



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΤΜΟΚΙΝΗΤΗΡΩΝ ΚΑΙ  
ΛΕΒΗΤΩΝ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**« ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΟΥ ΚΥΚΛΟΥ ΚΥΨΕΛΗΣ  
ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΣΤΡΟΒΙΛΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ  
ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ »**

**Χρήστου Σ. Παναγιώτης**

**Επιβλέπων**

**Εμμανουήλ Κακαράς, Καθηγητής,  
Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π.**

**ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2010**

# Πίνακας Περιεχομένων

## **1. Μικροστρόβιλοι (Microturbines)**

- 1.1 Εισαγωγή
- 1.2 Χαρακτηριστικά Μικροτουρμπίνων
- 1.3 Λειτουργία μικροστροβίλου
- 1.4 Οικονομικά στοιχεία μικροστροβίλων
- 1.5 Προοπτικές

## **2. Κυψέλες Καυσίμων (fuel cells)**

- 2.1 Βασικές Αρχές
- 2.2 Αναλυτική περιγραφή κυψελών καυσίμων
  - 2.2.1 Αρχές λειτουργίας
  - 2.2.2 Πρακτική Λειτουργία
  - 2.2.3 Ενεργειακοί περιορισμοί και αντιμετώπιση
- 2.3 Συστοιχία κελιών καυσίμου (stack)-Διπολικές πλάκες (bipolar plates)
- 2.4 Παροχή Αερίου και Ψύξη
- 2.5 Πορώδη ηλεκτρόδια διάχυσης (gas diffusion electrodes, GDE)
- 2.6 Θεωρητική προσέγγιση των βασικών αρχών λειτουργίας των κελιών καυσίμου
  - 2.6.1 Πρότυπο ηλεκτροδιακό δυναμικό ή δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος
  - 2.6.2 Πυκνότητα ρεύματος-Πυκνότητα ισχύος
  - 2.6.3 Απόδοση κελιού καυσίμου
  - 2.6.4 Νόμος του Nernst
  - 2.6.5 Μη αντιστρεπτές διεργασίες κατά τη λειτουργία ενός κελιού καυσίμου
    - 2.6.5.1 Πόλωση ενεργοποίησης ( $\Delta V_{act}$ )
    - 2.6.5.2 Ωμικές απώλειες ( $\Delta V_{ohm}$ )
    - 2.6.5.3 Πόλωση συγκέντρωσης ( $\Delta V_{conc}$ )
    - 2.6.5.4 Συνολικές απώλειες
    - 2.6.5.5 Ρυθμοί ηλεκτροχημικών αντιδράσεων
- 2.7 Παράμετροι λειτουργίας κελιών καυσίμου
- 2.8 Συστατικά μέρη ενός κελιού καυσίμου
- 2.9 Λεπτομερής γεωμετρία κελιού καυσίμου
- 2.10 Άλλα μέρη που αποτελούν ένα σύστημα κελιών καυσίμου
- 2.11 Σύστημα Κυψελών Καυσίμου
- 2.12 Τύποι κελιών καυσίμου
- 2.13 Σύνοψη χαρακτηριστικών
- 2.14 Σημαντικές διεργασίες
- 2.15 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα Κυψελών Καυσίμου
- 2.16 Εφαρμογές
  - 2.16.1 Σταθερή εγκατάσταση ηλεκτρικής ενέργειας
- 2.17 Εμπορική εφαρμογή των κυψελών καυσίμου
- 2.18 Κυψέλες καυσίμων στερεών οξειδίων (SOFC)

### **3. Αναμόρφωση Υγρών και Αέριων Καυσίμων για χρήση σε Κυψέλες Καυσίμου Στερεού Οξειδίου**

- 3.1 Εισαγωγή
- 3.2. Αποθείωση (Desulfurization)
- 3.3 Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου
  - 3.3.1 Χημική παραγωγή υδρογόνου
  - 3.3.2 Ηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου
  - 3.3.4 Βιομάζα και Βιοκαύσιμα
- 3.4 Μεταφορά και αποθήκευση υδρογόνου

### **4. Μοντελοποίηση υβριδικού συστήματος κυψέλης καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC) και μικροτουρμπίνας στο υπολογιστικό σύστημα IPSE-pro**

- 4.1 Περιγραφή της εγκατάστασης
- 4.2 Μοντελοποίηση κυψέλης καυσίμου SOFC, παράμετροι λειτουργίας και εξισώσεις
  - 4.2.1 Ηλεκτροχημικό μοντέλο SOFC και εσωτερική αναμόρφωση
  - 4.2.2 Δυναμικό ανοικτού κυκλώματος
  - 4.2.3 Ωμικές απώλειες
  - 4.2.4 Απώλειες ενεργοποίησης
  - 4.2.5 Απώλειες Συγκέντρωσης
  - 4.2.6 Εξέταση προτεινόμενου μοντέλου
  - 4.2.7 Αποτελέσματα μοντελοποίησης για λειτουργία με το αναμορφωμένο καύσιμο
  - 4.2.8 Σύγκριση αποτελεσμάτων, πειραματικών δεδομένων και βιβλιογραφίας σχετικά με τη μεταβολή παραμέτρων στο κελί και τις επιδράσεις τους
- 4.3 Αναμορφωτής καυσίμου
  - 4.3.1 Περιγραφή και μοντελοποίηση του συστήματος
  - 4.3.2 Επίδραση της θερμοκρασίας αναμόρφωσης στην παραγόμενη ηλεκτρική ισχύ και στο βαθμό απόδοσης του fuel cell
- 4.4 Συμπιεστής και στρόβιλος
- 4.5 Εναλλάκτης θερμότητας υψηλής θερμοκρασίας ( Recuperator )
- 4.6 Ατμοποιητής
- 4.7 Θάλαμος Καύσης
- 4.8 Αποτελέσματα
- 4.9 Εξεργειακή ανάλυση του κύλου
- 4.10 Οικονομικά στοιχεία για την εγκατάσταση κυψέλης καυσίμου και μικροτροβίλου

### **5. Συμπεράσματα και μελλοντική έρευνα**

## Πρόλογος

Η παρούσα εργασία πραγματεύεται την ανάλυση μίας μονάδας συνδυασμένου κύκλου μικροστροβίλου και κυψέλης καυσίμου και κατατέθηκε ως διπλωματική εργασία τον Οκτώβριο του 2010 στο τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π..

Ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή κ. Εμμανουήλ Κακαρά, για την ανάθεση της συγκεκριμένης διπλωματικής και που μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με το θέμα αυτό.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα το Δρ. Σωτ. Καρέλλα, επιστημονικό συνεργάτη του εργαστηρίου Ατμοκινητήρων και Λεβήτων, που ήταν πάντα πρόθυμος να συζητήσει μαζί μου οποιαδήποτε δυσκολία είχα σε όλη την πορεία της μελέτης της εργασίας. Η συμβολή του στην ολοκλήρωση της εργασίας ήταν αποφασιστική και η κατανόηση του πολύ σημαντική.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω το Δρ. Κυριάκο Πανόπουλο, επιστημονικό συνεργάτη του εργαστηρίου Ατμοκινητήρων και Λεβήτων, για τις πολύτιμες συμβουλές και υποδείξεις του στο θέμα της εργασίας μου.

*Στους γονείς μου και στην αδερφή μου Αιμιλία,*

## Σύνοψη

Στην πρώτη ενότητα γίνεται μια γενική περιγραφή των χαρακτηριστικών των μικροστροβίλων και οι διάφορες εφαρμογές τους. Ακόμα παρουσιάζονται τα πιο σημαντικά στοιχεία που πρέπει να ελέγχονται στη χρήση τους και παρουσιάζονται κάποια οικονομικά στοιχεία.

Στη δεύτερη ενότητα ανάλυεται η λειτουργία των κελιών καυσίμου. Παρουσιάζονται οι εξισώσεις που διέπουν τη λειτουργία των κελιών και οι νόμοι που πρέπει να ισχύουν. Εξετάζονται τα κελιά καυσίμου ενεργειακά, περιβαλλοντικά και οικονομικά. Επίσης παρουσιάζονται οι διάφοροι συντελεστές ενός κελιού καυσίμου και οι διάφορες διεργασίες που πραγματοποιούνται σε ένα κελί καυσίμου ( εσωτερική αναμόρφωση και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις ). Ακόμη γίνεται μία σύντομη αναφορά στους διάφορους τύπους κελιών καυσίμου με ιδιαίτερη έμφαση στις κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων. Τέλος παρουσιάζονται οι διάφοροι συντελεστές που πρέπει να υπάρχουν για να λειτουργήσει ένα κελί καυσίμου.

Στην τρίτη ενότητα αναλύονται οι διάφοροι τύποι αναμόρφωσης υγρών και αέριων καυσίμων και οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα.

Στην τέταρτη ενότητα παρουσιάζεται η μελέτη της συγκεκριμένης εγκατάστασης, η μοντελοποίηση της στο πρόγραμμα IPSE-pro και οι συνθήκες λειτουργίας. Συγκρίνεται η μοντελοποίηση με τη θεωρητική λειτουργία μίας κυψέλης καυσίμου και παρουσιάζονται διάφορα διαγράμματα για περιπτώσεις λειτουργίας. Τέλος αναλύονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν ως προς την ενεργειακή, την εξεργειακή και την οικονομική ανάλυση.

# **1. Μικροστρόβιλοι (Microturbines)**

## **1.1 Εισαγωγή**

Οι γεννήτριες μικροστροβίλων αερίου (MTGs) είναι μία πολλά υποσχόμενη τεχνολογία και θεωρείται πολύ σημαντική για εφαρμογές παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος υψηλής πυκνότητας. Οι μονάδες αυτές είναι μικρού μεγέθους, πολύ υψηλής ταχύτητας και συνήθως συμπεριλαμβάνουν ένα στρόβιλο αερίου (gas turbine), το συμπιεστή (compressor), την γεννήτρια και τα ηλεκτρονικά ισχύος για τη σύνδεση τους στο δίκτυο. Τυπικά, λειτουργούν με φυσικό αέριο, αλλά δέχονται για λειτουργία και πολλά άλλα βιομηχανικά καύσιμα, όπως προπάνιο, diesel και κηροζίνη. Είναι επίσης ικανές να παράγουν ανανεώσιμη ενέργεια όταν τροφοδοτούνται με βιοαέριο. Οι MTGs έχουν έναν στρόβιλο αερίου μεγάλης ταχύτητας, ο οποίος οδηγεί μια ενσωματωμένη ηλεκτρική γεννήτρια, που λειτουργεί σε υψηλή ταχύτητα, γενικά σε μία τάξη των 50.000-120.000 στροφών ανά λεπτό (rpm). Τα περισσότερα σχέδια MTG έχουν ένα ή περισσότερα τμήματα για την παραγωγή ισχύος, τα οποία συμπεριλαμβάνουν το στρόβιλο, το συμπιεστή και τη γεννήτρια σε έναν ενιαίο άξονα.

Τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα των μικροστροβίλων είναι:

1. Σχεδόν αθόρυβη λειτουργία με λίγες δονήσεις
2. Χαμηλά επίπεδα εκπομπής καυσαερίων
3. Θερμικές αποδοτικότητες 5-30%
4. Υψηλές ταχύτητες της τάξης των 60.000 rpm
5. Μικρές ανάγκες συντήρησης και υψηλή αξιοπιστία

Οι μικροστρόβιλοι είναι μικροσκοπικές αεριοθούμενες μηχανές που συνδέονται με μικρές ηλεκτρικές γεννήτριες. Έχουν περίπλοκα ηλεκτρονικά συστήματα, τα οποία τους επιτρέπουν να παρέχουν ασφαλή και αποδοτική λειτουργία με διαρκή έλεγχο της κατάστασης τους.

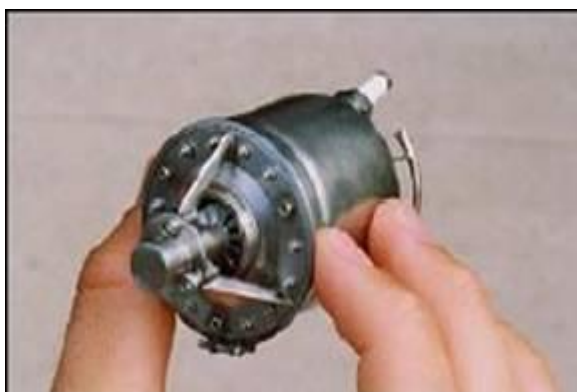
Αντίθετα από τις παραδοσιακές πηγές ενέργειας, οι μικροστρόβιλοι μπορούν να χρησιμοποιούνται από ιδιώτες, εγκαθίστανται εύκολα, έχουν χαμηλές εκπομπές ρύπων και βρίσκονται ακριβώς δίπλα στη ζήτηση της ενέργειας – οικία ή επιχείρηση. Σε περιπτώσεις όπου τα τιμολόγια του αερίου είναι χαμηλά – που είναι και το σύνθημα - ενώ η ηλεκτρική ενέργεια σχετικά ακριβή, καθίσταται πιο οικονομική η χρησιμοποίηση μονάδων μικροστροβίλων αντί της ηλεκτρικής ενέργειας του δικτύου.

Καταλαμβάνουν όγκο όχι μεγαλύτερο από έναν τηλεφωνικό θάλαμο και παράγουν ισχύ εύρους συνήθως από 25 ως 300kW. Έχοντας ως μέτρο σύγκρισης τους μεγάλους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, που είναι ολόκληρα κτίρια με παραγόμενη ισχύ από 600MW ως 1000MW, το μικρό μέγεθος των μικροστροβίλων είναι ένα σημαντικό πλεονέκτημα, που επιτρέπει την τοποθέτησή τους ακριβώς δίπλα στο φορτίο. Αυτό αποβάλλει τις ενεργειακές απώλειες που εμφανίζονται συνήθως κατά τη μεταφορά της ηλεκτρικής ενέργειας από τους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στα σημεία της ζήτησης. Αυτές οι απώλειες μεταφοράς είναι αρκετά σημαντικές και ανέρχονται συχνά στο 7% της παραγόμενης ισχύος.

Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της μηχανής, το αέριο εισέρχεται στη μονάδα και περνάει μέσω του εναλλάκτη θερμότητας (θα χρησιμοποιείται με τον όρο

recuperator), όπου η θερμοκρασία αυξάνεται από τα καυσαέρια εκτόνωσης. Το αέριο στη συνέχεια, περνάει στον καυστήρα (combustor), όπου αναμιγνύεται με καύσιμο, αναφλέγεται και καίγεται. Ο αναφλεκτήρας (ignitor) χρησιμοποιείται μόνο κατά τη διάρκεια της εκκίνησης και από εκεί και έπειτα η φλόγα είναι αυτοδιατηρούμενη. Το αέριο από τον καυστήρα περνάει από το στόμιο του στροβίλου και από τον τροχό του στροβίλου, μετατρέποντας τη θερμική ενέργεια των καυτών διεσταλμένων αερίων σε στρεφόμενη μηχανική ενέργεια της τουρμπίνας. Ο στροβίλος οδηγεί το συμπιεστή και τη γεννήτρια. Τα αέρια που εξέρχονται από την τουρμπίνα κατευθύνονται πάλι πίσω μέσω του εναλλάκτη θερμότητας έξω στη θερμαντική στήλη, για την παραγωγή θερμότητας για τους χρήστες.

Οι μικροστροβίλοι ποικίλλουν στο μέγεθος, από μονάδες που παράγουν λιγότερο από ένα kilowatt σε συστήματα βιομηχανικού μεγέθους που παράγουν δεκάδες ή εκατοντάδες kilowatt. Στο σχήμα 1.1 φαίνεται μια MTG στο μέγεθος της ανθρώπινης παλάμης.



**Σχήμα 1.1:** MTG μικρών διαστάσεων [44]

Αντίθετα στο επόμενο φαίνονται κάποια συστήματα μικροστροβίλων πολύ μεγαλύτερου μεγέθους. Πρόκειται για MTGs της εταιρίας Capstone, ισχύος 30kW, που λειτουργούν στα 400-480V, 50-60Hz, απόδοσης 25% όταν τροφοδοτηθούν με φυσικό αέριο υψηλής πίεσης (LHV), ζυγίζουν 500kg με διαστάσεις 1,9x0,7x1,3 m και κυκλοφόρησαν το 1999.



**Σχήμα 1.2:** Μικροτουρμπίνες βιομηχανικών διαστάσεων [44]



## **1.2 Χαρακτηριστικά Μικροστροβίλων**

Οι μικροστρόβιλοι έχουν σχεδιαστεί με σκοπό να συνδυάσουν την αξιοπιστία των γεννητριών των εμπορικών αεροσκαφών, με το χαμηλό κόστος των αυτοκινήτων που χρησιμοποιούν τουρμπίνες (turbochargers). Αυτά τα συστήματα είναι στρόβιλοι υψηλών ταχυτήτων (50.000-90.000 στροφές ανά λεπτό) με ρουλεμάν τύπου airfoil τα οποία χρησιμοποιούν αντί για κάποιο λιπαντικό μέσο, τον αέρα. Είναι συστήματα μικρά σε μέγεθος και χρησιμοποιούν ηλεκτρονικά ισχύς για τη διασύνδεσή τους με το φορτίο.

Κατά κύριο λόγο, η παρούσα τεχνολογία των μικροστροβίλων χρησιμοποιείται για την καταπολέμηση των υψηλών τιμών που συνδέονται με τη χρησιμοποίηση της ηλεκτρικής ενέργειας κατά τη διάρκεια των περιόδων αιχμής. Οι μικροστρόβιλοι είναι ιδιαίτερα αποδοτικοί οικονομικά όταν η θερμότητα που αποβάλλεται μέσω των καυσαερίων χρησιμοποιείται για να θερμάνει ή να δροσίσει ένα κτίριο ή να προθερμάνει έναν λέβητα – είτε χρησιμοποιείται ως η μοναδική πηγή θερμότητας, είτε ως συμπληρωματική της κύριας πηγής. Ο βαθμός στον οποίο παρέχουν την απαιτούμενη για θέρμανση ενέργεια είναι, προφανώς, άμεσα συσχετιζόμενος με το μέγεθος του κτιρίου και τον αριθμό μονάδων μικροτουρμπίνων που χρησιμοποιείται για να ικανοποιεί τις ανάγκες σε ηλεκτρική ισχύ. Η δυνατότητα χρησιμοποίησης της θερμότητας που αποβάλλεται από το σύστημα, φτάνει την αποδοτικότητα των μικροστροβίλων σε τιμές μεγαλύτερες από 80%.

Οι μονάδες μικροστροβίλων προσφέρουν πολλά περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα, παραδείγματος χάριν, όπως και οι περισσότεροι στρόβιλοι που καίνε φυσικό αέριο, οι μικροστρόβιλοι έχουν ελάχιστες τοξικές εκπομπές (3-50 ppm NO<sub>x</sub>, CO – μέχρι 600 φορές λιγότερο συγκρινόμενες με τα εργοστάσια ηλεκτρικής ενέργειας που καίνε άνθρακα). Επιπλέον, η τοποθέτηση της πηγής ηλεκτρικής ενέργειας πιο κοντά στους τελικούς χρήστες αποβάλλει τις ηλεκτρικές απώλειες, που συνδέονται με τη μεταφορά της ισχύος, κατά μήκος του δικτύου μεταφοράς και διανομής της ηλεκτρικής ενέργειας.

Επιτρέπει επίσης στους τελικούς χρήστες να ελέγξουν τις ανάγκες τους για ηλεκτρική ενέργεια, μειώνοντας σημαντικά την αποκλειστική εξάρτησή τους από μία πηγή ενέργειας και ειδικότερα το δίκτυο. Συνεπώς, οι τελικοί χρήστες μπορούν να χρησιμοποιήσουν είτε το δίκτυο είτε τη μονάδα μικροστροβίλων ως αρχική πηγή τους και την άλλη ως εφεδρεία ή ως συμπληρωματική πηγή, γεγονός που επιτρέπει πολύ μεγαλύτερη αξιοπιστία στην παροχή ενέργειας, όποτε αυτή ζητείται. Μπορεί επίσης να μειώσει στο ελάχιστο - ουσιαστικά να καταργήσει - τις δαπάνες για την οικοδόμηση μεγάλων κεντρικών παραγωγικών σταθμών καθώς επίσης και για την ενίσχυση του δικτύου με περισσότερες γραμμές μεταφοράς για την κάλυψη του διαρκώς αυξανόμενου φορτίου.

