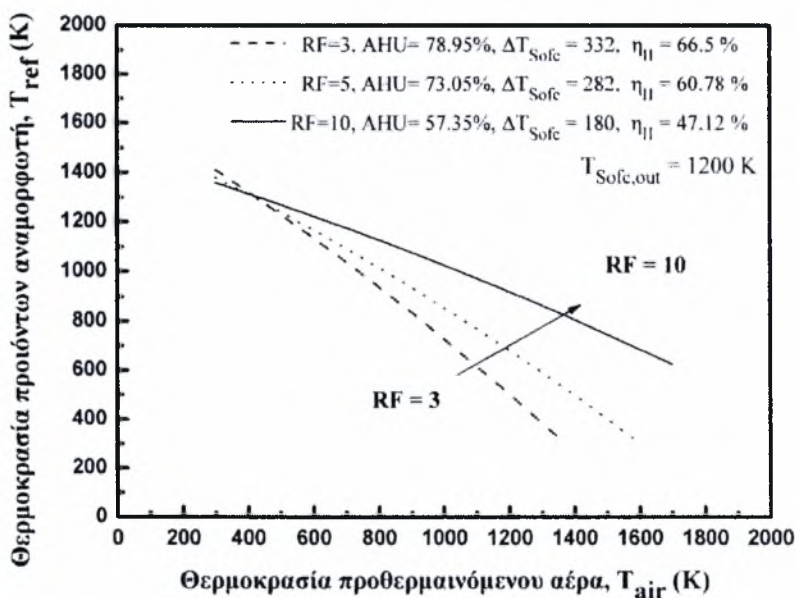


Σχήμα 4.8: Επίδραση του συντελεστή αναμόρφωσης και των απωλειών του καυστήρα στο περιβάλλον στη βέλτιστη θερμοκρασιακή διαφορά ΔT_{sofc} που απαιτείται για να λειτουργεί αδιαβατικά το SOFC (καύσιμο τροφοδοσίας αιθανόλη, $T_{\text{sofc, out}}=1200\text{K}$, $\varepsilon = \varepsilon_{\text{max}}$)

Για το λόγο αυτό, παρά το γεγονός ότι παρουσιάζεται μη γραμμική εξάρτηση του όρου ΔT_{sofc} από το συντελεστή αναμόρφωσης η εξάρτηση των απωλειών του καυστήρα ακολουθεί γραμμική συμπεριφορά (Σχήμα 4.7). Βάσει του προσδιορισμού του εξεργειακού κόστους σε κάθε υπομονάδα, (Σχήμα 4.5), θα ήταν χρήσιμο να προσδιοριστεί η επίδραση του συντελεστή αναμόρφωσης στη θερμοκρασία λειτουργίας του αναμορφωτή και του προθερμαινόμενου αέρα με την ταυτόχρονη επίδρασή τους στις εξεργειακές απώλειες της κάθε υπομονάδας.

Έτσι, στο Σχήμα 4.9 απεικονίζεται η επίδραση του συντελεστή αναμόρφωσης στις θερμοκρασίες λειτουργίας του αναμορφωτή (T_{ref}) και του προθερμαινόμενου αέρα (T_{air}). Αύξηση του συντελεστή αναμόρφωσης επιφέρει υψηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις από τον εξατμιστήρα, επομένως το ισοζύγιο για μηδενικές θερμικές απώλειες από τον καυστήρα (εξίσωση 4-13) ελαχιστοποιεί την παράμετρο AHU συνεπώς και τη συνολική απόδοση του συστήματος. Μια σημαντική πληροφορία που

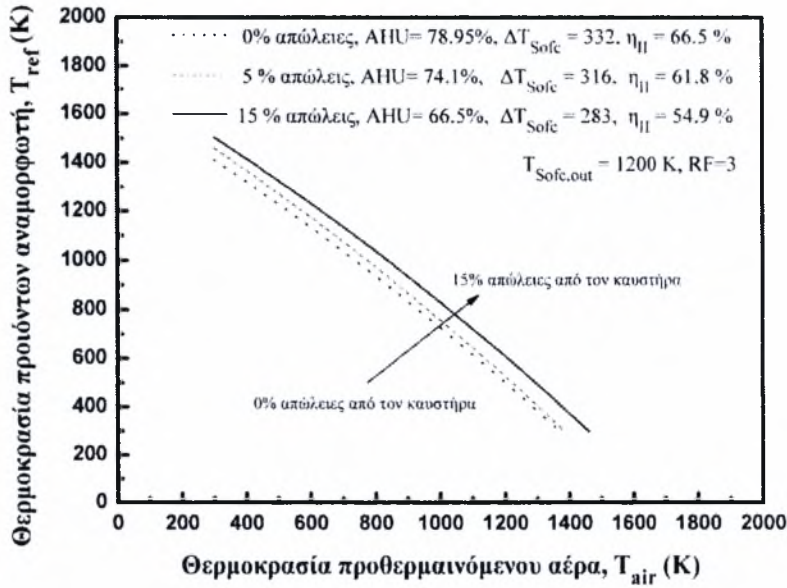
προκύπτει επίσης από τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.9, είναι ότι αύξηση του RF μειώνει την κλίση της εξίσωσης (4-17).



Σχήμα 4.9: Επίδραση του συντελεστή αναμόρφωσης στα ζεύγη θερμοκρασιών του προθερμαινόμενου αέρα και των προϊόντων της αναμόρφωσης.

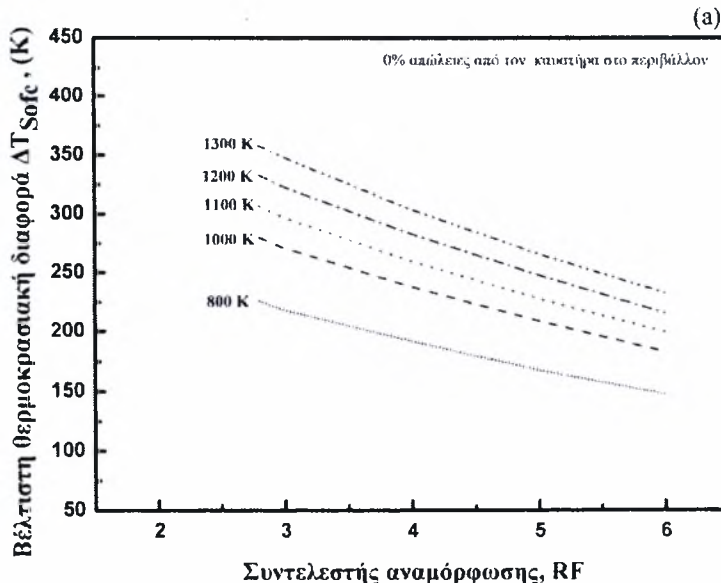
Συνεπώς, οι επιλογές των υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες για την αντίδραση της αναμόρφωσης της αιθανόλης περιορίζονται. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση που τα καύσιμα τροφοδοσίας μπορούν να αναμορφωθούν πλήρως σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, όπως η αιθανόλη και το μεθάνιο, αποδεικνύεται ότι αύξηση του συντελεστή αναμόρφωσης δεν είναι επιθυμητή. Μια τέτοια αύξηση αυτή έχει αρνητική επίδραση: i) στη συνολική απόδοση του συστήματος, και ii) στο εν δυνάμει θερμοκρασιακό εύρος που μπορεί να επιτελεστεί η αναμόρφωση.

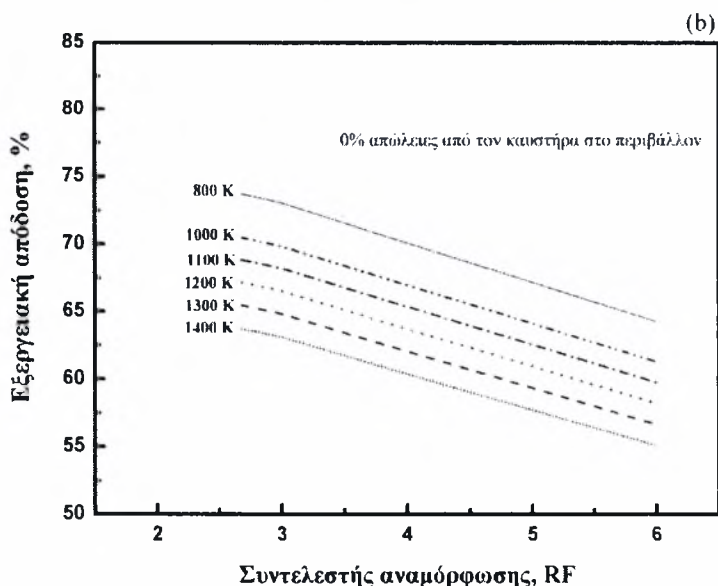
Από το Σχήμα 4.10 προκύπτει ότι αύξηση των απωλειών από τον καυστήρα προς το περιβάλλον (δηλ. αύξηση του ΔH_{loss}) επιφέρει μετατόπιση της καμπύλης σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Εντούτοις, η επίδραση του ισοζυγίου του καυστήρα στις θερμοκρασίες (T_{ref}) και (T_{air}) δεν είναι τόσο δραματική, όσο η επίδραση του συντελεστή αναμόρφωσης. Επομένως δεν μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για το ρόλο της μεταβολής της ενθαλπίας ΔH_{loss} στην επιλογή του καταλύτη για την αναμόρφωση της αιθανόλης, καθώς η μετατόπιση της καμπύλης μπορεί να αποδοθεί στη μείωση της θερμοκρασιακής διαφοράς ΔT_{sofc} όπως παρουσιάστηκε κατά το σχολιασμό του Σχήματος 4.8.



Σχήμα 4.10: Επίδραση των ενεργειακών απωλειών από τον καυστήρα στο περιβάλλον στις θερμοκρασίες των προϊόντων του αναμορφωτή και του προθερμαινόμενου αέρα.

Στα Σχήματα 4.11 (a) και (b) απεικονίζεται η επίδραση του συντελεστή αναμόρφωσης και της επιθυμητής θερμοκρασίας των προϊόντων του SOFC στη βέλτιστη θερμοκρασιακή διαφορά ΔT_{sofc} και τη βέλτιστη εξεργειακή απόδοση του συστήματος αντίστοιχα. Από τα δύο σχήματα γίνεται κατανοητή η επίδραση των σχεδιαστικών παραμέτρων λειτουργίας του συστήματος στη συνολική απόδοσή του. Όπως παρατηρείται, η βέλτιστη θερμοκρασιακή διαφορά ΔT_{sofc} μειώνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου, εξαιτίας της εξάρτησης των θερμοχωρητικότητων των προϊόντων του SOFC από τη θερμοκρασία.





Σχήμα 4.11: Επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας του SOFC (a) στη βέλτιστη θερμοκρασιακή διαφορά ΔT_{sofc} και (b) στη βέλτιστη εξεργειακή απόδοση του συστήματος με τροφοδοσία αιθανόλης για διαφορετικούς συντελεστές αναμόρφωσης.

Τέλος, παρατηρείται πως όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία λειτουργίας του SOFC τόσο μικρότερη είναι η συνολική απόδοση του συστήματος. Πρέπει όμως να τονιστεί στο σημείο αυτό, πως για λόγους που σχετίζονται με τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρολύτες στα SOFC σήμερα, η θερμοκρασία λειτουργίας τους πρέπει να είναι υψηλότερη των 1000K. Κατά αυτόν τον τρόπο καλύπτεται το σχεδιαστικό κριτήριο της επαρκούς ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη οδηγώντας σε υψηλότερες τιμές την απόδοση του SOFC.

4.7 Απόκλιση από τη βέλτιστη λειτουργία του συστήματος και η επίδρασή της στις αναντιστρεπτότητες που εμφανίζονται

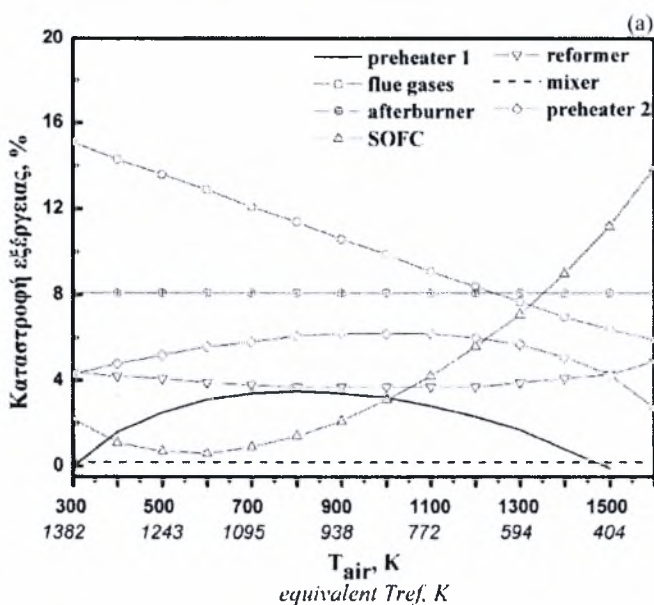
Η λήψη αποφάσεων κατά το σχεδιασμό ενός συστήματος απαιτεί συνήθως κάποιους συμβιβασμούς που υπαγορεύονται από τα διαθέσιμα υλικά, την υπάρχουσα τεχνική υποδομή, τις διάφορες δυσκολίες που εμφανίζονται κατά τη βελτιστοποίηση κ.τ.λ. Στο σύστημα παραγωγής ισχύος που μελετάται, μια απόκλιση από τη βέλτιστη τοπολογία που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 4.6 μπορεί είτε να απαιτηθεί από το σχεδιαστή είτε να εμφανιστεί ως αποτέλεσμα των ανεπιθύμητων αλλαγών ορισμένων παραμέτρων. Και στις δύο περιπτώσεις, είναι σημαντικό να αξιολογηθεί η επίδραση των αναντιστρεπτοτήτων που εμφανίζονται στο σύστημα, λόγω των αλλαγών αυτών, ώστε να βρεθούν οι κατάλληλες τροποποιήσεις για πιθανές βελτιώσεις.

4.7.1 Μη αδιαβατική λειτουργία της Κυψέλης Καυσίμου SOFC

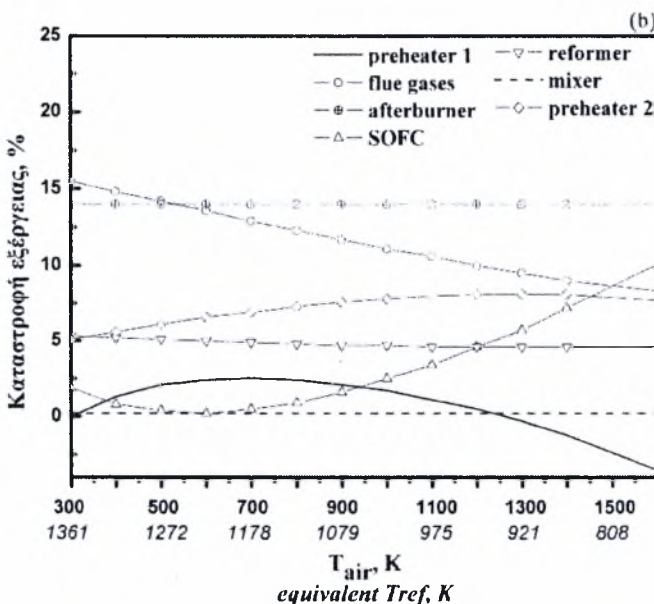
Η στρατηγική βελτιστοποίησης που αναπτύχθηκε υποδεικνύει ότι η αρχική σχεδιαστική παράμετρος που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι η επιθυμητή θερμοκρασία λειτουργίας του SOFC. Ανάλογα με την τιμή της αρχικής αυτής παραμέτρου υπάρχει μια βέλτιστη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ των προϊόντων του αναμορφωτή και του προθερμαινόμενου αέρα (T_{ref} και T_{air}) τα οποία εισέρχονται στο SOFC για να επιτευχθεί αδιαβατική λειτουργία, ελαχιστοποιώντας το εξεργειακό κόστος λόγω μη απόρριψης θερμότητας στο περιβάλλον. Αυτό το στάδιο της βελτιστοποίησης, είναι κρίσιμο για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης της εγκατάστασης καθώς μεγιστοποιεί την εξεργειακή απόδοση της κυψέλης καυσίμου, που είναι η σημαντικότερη υπομονάδα του συστήματος για την παραγωγή της ηλεκτρικής ισχύος. Επιπρόσθετα, ο έλεγχος αυτής της θερμοκρασιακής διαφοράς είναι εμφανές ότι μπορεί να επιτευχθεί πολύ εύκολα με την απλή μέτρηση της θερμοκρασίας των δύο αέριων ρευμάτων. Για το λόγο αυτό, η ανάλυση όλων των άλλων επιδράσεων που οδηγούν στην απόκλιση από τη βέλτιστη λειτουργία του συστήματος θα πραγματοποιηθεί κάνοντας την παραδοχή της αδιαβατικής λειτουργίας του SOFC.

4.7.2 Απόκλιση από τις συνθήκες βέλτιστης λειτουργίας λόγω της απαίτησης για υψηλούς συντελεστές αναμόρφωσης

Ο ρόλος του συντελεστή αναμόρφωσης στο σχεδιασμό και τη βελτιστοποίηση του εξεταζόμενου συστήματος παραγωγής ισχύος με τροφοδοσία αιθανόλης επεξηγήθηκε λεπτομερώς στο σχολιασμό των Σχημάτων 4.5 και 4.6. Παρόλα αυτά θα ήταν χρήσιμο να μελετηθεί η επίδραση που επιφέρει μια πιθανή αλλαγή του RF στις εξεργειακές απώλειες που εμφανίζονται σε κάθε υπομονάδα του συστήματος. Η επίδραση του συντελεστή αναμόρφωσης παρουσιάζεται στα Σχήματα 4.12 (a) και (b), όπου απεικονίζεται ο προσδιορισμός των εξεργειακών απωλειών σε κάθε υπομονάδα ξεχωριστά για δύο τιμές του (RF=5 και RF=10). Από τη σύγκριση των σχημάτων προκύπτει ότι αύξηση του συντελεστή αναμόρφωσης επιφέρει αύξηση του ρυθμού καταστροφής της εξέργειας στον καυστήρα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι αύξηση του συντελεστή αναμόρφωσης, οδηγεί σε μείωση του (AHU) απόλυτου παράγοντα αξιοποίησης του υδρογόνου, γεγονός που σημαίνει ότι το σύστημα λειτουργεί με αυξημένη τη συμμετοχή της καύσης στον καυστήρα.



a) $RF=5$, $\varepsilon=100\%$, $U=72.89\%$, $\Delta T_{sofc}=280$, $\eta_{II}=60.9\%$, $T_{sofc,out}=1200K$



b) $RF=10$, $\varepsilon=100\%$, $U=57.75\%$, $\Delta T_{sofc}=183$, $\eta_{II}=47.6\%$, $T_{sofc,out}=1200K$

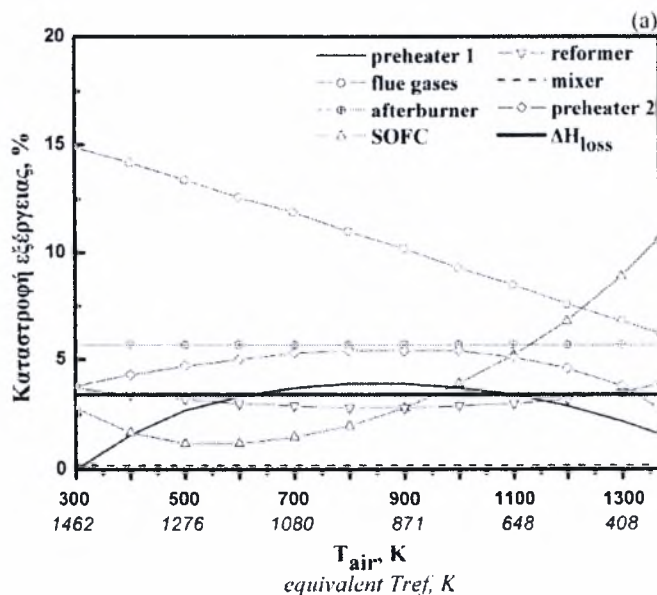
Σχήμα 4.12: Προσδιορισμός της καταστροφής της εξέργειας στις υπομονάδες του συστήματος με τροφοδοσία αιθανόλης για δύο τιμές του συντελεστή αναμόρφωσης: (a) $RF=5$, (b) $RF=10$

Επιπρόσθετα, αύξηση του συντελεστή αναμόρφωσης αυξάνει τα ποσοστά καταστροφής εξέργειας στον αναμορφωτή, λόγω τριβών και υψηλότερης ζήτησης για παροχή θερμότητας, όπως και στον προθερμαντήρα 2 λόγω τριβών και υψηλότερων ρυθμών μεταφοράς θερμότητας. Η αύξηση καταστροφής εξέργειας στα καυσαέρια οφείλεται στην αύξηση της θερμοχωρητικότητάς τους που προκαλείται με την προσθήκη του ατμού. Τέλος, είναι χαρακτηριστικό πως η εξεργειακή ανάλυση μπορεί να προσδιορίσει πότε μια διεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί ή όχι. Έτσι, σε καμία