Οι μικροστρόβιλοι προσφέρουν τέλος κάποια επιπλέον πλεονεκτήματα έναντι άλλων τεχνολογιών που χρησιμοποιούνται για μικρής κλίμακας παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτά τα πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν: μικρό αριθμό κινούμενων μερών, μικρό μέγεθος, μικρό βάρος, μεγαλύτερη αποδοτικότητα, χαμηλότερα κόστη ηλεκτρικής ενέργειας και δυνατότητες χρησιμοποίησης των καυσίμων που προέρχονται από απόβλητα (waste fuels). Παρέχουν επίσης τη δυνατότητα να εγκατασταθούν σε περιορισμένο χώρο.

Αυτήν τη στιγμή το κύριο μειονέκτημα των μικροστροβίλων είναι το όριο στον αριθμό των φορών που μπορούν να εκκινηθούν και να τεθούν εκτός λειτουργίας. Κατά συνέπεια, είναι κοινή η πρακτική να κρατούνται διαρκώς σε

λειτουργία μόλις εκκινηθούν. Εντούτοις, αυτό το πρόβλημα εξετάζεται και προβλέπεται να αντιμετωπιστεί άμεσα στο μέλλον.

Τα συστήματα μικροστροβίλων έχουν πολλά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών γεννητριών, όπως την υψηλότερη πυκνότητα ισχύος (σε σχέση με το βάρος), εξαιρετικά χαμηλές εκπομπές και λίγα ή ακόμη και ένα κινούμενα μέρη. Αυτές που κατασκευάζονται με λεπτά ελάσματα και ψύξη λειτουργούν χωρίς λάδι, ψυκτικές ουσίες ή άλλα επικίνδυνα υλικά. Επίσης, πλεονεκτούν επειδή η πλειονότητα της θερμότητας που χάνουν να περιέχεται σε σχετικά υψηλής θερμοκρασίας σωλήνες απαγωγής καυσαερίων, ενώ η απώλεια θερμότητας των εμβολοφόρων μηχανών είναι μεταξύ των σωλήνων αυτών και του συστήματος ψύξης. Ωστόσο, οι συμβατικές γεννήτριες αντιδρούν πιο γρήγορα σε αλλαγές της απαιτούμενης ισχύος εξόδου και είναι σχετικά μεγαλύτερης απόδοσης, αν και η απόδοση των μικροστροβίλων συνεχώς αυξάνεται. Επίσης, οι μικροστροβίλοι μειώνουν πιο πολύ την αποδοτικότητα τους από τις συμβατικές μηχανές σε επίπεδα χαμηλής ισχύος.

Σε γενικές γραμμές, οι αποδόσεις των τυπικών μικροστροβίλων κυμαίνονται μεταξύ 25% και 35%. Όταν χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές συνδυασμένης θερμότητας και ισχύος (combined heat and power – χρήση της μηχανής για την ταυτόχρονη παραγωγή όχι μόνο ηλεκτρικής ισχύος αλλά και χρησιμοποιούμενης θερμότητας), συχνά επιτυγχάνονται αποδόσεις μεγαλύτερες από 80%.

### **1.3 Λειτουργία μικροστροβίλου**

Σε μια τυπική εγκατάσταση παραγωγής ισχύος, ο άξονας της γεννήτριας περιστρέφεται μέσω ενός μαγνητικού πεδίου, το οποίο προτρέπει τα ηλεκτρόνια στα καλώδια χαλκού να κινηθούν. Έτσι παράγεται ηλεκτρική ενέργεια. Το ποσό αυτό της ηλεκτρικής ενέργειας εξαρτάται από τους μαγνήτες, την ποσότητα και τη διάταξη του τυλίγματος χαλκού, και την ταχύτητα του περιστρεφόμενου άξονα. Το τέχνασμα για την παραγωγή φτηνής ηλεκτρικής ενέργειας είναι στην εύρεση ενός αποδοτικού τρόπου για να περιστραφεί ο άξονας της γεννήτριας. Οι ανεμόμυλοι – και κατ'επέκταση και οι ανεμογεννήτριες – χρησιμοποιούν την ισχύ των ανέμων για να γυρίσουν τον άξονα, τα υδροηλεκτρικά φράγματα χρησιμοποιούν την πτώση του νερού. Οι μεγάλοι στροβίλοι ατμού, η συνήθης τεχνολογία των μεγάλων εγκαταστάσεων παραγωγής ενέργειας, καίνε φυσικά καύσιμα όπως άνθρακα, φυσικό αέριο, ή πετρέλαιο, και χρησιμοποιούν τη θερμότητα για να παράγουν υδρατμούς. Η ισχύς του δραπετεύοντα ατμού γυρίζει τον άξονα. Οι πυρηνικές εγκαταστάσεις λειτουργούν με παρόμοιο τρόπο, αλλά χρησιμοποιούν τη θερμότητα που παράγεται από την πυρηνική διάσπαση.

Οι μικροστροβίλοι καίνε επίσης φυσικά καύσιμα αλλά αντίθετα από την παραπάνω διαδικασία, χρησιμοποιούν την πίεση που παράγεται από τα καυσαέρια για να στρέψουν τον άξονα. Επειδή εκεί δεν υφίσταται καμία ανάγκη για παροχή νερού ή κάποιο σύστημα για να απελευθερωθεί με πίεση ατμός σε υψηλή θερμοκρασία, οι μικροστροβίλοι είναι μικροί και αυτόνομοι.

Η πηγή της ενέργειας μπορεί να είναι, όπως προαναφέραμε, είτε ένα αέριο (π.χ. προπάνιο, φυσικό αέριο ή αέριο αποβλήτων) είτε καύσιμα diesel. Κατά την καύση αυτή θερμαίνεται ο εισερχόμενος αέρας με αποτέλεσμα να διαστέλλεται. Ο αέρας αυτός διαρρέει έναν στροβίλο με πτερύγια, αναγκάζοντάς τα να περιστραφούν καθώς ο αέρας διαφεύγει προς την εξάτμιση. Η ροπή που δημιουργεί αυτή η κίνηση του αέρα περιστρέφει τον άξονα μιας γεννήτριας, η οποία και μετατρέπει τη μηχανική ροπή σε ηλεκτρική ισχύ. Αυτή η ηλεκτρική έξοδος μετατρέπεται με τη βοήθεια

ηλεκτρονικών ισχύος σε τάση και συχνότητα. Συχνά η θερμότητα των καυσαερίων στην εξάτμιση, περίπου 600 βαθμοί Fahrenheit, εκμεταλλεύεται, χρησιμοποιούμενη για τη θέρμανση νερού ή αέρα για HVAC (Heating, Ventilating and Air Conditioning, δηλ. θέρμανση, εξαερισμός και κλιματισμός), για το θερμοσίφωνα, είτε για την προθέρμανση διαφόρων εφαρμογών λεβητών. Επειδή σε αυτήν την περίπτωση διάφορες μορφές ενέργειας, δηλ. ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα (που μεταφέρεται από τον καυτό αέρα και τον ατμό) παράγονται από την ίδια πηγή και χρησιμοποιούνται αμφότερες για να παρέχουν την ενέργεια σε κάποιες εφαρμογές, το παρόν σύστημα αναφέρεται ως σύστημα συμπαραγωγής.

Μερικοί μικροστρόβιλοι περιλαμβάνουν ακόμη τη δυνατότητα να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια από τη θερμότητα των αερίων εξάτμισης. Η θερμότητα χρησιμοποιείται για την παραγωγή υδρατμών που διαφεύγουν μέσω ενός δεύτερου συνόλου λεπίδων στροβίλου, που περιστρέφουν μια δεύτερη ηλεκτρική γεννήτρια. Αυτά τα συστήματα είναι πολύ μεγαλύτερα και ακριβότερα, αλλά λειτουργούν αποτελεσματικότερα.

Οι μικροστρόβιλοι αποτελούνται από τέσσερα βασικά συστατικά. Εξωτερικός αέρας τροφοδοτεί έναν συμπιεστή, ο οποίος αυξάνει την πυκνότητα και την πίεση του αέρα. Ο συμπιεσμένος αέρας και το καύσιμο προωθούνται στον θάλαμο καύσης, απ' όπου και εκπέμπεται ένα τεράστιο ποσό θερμότητας και πίεσης που προέρχεται από τα καυσαέρια. Τα καυσαέρια που έχουν δημιουργηθεί ωθούνται σε μια σειρά λεπίδων ενός στροβίλου που συνδέεται με έναν μακρύ άξονα, με αποτέλεσμα ο τελευταίος να περιστρέφεται με εξαιρετικά υψηλές ταχύτητες. Ο άξονας αυτός, στη συνέχεια, περιστρέφει ισχυρούς μαγνήτες στο εσωτερικό σταθερών πηνίων χαλκού, απ' όπου και δημιουργείται το ηλεκτρικό ρεύμα. Ανάλογα με το πώς τα πηνία του καλωδίου είναι τυλιγμένα και τοποθετημένα, η ηλεκτρική ενέργεια μπορεί να παράγεται με τη μορφή εναλλασσόμενου ή συνεχούς ρεύματος, και σε διάφορες τάσεις ή εντάσεις ρεύματος. Πολλοί από τις μικρότερους μικροστρόβιλους τροφοδοτούνται με πετρέλαιο diesel ή βενζίνη, αντί για φυσικό αέριο. Σε αυτές, δεν υπάρχει ανάγκη για συμπιεστή, μια και τα καύσιμα εγχέονται απευθείας στον θάλαμο συμπίεσης.

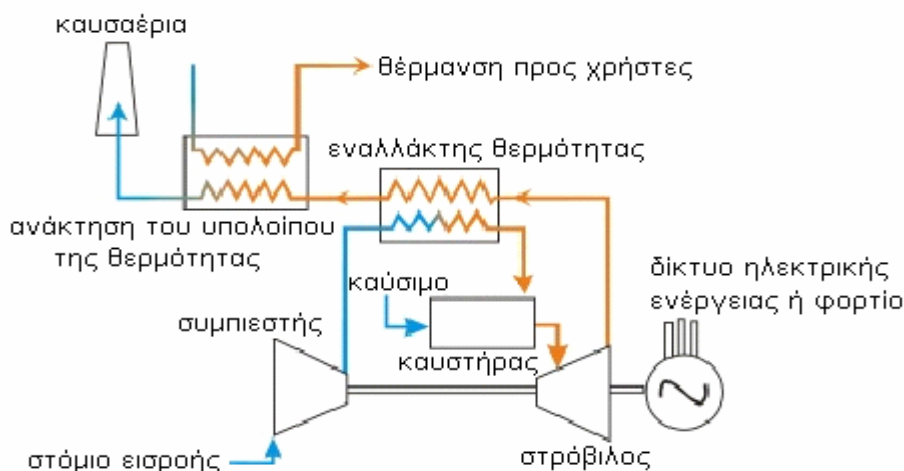
Οι στρόβιλοι ταξινομούνται από τη φυσική ρύθμιση των συστατικών μερών: ένας ενιαίος άξονας ή δύο άξονες, απλός κύκλος ή ανάκτηση θερμότητας, εσωτερική ψύξη και επαναθέρμανση. Οι μηχανές περιστρέφονται γενικά με πάνω από 40.000 ΣΑΛ (rpm). Η χρησιμοποίηση λαδιού ή αέρα ως λιπαντικό μέσο εξαρτάται από τη χρήση.

Η χρησιμοποίηση ενός ενιαίου άξονα για την οδήγηση του συμπιεστή, του στροβίλου και της γεννήτριας είναι ο πιο διαδεδομένος σχεδιασμός μικροτουρμπίνας, δεδομένου ότι είναι απλούστερος και λιγότερο ακριβός στην κατασκευή. Αυτός είναι και ένας τρόπος με τον οποίο οι μικροστρόβιλοι διακρίνονται από τους μεγαλύτερους στροβίλους. Στις μεγαλύτερες εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας, οι στρόβιλοι και οι γεννήτριες είναι σε χωριστούς άξονες και συνδέονται με κιβώτιο ταχυτήτων που επιβραδύνει την ταχύτερη περιστροφή των στροβίλων αερίου, αυξάνοντας ταυτόχρονα τη ροπή του άξονα για να γυρίσουν τις σαφώς πολύ μεγαλύτερες ηλεκτρικές γεννήτριες. Γενικά ο χωριστός άξονας χρησιμοποιείται σε εκείνες τις εφαρμογές μηχανών κίνησης, οι οποίες δε χρησιμοποιούν αντιστροφείς (inverters) για να αλλάξουν τη συχνότητα του εναλλασσόμενου ρεύματος που δημιουργείται.

Οι μικροστρόβιλοι μπορούν να λειτουργήσουν με τη μέθοδο του απλού κύκλου ή της ανάκτησης θερμότητας. Σε έναν στρόβιλο απλού κύκλου, χωρίς ανάκτηση, ο συμπιεσμένος αέρας αναμιγνύεται με καύσιμο και καίγεται κάτω από σταθερές συνθήκες πίεσης. Το καυτό αέριο που προκύπτει, επιτρέπεται να διασταλθεί

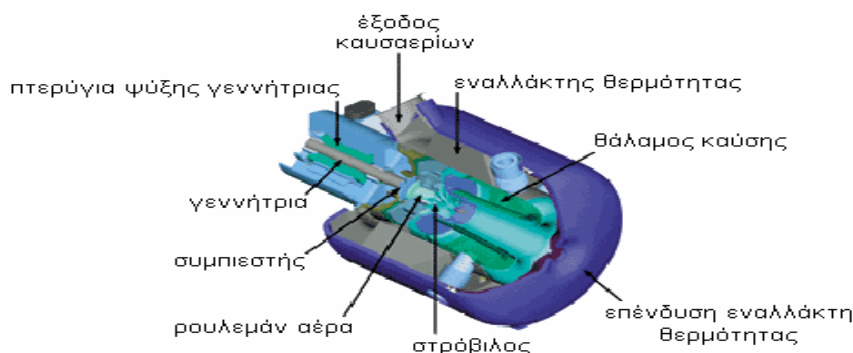
δια μέσω ενός στροβίλου και να εκτελέσει έτσι τη ζητούμενη εργασία. Οι μικροστροβίλοι απλού κύκλου έχουν χαμηλότερο κόστος, υψηλότερη αξιοπιστία και περισσότερη θερμότητα διαθέσιμη για τις εφαρμογές συμπαραγωγής, από ότι οι μονάδες ανάκτησης θερμότητας. Οι μονάδες ανάκτησης θερμότητας χρησιμοποιούν έναν εναλλάκτη θερμότητας από φύλλα μετάλλου, που ανακτεί τμήμα της θερμότητας από το ρεύμα αέρα που κατευθύνεται προς την εξάτμιση και το μεταβιβάζει στο εισερχόμενο κρύο ρεύμα αέρα. Ο προθερμασμένος αέρας χρησιμοποιείται έπειτα στη διαδικασία καύσης. Η προθέρμανση του αέρα, μειώνει την ποσότητα των απαιτούμενων καυσίμων για την αύξηση της θερμοκρασίας του στο απαραίτητο επίπεδο στην είσοδο του στροβίλου. Ο λόγος της ηλεκτρικής προς τη θερμική ενέργεια στις μονάδες ανάκτησης θερμότητας έχει υψηλότερη τιμή από τις μονάδες χωρίς ανάκτηση και, επιπλέον, οι πρώτες μπορούν να κάνουν εξοικονόμηση καυσίμων σε ποσοστό 30 με 40%, από τη διαδικασία της προθέρμανσης.

Το παρακάτω διάγραμμα επεξηγεί τη λειτουργία μιας μικροτουρμπίνας που λειτουργεί με τη μέθοδο της ανάκτησης θερμότητας. [44]



**Διάγραμμα λειτουργίας της μικροτουρμπίνας (με τη μέθοδο της ανάκτησης θερμότητας)**

Παρακάτω παρουσιάζεται η τομή μιας μικροτουρμπίνας, όπου φαίνεται η φυσική διάταξη των μερών που αναφέραμε.



**Τομή μιας μικροτουρμπίνας**

Οι μικροστρόβιλοι απαιτούν ηλεκτρονικά ισχύος για τη διασύνδεση τους με το δίκτυο ισχύος και τα φορτία του. Σε όλες τις περιπτώσεις υπάρχει μια πηγή συνεχούς τάσης (DC) που πρέπει να μετατραπεί σε εναλλασσόμενη πηγή τάσης ή ρεύματος στην απαιτούμενη συχνότητα, πλάτος και φάση. Στις περισσότερες περιπτώσεις η μετατροπή πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας έναν μετατροπέα τάσης με δυνατότητα διαμόρφωσης πλάτους και φάσης με στόχο την παροχή γρήγορου ελέγχου του πλάτους της τάσης.

Η διασύνδεση συστημάτων δια μέσω ηλεκτρονικών ισχύος εισάγει νέα ζητήματα ελέγχου όπως και νέες δυνατότητες. Ένα σύστημα από συστάδες μικρογεννητριών και μέσων αποθήκευσης ενέργειας θα μπορούσε να σχεδιαστεί για να λειτουργήσει και ως αυτόνομο σύστημα αλλά και διασυνδεδεμένο στο δίκτυο. Μια μεγάλη σειρά από προβλήματα σχετίζονται με το γεγονός ότι οι μικροτουρμπίνες – και τα fuel cells, όπως θα διαπιστώσουμε στη συνέχεια – έχουν αργές αποκρίσεις και στερούνται αδράνειας. Πρέπει να αναφερθεί ότι τα υπάρχοντα συστήματα ισχύος έχουν δυνατότητες αποθήκευσης, που έγκεινται στην αδράνεια που παρουσιάζουν οι γεννήτριες. Όταν ένα νέο φορτίο προκύπτει, η αρχική ενεργειακή ισορροπία διατηρείται από την αδράνεια του συστήματος. Αυτό οδηγεί σε μια μικρή μείωση της συχνότητας του συστήματος. Ένα σύστημα από συστάδες μικρογεννητριών θα μπορούσε να σχεδιαστεί έτσι ώστε να παρέχει κάποια μορφή αποθήκευσης με σκοπό τη διατήρηση της αρχικής ενεργειακής ισορροπίας.

Ο έλεγχος των αντιστροφών που χρησιμοποιούνται για να παρέχουν την ισχύ ενός συστήματος εναλλασσόμενου ρεύματος σε ένα περιβάλλον διανεμημένης παραγωγής ενέργειας πρέπει να βασίζεται στις πληροφορίες που είναι διαθέσιμες τοπικά στον αντιστροφέα. Η επικοινωνία μεταξύ των συστημάτων με ανταλλαγή πληροφοριών σε ένα σύστημα με πολλές μικρές πηγές ισχύος, δεν είναι πρακτική. Η επικοινωνία αυτή μπορεί σαφώς να χρησιμοποιηθεί για να ενισχύσει την απόδοση των συστημάτων, αλλά δεν πρέπει να είναι καθοριστική για τη λειτουργία τους. Ουσιαστικά αυτό σημαίνει ότι ο έλεγχος των αντιστροφών πρέπει να βασίζεται στα μεγέθη που «βλέπει» από το διασυνδεδεμένο δίκτυο κάθε πηγή.

Είναι ουσιαστικό να υπάρξει καλός έλεγχος της γωνίας ισχύος και του επιπέδου τάσης με τη βοήθεια του αντιστροφέα. Ο έλεγχος της συχνότητας του αντιστροφέα ελέγχει ουσιαστικά τη γωνία ισχύος και τη ροή της πραγματικής ισχύος. Για την αποτροπή της υπερφόρτωσης του αντιστροφέα και των πηγών μικρής ισχύος, είναι σημαντικό να εξασφαλιστεί ότι οι αλλαγές των φορτίων λαμβάνονται από τον αντιστροφέα με έναν σαφώς προκαθορισμένο τρόπο, χωρίς την ύπαρξη επικοινωνίας με τις υπόλοιπες πηγές ενέργειας.