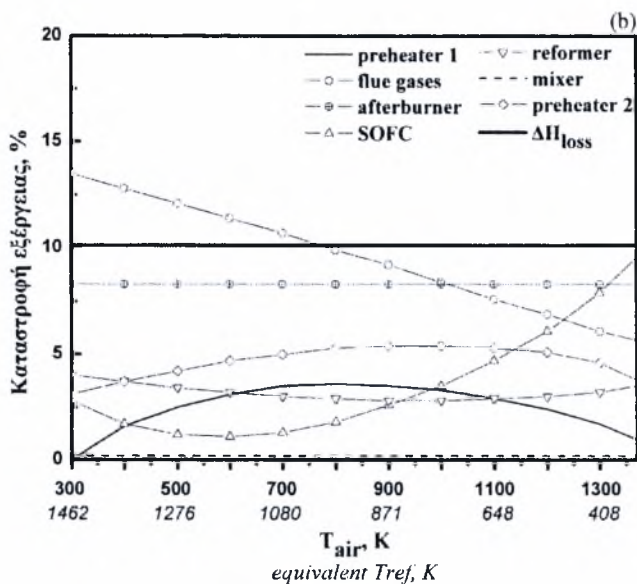
περίπτωση στις συσκευές δεν μπορεί να υπάρξει αρνητική καταστροφή της εξέργειας, υποδεικνύοντας την άμεση παραβίαση του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου και του γεγονότος ότι κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες δεν είναι εφικτή η λειτουργία του συστήματος. Για παράδειγμα, από την παρατήρηση των Σχημάτων 4.12 (a), (b) διακρίνονται ορισμένες περιοχές, όπου λόγω των θερμοκρασιακών διαφορών και των συντελεστών αναμόρφωσης που χρησιμοποιούνται, η εξεργειακή καταστροφή στον προθερμαντήρα 1 γίνεται αρνητική, κάτι που δεν επιτρέπεται καθώς παραβιάζονται οι νόμοι της θερμοδυναμικής. Η πληροφορία παρουσιάζεται σκόπιμα, υποδεικνύοντας τα όρια μέσα στα οποία μπορεί να λειτουργήσει το σύστημα όταν χρησιμοποιούνται οι δεδομένες τιμές των λειτουργικών παραμέτρων.

4.7.3 Απόκλιση από τις συνθήκες βέλτιστης λειτουργίας λόγω απωλειών θερμότητας από τον καυστήρα στο περιβάλλον

Είναι γνωστό πως η απόρριψη θερμότητας από τον καυστήρα στο περιβάλλον έχει αρνητική επίπτωση στη συνολική απόδοση του συστήματος. Λόγω της άμεσης εξάρτησης που υπάρχει μεταξύ του όρου ΔH_{loss} , του εύρους της αναμόρφωσης και του παράγοντα αξιοποίησης του υδρογόνου, εξίσωση (4-13), η απόρριψη θερμότητας μειώνει τον απόλυτο παράγοντα αξιοποίησης AHU και κατεπέκταση τη συνολική απόδοση του συστήματος. Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζεται η επίδραση του ΔH_{loss} τόσο στη σχέση μεταξύ των θερμοκρασιών του αναμορφωτή και του προθερμαινόμενου αέρα, όπως και στους επιμέρους ρυθμούς καταστροφής εξέργειας σε κάθε υπομονάδα του συστήματος.



(a) $RF=3$, $\varepsilon=100\%$, $U=74.1\%$, $\Delta T_{\text{sofc}}=316$, $\eta_{\text{II}}=61.8\%$, $T_{\text{sofc, out}}=1200\text{K}$



(b) $RF=3$, $\varepsilon=100\%$, $U=66.5\%$, $\Delta T_{sofc}=283$, $\eta_{II}=54.5\%$, $T_{sofc.out}=1200K$

Σχήμα 4.13: Προσδιορισμός του ρυθμού καταστροφής εξέργειας στις υπομονάδες του συστήματος όταν (a) οι απώλειες του καυστήρα στο περιβάλλον είναι (a) 5% και (b) 15%.

Στα Σχήματα 4.13 (a) και (b) παρουσιάζεται η καταστροφή της εξέργειας σε κάθε υπομονάδα του συστήματος όταν οι απώλειες από τον καυστήρα στο περιβάλλον είναι 5% και 15% της κατώτερης θερμογόνου δύναμης του καυσίμου αντίστοιχα. Όσο υψηλότερες είναι οι ενεργειακές απώλειες, τόσο μικρότερη είναι η τιμή του απόλυτου παράγοντα αξιοποίησης του υδρογόνου για την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος και τόσο υψηλότερες οι εξεργειακές απώλειες λόγω της υψηλότερης συνεισφοράς της καύσης. Μια σημαντική παρατήρηση, σε σύγκριση με το Σχήμα 4.7, είναι η εμφάνιση του πρόσθετου όρου της καταστροφής της εξέργειας λόγω της απορριπτόμενης θερμότητας από τον καυστήρα στο περιβάλλον ΔH_{loss} .

4.8 Επίδραση του τύπου του καυσίμου που τροφοδοτείται στο σύστημα

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι απαραίτητες παράμετροι για τη βελτιστοποίηση του συγκεκριμένου συστήματος παραγωγής ισχύος με χρήση SOFC ανάλογα με το καύσιμο τροφοδοσίας στο σύστημα (π.χ. υδρογονάνθρακες ή αλκοόλες). Οι τιμές του οριακού συντελεστή αναμόρφωσης (Limiting Reforming Factor – LRF) δηλαδή ο λόγος των υδρατμών προς το καύσιμο κάτω από τον οποίο η εναπόθεση άνθρακα είναι θερμοδυναμικά εφικτή, υπολογίζονται από την αντίδραση Boudouard, $2CO_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + C_{(s)}$. Παρατηρείται πως όσο υψηλότερη είναι η

περιεκτικότητα του καυσίμου σε άνθρακα τόσο υψηλότερος πρέπει να είναι ο (LRF) ώστε να αποφεύγεται η εναπόθεση άνθρακα. Επιπλέον, στον Πίνακα 1 δίνονται οι σταθερές B και C ανάλογα με τη θερμότητα της καύσης και το συντελεστή αναμόρφωσης του κάθε καυσίμου.

Πίνακας 1. Παράμετροι για τη βελτιστοποίηση του συστήματος παραγωγής ισχύος ανάλογα με το καύσιμο τροφοδοσίας*											
	RF ¹	LHV (J/mol)	ΔH_{ref} (J/mol)	Standard chemical energy (J/mol)	B	C	A	U_0^2 (%)	ϵ_0^2 (%)	ΔT_{opt} K	η_{II}^* (%)
Υδρογόνα-άνθρακες											
CH₄	LRF=1.486	802600	164627	831650	0.76190	-0.000357	4	-	-	-	-
	MRF=1.54				0.739901	-0.000357		99	76.74	346	69.93
	SRF=2				0.73854	-0.000357		73.9	100	323	67.78
C₂H₆	LRF=3.26	1428600	268074	1495840	0.759299	-0.002332	7	93	81.44	338	67.63
	SRF=4				0.7400806	-0.002332		99	74.57	321	65.77
C₃H₈	LRF=5.1	2043100	375061	2150400	0.752175	-7.86x10 ⁻⁴	10	88.5	84.99	332	66.69
	SRF=6				0.735813	-7.86x10 ⁻⁴		73.59	100	315	65.07
C₄H₁₀	LRF=6.95	2657300	486298	2805800	0.748104	-1.15x10 ⁻³	13	86.2	86.78	328	66.04
	SRF=8				0.733421	-1.15x10 ⁻³		73.35	100	313	64.60
C₅H₁₂	LRF=8.8	3244900	597395	3461800	0.738685	-0.006925	16	84.7	87.93	326	65.57
	SRF=10				0.7250505	-0.006925		73.2	100	312	64.31
C₆H₁₄	LRF=14.3	5074200	929766	5413100	0.7353545	-0.006862	25	82.97	89.36	322	65.19
	SRF=16				0.7229924	-0.006862		72.99	100	310	64.06
Αλκοόλες											
CH₃OH	LRF=0.825	638200	489691	718000	0.829731	-0.052774	3	-	-	-	-
	MRF=0.882				0.8268223	-0.052774		99	88.16	369	69.90
	SRF=1				0.8191262	-0.052774		87.2	100	363	69.77
C₂H₅OH	LRF=2.68	1235000	173536	1357700	0.7699888	-0.029204	6	89.15	89.29	341	67.16
	SRF=3				0.760293	-0.029204		78.95	100	332	66.52

¹ LRF= οριακός συντελεστής αναμόρφωσης για την αποφυγή εναπόθεσης άνθρακα στους 800K

MRF= ελάχιστος δυνατός συντελεστής αναμόρφωσης για βελτιστοποίηση του συστήματος,

όταν οι ενεργειακές απώλειες από τον καυστήρα στο περιβάλλον είναι μηδενικές

SRF= στοιχειομετρικός συντελεστής αναμόρφωσης

² οι υπολογισμοί αφορούν την περίπτωση όπου οι ενεργειακές απώλειες από τον καυστήρα στο περιβάλλον είναι μηδενικές σύμφωνα με την εξίσωση 4-13

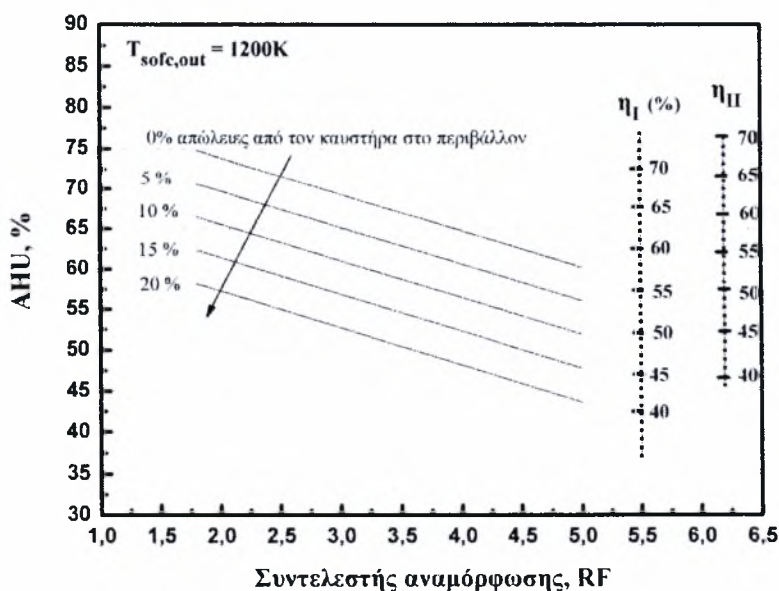
* θερμοκρασία προϊόντων του SOFC, $T_{SOFC, out} = 1200K$