#### **1.4 Οικονομικά στοιχεία μικροστρόβιλων**

Η άρση των περιορισμών στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ιδιώτες διευκολύνει όλο και περισσότερους να εισέλθουν στην αγορά ενέργειας είτε δημιουργώντας μικρές μονάδες παραγωγής ισχύος μερικών MW είτε μερικών εκατοντάδων kW απλά και μόνο για προσωπική (ιδιωτική) χρήση στην επιχείρηση ή στην οικία τους. Οι περισσότεροι ανεξάρτητοι παραγωγοί ισχύος καθυστερούν την οικοδόμηση νέων εγκαταστάσεων λόγω των μεγάλων επικείμενων επενδύσεων και της αβεβαιότητας για το πώς θα εξελιχθεί τελικά το νέο περιβάλλον της αγοράς ενέργειας. Αυτό έχει δημιουργήσει μια έλλειψη παραγωγής στην ελεύθερη αγορά. Έτσι ανοίγεται μια οδός για τη χρήση μικρότερων και φτηνότερων μορφών παραγωγής ενέργειας, που λογικά θα επιτρέψει στους μικρότερους πελάτες

περισσότερο έλεγχο στον τρόπο και τους όρους με τους οποίους θα καλύπτονται οι ενεργειακές τους ανάγκες.

Πολλές χώρες ερευνούν τις χρήσεις των μικροστροβίλων. Στην πραγματικότητα, ο τρόπος που διαχειρίζεται κάθε χώρα τις διάφορες διαθέσιμες μορφές ενέργειας διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο πόσο γρήγορα ή πόσο εύκολα θα αφομοιώσουν τέτοιου είδους νέες τεχνολογίες. Το ηλεκτρικό δίκτυο των Ηνωμένων Πολιτειών, για παράδειγμα, έχει χτιστεί με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να παρέχει ενέργεια από τις κεντρικές παραγωγικές εγκαταστάσεις σε όλη την έκταση της χώρας. Άλλες λιγότερο αναπτυγμένες χώρες που δεν έχουν αυτήν την υποδομή, αποτελούν πιο πρόσφορο έδαφος για τέτοιου είδους τεχνολογία. Για παράδειγμα, πολλές χώρες στην Αφρική έχουν αρκετά έτοιμα συστήματα διανομής φυσικού αερίου, αλλά πολύ λίγες εγκαταστάσεις – περιορισμένης έκτασης δίκτυο – για τη διανομή ηλεκτρικής ενέργειας. Σε αυτές τις χώρες η τεχνολογία των μικροτουρμπίνων θα είχε μια τέλεια εφαρμογή.



### **1.5 Προοπτικές**

Οι τάσεις στην τεχνολογία κατευθύνουν γενικότερα την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε μονάδες ισχύος κάτω από το επίπεδο των 500kW. Ένα εξαιρετικό παράδειγμα είναι οι μικροτουρμπίνες που αποδίδουν ισχύ από 25 ως 100kW και οι οποίες μπορούν να παραχθούν μαζικά με χαμηλό κόστος. Παραδείγματα τέτοιων συστημάτων είναι: η στροβιλογεννήτρια AlliedSignal's 75kW, η γεννήτρια Allison Co's 50kW και το σύστημα Capstone 30kW. Συνεπώς και μόνο η ύπαρξη αυτής της τάσης στην παραγωγή ενέργειας θέτει σε πλεονεκτική θέση την τεχνολογία των μικροτουρμπίνων.

Εξάλλου, η εξέλιξη των μικροστροβίλων μπορεί σύντομα να φτάσει σε τέτοιο επίπεδο ώστε να μπορούν να αποτελέσουν μια σημαντική νέα δυνατότητα – εναλλακτική λύση – για εφεδρεία στις περιπτώσεις που το δίκτυο βρίσκεται εκτός λειτουργίας ή για ικανοποίηση της ανάγκης για περισσότερη ενέργεια στις ώρες αιχμής.

Προηγμένα υλικά, όπως κεραμικά και θερμομονωτικά επιστρώματα, είναι κάποια από τα στοιχεία που επιτρέπουν – και υπόσχονται – την περαιτέρω ανάπτυξη

της τεχνολογίας των μικροτουρμπίνων, αυξάνοντας σημαντικά τη θερμοκρασία στην οποία δύνανται να λειτουργήσουν.

Λόγω του συμπαγούς μεγέθους, των σχετικά χαμηλών απαιτούμενων δαπανών σε κεφάλαια, του αναμενόμενου χαμηλού κόστους συντήρησης και λειτουργίας και του αυτόματου ηλεκτρονικού ελέγχου, οι μικροστρόβιλοι αναμένεται να αναλάβουν την κάλυψη ενός σημαντικού μεριδίου της διανεμημένης αγοράς παραγωγής ενέργειας.

Η τεχνολογία μικροστρόβιλων άλλωστε είναι τόσο νέα που μόνο δύο κατασκευαστές, η εταιρία στρόβιλων Capstone και η εταιρία Honeywell, πωλούν αυτήν την περίοδο μικροστρόβιλους. Αρκετοί άλλοι κατασκευαστές είναι την παρούσα στιγμή σε πειραματικό στάδιο. Μέχρι το 2012, περισσότερες – και πιο οικονομικές – μονάδες μικροστρόβιλων θα πρέπει να είναι διαθέσιμες. Οι μονάδες αναμένεται επίσης να αυξήσουν την ισχύ που θα μπορούν να αποδώσουν - μέχρι 200 kW ή 300 kW. Η τεχνολογία έχει δώσει στους κατασκευαστές τη δυνατότητα να δημιουργήσει τους πιο αποδοτικούς και πιο οικονομικούς τρόπους για την παραγωγή ισχύος με τη χρήση όλο και μικρότερων σε όγκο μηχανών. Στο παρελθόν, οι μικρές γεννήτριες δεν θα μπορούσαν να αντεπεξέλθουν στην αποδοτικότητα και το χαμηλό κόστος που εξασφάλιζαν οι μεγάλες, κεντρικές, παραγωγικές μονάδες.



## 2. Κυψέλες Καυσίμων (fuel cells)

### 2.1 Βασικές Αρχές

Στη σύγχρονη ελληνική βιβλιογραφία παρουσιάζονται τρεις όροι προς απόδοση του αγγλικού “fuel cell”. Αυτοί είναι οι όροι «στοιχείο καυσίμου ή στοιχείο υδρογόνου», «κελί καυσίμου ή κελί υδρογόνου» ή ο πολύ διαδεδομένος στο χώρο της τεχνολογίας καυσίμων και λιπαντικών, «κυψελίδα καυσίμου ή κυψελίδα υδρογόνου». Ο πρώτος όρος από αυστηρά ηλεκτροχημική σκοπιά είναι και ο ορθότερος. Όμως οι δύο τελευταίοι όροι τυγχάνουν ευρύτερης αποδοχής και σε γενικές γραμμές αυτή τη στιγμή είναι προσφιλέστεροι στην επιστημονική κοινότητα. Να σημειωθεί ότι ο μοναδικός επίσημος οργανισμός ο οποίος έχει εκφράσει θέση σχετικά με την απόδοση του όρου “fuel cell” και “fuel cell stack” είναι το Ελληνικό Ινστιτούτο Ηλεκτροκίνητων Οχημάτων (ΕΛ.ΙΝ.Η.Ο.) σύμφωνα με το οποίο οι ορθές αποδόσεις των προαναφερθέντων όρων είναι «ενεργειακό στοιχείο» και «ενεργειακή συστοιχία».

Μία κυψέλη καυσίμων είναι μια ηλεκτροχημική συσκευή ενεργειακής μετατροπής που μετατρέπει το υδρογόνο και το οξυγόνο σε ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα. Είναι παρόμοιο με μια μπαταρία που μπορεί να επαναφορτιστεί ενώ απορροφάται από αυτήν ισχύς. Αντί της επαναφόρτισης της χρησιμοποιώντας ηλεκτρική ενέργεια μία κυψέλη καυσίμων χρησιμοποιεί το υδρογόνο και το οξυγόνο.

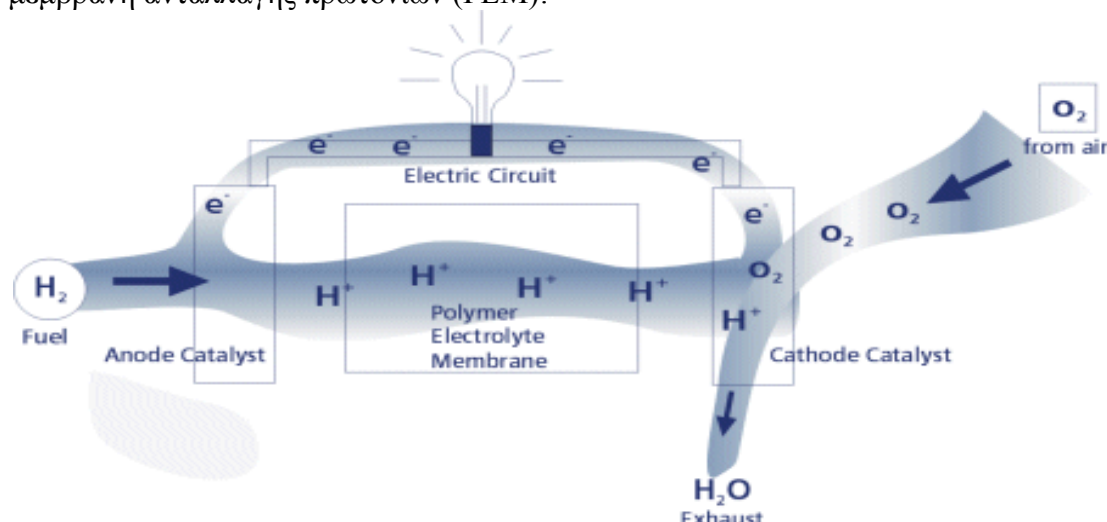


**Σχήμα 2.1:** Σταθμός παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με κυψέλες καυσίμου [11]

Μία κυψέλη καυσίμων αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, μια άνοδο και μια κάθοδο, που διαχωρίζονται από έναν ηλεκτρολύτη. Η ισχύς παράγεται ηλεκτροχημικά με τη διάβαση των ιόντων (φορτισμένα σωματίδια), που διαμορφώνονται από τη μία πλευρά των ηλεκτροδίων με τη βοήθεια ενός καταλύτη, δια μέσω του ηλεκτρολύτη. Το ρεύμα που παράγεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας. Παρακάτω παρουσιάζεται σχηματικά η



ηλεκτροχημική αντίδραση που πραγματοποιείται π.χ. στην κυψέλη καυσίμων με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM):



Σχήμα 2.2: Κυψέλη καυσίμου τύπου PEM [12]

Η μεμβράνη μπορεί να διασχιστεί μόνο από τα ιόντα που είναι φορτισμένα με ένα πρόσημο, ενώ είναι πλήρως αδιαπέραστη στα φορτία του άλλου προσήμου. Σαν αποτέλεσμα, οι πλευρές της μεμβράνης φορτίζονται όπως οι πλάκες ενός πυκνωτή. Τα φορτία μπορούν να φθάσουν στην άλλη πλευρά της μεμβράνης μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, το οποίο είναι το ηλεκτρικό φορτίο που έχουμε θέσει στην κυψέλη. Μόλις φθάσουν τα φορτία μέσω του εξωτερικού κυκλώματος στην άλλη πλευρά της μεμβράνης, εξουδετερώνουν αυτά που υπάρχουν ήδη εκεί.

Το προφανές αυτής της διαδικασίας είναι ότι πρέπει να δημιουργούνται διαρκώς φορτία αντίθετου προσήμου σε κάθε μία από τις πλευρές της μεμβράνης. Η συσσώρευση των φορτίων προέρχεται από μια διαδικασία ιονισμού που προκαλείται από μια χημική αντίδραση. Αυτή η αντίδραση είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη σε παραμέτρους όπως η συγκέντρωση των αντιδρώντων και των προϊόντων των αντιδράσεων, της θερμοκρασίας και της πίεσης.

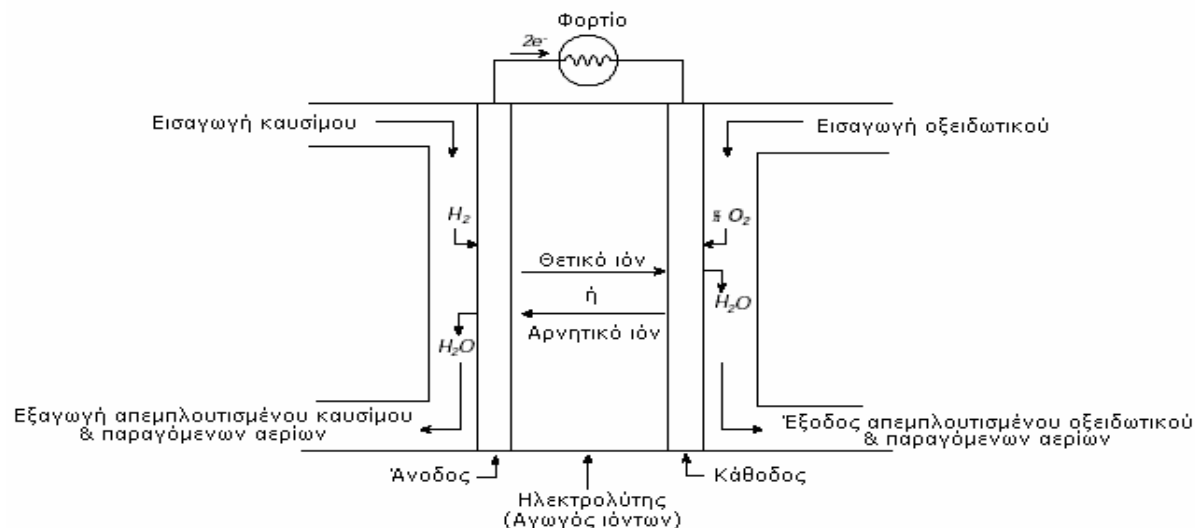
Κάθε μεμβράνη έχει μια καθορισμένη μέγιστη τάση που μπορεί να παράγει από τα φορτία που είναι παρόντα, ανά μονάδα επιφάνειας, ενώ το ρεύμα καθορίζεται από το συνολικό ποσό των φορτίων, το οποίο καθορίζεται από τη συνολική επιφάνεια της μεμβράνης. Χαρακτηριστικά, μια μεμβράνη μπορεί να παράγει λιγότερο από 1 Volt μεταξύ των πλευρών της. Πρέπει λοιπόν να συσσωρευτούν εκατοντάδες αυτών των μεμβρανών για να αποκτήσει η παραγόμενη τάση ένα επίπεδο που να μπορεί να ταιριάζει για τη διασύνδεση με συστήματα εναλλασσόμενου ρεύματος.

## 2.2 Αναλυτική περιγραφή κυψελών καυσίμων

### 2.2.1 Αρχές λειτουργίας

Οι κυψέλες καυσίμων είναι ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια μιας αντίδρασης απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια. Η βασική φυσική δομή ή δομική μονάδα μιας κυψέλης καυσίμων αποτελείται από ένα στρώμα ηλεκτρολύτη σε επαφή με μια πορώδη άνοδο και μια κάθοδο σε κάθε πλευρά. Μια σχηματική αναπαράσταση μιας μεμονωμένης κυψέλης καυσίμων με τα αέρια

αντιδρώντων και προϊόντων και τις κατευθύνσεις ροής των ιόντων αγωγής μέσω της κυψέλης, παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα.



**Σχήμα 2.3:** Λειτουργία κυψέλης καυσίμου [11]

Σε μία κυψέλη καυσίμων, το διαμέρισμα ανόδων (αρνητικό ηλεκτρόδιο) τροφοδοτείται διαρκώς με αέρια καύσιμα (π.χ. υδρογόνο) ενώ το διαμέρισμα καθόδων (θετικό ηλεκτρόδιο) με ένα οξειδωτικό (δηλαδή οξυγόνο προερχόμενο από τον ατμοσφαιρικό αέρα). Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται στα ηλεκτρόδια και παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα. Μία κυψέλη καυσίμων, αν και έχει τα συστατικά και τα χαρακτηριστικά στοιχεία μιας κοινής μπαταρίας, διαφέρει σε αρκετά σημεία. Η μπαταρία είναι μια συσκευή ενεργειακής αποθήκευσης. Η μέγιστη διαθέσιμη ενέργεια καθορίζεται από το ποσό του χημικού αντιδρώντος που είναι αποθηκευμένο μέσα στην ίδια την μπαταρία. Η μπαταρία παύει συνεπώς να παράγει ηλεκτρική ενέργεια όταν καταναλωθούν τα υπάρχοντα αντιδρώντα (όταν δηλ. αποφορτιστεί η μπαταρία). Σε μια δευτερεύουσα μπαταρία, τα αντιδρώντα στοιχεία αναπαράγονται με επαναφόρτιση, η οποία αφορά την τοποθέτηση ενέργειας στην μπαταρία από μια εξωτερική πηγή. Οι κυψέλες καυσίμων, αφ' ετέρου, είναι μια συσκευή ενεργειακής μετατροπής που έχει θεωρητικά την ικανότητα της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας για όσο παρέχονται καύσιμα και οξειδωτικό στα ηλεκτρόδια. Στην πραγματικότητα, η ενεργειακή υποβάθμιση, πρώτιστα η διάβρωση, ή η δυσλειτουργία των συστατικών περιορίζουν την πρακτική ζωή των κυψελών καυσίμων.

Σημειώστε ότι το είδος του ιόντος και η κατεύθυνση μεταφοράς του μπορούν να διαφέρουν, επηρεάζοντας την περιοχή της παραγωγής και της αποβολής νερού – επηρεάζοντας συνεπώς και ολόκληρο το σύστημα. Το ιόν μπορεί να είναι είτε θετικό είτε αρνητικό, που σημαίνει ότι το ιόν φέρει είτε θετικό είτε αρνητικό φορτίο (έλλειμμα ή πλεόνασμα των ηλεκτρονίων). Τα αέρια καύσιμα ή τα οξειδωτικά ρέουν δίπλα στην επιφάνεια της ανόδου ή της καθόδου στην αντίθετη πλευρά από αυτή του ηλεκτρολύτη και παράγουν ηλεκτρική ενέργεια από την οξείδωση των καυσίμων (συνήθως υδρογόνο) και την αναγωγή του οξειδωτικού, (συνήθως οξυγόνο). Οι Appleby και Foulkes έχουν σημειώσει ότι θεωρητικά, οποιαδήποτε ουσία, ικανή για χημική οξείδωση, που μπορεί να παρασχεθεί συνεχώς (ως ρευστό) μπορεί να καεί με

γαλβανισμό ως καύσιμο στην άνοδο μιας κυψέλης καυσίμων. Ομοίως, το οξειδωτικό μπορεί να είναι οποιοδήποτε ρευστό που μπορεί να αναχθεί σε ένα ικανοποιητικό ποσοστό. Το αεριώδες υδρογόνο έχει γίνει το καύσιμο της επιλογής για τις περισσότερες εφαρμογές, λόγω της υψηλής ικανότητας άμεσης αντιδράσεως του όταν χρησιμοποιούνται οι κατάλληλοι καταλύτες, της δυνατότητάς του να παράγεται από τους υδρογονάνθρακες για επίγειες εφαρμογές και της υψηλής ενεργειακής πυκνότητάς του όταν αποθηκεύεται κατά τρόπο κρυστατικό (σημειώνεται ότι η θερμοκρασία βρασμού του υδρογόνου είναι  $T=20,4\text{ K}$ ) για τις εφαρμογές κλειστού χώρου, όπως στο διάστημα. Με ανάλογο τρόπο, το πιο κοινό οξειδωτικό είναι το αεριώδες οξυγόνο, που είναι διαθέσιμο εύκολα και οικονομικά από τον αέρα για τις επίγειες εφαρμογές, και επίσης αποθηκεύεται εύκολα σε ένα κλειστό περιβάλλον. Μεταξύ των αντιδρώντων, του ηλεκτρολύτη και του καταλύτη δημιουργείται μια τριφασική διασύνδεση – στην περιοχή του πορώδους ηλεκτροδίου. Η φύση αυτής της διασύνδεσης διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο κατά την ηλεκτροχημική δράση μιας κυψέλης καυσίμων, ιδιαίτερα σε εκείνες τις κυψέλες καυσίμων που χρησιμοποιούν υγρούς ηλεκτρολύτες. Σε τέτοιες κυψέλες καυσίμων, τα αέρια του αντιδρώντος διαχέονται μέσω ενός λεπτού στρώματος ηλεκτρολύτη – που έχει εφυγράνει τμήματα του πορώδους ηλεκτροδίου – και αντιδρούν ηλεκτροχημικά πάνω στην αντίστοιχη επιφάνεια ηλεκτροδίων τους. Εάν το πορώδες ηλεκτρόδιο περιέχει υπερβολικό ποσό ηλεκτρολύτη, το ηλεκτρόδιο μπορεί να "πλημμυρίσει" και να περιορίσει τη μεταφορά των αεριωδών ειδών που βρίσκονται στη φάση του ηλεκτρολύτη προς τις περιοχές αντίδρασης. Η συνέπεια είναι μια μείωση στην ηλεκτροχημική απόδοση του πορώδους ηλεκτροδίου. Κατά συνέπεια, πρέπει να διατηρηθεί μεταξύ του ηλεκτροδίου, του ηλεκτρολύτη, και των αεριωδών φάσεων στην πορώδη δομή ηλεκτροδίων μια λεπτή ισορροπία. Στις κυψέλες καυσίμου με στερεό ηλεκτρολύτη πρέπει να δημιουργηθούν όσο το δυνατόν περισσότερες περιοχές που να επιτρέπουν στα αντιδρώντα να έρθουν σε επαφή και με το ηλεκτρόδιο και με τον ηλεκτρολύτη. Συνήθως, στην περιοχή κοντά στον ηλεκτρολύτη το ηλεκτρόδιο κατασκευάζεται από ουσίες που παρουσιάζουν ηλεκτρική και ιονική αγωγιμότητα. Ένα μεγάλο μέρος των πρόσφατων προσπαθειών στην ανάπτυξη της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμων έχει αφιερωθεί στη μείωση του πάχους των διαφόρων τμημάτων των κυψελών και στη βελτίωση της δομής των ηλεκτροδίων και της φάσης των ηλεκτρολυτών, με στόχο μια υψηλότερη και σταθερότερη ηλεκτροχημική απόδοση με παράλληλη μείωση του κόστους.

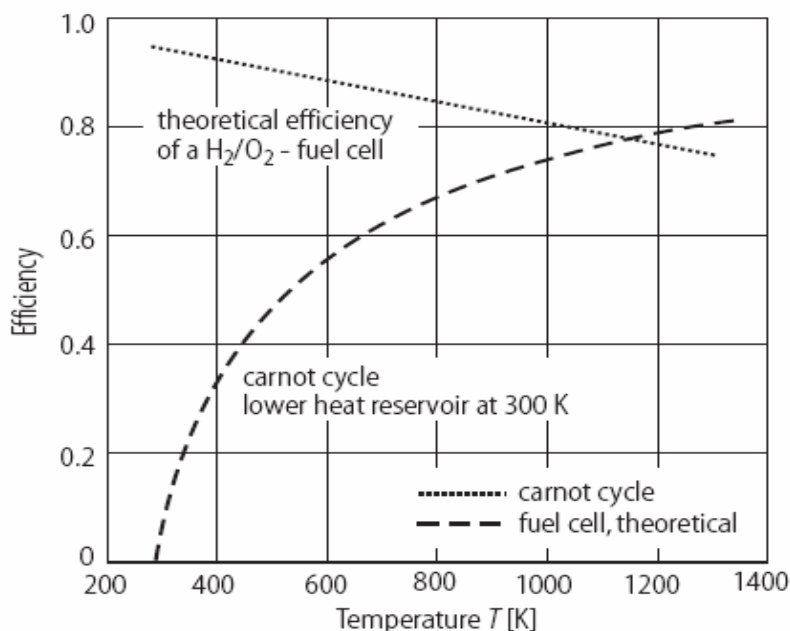
Ο ηλεκτρολύτης όχι μόνο μεταφέρει τα διαλυμένα αντιδρώντα στο ηλεκτρόδιο, αλλά παράλληλα αποτελεί και τον αγωγό για τη μεταφορά των φορτισμένων ιόντων μεταξύ των ηλεκτροδίων και κατ' αυτόν τον τρόπο ολοκληρώνει το ηλεκτρικό κύκλωμα των κυψελών, όπως παρουσιάζεται και στο παραπάνω σχήμα. Παρέχει επίσης ένα φυσικό εμπόδιο για την άμεση ανάμιξη των ρευμάτων αερίων καυσίμων και οξειδωτικών στοιχείων.

Οι λειτουργίες των πορώδων ηλεκτροδίων στις κυψέλες καυσίμων είναι:

- 1) να παρέχουν μια επιφάνεια όπου μπορούν να πραγματοποιηθούν αντιδράσεις ιονισμού και απιονισμού αερίων ή υγρών
- 2) να άγουν τα ιόντα από ή προς το τριφασικό δίκτυο μόλις αυτά σχηματίζονται (συνεπώς ένα ηλεκτρόδιο πρέπει να αποτελείται από υλικό με καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα)
- 3) να παρέχουν ένα φυσικό εμπόδιο που να διαχωρίζει το αέριο από τον ηλεκτρολύτη

Ένα πόρισμα της πρώτης λειτουργίας είναι ότι, προκειμένου να αυξηθούν τα ποσοστά των αντιδράσεων, το υλικό ηλεκτροδίων πρέπει να είναι καταλυτικό καθώς επίσης και αγωγικό και τέλος, περισσότερο πορώδες παρά συμπαγές. Η καταλυτική λειτουργία των ηλεκτροδίων είναι σημαντικότερη στις κυψέλες καυσίμων χαμηλότερης θερμοκρασίας και λιγότερο στις υψηλής θερμοκρασίας, επειδή τα ποσοστά αντίδρασης ιονισμού αυξάνονται με τη θερμοκρασία. Πρέπει επίσης τα πορώδη ηλεκτρόδια να είναι διαπερατά και στον ηλεκτρολύτη και στα αέρια, αλλά όχι σε τέτοιο ποσοστό ώστε να υπάρχει κίνδυνος το μέσο να "πλημμυρίσει" από τον ηλεκτρολύτη ή να "ξηραθεί" από τα αέρια κατά μονόπλευρο τρόπο.

Τα κελιά καυσίμου, που λειτουργούν με καύσιμα υψηλής καθαρότητας, έχουν πολύ υψηλή θεωρητική ηλεκτρική απόδοση, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 80 και 95% ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας. Για θερμοκρασίες χαμηλότερες των 1000 °C η ηλεκτρική απόδοση είναι υψηλότερη από κάθε μηχανή που υπόκειται στο νόμο του Carnot (Σχήμα 2.6). Επιπλέον, τα κελιά καυσίμου έχουν υψηλή απόδοση μετατροπής καθώς είναι δυνατόν να μετατρέψουν μέχρι και το 90% της ενέργειας του καυσίμου σε ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα, με το βαθμό της απόδοσης μετατροπής σε ηλεκτρική ενέργεια να εμφανίζεται 45% ή και υψηλότερος, ενώ η παραγόμενη θερμότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή καυτού νερού ή ατμού.



**Σχήμα 2.4:** Θεωρητική απόδοση ενός κελιού καυσίμου και μιας μηχανής Carnot [11]

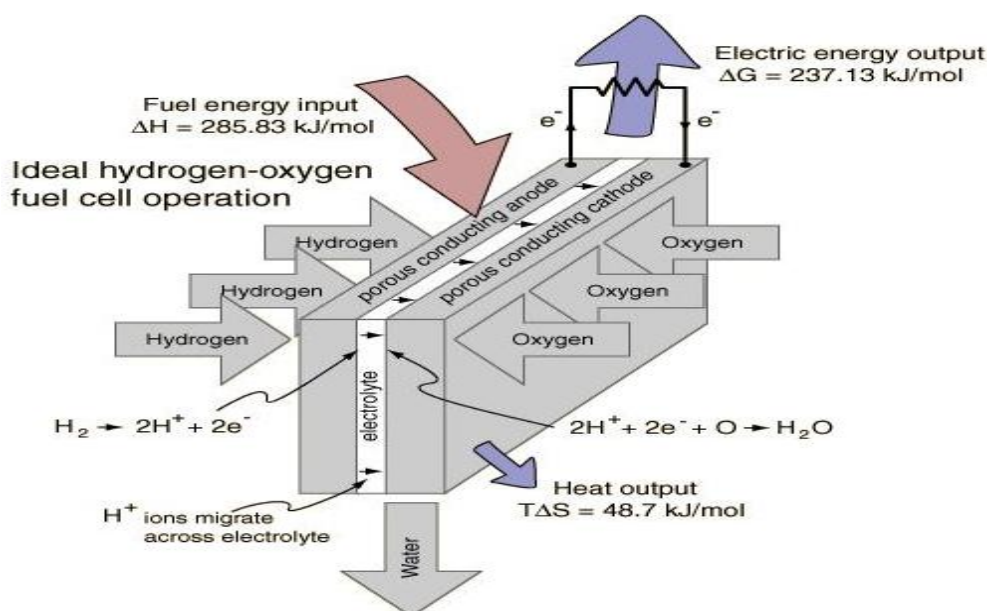
Για να επιτευχθεί μεγιστοποίηση της ισχύος εξόδου και να ληφθεί κατάλληλη διαφορά δυναμικού τη τάξης των Volts, ώστε να καθίσταται επαρκές ένα σύστημα κελιών καυσίμου για τη χρήση του ως μονάδας παραγωγής ενέργειας, είναι απαραίτητο να συνδυασθεί σε συστοιχίες μεγάλος αριθμός στοιχειωδών κυψελίδων. Σε μια συστοιχία, τα γειτονικά κελιά συνδέονται μεταξύ τους με τη χρήση συδεταιών (interconnect materials).

Για πρακτικούς λόγους η τροφοδοσία αντιδρώντων υψηλής καθαρότητας (pure reactants) δεν είναι εύκολα εφικτή και για το λόγο αυτό στην πλειοψηφία των κελιών καυσίμου χρησιμοποιείται ο αέρας ως οξειδωτικό μέσο. Ο αέρας τροφοδοτείται από την ατμόσφαιρα, ενώ εξαρτάται από τη θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού η πιθανή θέρμανση ή συμπίεσή του πριν εισαχθεί στο σύστημα. Το υδρογόνο παράγεται εντός ή στην περιφέρεια του συστήματος μέσω αναμόρφωσης άλλων καυσίμων όπως υδρογονανθράκων (π.χ. μεθάνιο) ή αλκοολών (π.χ. μεθανόλη) και χρησιμοποιείται συνήθως ως καύσιμο.

Η παραγωγή υδρογόνου απευθείας μέσα στο κελί είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες και επομένως συνηθέστερα η αναμόρφωση γίνεται εκτός του συστήματος για κάθε κελί που λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η χρήση μη-καθαρών αντιδρώντων εμπεριέχει διάφορα προβλήματα για τα κελιά που λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες όπως η ποιότητα των ηλεκτροκαταλυτών των οποίων η απόδοση επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία ακαθαρσιών στα αντιδρώντα.

Επιπλέον, το αέριο αναμόρφωσης περιέχει πάντα ποσοστά CO και CO<sub>2</sub> που εύκολα δηλητηριάζουν τους ηλεκτροκαταλύτες στην πλευρά της ανόδου, ενώ επίσης για να επιτευχθεί η εκμετάλλευση του συνόλου του ενεργειακού περιεχομένου των αντιδρώντων η περιφέρεια του κελιού αποτελεί έναν καταλυτικό καυστήρα για την καύση των μη αντιδρώντων αερίων. Τέλος, ένας DC/AC μετασχηματιστής βρίσκεται στην περιφέρεια του συστήματος καθώς το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται από ένα ηλεκτροχημικό σύστημα είναι συνεχές και όχι εναλλασσόμενο όπως το πλήθος των ηλεκτρικών συσκευών απαιτούν.

### 2.2.2 Πρακτική Λειτουργία

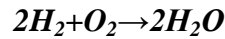


**Σχήμα 2.5:** Απεικόνιση της αρχής λειτουργίας μιας ιδανικής κυψέλης καυσίμου με καύσιμο υδρογόνο και οξειδωτική ουσία οξυγόνο [12]

Η βασική λειτουργία των κελιών καυσίμου (Fuel Cells) υδρογόνου είναι απλή. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η πρώτη παρουσίαση τους πραγματοποιήθηκε από τον William Grove το 1839, ο οποίος χρησιμοποίησε ένα απλό πείραμα σύμφωνα με

το οποίο το νερό ηλεκτρολύεται σε υδρογόνο και οξυγόνο κατά τη διέλευσή ηλεκτρικού ρεύματος μέσω αυτού.

Μία διαφορετική προσέγγιση της λειτουργίας των κελιών καυσίμου είναι ότι το υδρογόνο καταναλώνεται σύμφωνα με την εξής απλή χημική αντίδραση:

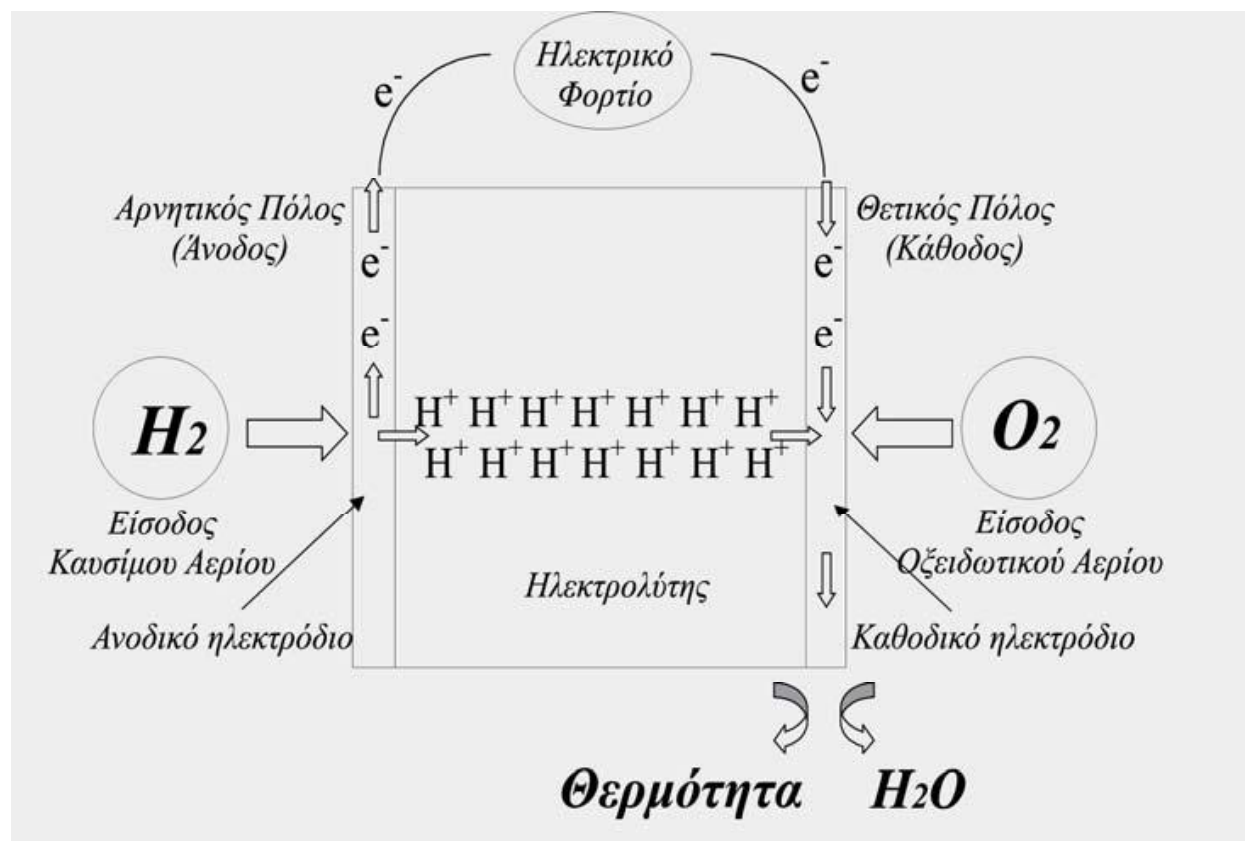


Σύμφωνα με τη χημική αντίδραση παράγεται ηλεκτρική ενέργεια και απελευθέρωση θερμικής ενέργειας.

Σε συνέχεια των πειραμάτων πάνω στην ηλεκτρόλυση ο Grove πραγματοποίησε ένα πείραμα κατά το οποίο ηλεκτρική ενέργεια παραγόταν από την αντίστροφη της ηλεκτρόλυσης διεργασία. Το ηλεκτρικό ρεύμα που παράχθηκε ήταν πολύ μικρής έντασης. Το γεγονός αυτό ερμηνεύεται από τους εξής δύο λόγους οι οποίοι οδήγησαν και στη σημερινή μορφή που έχουν πάρει τα κελιά καυσίμου:

- Η μικρή επιφάνεια επαφής ανάμεσα στα αέρια, στα ηλεκτρόδια και τον ηλεκτρολύτη
- Η μεγάλη απόσταση ανάμεσα στα ηλεκτρόδια-ηλεκτρολύτη εμποδίζει τη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος

Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων τα ηλεκτρόδια κατασκευάζονται συνήθως επίπεδα με ένα λεπτό στρώμα ηλεκτρολύτη. Η δομή των ηλεκτροδίων είναι πορώδης έτσι ώστε να είναι διαπερατά από τον ηλεκτρολύτη και τα αέρια (υδρογόνο, οξυγόνο). Η πορώδης δομή των ηλεκτροδίων αυξάνει κατά μεγάλο βαθμό την αποτελεσματική επιφάνεια, δηλαδή την επιφάνεια επαφής των ηλεκτροδίων, του ηλεκτρολύτη και των αερίων.



Σχήμα 2.6: Σχηματική παρουσίαση κελιού καυσίμου [13]



Παρ' όλα αυτά για την κατανόηση της παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος μέσω της αντίδρασης του υδρογόνου και του οξυγόνου, καθώς και της πηγής προέλευσης των ηλεκτρονίων, πρέπει να θεωρηθούν ξεχωριστά οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε κάθε ηλεκτρόδιο (άνοδος / κάθοδος).