Έτσι, είναι εύκολο να προσδιοριστεί ο γεωμετρικός τύπος που προκύπτει από τις τιμές των παραμέτρων ϵ_0 , U_0 για τον οποίο μηδενίζονται οι ενεργειακές απώλειες από τον καυστήρα προς το περιβάλλον ανάλογα με το χημικό τύπο του καυσίμου τροφοδοσίας ξεχωριστά.. Παρατηρείται πως όσο χαμηλότερος είναι ο συντελεστής αναμόρφωσης του καυσίμου τόσο αποδοτικότερη είναι η λειτουργία του συστήματος. Η ανάγκη για χρήση οριακού συντελεστή αναμόρφωσης εισέρχεται κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του συστήματος, για δύο λόγους: i) να αποφευχθεί η εναπόθεση άνθρακα και ii) από την ανάγκη χρήσης ενός μέγιστου συντελεστή αναμόρφωσης για τον οποίο η εξίσωση (4-13) δεν παραβιάζεται. Για παράδειγμα, στην περίπτωση τροφοδοσίας του συστήματος με μεθάνιο, το εύρος της αντίδρασης αναμόρφωσης δεν μπορεί να υπερβεί ποτέ την τιμή 74.3% $((1.486/2) \times 100)$, όταν χρησιμοποιείται ο οριακός συντελεστής αναμόρφωσης. Όταν απαιτούνται τόσο χαμηλές τιμές για την τιμή της παραμέτρου ϵ , το σύστημα δεν δύναται να λειτουργήσει με μηδενικές

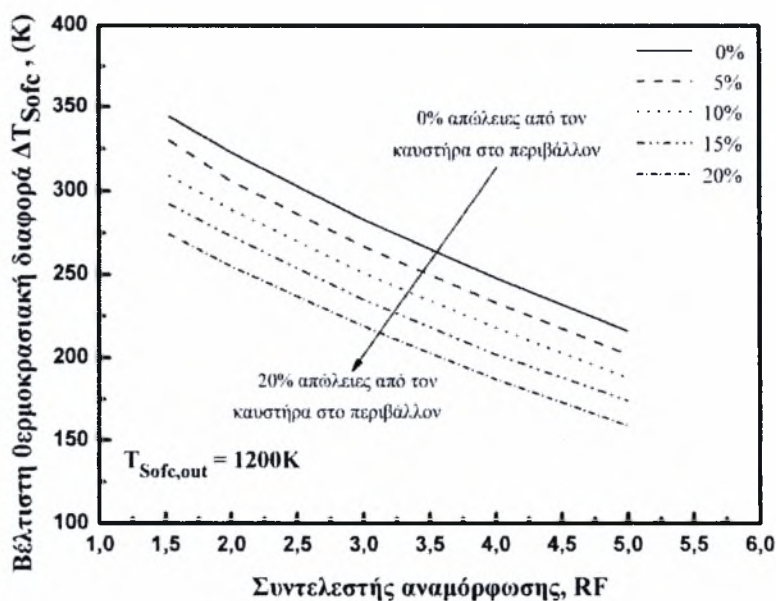
απώλειες. Αναλυτικότερα στον πίνακα παρουσιάζονται οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας ανάλογα με το καύσιμο τροφοδοσίας και τις αντίστοιχες απαιτήσεις του συντελεστή αναμόρφωσης (είτε του οριακού συντελεστή αναμόρφωσης LRF, είτε του μέγιστου δυνατού συντελεστή αναμόρφωσης MRF, είτε του στοιχειομετρικού συντελεστή αναμόρφωσης SRF). Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί πως στους ελαφρούς υδρογονάνθρακες (π.χ. μεθάνιο) η μέγιστη εξεργειακή απόδοση που επιτυγχάνεται είναι υψηλότερη από ότι στους υπόλοιπους. Αυτό εξηγείται λόγω της αναλογίας των ατόμων υδρογόνου-άνθρακα στο μόριο του καυσίμου, που είναι 4 στην περίπτωση του μεθανίου ενώ με την αύξηση των ατόμων του άνθρακα στο μόριο του καυσίμου ο λόγος αυτός είναι πάντα μικρότερος. Τέλος, όσο μικρότερη είναι η αναλογία ατόμων υδρογόνου – άνθρακα, υπάρχει απαίτηση μικρότερης θερμοκρασιακής διαφοράς ΔT_{sofc} , για την επίτευξη της αδιαβατικής λειτουργίας του SOFC.

4.9 Εξεργειακή ανάλυση και βελτιστοποίηση του συστήματος παραγωγής ισχύος με τροφοδοσία μεθανίου

Τα δύο καύσιμα τροφοδοσίας που μελετούνται εκτενώς στο σύστημα παραγωγής ισχύος είναι η αιθανόλη και το φυσικό αέριο (μεθάνιο). Έτσι και στην περίπτωση του μεθανίου ακολουθείται η διαδικασία βελτιστοποίησης που περιγράφηκε. Η επίδραση του συντελεστή αναμόρφωσης και των ενεργειακών απωλειών του καυστήρα στο περιβάλλον απεικονίζεται στο Σχήμα 4.14.



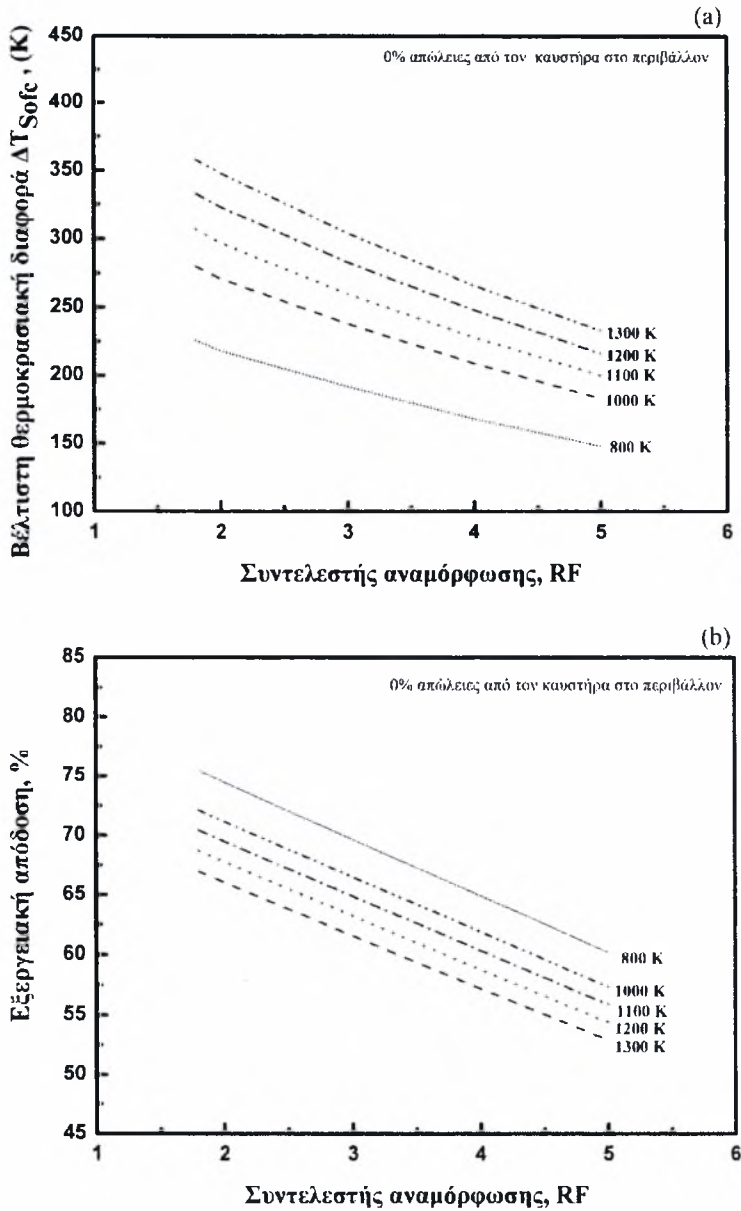
Σχήμα 4.14: Νομογράφημα των αποδόσεων του συστήματος με τροφοδοσία μεθανίου με βάση τους δύο θερμοδυναμικούς νόμους για διαφορετικούς συντελεστές αναμόρφωσης και ποσοστά ενεργειακών απωλειών από τον καυστήρα



Σχήμα 4.15: Επίδραση των θερμικών απωλειών του καυστήρα στο περιβάλλον και του συντελεστή αναμόρφωσης του μεθανίου στη βέλτιστη θερμοκρασιακή διαφορά ΔT_{sofc} .

Επιπλέον, η επίδραση των θερμικών απωλειών του καυστήρα στο περιβάλλον και του συντελεστή αναμόρφωσης του μεθανίου στη βέλτιστη θερμοκρασιακή διαφορά ΔT_{sofc} απεικονίζεται στο Σχήμα 4.15. Παρατηρείται πως στην περίπτωση τροφοδοσίας με μεθάνιο η ενεργειακή και εξεργειακή απόδοση του συστήματος είναι υψηλότερη από ότι στην περίπτωση της αιθανόλης, το σύστημα. Επιπλέον παρατηρείται πως η βέλτιστη θερμοκρασιακή διαφορά ΔT_{sofc} μειώνεται καθώς ο συντελεστής αναμόρφωσης και οι ενεργειακές απώλειες από τον καυστήρα στο περιβάλλον αυξάνονται. Όπως και στην περίπτωση που το καύσιμο τροφοδοσίας ήταν η αιθανόλη, έτσι και εδώ η παρατηρούμενη συμπεριφορά οφείλεται στο γεγονός ότι αύξηση του συντελεστή αναμόρφωσης επιφέρει αύξηση της θερμοχωρητικότητας του μίγματος στο SOFC, οδηγώντας σε μείωση του όρου ΔT_{sofc} .