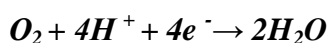
### Άνοδος (+)

Στο ηλεκτρόδιο της ανόδου ενός όξινου ηλεκτρολύτη (Σχήμα 2.8) (επιτρέπει τη διέλευση κατιόντων) σε ένα κελί καυσίμου, το αέριο υδρογόνο ιονίζεται απελευθερώνοντας ηλεκτρόνια και δημιουργώντας παράλληλα ιόντα  $H^+$  (ή πρωτόνια):

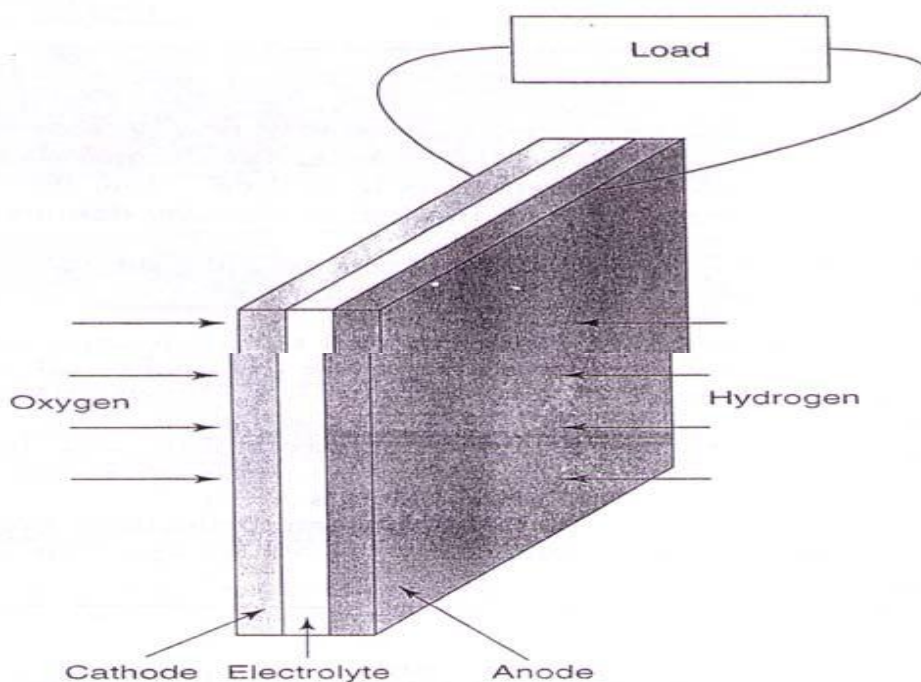


### Κάθοδος (-)

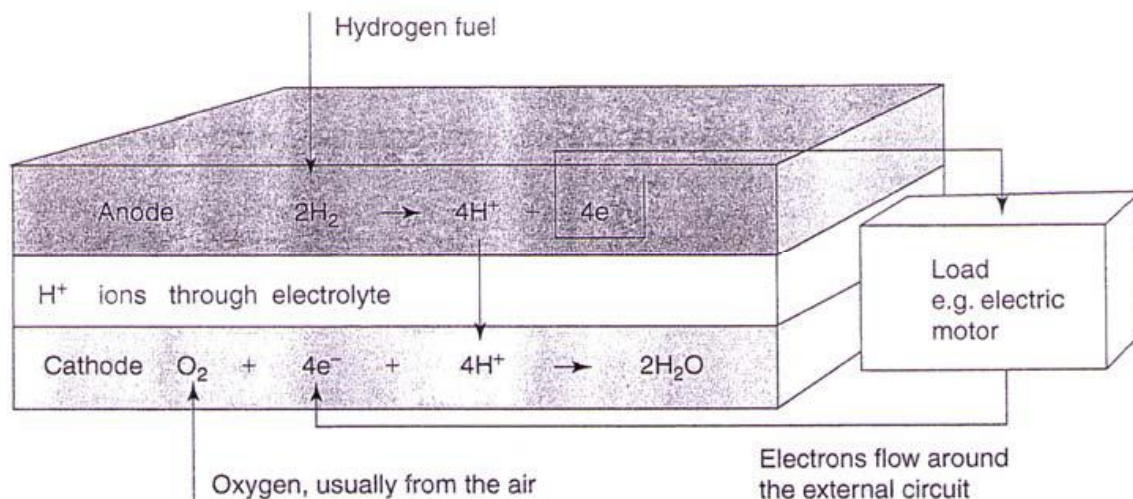
Στο ηλεκτρόδιο της καθόδου το οξυγόνο αντιδρά με τα ηλεκτρόνια που μετακινούνται από το ηλεκτρόδιο της καθόδου προς το ηλεκτρόδιο της ανόδου και τα ιόντα  $H^+$  που διέρχονται μέσω του ηλεκτρολύτη σχηματίζοντας νερό σύμφωνα με την αντίδραση:



Η συνεχής διεξαγωγή των αντιδράσεων απαιτεί τη διαρκή ροή ηλεκτρονίων από την άνοδο στην κάθοδο διαμέσου ενός κλειστού κυκλώματος. Επίσης η διέλευση  $H^+$  γίνεται μέσω ηλεκτρολύτη. Οι ηλεκτρολύτες που εξυπηρετούν το σκοπό αυτό ονομάζονται όξινοι ηλεκτρολύτες.



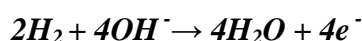
**Σχήμα 2.7:** Βασική σύνδεση καθόδου – ηλεκτρολύτη - ανόδου ως προς τη διαμόρφωση ενός κελιού καυσίμου [12]



**Σχήμα 2.8:** Ροή φορτίου και αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια ενός κελιού καυσίμου όξινου ηλεκτρολύτη [12]

### Άνοδος (+)

Σε ένα κελί καυσίμου με αλκαλικό ηλεκτρολύτη η όλη διαδικασία είναι ίδια, όμως οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται ξεχωριστά σε κάθε ηλεκτρόδιο είναι διαφορετικές. Ο αλκαλικός ηλεκτρολύτης επιτρέπει τη διέλευση ιόντων  $\text{OH}^-$ . Στην άνοδο τα ιόντα  $\text{OH}^-$  αντιδρούν με το υδρογόνο απελευθερώνοντας ενέργεια και ηλεκτρόνια, ενώ παράλληλα παράγεται νερό:



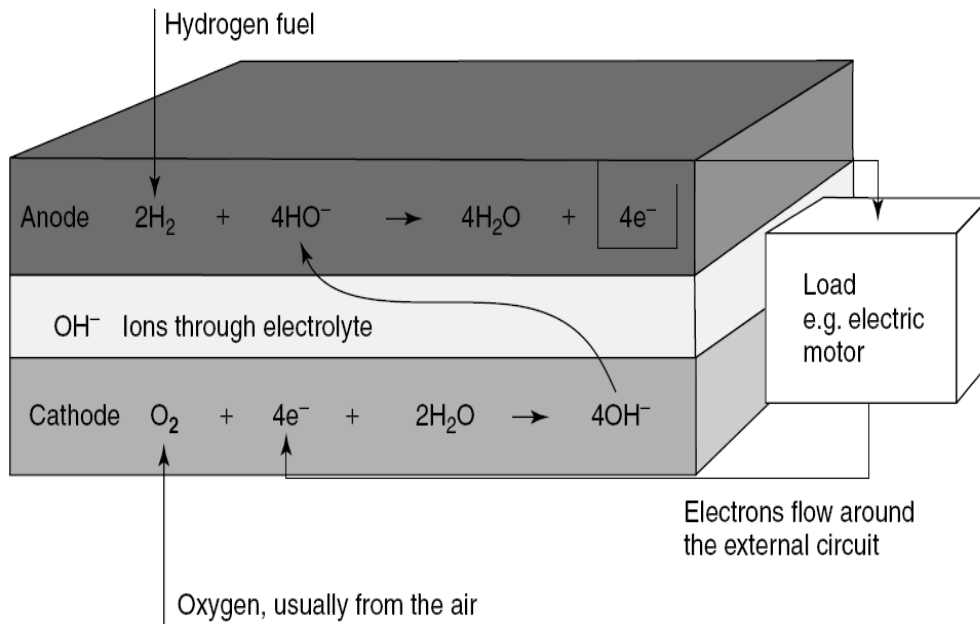
### Κάθοδος (-)

Στην κάθοδο το οξυγόνο αντιδρά με τα ηλεκτρόνια που λαμβάνονται από τα ηλεκτρόδια και το νερό μέσω του ηλεκτρολύτη σχηματίζοντας νέα ιόντα  $\text{OH}^-$ :



Και στην περίπτωση κελιών καυσίμου με αλκαλικό ηλεκτρολύτη για τη συνεχή πραγματοποίηση των αντιδράσεων τα ιόντα  $\text{OH}^-$  πρέπει να διέρχονται μέσω του ηλεκτρολύτη (αλκαλικός), ενώ είναι επίσης αναγκαία η ύπαρξη κλειστού κυκλώματος για την ροή ηλεκτρονίων από την άνοδο στην κάθοδο. Επίσης, συγκρίνοντας τις παραπάνω εξισώσεις μπορούμε να καταλάβουμε ότι : όπως και με τον όξινο ηλεκτρολύτη, απαιτείται διπλάσιο αέριο υδρογόνο απ' ότι οξυγόνο για να γίνει η αντίδραση. Αυτό απεικονίζεται στο Σχήμα 2.11. Παρατηρούμε ακόμα ότι παρ' όλο που καταναλώνεται νερό στην κάθοδο, σχηματίζεται πάλι στην άνοδο με διπλάσιο ρυθμό. Υπάρχουν πολλοί τύποι κελιών καυσίμου, που διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη. Οι λεπτομέρειες των αντιδράσεων στην άνοδο και στην κάθοδο διαφέρουν σε κάθε περίπτωση.

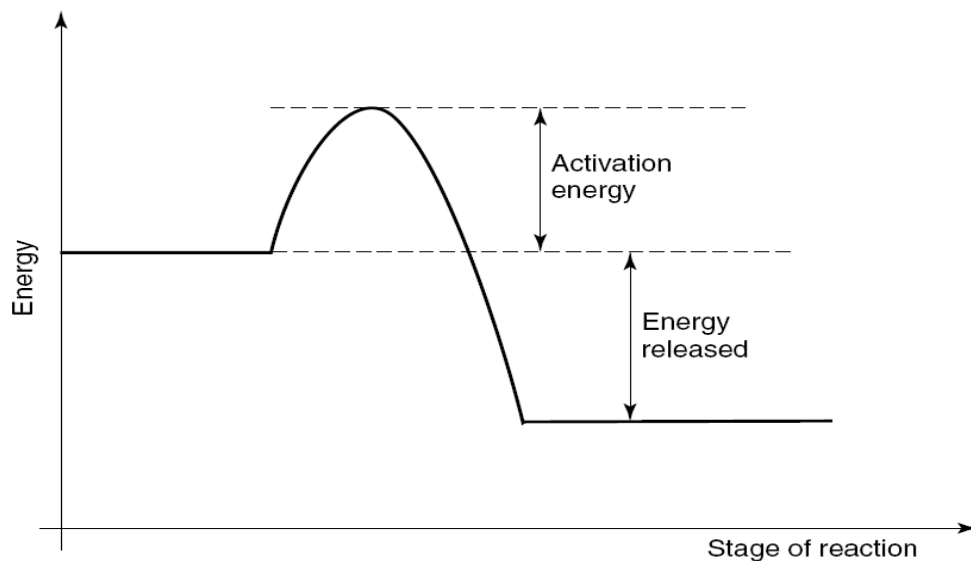




**Σχήμα 2.9:** Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στα ηλεκτρόδια και οι ροές των φορτίων σε ένα κελί καυσίμου αλκαλικού ηλεκτρολύτη. Τα ηλεκτρόνια ρέουν από την άνοδο στην κάθοδο, αλλά η συμβατική ροή του ρεύματος είναι από την κάθοδο στην άνοδο [12]

### 2.2.3 Ενεργειακοί περιορισμοί και αντιμετώπιση

Στην Άνοδο το υδρογόνο αντιδρά απελευθερώνοντας ενέργεια. Παρ' όλα αυτά, επειδή απελευθερώνεται ενέργεια, δεν σημαίνει ότι η αντίδραση προχωρά με απεριόριστο ρυθμό. Η αντίδραση έχει την κλασσική ενεργειακή μορφή των χημικών αντιδράσεων όπως δείχνει το σχήμα.



**Σχήμα 2.10:** Το κλασσικό ενεργειακό διάγραμμα για μια απλή εξώθερμη χημική αντίδραση [13]

Αν και απελευθερώνεται ενέργεια, η ενέργεια ενεργοποίησης πρέπει να δοθεί ώστε να ξεπεραστεί το ενεργειακό κατώφλι ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Εάν η πιθανότητα ενός μορίου να έχει αρκετή ενέργεια είναι μικρή, τότε η αντίδραση θα γίνει πολύ αργά. Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες όμως αυτό δεν συμβαίνει, που είναι και η συνθήκη για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων των κελιών καυσίμου.

Οι κύριοι τρεις τρόποι για την αντιμετώπιση των αργών ταχυτήτων των αντιδράσεων στα κελιά καυσίμου είναι οι εξής :

- 1) Η Χρήση Καταλυτών.
- 2) Η Αύξηση της Θερμοκρασίας της αντίδρασης.
- 3) Η Αύξηση της Επιφάνειας των Ηλεκτροδίων.

Οι πρώτοι δυο μπορούν να εφαρμοστούν σε κάθε χημική αντίδραση. Ο τρίτος τρόπος είναι ιδιαίτερος και πολύ σημαντικός για τα κελιά καυσίμου. Εάν θεωρήσουμε μια αντίδραση όμοια της χημικής εξίσωσης  $2H_2 + 4OH \rightarrow 4H_2O + 4e^-$ , βλέπουμε ότι χρειάζονται αέριο καύσιμο και υδροξύλια από τον ηλεκτρολύτη, όπως επίσης και κάποια ενέργεια για να γίνει η αντίδραση.

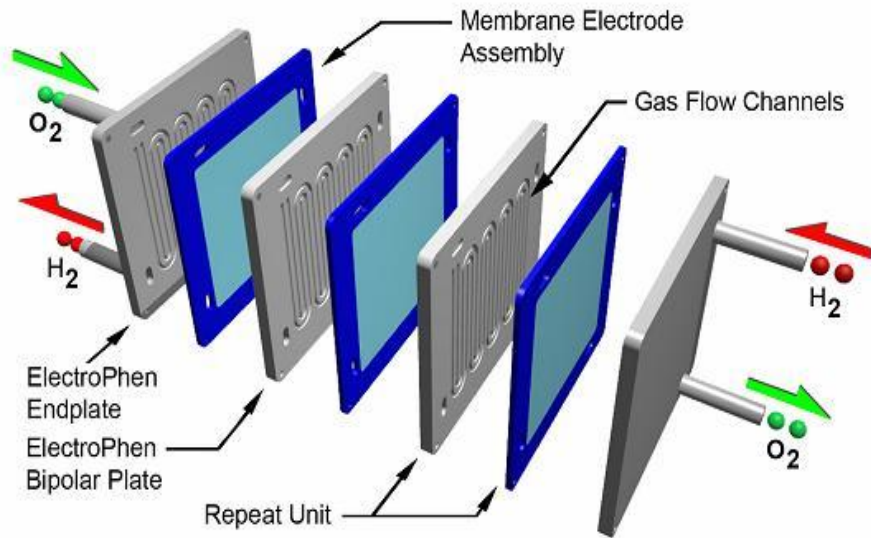
Επιπλέον, ο συνδυασμός του καυσίμου υδρογόνου και των ιόντων υδροξυλίου πρέπει να λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίων, και τα παραγόμενα ηλεκτρόνια πρέπει να απομακρυνθούν.

Αυτή η αντίδραση, η οποία περιλαμβάνει καύσιμο ή οξυγόνο (συνήθως ένα αέριο), τον ηλεκτρολύτη (στερεό ή υγρό) και ένα ηλεκτρόδιο, καλείται ορισμένες φορές, επαφή τριών φάσεων. Η συνένωση τριών στοιχείων είναι ένα πολύ σημαντικό κομμάτι στο σχεδιασμό των κελιών καυσίμου.

Εκάθαρα, ο ρυθμός με τον οποίο προχωρά η αντίδραση θα είναι ανάλογος της επιφάνειας των ηλεκτροδίων. Πράγματι, η επιφάνεια των ηλεκτροδίων είναι ένα τόσο σημαντικό ζήτημα που πολλές φορές η απόδοση ενός κελιού μετράται σε αμπέρ ανά τετραγωνικό εκατοστό.

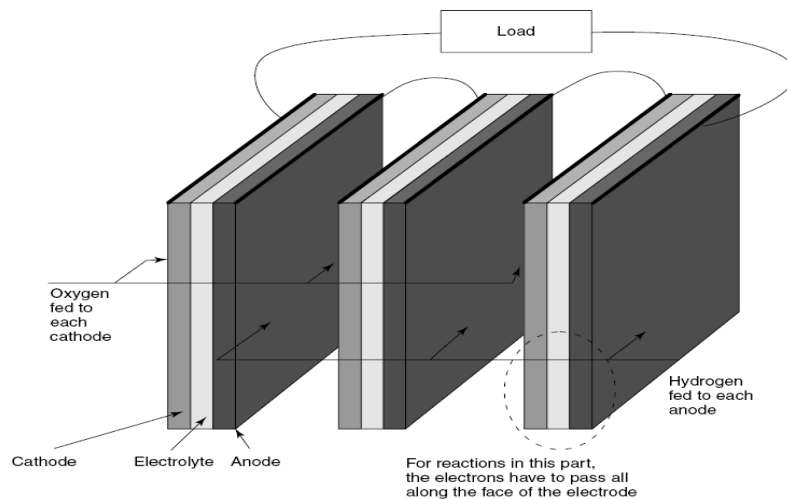
Παρ' όλα αυτά, η προκείμενη επιφάνεια ( μήκος X πλάτος ) δεν είναι το μόνο ζήτημα. Όπως έχει ήδη επισημανθεί τα ηλεκτρόδια είναι κατασκευασμένα εξαιρετικά πορώδη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αυξήσει κατακόρυφα το εμβαδό της ενεργούς επιφάνειας. Σύγχρονα ηλεκτρόδια κελιών καυσίμου έχουν μια μικροδομή τέτοια που να τους παρέχει μια ενεργό επιφάνεια 100 ή και 1000 φορές μεγαλύτερη από την προκείμενη τους επιφάνεια ( μήκος x πλάτος ). Ο σχεδιασμός της μικροδομής και η κατασκευή ενός ηλεκτροδίου κελιού καυσίμου είναι ένα ιδιαίτερα σημαντικό θέμα για πρακτικά εφαρμόσιμα κελιά καυσίμου. Πρόσθετα στο ζήτημα της επιφάνειας, τα ηλεκτρόδια πρέπει να ενσωματώνουν τον καταλύτη και να αντέχουν σε μεγάλες θερμοκρασίες και σε διαβρωτικό περιβάλλον.

### 2.3 Συστοιχία κελιών καυσίμου (stack)-Διπολικές πλάκες (bipolar plates)



Σχήμα 2.11: Συστοιχία Κελιών καυσίμου με διπολικές πλάκες [11]

Οι τάσεις των κελιών καυσίμου είναι αρκετά μικρές, περίπου  $0,7 \text{ volt}$ , όταν δίνουν το ένα χρήσιμο ρεύμα. Αυτό σημαίνει ότι για να παραχθεί μια χρήσιμη τάση από τα κελιά καυσίμου πρέπει πολλά κελιά να συνδεθούν σε σειρά. Αυτή η τοποθέτηση των κελιών καυσίμου σε σειρά είναι και γνωστή ως 'στοίβα'. Ο πιο προφανής τρόπος για να γίνει είναι με το να συνδεθούν σε σειρά, όπως το σχήμα 2.14 ( Για λόγους απλότητας το διάγραμμα αγνοεί το πρόβλημα παροχής αερίου στα ηλεκτρόδια ). Το πρόβλημα με την συγκεκριμένη μέθοδο είναι ότι τα ηλεκτρόνια πρέπει να ρέυσουν κατά μήκος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου στο σημείο συλλογής τους στην άκρη. Τα ηλεκτρόδια μπορεί να είναι πολύ καλοί αγωγοί, αλλά εάν κάθε κελί λειτουργεί σε μια τάση γύρω στα  $0,7 \text{ Volts}$ , ακόμα και μια μικρή πτώση τάσης είναι πολύ σημαντική. Αυτή η μέθοδος δεν χρησιμοποιείται εκτός αν η ροή ρεύματος είναι πολύ χαμηλή, και αν τα ηλεκτρόδια είναι πολύ καλοί αγωγοί ή πολύ μικρά.



Σχήμα 2.12: Σύνδεση τριών κελιών καυσίμου εν σειρά [11]

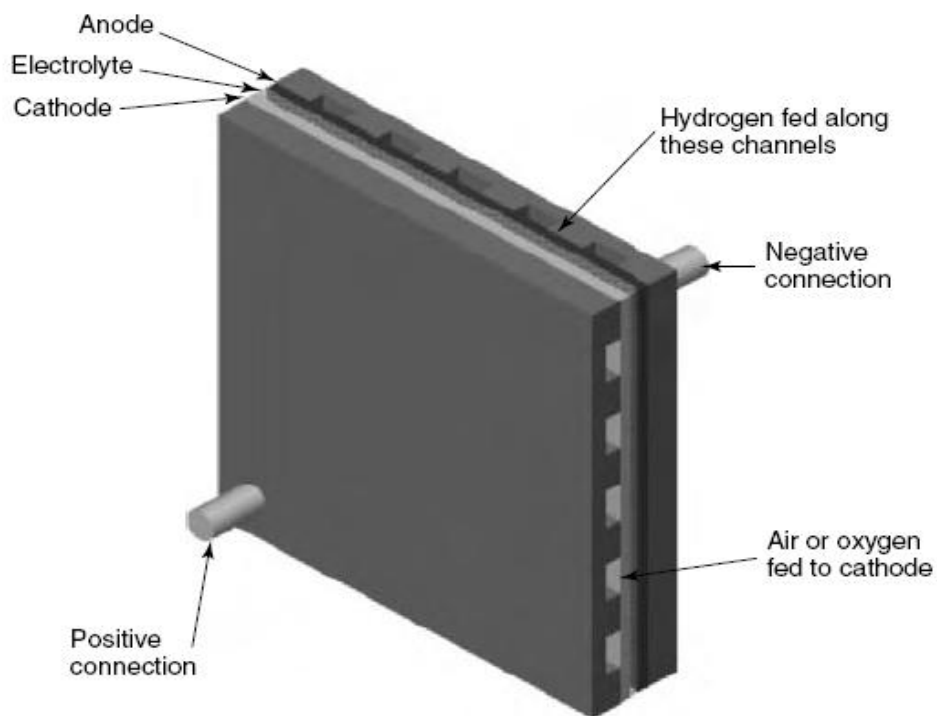
Μια πολύ καλύτερη μέθοδος διασύνδεσης κελιών είναι η χρήση μιας ‘διπολικής πλάκας’. Αυτό κάνει τα σημεία επαφής της καθόδου και της ανόδου του επόμενου κελιού διπολικές επαφές. Ταυτόχρονα, η διπολική πλάκα δρα ως μέσο τροφοδοσίας οξυγόνου στην κάθοδο και καυσίμου (αερίου) στην άνοδο. Παρ’ όλο που πρέπει να γίνει μια πολύ καλή γαλβανική σύνδεση ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια, οι παροχές των δύο αερίων πρέπει να είναι αυστηρώς χωρισμένες.

Στο σχήμα 2.15 φαίνεται ο τρόπος σύνδεσης ενός μόνο κελιού, στην ολική επιφάνεια των ηλεκτροδίων και ταυτόχρονα δείχνεται και η τροφοδοσία του καυσίμου αερίου στην άνοδο και του οξυγόνου στην κάθοδο. Οι αυλακωμένες επιφάνειες είναι κατασκευασμένες από ένα υλικό το οποίο είναι καλός αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος, όπως είναι ο γραφίτης ή το ανοξείδωτο ατσάλι.

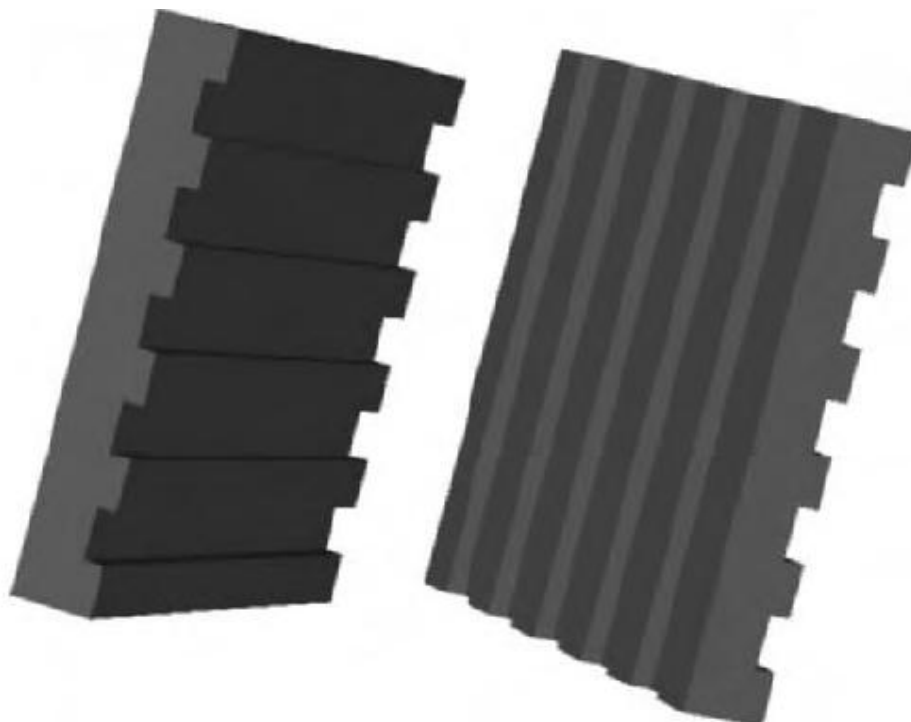
Συνδέοντας πολλά κελιά σε σειρά, δημιουργούνται ‘διπολικές’ πλάκες. Αυτές οι πλάκες – ή συννενωτές – έχουν κανάλια χαραγμένα στην επιφάνεια τους, έτσι ώστε τα αέρια να μπορούν να ρέουν πάνω στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Ακόμα, είναι κατασκευασμένα με τέτοιο τρόπο ώστε να κάνουν καλή ηλεκτρική επαφή με την επιφάνεια με κάθε ένα από τα ηλεκτρόδια στην στοίβα από τα κελιά. Ένα απλό σχέδιο μιας διπολικής πλάκας φαίνεται στο σχήμα 2.16.

Για να συνδέσουμε έναν αριθμό κελιών σε σειρά, πρέπει να κατασκευαστούν ‘πακέτα’ Ανόδου / Ηλεκτρολύτη / Καθόδου. Αυτά τα ‘πακέτα’ τοποθετούνται μετά σε μια στοίβα, όπως δείχνει το σχήμα 2.13. Αυτή η στοίβα έχει κάθετα κανάλια για να τροφοδοτείται το υδρογόνο πάνω στα ηλεκτρόδια των ανόδων και οριζόντια κανάλια για να τροφοδοτείται το οξυγόνο (ή αέρας) πάνω στις καθόδους. Το αποτέλεσμα είναι μια συμπαγής κατασκευή την οποία διαπερνά το ηλεκτρικό ρεύμα με ευκολία. Κατά προσέγγιση το ηλεκτρικό ρεύμα ρέει διαμέσου των κελιών παρά πάνω από την επιφάνεια καθ’ ενός ηλεκτροδίου. Τα ηλεκτρόδια είναι υποστηριγμένα και έτσι όλη η κατασκευή είναι δυνατή και συμπαγής. Παρ’ όλα αυτά, ο σχεδιασμός της διπολικής πλάκας δεν είναι απλός. Για να γίνει η ηλεκτρική επαφή βέλτιστη, πρέπει το εμβαδόν των επαφών μεταξύ ηλεκτροδίων και ηλεκτρολύτη να γίνει όσο το δυνατόν μεγαλύτερο, όμως αυτό θα μετριάσει την καλή ροή των αερίων πάνω στα ηλεκτρόδια.

Εάν, από την άλλη τα σημεία επαφής γίνουν μικρά, πρέπει να είναι πάρα πολλά. Όμως, αυτό καθιστά την διπολική πλάκα πολύπλοκη, και έτσι είναι αρκετά δύσκολο να κατασκευαστεί, καθώς είναι εύθραυστη και ακριβή. Ιδανικά, η διπολική πλάκα πρέπει να κατασκευαστεί όσο το δυνατόν λεπτή γίνεται, ώστε να ελαττωθεί η ηλεκτρική αντίσταση και οι διαστάσεις του κελιού. Όμως, αυτό καθιστά τα κανάλια για τη ροή του αερίου πολύ στενά, με αποτέλεσμα να είναι πολύ δύσκολη η κυκλοφορία των αερίων γύρω από το κελί. Ιδιαίτερα σε ορισμένους τύπους κελιών καυσίμου, οι οποίοι χρησιμοποιούν αέρα αντί για καθαρό οξυγόνο στην κάθοδο, η κυκλοφορία των αερίων πρέπει να γίνεται με πολύ γρήγορους ρυθμούς. Στα κελιά καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών, ο αέρας ο οποίος κυκλοφορεί πρέπει να εξαερώσει και να απάγει το παραγόμενο νερό. Επιπρόσθετα, συνήθως υπάρχουν επιπλέον κανάλια πάνω στην διπολική πλάκα για την κυκλοφορία ψυκτικού υγρού.



**Σχήμα 2.13:** Μοναδιαίο κελί, με ενωτικές πλάκες που είναι υπεύθυνες για την λήψη του ηλεκτρικού ρεύματος από την επιφάνεια των ηλεκτροδίων και για την παροχή αερίου σε όλο το ηλεκτρόδιο [12]

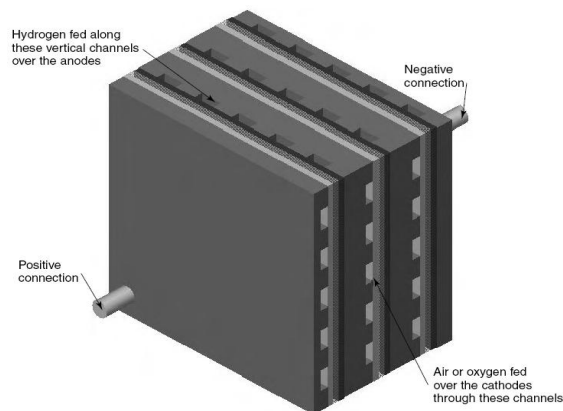


**Σχήμα 2.14:** Δύο διπολικές πλάκες πολύ απλού σχεδιασμού. Υπάρχουν οριζόντιες αυλακώσεις στην μια πλευρά και κάθετες στην άλλη [12]

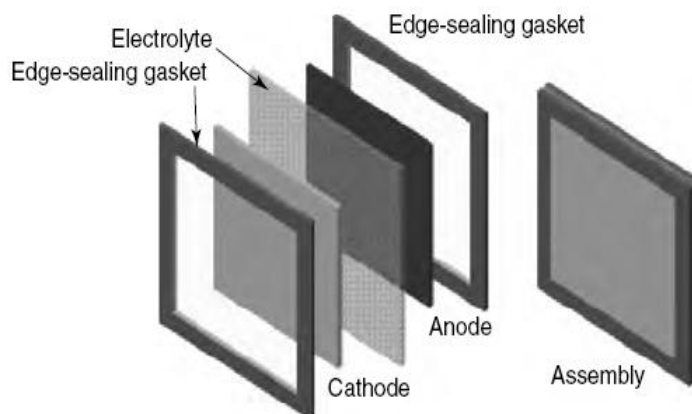
## 2.4 Παροχή Αερίου και Ψύξη

Η κατασκευή που φαίνεται στο σχήμα 2.17, είναι απλοποιημένη ώστε να δείξει την βασική αρχή λειτουργίας της διπολικής πλάκας. Στην πραγματικότητα όμως το σχέδιο είναι πολύπλοκότερο ώστε να λυθούν τα προβλήματα παροχής καυσίμου και διαρροών. Τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι πορώδη ώστε να επιτρέπουν την είσοδο του αερίου, όμως αυτό δημιουργεί προβλήματα διαρροών στις άκρες τους, και έτσι πρέπει οι άκρες να σφραγιστούν. Αυτό στις περισσότερες σχεδιάσεις γίνεται κατασκευάζοντας τον ηλεκτρολύτη μεγαλύτερο από το ένα ή και τα δύο ηλεκτρόδια και τοποθετώντας ένα καπάκι γύρω από κάθε ηλεκτρόδιο όπως φαίνεται στο σχήμα 2.18. Τέτοιες κατασκευές μπορούν να τοποθετηθούν και σε στοίβα, όπως δείχνουν τα σχήματα 2.17 και 2.19.

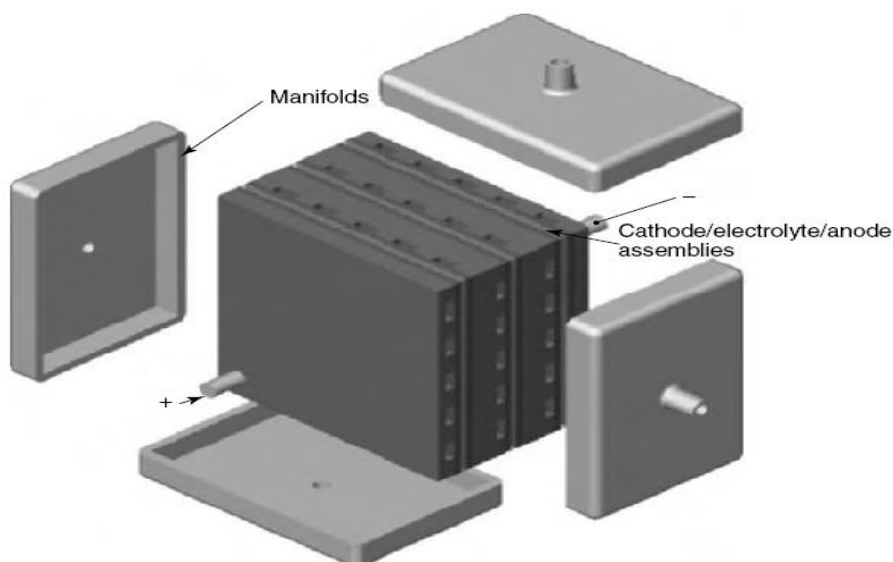
Το καύσιμο και το οξυγόνο μπορούν να τροφοδοτηθούν χρησιμοποιώντας τους αγωγούς αερίων όπως φαίνονται στα σχήματα 2.19 και 2.10. Το υδρογόνο, λόγω των σφραγισμένων άκρων των ηλεκτροδίων, θα πρέπει κανονικά να έρθει σε επαφή μόνο με τις ανόδους καθώς τροφοδοτείται κάθετα στην στοίβα κελιών. Παρ' ομοίως το οξυγόνο (ή ο αέρας), που τροφοδοτείται οριζόντια στην στοίβα, θα πρέπει να έρθει σε επαφή μόνο με τις καθόδους και σε καμία περίπτωση με οποιοδήποτε σημείο της ανόδου. Στο σχήμα 2.18 βλέπουμε ότι κάτι τέτοιο δεν ισχύει.



**Σχήμα 2.15:** Μια Στοίβα τριών κελιών, όπου φαίνεται ο τρόπος που οι διπολικές πλάκες συνδέουν την άνοδο του ενός κελιού στην κάθοδο του επόμενου [12]

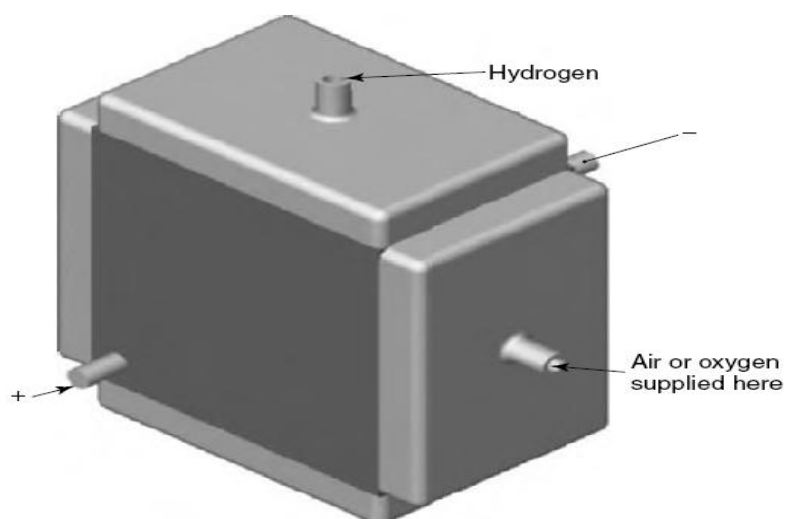


**Σχήμα 2.16:** Η κατασκευή συστοιχίας ανόδου/ηλεκτρολύτη/καθόδου με σφραγιστικά καπάκια στις άκρες. Αυτό αποτρέπει τις διαρροές από τις άκρες των πορώδων ηλεκτροδίων [12]



**Σχήμα 2.17:** Στοίβα τριών κελιών, με εξωτερικούς αγωγούς. Αντίθετα με το σχήμα 2.17 τα ηλεκτρόδια έχουν σφραγιστικά καπάκια στις άκρες [13]

Η κατασκευή που φαίνεται στα σχήματα 2.19 και 2.20 χρησιμοποιείται σε ορισμένα συστήματα, και έχει το πλεονέκτημα της απλότητας. Έχει όμως δυο πολύ μεγάλα μειονεκτήματα. Το πρώτο είναι ότι καθιστά την ψύξη δύσκολη, διότι τα κελιά καυσίμου είναι πάνω από 100% αποδοτικά, και έτσι παράγουν μεγάλες ποσότητες θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας.



**Σχήμα 2.18:** Οι εξωτερικοί αγωγοί τοποθετούνται στην στοίβα των κελιών. Παρατήρηση : Δεν έχει γίνει καμιά πρόβλεψη για ψύξη [13]

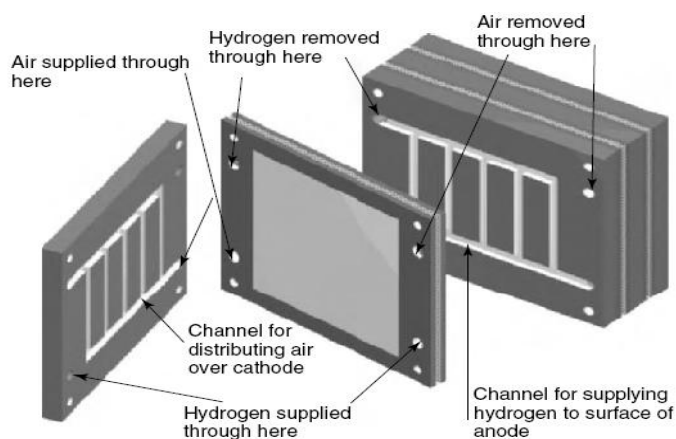
Είναι φανερό από τα σχήματα 2.19 και 2.20 ότι θα είναι πολύ δύσκολο να γίνει παροχή ψυκτικού υγρού μέσα στο κελί. Στην πράξη, αυτός ο τύπος κελιού πρέπει να ψυχθεί από τον αντιδρώντα αέρα που περνά πάνω από τις καθόδους. Αυτό σημαίνει ότι ο αέρας θα πρέπει να παρέχεται με μεγαλύτερο ρυθμό απ' ό,τι απαιτεί η χημική αντίδραση, σε μερικές περιπτώσεις αυτός ο τρόπος είναι αποτελεσματικός σε

άλλες πάλι είναι σπατάλη ενέργειας. Το δεύτερο μειονέκτημα είναι ότι μερικές φορές το σφράγισμα των άκρων των ηλεκτροδίων δεν είναι όμοια κατανομημένο, και έτσι στο σημείο που υπάρχει ατέλεια δημιουργείται ένα κανάλι. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται η πιθανότητα διαρροής αντιδρώντων αερίων.