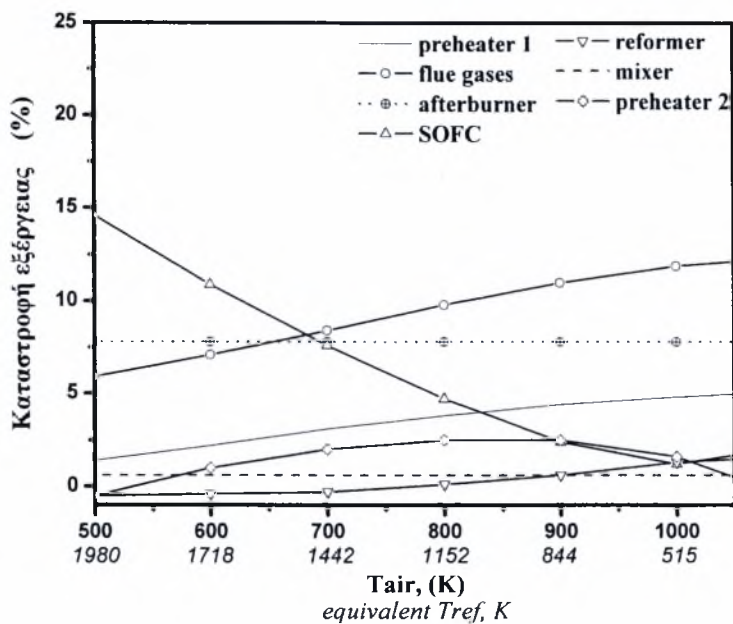
Στα Σχήματα 4.16 (a) και (b) απεικονίζεται η επίδραση της θερμοκρασίας των προϊόντων του SOFC στη βέλτιστη θερμοκρασιακή διαφορά ΔT_{sofc} και τη βέλτιστη εξεργειακή απόδοση του συστήματος με τροφοδοσία μεθανίου. Παρατηρείται πως η βέλτιστη θερμοκρασιακή διαφορά ΔT_{sofc} μειώνεται για χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας του SOFC, λόγω της εξάρτησης των θερμοχωρητικοτήτων των προϊόντων της κυψέλης από τη θερμοκρασία λειτουργίας της. Τέλος, όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία της κυψέλης καυσίμου, τόσο μικρότερη είναι η συνολική εξεργειακή απόδοση του συστήματος.



Σχήμα 4.16: Επίδραση της θερμοκρασίας των προϊόντων του SOFC (a) στη βέλτιστη θερμοκρασιακή διαφορά ΔT_{sofc} και (b) στη βέλτιστη εξεργειακή απόδοση του συστήματος με τροφοδοσία μεθανίου για διαφορετικούς συντελεστές αναμόρφωσης.

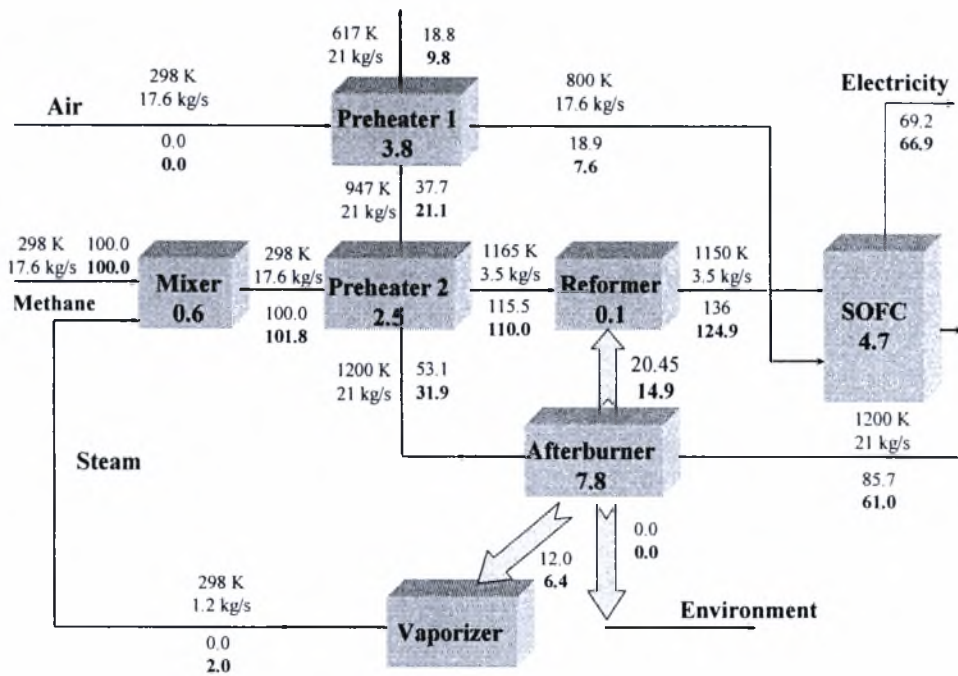
Στο Σχήμα 4.17 παρουσιάζεται ο προσδιορισμός του εξεργειακού κόστους σε κάθε υπομονάδα του συστήματος όταν ο συντελεστής αναμόρφωσης του μεθανίου ίσος με 2.2 (στοιχειομετρικός). Παρατηρείται πως η εξάρτηση του ποσοστού της καταστροφής της εξέργειας στις υπομονάδες, από το ζεύγος των θερμοκρασιών λειτουργίας του αναμορφωτή (T_{ref}) και του προθερμαινόμενου αέρα (T_{air}) διαφέρει σημαντικά σε σύγκριση με την περίπτωση τροφοδοσίας αιθανόλης. Επιπλέον, για ένα εύρος συνδυασμένων τιμών των θερμοκρασιών (T_{ref}) και (T_{air}) παρατηρείται παραβίαση του δεύτερου νόμου καθώς η καταστροφή της εξέργειας στον αναμορφωτή και τον προθερμαντήρα 2 γίνεται αρνητική. Αυτό μπορεί να

αιτιολογηθεί από το γεγονός ότι για χαμηλές θερμοκρασίες προθέρμανσης του αέρα, απαιτούνται εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες για την πραγματοποίηση της αναμόρφωσης του καυσίμου ώστε να καλύπτεται το κριτήριο της αδιαβατικής λειτουργίας του SOFC. Συνεπώς ο αέρας πρέπει να προθερμαίνεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 800K και η αναμόρφωση του καυσίμου να πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μικρότερες των 1150K, ώστε να επιτυγχάνεται η βέλτιστη λειτουργία του συστήματος.



Σχήμα 4.17: Προσδιορισμός του εξεργειακού κόστους στις υπομονάδες του βελτιστοποιημένου συστήματος παραγωγής ισχύος με τροφοδοσία μεθανίου, $RF_{\text{μεθανίου}}=2.2$, $T_{\text{sofc,out}}=1200\text{K}$, $\Delta T_{\text{sofc}}=315$, $\epsilon_0=100\%$, $U_0=72.98\%$, $\eta_{\text{II}}=66.9\%$, για διάφορα ζεύγη θερμοκρασιών του προθερμαινόμενου αέρα και του αναμορφωτή.

Τέλος, βρέθηκε ότι μπορεί να επιτευχθεί η ελαχιστοποίηση της καταστροφής της εξέργειας στο SOFC με μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας του προθερμαινόμενου αέρα (T_{air}). Κάτι τέτοιο όμως δεν είναι εφικτό καθώς υπάρχουν σημαντικά τεχνικά προβλήματα για την πραγματοποίηση της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου (T_{ref}) σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 1100K. Συνεπώς για πρακτικούς λόγους η βελτιστοποίηση του συστήματος με τροφοδοσία μεθανίου πρέπει να πραγματοποιηθεί βάσει των θερμοκρασιών $T_{air}=800\text{K}$ και $T_{ref}=1150\text{K}$, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.18. Όπως προκύπτει από τους μαθηματικούς υπολογισμούς, το ρεύμα των απαερίων της εξόδου περιέχει το 9.8% της πρότυπης χημικής εξέργειας του μεθανίου που τροφοδοτείται. Η κύρια πηγή καταστροφής της εξέργειας είναι ο καυστήρας, με ποσοστό καταστροφής ίσο με 7.8%.



Σχήμα 4.18: Βέλτιστη διαμόρφωση του συστήματος παραγωγής ισχύος με τροφοδοσία μεθανίου ($RF=2.2$, $\epsilon_0=100\%$, $U_0=72.98\%$). Με έντονη γραμματοσειρά οι μονάδες εξέργειας και με κανονική οι μονάδες ενέργειας.

Τέλος, η απαίτηση για την επίτευξη της θερμοκρασίας των 1150K στον αναμορφωτή έχει ως αποτέλεσμα ένα σημαντικό ποσοστό καταστροφής της εξέργειας στους προθερμαντήρες 1 και 2, κάτι το οποίο οφείλεται στην αυξημένη μεταφορά θερμότητας διαμέσου μιας πεπερασμένης θερμοκρασιακής διαφοράς [30].

4.10 Επίδραση της αλλαγής της τοπολογίας του συστήματος

Η ανάλυση, η μαθηματική προσομοίωση και η βελτιστοποίηση του σχεδιασμού ενός συστήματος παραγωγής ισχύος ξεκινάει συνήθως βάσει μιας συγκεκριμένης τοπολογίας του συστήματος. Έπειτα, η προσομοίωση της λειτουργίας του περιγράφει την απόδοσή του καθώς επίσης και τις συνθήκες που απαιτείται να ληφθούν υπόψη για την πραγματοποίηση της βελτιστοποίησης με βάση κάποιο κριτήριο (π.χ. μέγιστη εξεργειακή απόδοση, μείωση του κόστους των υλικών κτλ.). Παρόλα αυτά, η προσπάθεια εύρεσης του βέλτιστου σχεδιασμού του συστήματος είναι εξίσου σημαντική με την βελτιστοποίηση μιας συγκεκριμένης τοπολογίας για το σύστημα [62]. Η αρχή που διέπει το σχεδιασμό ενός συστήματος είναι η ελαχιστοποίηση των συνολικών και τοπικών εμποδίων που παρουσιάζονται [63]. Για παράδειγμα τα συστήματα παραγωγής ισχύος με χρήση SOFC μπορούν να υποστούν αλλαγές στην

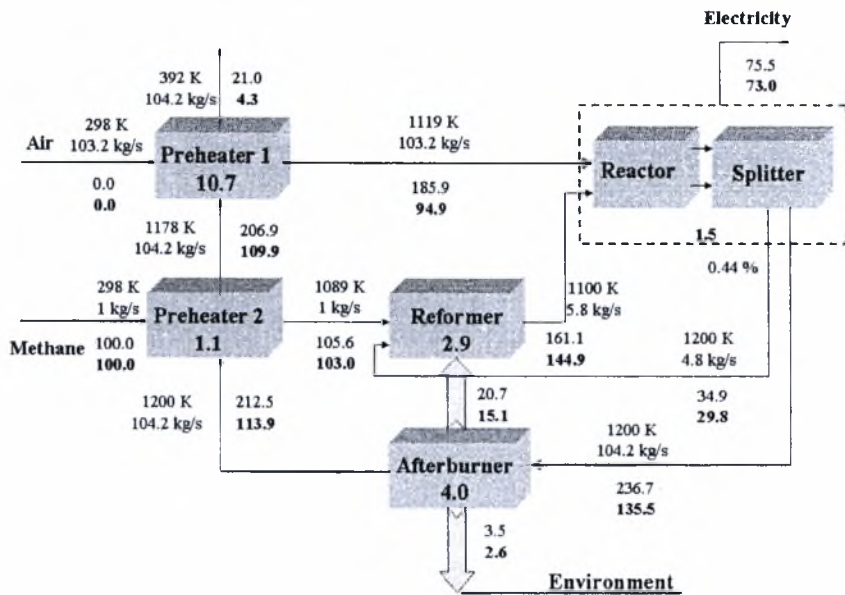
τοπολογία τους με στόχο τη μεγιστοποίηση της απόδοσης ή την ελαχιστοποίηση των θερμοδυναμικών αναντιστρεπτοτήτων λαμβάνοντας υπόψη όποιους περιορισμούς επιβάλλονται. Από την τοπολογία του συστήματος που παρουσιάστηκε (Σχήμα 4.1) η εξίσωση (4-13) παρέχει την εξής συνθήκη:

$$\Delta H_U = B - \Delta H_{\text{loss}} - \varepsilon C \quad [4-18]$$

Η παραπάνω εξίσωση ερμηνεύεται ως εξής. Σε σταθερό ενεργειακό ισοζύγιο του καυστήρα, η μεγιστοποίηση του απόλυτου παράγοντα αξιοποίησης του υδρογόνου ΔH_U και κατεπέκταση η μεγιστοποίηση του παραγόμενου έργου από το σύστημα, απαιτεί κατάλληλες τροποποιήσεις στη μορφολογία του συστήματος, ώστε να αυξηθεί η τιμή της παραμέτρου B (ελαχιστοποίηση της εξάτμισης) και να μειωθεί η τιμή της παραμέτρου C (ελαχιστοποίηση της ανάγκης χρήσης αναμορφωτή). Με βάση τα παρακάτω μελετώνται δύο διαφορετικές τοπολογίες του συστήματος.

4.10.1 Ελαχιστοποίηση των ενεργειακών απαιτήσεων του εξατμιστήρα

Για ένα δεδομένο καύσιμο, η παράμετρος C είναι σταθερή ανεξάρτητα από τον συντελεστή αναμόρφωσης, ενώ η παράμετρος B αυξάνεται με τη μείωση του όρου ΔH_{vap} . Επομένως, το παραγόμενο έργο μπορεί να αυξηθεί είτε με τη μείωση του συντελεστή αναμόρφωσης όπως σχολιάστηκε εκτενώς στις προηγούμενες παραγράφους, ή με την ελαχιστοποίηση της απαίτησης για την ύπαρξη εξατμιστήρα η οποία επιφέρει ταυτόχρονη αλλαγή στην τοπολογία του συστήματος. Η προσέγγιση αυτή ακολουθήθηκε και στη βιβλιογραφία [8. 26] κατά την τροποποίηση της τοπολογίας ενός συστήματος παραγωγής ισχύος με τροφοδοσία μεθανίου. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιείται ο διαχωρισμός ενός μέρους των προϊόντων που εξέρχονται από το SOFC και εισέρχεται στον αναμορφωτή (ανακύκλωση) με σκοπό υποστηριχθεί η αντίδραση αναμόρφωσης χωρίς την απαίτηση για εξωτερική παροχή υδρατμού. Πραγματοποιώντας την παραπάνω αλλαγή βρέθηκε ότι για την ίδια τιμή του συντελεστή αναμόρφωσης του μεθανίου, $RF=2.2$ (στοιχειομετρικός), η συνολική εξεργειακή απόδοση του συστήματος μπορεί να αυξηθεί από 66.9% (Σχήμα 4.18) σε 73 % (Σχήμα 4.19), ακόμη και στην περίπτωση που οι θερμικές απώλειες από τον καυστήρα προς το περιβάλλον δεν είναι μηδενικές αλλά 3.5%.



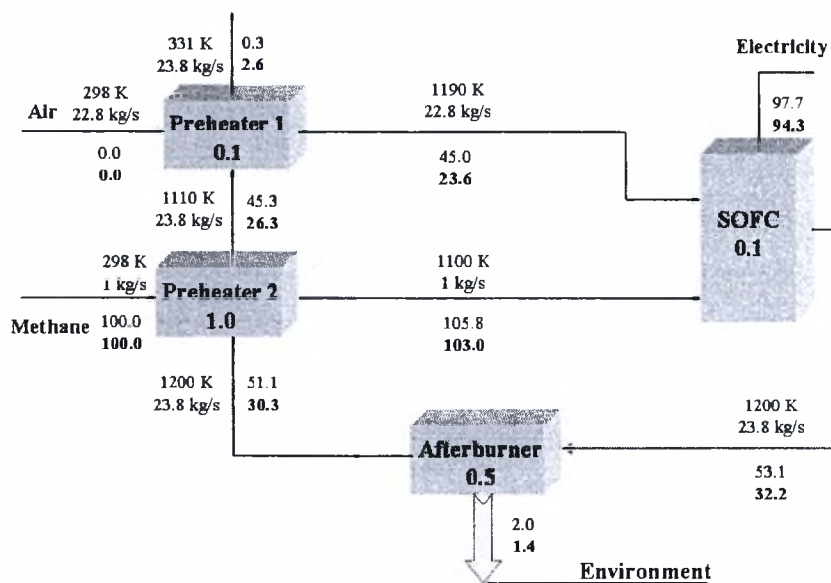
Σχήμα 4.19: Βελτιστοποίηση της λειτουργίας του συστήματος παραγωγής ισχύος με τροφοδοσία μεθανίου με βάση τη νέα τοπολογία. (RF=2.2, ϵ =90%, U=75%). Με έντονη γραμματοσειρά οι μονάδες εξέργειας και με κανονική οι μονάδες ενέργειας.

Επιπρόσθετα, με βάση τις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου βρέθηκε πως ένα ποσοστό 0.44% των προϊόντων που εξέρχονται από την κυψέλη καυσίμου απαιτείται να ανακυκλωθεί στον αναμορφωτή ώστε να καλυφθούν οι ανάγκες της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως με την αλλαγή αυτή στην τοπολογία του συστήματος παρατηρείται αύξηση της συνολικής απόδοσης κατά 9% περίπου.

4.10.2 Απευθείας οξείδωση του καυσίμου στην κυψέλη καυσίμου SOFC, χωρίς το στάδιο της αναμόρφωσης

Ακόμα υψηλότερες αποδόσεις μπορούν να επιτευχθούν από το σύστημα με περαιτέρω τροποποιήσεις στην τοπολογία του και ειδικότερα όταν σε αυτή δεν περιλαμβάνεται τόσο ο εξατμιστήρας όσο και ο αναμορφωτής ταυτόχρονα. Σύμφωνα με την τροποποίηση αυτή η οξείδωση του καυσίμου πραγματοποιείται απευθείας στο SOFC, χωρίς το ενδιάμεσο στάδιο της εξωτερικής του αναμόρφωσης στον αναμορφωτή. Η απευθείας οξείδωση ενός υδρογονάνθρακα σε μια κυψέλη καυσίμου SOFC, μπορεί θεωρητικά να επιτευχθεί λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας της. Στην πραγματικότητα όμως η επιτέλεσή της αποτρέπεται λόγω των χρησιμοποιούμενων ανοδικών υλικών (συνήθως Ni-YSZ) τα οποία αδυνατούν να καταλύσουν πλήρως το σχηματιζόμενο άνθρακα. Για την επίλυση αυτού του

προβλήματος έχει βρεθεί ότι η προσθήκη ατμού στην είσοδο του SOFC (εσωτερική αναμόρφωση) ή ακόμη καλύτερα η αναμόρφωση του υδρογονάνθρακα με υδρατμό σε έναν ξεχωριστό αντιδραστήρα (εξωτερική αναμόρφωση) είναι αποτελεσματικότερη. Πρόσφατες εργασίες στην κατεύθυνση της εύρεσης ανοδικών καταλυτών για την απευθείας οξείδωση υδρογονανθράκων σε SOFCs καταδεικνύουν δύο μεθόδους για την αντιμετώπιση του προβλήματος του σχηματισμού του άνθρακα. Η πρώτη αφορά στην επιλογή των κατάλληλων ανόδων και ταυτόχρονη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου σε χαμηλό εύρος θερμοκρασιών (500-700°C), όπου η εναπόθεση άνθρακα δεν ευνοείται [64-66]. Η δεύτερη αφορά στη χρήση κραμάτων μετάλλου – κεραμικού ως καταλυτών, όπως τα Ni-cermets, όπου το νικέλιο (Ni) αντικαθίσταται από κάποιο άλλο μέταλλο (π.χ. χαλκό-Cu), το οποίο δεν ευνοεί την αντίδραση σχηματισμού άνθρακα [67, 68].



Σχήμα 4.20: Βελτιστοποίηση της λειτουργίας του συστήματος παραγωγής ισχύος με απευθείας οξείδωση του μεθανίου στην κυψέλη καυσίμου SOFC, απουσία αναμορφωτή. Με έντονη γραμματοσειρά οι μονάδες εξέργειας και με κανονική οι μονάδες ενέργειας.

Και οι δύο αυτές μέθοδοι, είναι υψηλά υποσχόμενες για μελλοντική ανάπτυξη και λειτουργία των SOFCs με απευθείας τροφοδοσία κάποιου υδρογονάνθρακα, κυρίως μεθανίου. Για το λόγο είναι ενδιαφέρον να διερευνηθεί η μεγιστοποίηση της σταθεράς B (ελαχιστοποίηση της εξάτμισης) με ταυτόχρονη ελαχιστοποίηση της σταθεράς C (αποφυγή του σταδίου της αναμόρφωσης) στην απόδοση του συστήματος. Στο Σχήμα 4.21 παρουσιάζεται η λειτουργία του συστήματος παραγωγής ισχύος με τροφοδοσία μεθανίου χωρίς την παρουσία τόσο αναμορφωτή όσο και εξατμιστήρα

για τιμή του παράγοντα χρήσης του μεθανίου ίση με $U_{\text{CH}_4} = 98\%$. Η ολική απόδοση του συστήματος μπορεί να λάβει πολύ υψηλές τιμές, $\sim 94.3\%$ ως προς την πρότυπη χημική εξέργεια του μεθανίου εξαιτίας της υψηλής τιμής του παράγοντα αξιοποίησής του (98%). Η βέλτιστη θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ των εισερχόμενων και των εξερχόμενων μιγμάτων στο SOFC είναι της τάξης των $\Delta T_{\text{sofc}} = 4\text{K}$ και μπορεί να μεταβληθεί χωρίς να επηρεάσει σημαντικά τη λειτουργία του.