Μια πολύ κοινή κατασκευή χρησιμοποιεί, μια πιο πολύπλοκη διπολική πλάκα όπως δείχνει το σχήμα 2.21. Οι πλάκες κατασκευάζονται μεγαλύτερες σε σχέση με τα ηλεκτρόδια και έχουν επιπλέον κανάλια που διατρέχουν την στοίβα, τα οποία παρέχουν το καύσιμο και το οξυγόνο στα ηλεκτρόδια. Προσεκτικά τοποθετημένες τρύπες τροφοδοτούν τα αντιδρώντα μέσα στα κανάλια τα οποία υπάρχουν κατά μήκος της επιφάνειας των ηλεκτροδίων. Αυτός ο τύπος έχει να κάνει με την εσωτερική παροχή των αερίων. Η στοίβα που δημιουργείται έχει συμπαγή εμφάνιση και τα αντιδρώντα αέρια τροφοδοτούνται στα άκρα όπου γίνονται και οι ηλεκτρικές συνδέσεις.

Τέτοιες στοίβες παρουσιάζονται σε πειραματικές συνθήκες στο σχήμα 2.22. Η τελευταία πλάκα είναι αρκετά πολύπλοκη με αρκετές συνδέσεις, και η στοίβα είναι συμπαγής. Ηλεκτρικές συνδέσεις έχουν γίνει σε κάθε ένα από τα 60 κελιά για πειραματικούς σκοπούς.

Η διπολική πλάκα σε ένα κελί στο οποίο η παροχή γίνεται εσωτερικά μπορεί να ψυχθεί με αρκετούς τρόπους. Ο πιο απλός από όλους είναι να κατασκευαστούν στενά κανάλια πάνω και διαμήκως των πλακών και να τροφοδοτηθεί αέρας ή νερό σαν ψυκτικό μέσο.



**Σχήμα 2.19:** Εσωτερική τροφοδοσία. Μια πιο πολύπλοκη διπολική πλάκα επιτρέπει αντιδρώντα αέρια να τροφοδοτηθούν στα ηλεκτρόδια μέσω εσωτερικών σωλήνων [13]



**Σχήμα 2.20:** Φωτογραφία μιας στοίβας κελίων καυσίμου στην διάρκεια πειράματος. Η ηλεκτρική τάση μετράται σε κάθε ένα από τα 60 κελιά ξεχωριστά [13]



Εναλλακτικά, κανάλια μπορούν να τοποθετηθούν κατά μήκος του κελιού, και υπάρχει τέτοια παροχή στο κελί το οποίο φαίνεται στο σχήμα 2.21. Η προτιμώμενη ψυκτική μέθοδος διαφέρει ανάλογα με τον τύπο του κελιού.

Η διπολική πλάκα είναι αναμφισβήτητα ένα από τα πιο πολύπλοκα μέρη μιας στοιβας. Πέρα από την πολυπλοκότητα της κατασκευής, επίσης σοβαρό ζήτημα είναι και το υλικό από το οποίο θα είναι κατασκευασμένη. Συνήθως, χρησιμοποιούνται πλάκες από γραφίτη, αλλά είναι πολύ δύσκολη η επεξεργασία τους καθώς είναι πολύ εύθραυστες. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ανοξειδωτο ατσάλι, αλλά και πάλι υπάρχει η πιθανότητα να διαβρωθεί σε ορισμένους τύπους κελιών. Σε κελιά υψηλών θερμοκρασιών χρησιμοποιούνται κεραμικά υλικά για την κατασκευή των πλακών. Συμπερασματικά, η διπολική πλάκα σχεδόν πάντα καθορίζει το κόστος ενός κελιού.

Κάθε κατασκευαστής κελιών γνωρίζει ότι οι διαρροές είναι πολύ σοβαρό πρόβλημα. Εάν φανταστούμε τη ροή του υδρογόνου μέσα από μια στοιβία κελιών η οποία χρησιμοποιεί εσωτερική τροφοδοσία (όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.21), τότε οι πιθανότητες διαρροής είναι τεράστιες. Το αέριο πρέπει να φτάσει το άκρο από κάθε ένα από τα πορώδη ηλεκτρόδια – έτσι όλη η επιφάνεια καθενός από τα ηλεκτρόδια είναι πιθανό σημείο διαρροής, τόσο πάνω και κάτω από το σφράγισμα στις άκρες. Άλλα πιθανά σημεία που μπορεί να προκληθεί πρόβλημα είναι τα σημεία ένωσης μεταξύ κάθε μίας από της διπολικές πλάκες. Επιπλέον, αν υπάρχει έστω και η παραμικρή τρύπα στους ηλεκτρολύτες, είναι σχεδόν σίγουρο ότι θα υπάρξει διαρροή.

## **2.5 Πορώδη ηλεκτρόδια διάχυσης (gas diffusion electrodes, GDE)**

Το ηλεκτρόδιο σε ένα κελί καυσίμου κατασκευάζεται από υλικό που εξαρτάται κυρίως από το καύσιμο και τις συνθήκες λειτουργίας. Όμως θα πρέπει να τηρούνται κάποιες γενικές προϋποθέσεις, οι οποίες είναι:

- Αγωγή υλικό κατασκευής του ηλεκτροδίου
- Ανθεκτικό στη διάβρωση και τις υψηλές θερμοκρασίες
- Υψηλό πορώδες και μικρή πυκνότητα
- Καταλυτικές ιδιότητες
- Χαμηλό κόστος

Ακόμα όπως έχει αναφερθεί και στη θεωρητική προσέγγιση ενός κελιού καυσίμου, το ηλεκτρόδιο θα πρέπει να έχει μεγάλη επιφάνεια. Βέβαια για να είναι αποτελεσματική η αύξηση της επιφάνειας ενός ηλεκτροδίου θα πρέπει, τόσο οι αέριες φάσεις, όσο και το ηλεκτρολυτικό διάλυμα, να μπορούν να φτάνουν στην εσωτερική επιφάνεια των ηλεκτροδίων χωρίς να παρουσιάζεται ιδιαίτερη αντίσταση.

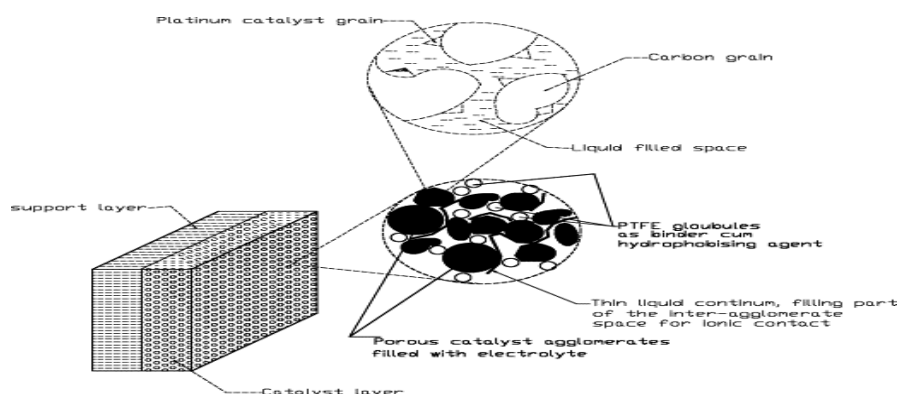
Αυτό επιτυγχάνεται κατασκευάζοντας πορώδη ηλεκτρόδια με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια κορεσμένα με ηλεκτρολύτη. Μάλιστα επιδιώκεται να υπάρχουν μεγάλοι πόροι προς την πλευρά του αερίου και μικροί προς την αντίστοιχη του ηλεκτρολύτη. Έτσι ένα σύνθετο υλικό αποτελεί ο πορώδης γραφίτης με μικρά ποσά καταλυτών από πολύτιμα μέταλλα, ένθετα μέσα στους πόρους, όπου δημιουργείται και η διεπιφάνεια μεταξύ αερίων φάσεων και ηλεκτρολύτη.

Με τον παραπάνω τρόπο και με συνδυασμό υψηλότερων θερμοκρασιών παρεμποδίζεται η παρασιτική δράση καθοδικού σχηματισμού ιόντων  $\text{OH}_2^-$ .



Είναι γνωστό ότι η βασική δυσκολία αποτελεσματικού σχεδιασμού ενός κελιού καυσίμου είναι η σχετικά πιο αργή αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην κάθοδο, σε σχέση με τη διάσπαση του μοριακού υδρογόνου στην άνοδο, η οποία είναι πολύ πιο γρήγορη. Αυτό άμεσα συνεπάγεται και ένα διαφορετικό σχεδιασμό του ανοδικού και καθοδικού ηλεκτροδίου.

Παρακάτω παρουσιάζεται η δομή ενός τυπικού ανοδικού ή καθοδικού ηλεκτροδίου σε ένα κελί καυσίμου με ηλεκτρολύτη φωσφορικό οξύ, καθώς και μία (μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου) φωτογραφία ενός κλασικού ηλεκτροδίου. Τα μαύρα σημεία είναι ο καταλύτης (Pt) που έχει διαμοιραστεί πάνω σε σωματίδια άνθρακα. Αυτή η τεχνολογία επιτρέπει την αύξηση της ενεργής επιφάνειας του ηλεκτροδίου, πολλές φορές περισσότερο από ότι το μήκος επί το πλάτος του. Εδώ να σημειωθεί ότι η διαφορά μεταξύ ενός ανοδικού και ενός καθοδικού ηλεκτροδίου έγκειται κυρίως στις διαφορετικές περιεκτικότητες σε πολύτιμο μέταλλο και πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), ο ρόλος του οποίου παρουσιάζεται σε επόμενη παράγραφο.



**Σχήμα 2.21:** Τυπική δομή ανοδικού – καθοδικού ηλεκτροδίου σε κελί καυσίμου [12]

Στο σχήμα 2.24 παρουσιάζεται η δομή του στρώματος αντίδρασης σε ένα ηλεκτρόδιο. Συνήθως μετά το στρώμα όπου πραγματοποιείται η αντίδραση ακολουθεί ένα στρώμα, όπου απλά πραγματοποιείται μόνο διάχυση του αερίου. Έτσι λοιπόν θεωρείται ότι τα σωματίδια άνθρακα, τα οποία περιέχουν και τον καταλύτη (Pt), σχηματίζουν σφαιρικά συσσωματώματα. Το κενό που δημιουργείται ενδιάμεσα από αυτά τα συσσωματώματα είναι μερικώς πληρωμένο από ηλεκτρολύτη εξαιτίας της παρουσίας του πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE).



**Σχήμα 2.22:** Φωτογραφία (μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου) καταλυτικής επιφάνειας ηλεκτροδίων [12]

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι ο λόγος που χρησιμοποιείται πολυαιθυλένιο είναι ότι αποτελεί ένα πολύ καλό υδρόφοβο μέσο. Ο ρόλος λοιπόν του υδρόφοβου PTFE είναι να μην επιτρέπει την πλήρωση όλων των κενών μεταξύ των συσσωματωμάτων άνθρακα-καταλύτη έτσι ώστε να μην παρουσιάζεται επιπλέον αντίσταση στη διάχυση και επαναδιάχυση των αντιδρώντων και των προϊόντων προς τη μεριά του αερίου, καθώς κάτι τέτοιο καθιστά πολύ λιγότερο αποδοτικό το όλο σύστημα.

Διαμέσου αυτού του κενού πραγματοποιείται η διάχυση του αερίου και η επαναδιάχυση του αερίου που δεν αντέδρασε (ή δε διστάθει, αν πρόκειται για το ανοδικό ηλεκτρόδιο), καθώς επίσης και των παραγόμενων ατμών στην περίπτωση του καθοδικού ηλεκτροδίου. Η όλη αντίδραση (ή διάσταση) πραγματοποιείται μόνο μέσα στα συσσωματώματα, από την επιφάνεια των οποίων εκφεύγουν και τα προϊόντα. Ενδεικτικά, τόσο το στρώμα αντίδρασης, όσο και αυτό της διάχυσης είναι της τάξεως των 400  $\mu\text{m}$ . Αυτή η αντίδραση (επαφή) μεταξύ του αερίου, του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτροδίου είναι γνωστή στη βιβλιογραφία με το όνομα «επαφή τριών φάσεων» (“three phase contact”).

Η όλη παραπάνω δομή αποτελεί τη βασική ιδέα ενός μοντέλου που ήδη έχει μελετηθεί και που είναι γνωστό ως “Flooded Electrolyte Model”.

Τέλος να σημειωθεί ότι ένας από τους βασικούς περιορισμούς που θέτονται από τεχνολογικής σκοπιάς στην επιθυμητή τιμή δυναμικού αφορά στη διάβρωση. Πράγματι, η επιθυμητή τιμή δυναμικού για κάθε κελί είναι τις περισσότερες φορές κάτω από 0,85 Volts, καθώς για μεγαλύτερες τιμές δυναμικού επικρατούν έντονα διαβρωτικές συνθήκες.

## **2.6 Θεωρητική προσέγγιση των βασικών αρχών λειτουργίας των κελιών καυσίμου**

### **2.6.1 Πρότυπο ηλεκτροδιακό δυναμικό ή δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος**

Σε ένα κοινό μηχανικό σύστημα που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, η εισερχόμενη καθώς και η εξερχόμενη ενέργεια είναι σαφώς καθορισμένες και ως εκ τούτου, είναι εύκολος και ο προσδιορισμός της απόδοσης του συστήματος. Ένα παράδειγμα αποτελεί η μετατροπή της κινητικής ενέργειας του ανέμου, μέσω των ανεμογεννητριών σε ωφέλιμη ηλεκτρική ενέργεια.

Σε ένα κελί καυσίμου υπάρχει ασάφεια στον καθορισμό της εισερχόμενης και εξερχόμενης ενέργειας αντίστοιχα. Αυτό απορρέει από το γεγονός ότι η εισερχόμενη ενέργεια είναι η χημική ενέργεια του υδρογόνου και οξυγόνου αντίστοιχα και η εξερχόμενη είναι η ηλεκτρική, η θερμική και η χημική ενέργεια του παραγόμενου νερού. Οι διάφορες χημικές ενέργειες δεν είναι εύκολα προσδιορίσιμες και έτσι η μοναδική προσέγγιση που πραγματοποιείται είναι από τη σκοπιά της Θερμοδυναμικής.

Αυτό λοιπόν που ενδιαφέρει από Θερμοδυναμικής σκοπιάς είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs λόγω χημικής αντίδρασης,  $\Delta_r G_m^\circ$ , η οποία μπορεί να υπολογιστεί μέσω της εξίσωσης:

$$\Delta_r G_m^\circ = \sum_B \nu_i \Delta_f G_m^\circ(i)$$

και για την περίπτωση της αντίδρασης σχηματισμού του νερού  $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$  η παραπάνω σχέση γίνεται

$$\Delta_r G_m^\circ(298.15K) = 1 \cdot \Delta_f G_m^\circ(H_2O, 298.15K) + (-1) \cdot \Delta_f G_m^\circ(H_2, 298.15K) + \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot \Delta_f G_m^\circ(O_2, 298.15K)$$

Ο τύπος υπολογισμού του  $\Delta_f G_m^\circ$  που παρουσιάζεται στην παραπάνω εξίσωση χρησιμοποιείται εφόσον η αντίδραση συμβαίνει σε θερμοκρασία 298,15 K αφού μόνο για αυτή τη θερμοκρασία υπάρχουν δεδομένα. Για διαφορετικές θερμοκρασίες απαιτείται η χρήση διαφορετικών τύπων υπολογισμού.

Το ηλεκτρικό έργο που παράγεται είναι ίσο με το συνολικό φορτίο επί το δυναμικό του κελιού. Το δυναμικό αυτό ονομάζεται *πρότυπο δυναμικό ή δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (open circuit voltage, OCV)*. Όμως το ηλεκτρικό έργο, στην περίπτωση αντιστρεπτών διεργασιών, θα είναι ίσο με τη μεταβολή της ελεύθερης κατά Gibbs ενέργειας σχηματισμού.

Έτσι, ένας άλλος τύπος υπολογισμού του  $\Delta_f G_m^\circ$  είναι:

$$\Delta_r G_m^\circ = -nFE^\circ$$

όπου:

$n$ : ηλεκτρόνια που ανταλλάσσονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης

$F$ : σταθερά Faraday

$E^\circ$ : πρότυπο ηλεκτροδιακό δυναμικό

Έτσι γνωρίζοντας για κάθε θερμοκρασία τη  $\Delta_f G_m^\circ$  υπολογίζεται το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος του κελιού. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι η αναφορά γίνεται για συνθήκες σταθερής πίεσης και μεταβλητής θερμοκρασίας. Στον Πίνακα 2.2 παρατίθεται το  $\Delta_f G_m^\circ$  της αντίδρασης παραγωγής του νερού για ένα ικανοποιητικό εύρος θερμοκρασιών.

Πρέπει να σημειωθεί ότι ο ακριβής υπολογισμός της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs είναι δυνατός μέσα από αναλυτικές σχέσεις, η παρουσίαση των οποίων όμως ξεφεύγει από το σκοπό της παρούσας εργασίας. Ακόμα, ένας άλλος τρόπος υπολογισμού του πρότυπου δυναμικού σε μία θερμοκρασία παρέχεται μέσω της παρακάτω εξίσωσης.

**Πίνακας 2.1:**  $\Delta_r G_m^\circ$  αντίδρασης παραγωγής νερού συναρτήσει της θερμοκρασίας [11]

| Φυσική κατάσταση του παραγόμενου νερού | Θερμοκρασία [°C] | $\Delta_f G_m^\circ$ [kJ/mol] |
|--|------------------|-------------------------------|
| Υγρό                                   | 25               | -237,2                        |
| Υγρό                                   | 80               | -228,2                        |
| Αέριο                                  | 80               | -226,1                        |
| Αέριο                                  | 100              | -225,2                        |
| Αέριο                                  | 200              | -220,4                        |
| Αέριο                                  | 400              | -210,3                        |
| Αέριο                                  | 600              | -199,6                        |
| Αέριο                                  | 800              | -188,6                        |
| Αέριο                                  | 1000             | -177,4                        |

$$E_t^0 = E_{25}^0 + \frac{dE^0}{dt}(t - 25)$$

Ο όρος  $\frac{dE^0}{dt}$  ονομάζεται ισοθερμικός συντελεστής πρώτης τάξης και είναι γνωστός για μεγάλο αριθμό ηλεκτροδίων.

### **2.6.2 Πυκνότητα ρεύματος-Πυκνότητα ισχύος**

Η διαφορά δυναμικού που υπάρχει μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων ενός κελιού καυσίμου προκαλεί τη δημιουργία κάποιου ρεύματος  $I$ . Το ρεύμα αυτό εξαρτάται από πολλούς παράγοντες από τους βασικότερους των οποίων είναι η αποτελεσματικότητα του καταλύτη. Πολλές φορές επιδιώκεται η σύγκριση διαφορετικών κελιών καυσίμου τα οποία αποτελούνται από ηλεκτρόδια με διαφορετική ενεργή επιφάνεια. Για αυτό το λόγο ορίζεται η πυκνότητα ρεύματος  $i$  (στη βιβλιογραφία συχνά συναντάται και με το σύμβολο  $J$ ) ως το πηλίκο του ρεύματος  $I$  προς την ενεργή επιφάνεια  $A_{eff}$  του ηλεκτροδίου από όπου διέρχεται αυτό (καθαρά δηλαδή για λόγους αδιαστατοποίησης του μεγέθους του ηλεκτρικού ρεύματος):

$$i = \frac{I}{A_{eff}}$$

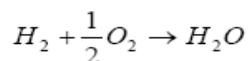
Ακόμη, μία πολύ χρήσιμη έννοια που συναντάται συχνά είναι αυτή της *πυκνότητας ισχύος* (*power density, PD*) που μετράται σε  $W/m^2$  και που όπως και η πυκνότητα ρεύματος χρησιμοποιείται για τη σύγκριση κελιών καυσίμου διαφορετικών διαστάσεων (με την προϋπόθεση πάντα ότι μεταβάλλεται και η ενεργή επιφάνεια των ηλεκτροδίων). Η πυκνότητα ισχύος δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$PD = Vi$$

### **2.6.3 Απόδοση κελιού καυσίμου**

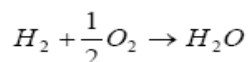
Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενη ενότητα, η απόδοση των συστημάτων κελιών καυσίμου αποτελεί ένα από τα μεγάλα πλεονεκτήματα αυτών συγκρινόμενα πάντα με τα κλασικά μηχανικά ή θερμικά συστήματα. Ο λόγος είναι ότι θερμοκρασιακά ένα κελί καυσίμου συγκρινόμενο με μία ισοδύναμη θερμική μηχανή δεν περιορίζεται από ανώτατα όρια. Αυτή η απελευθέρωση από θερμοκρασιακά όρια καθιστά τα κελιά καυσίμου πιο ευέλικτα στο χειρισμό τους ιδιαίτερα στην προσπάθεια επίτευξης υψηλών αποδόσεων. Μία πρώτη προσέγγιση της έννοιας της απόδοσης είναι ο λόγος της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας προς τη μεταβολή της ελεύθερης κατά Gibbs ενέργειας σχηματισμού.