4.11 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο αναπτύχθηκε ένα μαθηματικό μοντέλο με σκοπό την περιγραφή και τη βελτιστοποίηση της απόδοσης ενός συστήματος παραγωγής ισχύος με χρήση κυψελών καυσίμου τύπου SOFC. Τα καύσιμα τροφοδοσίας που εξετάζονται στο σύστημα είναι η αιθανόλη και το μεθάνιο. Το σύστημα απαρτίζεται από την κυψέλη καυσίμου SOFC, τον εξωτερικό αναμορφωτή, τον καυστήρα, τον εξατμιστήρα και δύο εναλλάκτες θερμότητας. Η διαδικασία που πρέπει να ακολουθηθεί για την βελτιστοποίηση της λειτουργίας του συστήματος με βάση τους δύο θερμοδυναμικούς νόμους παρουσιάζεται αναλυτικά. Πιο συγκεκριμένα η αρχή διατήρησης της ενέργειας και η μέθοδος της εξεργειακής ανάλυσης συνδυάζονται για: i) την εύρεση των γενικών κατευθύνσεων που πρέπει να ακολουθούνται κατά το σχεδιασμό ενός τέτοιου συστήματος και ii) τον καθορισμό μιας βέλτιστης τοπολογίας του συστήματος. Μέσα από λεπτομερή παραμετρική ανάλυση καταδεικνύονται οι τεχνικές για την εύρεση της βέλτιστης λειτουργίας, ενώ παρουσιάζονται χρήσιμες πληροφορίες και κριτήρια για τη λήψη αποφάσεων. Επιπλέον, εξάγονται σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τις λειτουργικές παραμέτρους του συστήματος, όπως ο συντελεστής αναμόρφωσης του καυσίμου, η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου, η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αναμόρφωση του καυσίμου, ο παράγοντας χρήσης του υδρογόνου και η έκταση της αναμόρφωσης του καυσίμου.

Πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση που στο σύστημα παραγωγής ισχύος τροφοδοτείται αιθανόλη, για την ελαχιστοποίηση των συνολικών απωλειών πρέπει το ποσό της εκλυόμενης θερμότητας από τον καυστήρα να είναι ίσο με τα ποσά θερμότητας που απαιτούνται από τον αναμορφωτή και τον εξατμιστήρα. Επιπρόσθετα για την ελαχιστοποίηση των θερμικών απωλειών από την κυψέλη καυσίμου προς το περιβάλλον (αδιαβατική λειτουργία του SOFC) πρέπει το μίγμα των αντιδρώντων να εισέρχεται στην άνοδο της κυψέλης καυσίμου σε χαμηλότερη θερμοκρασία από ότι η

ίδια λειτουργεί. Υπάρχει με άλλα λόγια μια βέλτιστη θερμοκρασιακή διαφορά ανάμεσα στη θερμοκρασία λειτουργίας του SOFC και τη θερμοκρασία εισαγωγής των αντιδρώντων στην άνοδο του SOFC. Η διαφορά αυτή πρέπει να είναι τέτοια ώστε το ποσό της εκλυόμενης θερμότητας λόγω της οξειδωσης του υδρογόνου στην άνοδο να απορροφάται πλήρως από το αέριο μίγμα των αντιδρώντων. Στην παρούσα ανάλυση για να καλυφθούν τα κριτήρια της αδιαβατικής λειτουργίας του SOFC, των μηδενικών θερμικών απωλειών από τον καυστήρα προς το περιβάλλον σε δεδομένη τιμή του συντελεστή αναμόρφωσης της αιθανόλης ίση με 3 (ώστε να αποφευχθεί η εναπόθεση άνθρακα στον αναμορφωτή) η βέλτιστη θερμοκρασιακή διαφορά ΔT_{SOFC} είναι 332K. Επίσης είναι σημαντικό να υπολογιστεί το ποσοστό της εξέργειας που καταστρέφεται σε κάθε υπομονάδα του συστήματος ξεχωριστά. Έτσι, για δεδομένη θερμοκρασιακή διαφορά ανάμεσα στη θερμοκρασία προθέρμανσης του αέρα και στη θερμοκρασία εισαγωγής των προϊόντων της αναμόρφωσης στο SOFC (αντιδρώντα), οι υπομονάδες με την κύρια συνεισφορά στην καταστροφή της εξέργειας είναι ο καυστήρας και ο προθερμαντήρας 2, δηλαδή ο εναλλάκτης θερμότητας πριν την είσοδο του SOFC. Όσον αφορά την επίδραση του συντελεστή αναμόρφωσης του καυσίμου (λόγος υδρατμού προς καύσιμο), όσο μεγαλύτερος είναι τόσο υψηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις εισάγει από τον εξατμιστήρα. Βέβαια η τιμή του συντελεστή αναμόρφωσης δεν μπορεί στην πραγματικότητα να είναι μικρότερη από 3 καθώς θερμοδυναμικά επιτρέπεται η εναπόθεση άνθρακα στον αναμορφωτή (οδηγεί σε δηλητηρίαση του καταλύτη) κάτι το οποίο πρέπει να αποφεύγεται για την ομαλή λειτουργία του συστήματος [69, 70].

Στην περίπτωση που το καύσιμο τροφοδοσίας στο σύστημα παραγωγής ισχύος είναι το μεθάνιο ο στοιχειομετρικός συντελεστής αναμόρφωσης είναι 2.2, για την αποφυγή σχηματισμού άνθρακα. Έτσι, για συγκεκριμένη βέλτιστη θερμοκρασιακή διαφορά ΔT_{SOFC} παρατηρείται πως για μείωση των εξεργειακών απωλειών από το SOFC η προθέρμανση του αέρα που εισέρχεται στην κάθοδο πρέπει να είναι υψηλότερη των 800K και η αναμόρφωση του μεθανίου να πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 1150K. Όμως, στο σημείο αυτό εισέρχεται ένας σχεδιαστικός περιορισμός καθώς η πραγματοποίηση της αναμόρφωσης του μεθανίου στους ήδη υπάρχοντες καταλύτες δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί σε τέτοιες θερμοκρασίες. Αναπόφευκτα η ανάλυση εστιάζεται σε θερμοκρασία λειτουργίας του αναμορφωτή ίση με 1150K. Παρατηρείται πως οι κύριες υπομονάδες που συνεισφέρουν στην καταστροφή της εξέργειας στην περίπτωση αυτή είναι ο

καυστήρας και η κυψέλη καυσίμου. Παρόλα αυτά παρατηρείται πως το σύστημα παραγωγής ισχύος δύναται να λειτουργήσει αποδοτικότερα όταν το καύσιμο τροφοδοσίας είναι το μεθάνιο σε σύγκριση με την περίπτωση της αιθανόλης.

Τέλος πραγματοποιήθηκαν οι εξής αλλαγές στην τοπολογία του συστήματος για την μεγιστοποίηση της συνολικής απόδοσης και την ελαχιστοποίηση των θερμικών αναντιστρεπτοτήτων: i) κατάργηση του εξατμιστήρα και ii) απευθείας οξείδωση του καυσίμου στην κυψέλη καυσίμου, χωρίς το ενδιάμεσο στάδιο της αναμόρφωσης. Παρατηρείται πως με την κατάργηση του εξατμιστήρα και κατάλληλες αλλαγές στην τοπολογία του συστήματος η συνολική απόδοση αυξάνεται κατά 9% περίπου. Στην δεύτερη περίπτωση όπου πραγματοποιείται απευθείας οξείδωση του καυσίμου στο SOFC η συνολική απόδοση μπορεί να κυμανθεί σε πολύ υψηλές τιμές, ανάλογα και με την τιμή του παράγοντα χρήσης του καυσίμου.

Βιβλιογραφία

- [1] <http://www.appletreeblog.com/wp-content/2008/04/oil-price-history.jpg>. oil price history, *last accessed 15 October 2008*.
- [2] http://www.carbonindependent.org/images/oil_price3.jpg. oil price, *last accessed 15 October 2008*.
- [3] Ελληνική Πλατφόρμα Υδρογόνου, *Ελληνικός Οδικός Χάρτης για το Υδρογόνο και τις Κυψέλες Καυσίμου*, (2007) pp. 1-50.
- [4] Y. Cengel, M Boles, *Thermodynamics, an engineering approach*, Mc-Graw Hill Companies, Inc., 1998.
- [5] Γ. Ανδρεάδης, Μ. Φυτιλή, Μ. Μιχαλάκη και Π. Τσιακάρας, *Επίδραση των δομικών χαρακτηριστικών ανόδων PtM (Ru, Sn, Pd, W) PEMFC στη λειτουργία κυψέλης καυσίμου με τροφοδοσία αιθανόλης*, 2ο Πανελλήνιο Συνέδριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Βιοκαυσίμων, 26-27 Απριλίου, 2007, Καρδίτσα.
- [6] S. Carnot, *Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a developper cette puissance*, Translated by R. Thurston, New York, 1890; new edition, New York, 1943: *Reflections on the Motive power of Heat and on Machines fitted to develop this Power*, (1824).
- [7] J. Mayer, *Bemerkungen uber die Krafte der unbelebten*, Natur Annalen der Chemie und Pharmacie, 42 (1842) pp. 233-240.
- [8] K. Bedringas, *The exergy concept in simulation of power systems*, PhD Thesis, 1993, Norwegian Institute of Technology, University of Trondheim, in Department of thermodynamics, Trondheim.
- [9] R. Clausius, *Uber die bewegende Kraft der Warme und die Gesetze, welche sich daraus fur die Warmelehre selbst ableiten lassen*. Translated by J. Tyndall 1851: *On the Moving Force of Heat and the Laws regarding the Nature of Heat itself which are deducible therefrom.*, Phil. Mag., 2 (1850) pp. 4.
- [10] L. Kelvin, *On the dynamical theory of heat, with numerical results deduced from mr. Joule's equivalent of a thermal unit, and M. Regnault's observations on steam*, Trans. Royal Society, Edinburgh, 20 (1851) pp. part 2.
- [11] M. Gouy, *Sur l'energie utilisable*, Journal of Physique VIII, (1889) pp. 501-518.
- [12] A. Stodola, *Die Kreisprozesse der Gasmachine*, Zeithchr. Verein. dt. Ing., 42 (1898) pp. 1088.
- [13] A. Stodola, *Steam Turbines*, translated by L.C. Lewenstein, Van Norstand, (1905) pp. 402.
- [14] W. Nusselt, *Die Entropievermehrung in der Gasmachine durch die nicht umkehrbare Ausfuhrung der Verbrennung*, Zeitschr. fur das gesamte Turbinenwesen, 1 (1917) pp. 1-3.
- [15] Y. Cengel and M. Boles, *Θερμοδυναμική για Μηχανικούς*, επ. μετάφρασης Π. Τσιακάρας, τόμοι Α και Β, εκδόσεις Α. Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 1998.
- [16] S. Singhal and K. Kendall, *High temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design and applications*, Elsevier, Oxford, UK, p.430, 2003.
- [17] E. Sciubba, *Beyond thermoeconomics? The concept of Extended Exergy Accounting and its application to the analysis and design of thermal systems*, *Exergy*, An International Journal, 1 (2001) pp. 68-84.
- [18] M. Rosen and I. Dincer, *Exergy as the confluence of energy, environment and sustainable development*, *Exergy*, An International Journal, 1 (2001) pp. 3-13.
- [19] W. Dunbar and N. Lior, *Sources of combustion irreversibility*, *Combustion Science Technologies*, 103 (1994) pp. 41-61.


- [20] W. Dunbar, N. Lior and R. Gaggioli, *Combining fuel cells with fuel-fired power plants for improved exergy efficiency*, Energy, 16 (1991) pp. 1259-1274.
- [21] J. Caton, *On the destruction of availability (exergy) due to combustion processes - with specific application to internal-combustion engines*, Energy, 25 (2000) pp. 1097-1117.
- [22] R. Petela, *Application of exergy analysis to the hydrodynamic theory of detonation in gases*, Fuel processing technology, 67 (2000) pp. 131-145.
- [23] J. Hirschenhofer, D. Stauffer, R. Engleman, M. Klett, Fuel Cell Handbook, Business/Technology Books, 1997.
- [24] T. Benjamin, E. Camara and L. Marianowski, *Handbook of Fuel Cell Performance*, Institute of Gas Technology, Chicago, Illinois, 1980.
- [25] N. Minh and T. Takahashi, Science and technology of ceramic fuel cells, Elsevier Science B.V., (1995) pp.
- [26] K. Bedringas, I. Ertesvag, S. Byggstyl and B. Magnussen, *Exergy analysis of solid-oxide fuel-cell (SOFC) systems*, Energy, 22 (1997) pp. 403-412.
- [27] R. Cownden, M. Nahon and M. Rosen, *Exergy analysis of a fuel cell power system for transportation applications*, Exergy, An International Journal, 1 (2001) pp. 112-121.
- [28] P. van den Oosterkamp, A. Goorse and L. Blomen, *Review of an energy and exergy analysis of a fuel cell system*, Journal of Power Sources, 41 (1993) pp. 239-252.
- [29] A. Bejan, G. Tsatsaronis and M. Moran, *Thermal design and optimization*, John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [30] T. Kotas, The exergy method of thermal plant analysis, Krieger Publishing Company, London: Butterworths, p.328, 1985.
- [31] R. Gaggioli and W. Dunbar, *EMF, maximum power and efficiency of fuel cells*, in Fundamentals of Thermodynamics and Exergy Analysis, New York, p.p. 7-11, 1990.
- [32] S. Ratkje and S. Moller-Holst, *Exergy efficiency and local heat production in solid oxide fuel cells*, Electrochimica Acta, 38 (1993) pp. 447-453.
- [33] V. Janardhanan, V. Heuveline and O. Deutschmann, *Performance analysis of a SOFC under direct internal reforming conditions*, Journal of Power Sources, 172 (2007) pp. 296-307.
- [34] A. Qi, B. Peppley and K. Karan, *Integrated fuel processors for fuel cell application: A review*, Fuel Processing Technology, 88 (2007) pp. 3-22.
- [35] N. Hotz, S. Senn and D. Poulikakos, *Exergy analysis of a solid oxide fuel cell micropowerplant*, Journal of Power Sources, 158 (2006) pp. 333-347.
- [36] A. Akkaya, B. Sahin and H. Huseyin Erdem, *Exergetic performance coefficient analysis of a simple fuel cell system*, International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) pp. 4600-4609.
- [37] M. Ni, M. Leung and D. Leung, *Mathematical modelling of proton-conducting solid oxide fuel cells and comparison with oxygen-ion-conducting counterpart*, Fuel Cells, 7 (2007) pp. 269-278.
- [38] T. Chung, Y. Chyou, W. Hong, Y. Cheng and K. Lin, *Influence of energy recuperation on the efficiency of a solid oxide fuel cell power system*, Energy and Fuels, 21 (2007) pp. 314-321.
- [39] V. Mas, R. Kipreos, N. Amadeo and M. Laborde, *Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method*, International Journal of Hydrogen Energy, 31 (2006) pp. 21-28.

- [40] S. Assabumrungrat, V. Pavarajarn, S. Charojrochkul and N. Laosiripojana, *Thermodynamic analysis for a solid oxide fuel cell with direct internal reforming fueled by ethanol*, Chemical Engineering Science, 59 (2004) pp. 6015-6020.
- [41] S. Douvartzides, F. Coutelieris and P. Tsiakaras, *On the systematic optimization of ethanol fed SOFC-based electricity generating systems in terms of energy and exergy*, Journal of Power Sources, 114 (2003) pp. 203-212.
- [42] Z. Rant, *Die heiztechnik und der zweite hauptsatz der thermodynamik*, Gaswarne, (1963) pp. 31-48.
- [43] W. Fratzcher and G. Gruhn, *Die bedeutung und bestimmung des umgebungszustands fur exergetische untersuchungen*, Brennstoff-Warme-Kraft, (1965) pp. 337-341.
- [44] J. Szargut, D. Morris and F. Steward, *Exergy analysis of thermal, chemical and metallurgical processes*, New York: Hemisphere, pp. 297-309, 1988.
- [45] F. Coutelieris, S. Douvartzides and P. Tsiakaras, *The importance of the fuel choice on the efficiency of a solid oxide fuel cell system*, Journal of Power Sources, 123 (2003) pp. 200-205.
- [46] S. Douvartzides, F. Coutelieris and P. Tsiakaras, *Exergy analysis of a solid oxide fuel cell power plant fed by either ethanol or methane*, Journal of Power Sources, 131 (2004) pp. 224-230.
- [47] S. Douvartzides, F. Coutelieris, A. Demin and P. Tsiakaras, *Electricity from ethanol fed SOFCs: the expectations for sustainable development and technological benefits*, International Journal of Hydrogen Energy, 29 (2004) pp. 375-379.
- [48] E. Garcva and M. Laborde, *Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: Thermodynamic analysis*, International Journal of Hydrogen Energy, 16 (1991) pp. 307-312.
- [49] F. Kalhammer, P. Prokopius, V. Roan and G. Voecks, *Status and Prospects of Fuel Cells as Automotive Engines*, FCTAP, California, 1998.
- [50] Y. Lwin, W. Daud, A. Mohamad and Z. Yaakob, *Hydrogen production from steam-methanol reforming: thermodynamic analysis*, International Journal of Hydrogen Energy, 25 (2000) pp. 47-53.
- [51] D. Ridler and M. Twigg, *Steam reforming*, in *Catalyst Handbook*, Manson Publishing Ltd: London, England, 1996, p. Chapter 5.
- [52] P. Tsiakaras, A. Demin, S. Douvartzides and N. Georgakakis, *Ethanol utilization in solid oxide fuel cells: A thermodynamic approach*, Ionics, 5 (1999) pp. 206-212.
- [53] K. Vasudeva, N. Mitra, P. Umasankar and S. Dhingra, *Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis*, International Journal of Hydrogen Energy, 21 (1996) pp. 13-18.
- [54] J. Smith, H. Ness and M. Abbott, *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, McGraw-Hill, Inc, 1996.
- [55] S. Cavallaro and S. Freni, *Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell. A preliminary kinetic investigation*, International Journal of Hydrogen Energy, 21 (1996) pp. 465-469.
- [56] A. Fatsikostas, D. Kondarides and X. Verykios, *Steam reforming of biomass-derived ethanol for the production of hydrogen for fuel cell applications*, Chemical Communications, (2001) pp. 851-852.
- [57] S. Freni, *Rh based catalysts for indirect internal reforming ethanol applications in molten carbonate fuel cells*, Journal of Power Sources, 94 (2001) pp. 14-19.
- [58] S. Freni, S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro and F. Frusteri, *Steam reforming of ethanol on Ni/MgO catalysts: H₂ production for MCFC*, Journal of Power Sources, 108 (2002) pp. 53-57.

- [59] S. Freni, N. Mondello, S. Cavallaro, G. Cacciola, V. Parmon and V. Sobyenin, *Hydrogen production by steam reforming of ethanol: A two step process*, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 71 (2000) pp. 143-152.
- [60] V. Galvita, G. Semin, V. Belyaev, V. Semikolenov, P. Tsiakaras and V. Sobyenin, *Synthesis gas production by steam reforming of ethanol*, Applied Catalysis A: General, 220 (2001) pp. 123-127.
- [61] F. Maripo, E. Cerrella, S. Duhalde, M. Jobbagy, M. Laborde, *Hydrogen from steam reforming of ethanol. Characterization and performance of copper-nickel supported catalysts*, International Journal of Hydrogen Energy, 23 (1998) pp. 1095-1101.
- [62] A. Bejan, *Thermodynamic optimization of geometry in engineering flow systems*, Exergy, An International Journal, 1 (2001) pp. 269-277.
- [63] A. Bejan, *Shape and structure, from engineering to nature*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2000.
- [64] R. Doshi, C. Alcock, N. Gunasekaran and J. Carberry, *Carbon Monoxide and Methane Oxidation Properties of Oxide Solid Solution Catalysts*, Journal of Catalysis, 140 (1993) pp. 557-563.
- [65] E. Murray, T. Tsai and S. Barnett, *A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode*, Nature, 400 (1999) pp. 649-651.
- [66] B. Steele, *Running on natural gas*, Nature, 400 (1999) pp. 619-621.
- [67] R. Gorte, H. Kim and J. Vohs, *Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbon*, Journal of Power Sources, 106 (2002) pp. 10-15.
- [68] S. Park, J. Vohs and R. Gorte, *Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell*, Nature, 404 (2000) pp. 265-267.
- [69] S. Douvartzides, F. Coutelieris, A. Demin and P. Tsiakaras, *Fuel options for solid oxide fuel cells: A thermodynamic analysis*, AIChE Journal, 49 (2003) pp. 248-257.
- [70] P. Tsiakaras and A. Demin, *Thermodynamic analysis of a solid oxide fuel cell system fuelled by ethanol*, Journal of Power Sources, 102 (2001) pp. 210-217.
- [71] Β. Στεργίουπουλος, *Εξεργειακή ανάλυση συστήματος παραγωγής ισχύος με Κυψελίδα Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης Τροφοδοτούμενο με αιθανόλη*, Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, 2005.
- [72] Σ. Δουβαρτζίδης, *Ethanol utilization for generation of electricity in solid oxide fuel cells*, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, 2004.

ΣΥΓΓΡΑΦΕΑΣ	
ΤΙΤΛΟΣ	
ΛΗΞΗ	ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ ΔΑΝΕΙΖΟΜΕΝΟΥ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
 Τηλ.: 24210 063004




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000091838