Μία άλλη θεώρηση είναι η σύγκριση της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας ανά mol καυσίμου με τη μεταβολή της πρότυπης ενθαλπίας σχηματισμού  $\Delta_f H_m^0$  η οποία ουσιαστικά ισούται με τη θερμότητα που θα απελευθερωνόταν αν καιγόταν πλήρως το  $H_2$ . Αυτό το μέγεθος είναι γνωστό και ως θερμογόνος δύναμη (*Heating Value, HV*). Ανάλογα τώρα αν το προϊόν της αντίδρασης του υδρογόνου με το οξυγόνο (νερό) θεωρηθεί ότι βρίσκεται σε υγρή ή αέρια κατάσταση αντίστοιχες τιμές προκύπτουν και για το  $\Delta_f H_m^0$ :



(ατμός)

$$\Delta_f H_m^\circ(H_2O, v) = -241.83 \text{ kJ / mol}$$



(υγρό)

$$\Delta_f H_m^\circ(H_2O, l) = -285.84 \text{ kJ / mol}$$

Το πρώτο ονομάζεται Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (Lower Heating Value, LHV), ενώ το δεύτερο Υψηλότερη Θερμογόνος Δύναμη (Higher Heating Value, HHV). Έτσι για τον υπολογισμό της απόδοσης θα πρέπει να αναφέρουμε αν η βάση είναι το HHV ή το LHV. Όταν δεν αναφέρεται είναι σχεδόν σίγουρο ότι έχει υπολογιστεί βάσει της LHV καθώς οδηγεί σε μεγαλύτερες αποδόσεις.

Έτσι λοιπόν η μέγιστη δυνατή απόδοση ισούται με το πηλίκο της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού κατά Gibbs προς τη μεταβολή της ενθαλπίας σχηματισμού:

$$\eta_{per, max} = \frac{\Delta_f G_m^\circ}{\Delta_f H_m^\circ} \cdot 100\%$$

Στον Πίνακα 2.3 δίνονται τα μέγιστα όρια απόδοσης κελίων καυσίμου με βάση το HHV (αν φυσικά ο υπολογισμός γινόταν βάσει του LHV, τότε οι μέγιστες αποδόσεις για κάθε θερμοκρασία θα ήταν υψηλότερες).

**Πίνακας 2.2:** Μέγιστη δυνατή απόδοση κελίων καυσίμου με βάση το HHV [11]

| Φυσική κατάσταση του<br>παραγόμενου νερού | Θερμοκρασία<br>( $^\circ\text{C}$ ) | $\Delta_f G_m^\circ$<br>(kJ/mol) | Μέγιστη απόδοση( %) |
|---|-------------------------------------|----------------------------------|---------------------|
| Υγρό                                      | 25                                  | -237,2                           | 83                  |
| Υγρό                                      | 80                                  | -228,2                           | 80                  |
| Αέριο                                     | 100                                 | -225,2                           | 79                  |
| Αέριο                                     | 200                                 | -220,4                           | 77                  |
| Αέριο                                     | 400                                 | -210,3                           | 74                  |
| Αέριο                                     | 600                                 | -199,6                           | 70                  |
| Αέριο                                     | 800                                 | -188,6                           | 66                  |
| Αέριο                                     | 1000                                | -177,4                           | 62                  |

Η συσχέτιση της απόδοσης ενός κελιού καυσίμου με το δυναμικό που προκύπτει υπό σταθερό φορτίο γίνεται ως εξής: Λαμβάνοντας πάλι ως βάση το HHV ή το LHV, υπολογίζεται το μέγιστο δυναμικό (πρότυπο δυναμικό ή δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος) για κάθε θερμοκρασία. Έτσι λοιπόν προκύπτει ότι με βάση το HHV το μέγιστο δυναμικό είναι 1,48 V ενώ με βάση το LHV το μέγιστο δυναμικό είναι 1,25 V.

Η έννοια “κατανάλωση του  $H_2$ ”: Ορίζεται ως το πηλίκο της μάζας του υδρογόνου που αντέδρασε προς την παρεχόμενη μάζα στο σύστημα. Αυτός ο λόγος είναι ισοδύναμος με το ηλεκτρικό ρεύμα που διέρχεται μέσα από το κελί προς αυτό που θα διερχόταν από αυτό αν αντιδρούσε όλη η παρεχόμενη μάζα. Έτσι:

$$U_f = \frac{m_{H_2,ret}}{m_{H_2,in}}$$

Τελικά η απόδοση του κελιού καυσίμου με βάση το LHV δίνεται από τον τύπο:

$$n_{per,fc} = U_f \cdot \frac{U_{fc}}{1.25} \cdot 100\%$$

όπου:

$U_{fc}$ : είναι το δυναμικό που προκύπτει από ένα κελί σε λειτουργία. Αντίστοιχη σχέση ισχύει και για τον ορισμό της κατανάλωσης του  $O_2$ :

$$U_{ox} = \frac{m_{O_2,ret}}{m_{O_2,in}}$$

#### 2.6.4 Νόμος του Nernst

Στην περίπτωση που μεταβάλλεται και η πίεση, εκτός από τη θερμοκρασία σε ένα κελί καυσίμου, τότε πάλι μεταβάλλεται η κατά Gibbs ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού και συνεπώς και το δυναμικό αυτού. Το δυναμικό σε αυτή την περίπτωση ανοιχτού κυκλώματος υπολογίζεται μέσω του νόμου του Nernst:

$$E = -\frac{\Delta_f G_m^\circ}{zF} = E^\circ + \left(\frac{RT}{zF}\right) \ln \left[ \frac{\alpha_{H_2} \alpha_{O_2}^{0.5}}{a_w} \right]$$

όπου:

- $E^\circ$ : Πρότυπο δυναμικό του κελιού
- $R$ : Παγκόσμια σταθερά των τελείων αερίων
- $T$ : Θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin
- $z$ : Συνολικό μεταφερόμενο φορτίο
- $F$ : Σταθερά Faraday
- $\alpha_{H_2}$ : Ενεργότητα του υδρογόνου
- $\alpha_{O_2}$ : Ενεργότητα οξυγόνου

$a_w$ : Ενεργότητα νερού

Το πρότυπο δυναμικό είναι αυτό το οποίο αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Στους  $25^\circ\text{C}$  η ενεργότητα του νερού μπορεί να θεωρηθεί ίση με τη μονάδα και το παραγόμενο νερό να μην παίζει κανένα ρόλο στη διαμόρφωση του τελικού δυναμικού, υπό αντιστρεπτές πάντα συνθήκες. Σε θερμοκρασίες όμως διαφορετικές από τους  $25^\circ\text{C}$  μία τέτοια προσέγγιση δεν μπορεί να θεωρηθεί ακριβής. Για αέρια συστατικά οι ενεργότητες μπορούν να αντικατασταθούν από τις μερικές πιέσεις στο μίγμα. Έτσι τελικά ο νόμος του Nernst γίνεται:

$$E = -\frac{\Delta_f G_m^\circ}{zF} = E^\circ + \left(\frac{RT}{zF}\right) \ln \left[ \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{0.5}}{P_w} \right]$$

### **2.6.5 Μη αντιστρεπτές διεργασίες κατά τη λειτουργία ενός κελιού καυσίμου**

Κατά τη λειτουργία ενός κελιού καυσίμου το δυναμικό που εν τέλει αποδίδει ένα κελί που βρίσκεται υπό σταθερό φορτίο, είναι αρκετά μικρότερο από αυτό που προκύπτει από το νόμο του Nernst. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι μέσα στο κελί λαμβάνουν χώρα κάποιες μη αντιστρεπτές διεργασίες, οι οποίες και αποτελούν τις συνολικές απώλειες δυναμικού σε ένα κελί σε λειτουργία. Αυτές οι απώλειες είναι γνωστές υπό το γενικό όρο «ηλεκτροδιακή πόλωση» ή «ηλεκτροδιακή υπέρταση». Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται αναλυτικά αυτές οι απώλειες, των οποίων οι πηγές είναι κατά κύριο λόγο τριών ειδών:

- πόλωση ενεργοποίησης
- ωμικές απώλειες
- πόλωση συγκέντρωσης

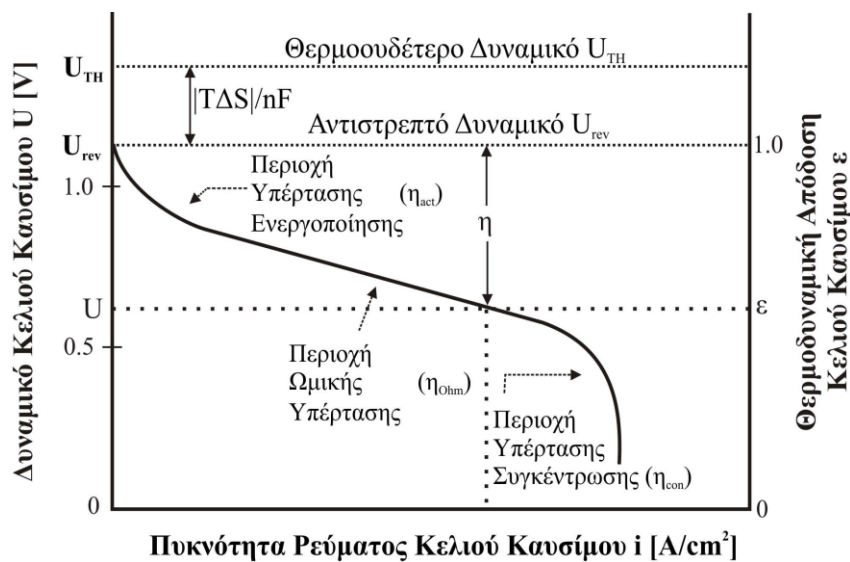
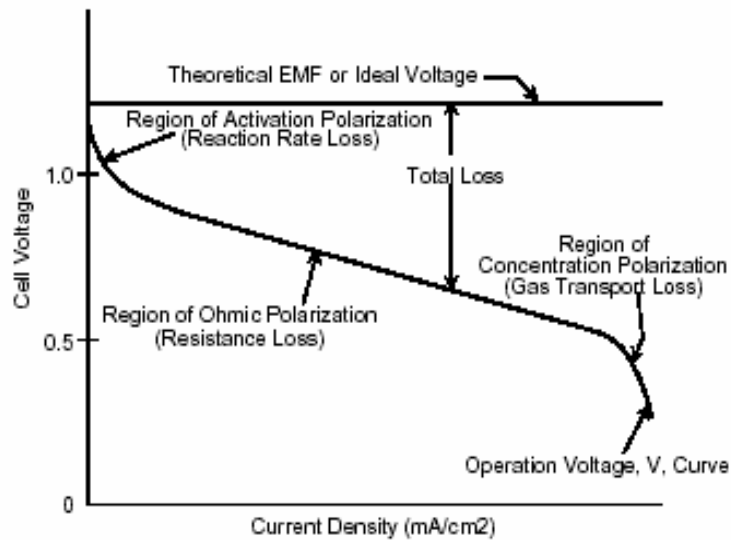
**Πόλωση ενεργοποίησης:** Περιλαμβάνει την υπέρταση μεταφοράς φορτίου και την υπέρταση φάσης με πιο σημαντική αυτή της μεταφοράς φορτίου. Αυτό το είδος πόλωσης είναι κυρίαρχο σε χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος και χαρακτηρίζεται από μεταβολές στην ενέργεια ενεργοποίησης.

**Ωμικές απώλειες:** Το δεύτερο είδος απωλειών είναι αυτό που οφείλεται στην ωμική αντίσταση του κελιού η οποία αποτελείται από τη συνολική αντίσταση των ηλεκτροδίων, του ηλεκτρολύτη ή ακόμα και των διπολικών πλακών και συνδέσεων σε μία συστοιχία κελιών καυσίμου, και η οποία κατά βάση παραμένει σταθερή για όλες τις τιμές της πυκνότητας ρεύματος.

**Πόλωση συγκέντρωσης:** Το τρίτο είδος απωλειών τέλος παρουσιάζεται σε όλο το εύρος των τιμών της πυκνότητας ρεύματος αλλά γίνεται σημαντική στις οριακές, υψηλές τιμές.

Τα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζουν τα 3 είδη απωλειών συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος:





Σχήματα 2.23 & 2.24: Απώλειες τάσης συναρτήσει πυκνότητας ρεύματος [11]

Στη συνέχεια αναλύεται το κάθε είδος πόλωσης. Πρέπει να αναφερθεί ότι υπάρχει και ένα τέταρτο είδος το οποίο είναι σημαντικό μόνο σε πολύ μικρές τιμές πυκνότητας ρεύματος και οφείλεται σε εσωτερικά δημιουργούμενα ρεύματα. Γενικά όμως, σε όλες τις άλλες περιοχές πυκνότητας ρεύματος οι απώλειες που οφείλονται σε αυτά τα εσωτερικά ρεύματα είναι αμελητέες.

### 2.6.5.1 Πόλωση ενεργοποίησης ( $\Delta V_{act}$ )

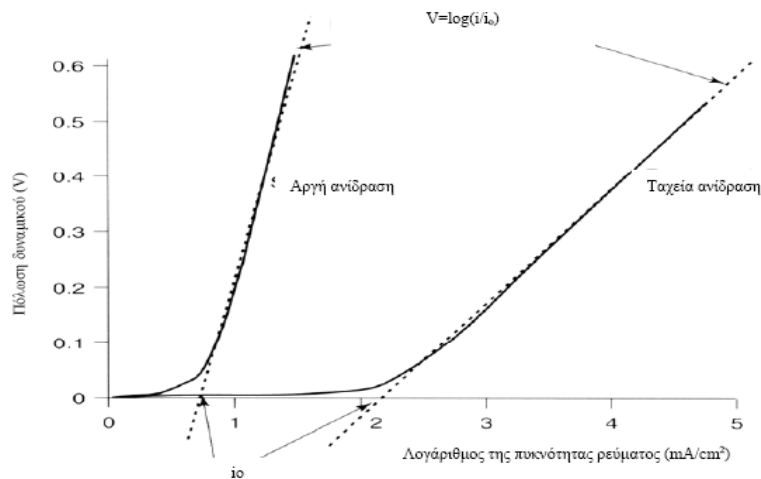
Αυτό το είδος απωλειών είναι σημαντικό όταν η κινητική της αντίδρασης που πραγματοποιείται στο ηλεκτρόδιο είναι αργή. Για αυτόν ακριβώς το λόγο οι τιμές του είναι πολύ μεγάλες στην κάθοδο (αργή αντίδραση) από ότι στην άνοδο (σχεδόν αντιστρεπτή, ταχύτερη αντίδραση). Η πόλωση ενεργοποίησης  $\Delta V_{act}$  αποδίδεται ικανοποιητικά από την εξίσωση Tafel:

$$\Delta V_{act} = A_{Tafel} \ln \left( \frac{i}{i_0} \right)$$

Η παραπάνω εξίσωση προέκυψε από πειραματικές παρατηρήσεις του Tafel το 1905 ο οποίος έφτασε στο συμπέρασμα ότι η υπέρταση στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου παρουσίαζε μία παρόμοια συμπεριφορά για μια μεγάλη ποικιλία ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Αυτή η συμπεριφορά μεταφράζεται σε μία ευθεία, τις περισσότερες φορές, γραμμική σε σχέση με το δεκαδικό λογάριθμο των τιμών της πυκνότητας ρεύματος. Βασική προϋπόθεση ισχύος της εξίσωσης είναι να ισχύει:

$$i > i_0$$

Η πυκνότητα ρεύματος στην εξίσωση Tafel δίνεται σε  $mA/cm^2$  ή σε  $A/m^2$ . Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται 2 τυπικές καμπύλες Tafel για μία αργή και μία ταχεία ηλεκτροχημική αντίδραση.



**Σχήμα 2.25:** Τυπικές καμπύλες Tafel για αργή και γρήγορη αντίδραση αντίστοιχα [11]

Η σταθερά  $A$  είναι μεγαλύτερη όσο πιο αργή είναι η αντίδραση, ενώ το  $i_0$  εξαρτάται από κάποιους παράγοντες που παρουσιάζονται παρακάτω. Μεγαλύτερες τιμές του  $i_0$  επιφέρουν μικρότερη υπέρταση.

**Σταθερά Tafel (A):**

$$A_{Tafel} = \frac{RT}{2\alpha_{irr}F}$$

όπου:

R: Παγκόσμια σταθερά των αερίων

T: Η θερμοκρασία του ηλεκτροδίου σε K

$\alpha_{irr}$ : Συντελεστής μεταφοράς ή παράγοντας συμμετρίας της ηλεκτροδιακής δράσης

F: Σταθερά Faraday

Οι τιμές του συντελεστή  $a_{im}$  εξαρτώνται από την αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο και από το υλικό του ηλεκτροδίου, αλλά πρέπει πάντα να είναι μεταξύ 0 και 1 με συνηθέστερη τιμή αυτή του 0,5.

Το  $i_0$  ονομάζεται πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (*exchange current density*) και αποτελεί βασικό στοιχείο της κινητικής μεταφοράς φορτίου. Προκύπτει από τη θεώρηση της ισορροπίας της αναγωγικής και οξειδωτικής δράσης στο ηλεκτρόδιο και εξαρτάται από τα εξής:

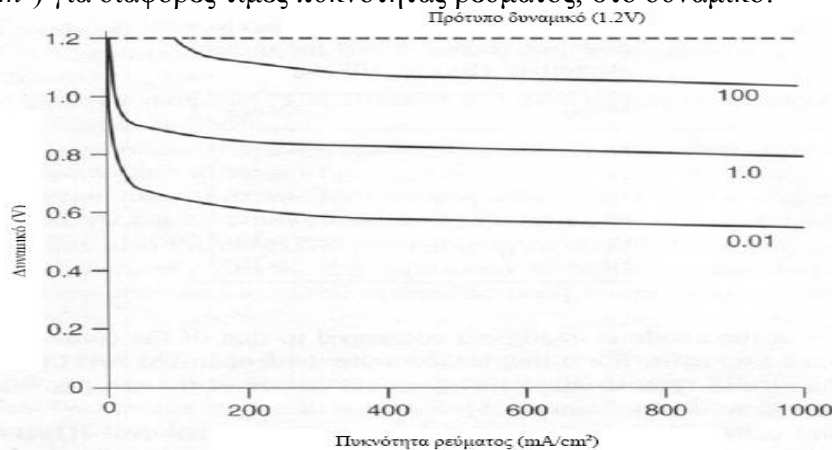
- τη σύνθεση του ηλεκτροδίου
- την τραχύτητά του
- τη θερμοκρασία
- τη συγκέντρωση οξειδωτικών και αναγωγικών σωματιδίων του συστήματος

Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής δεν μπορεί άμεσα να μετρηθεί πειραματικά, αφού αναφέρεται σε συνθήκες ισορροπίας, όπου το αλγεβρικό άθροισμα των ροών ρεύματος προς τα αριστερά και δεξιά, σε γαλβανικό στοιχείο, ισούται με 0. Το ρεύμα ανταλλαγής  $i_0$  προσδιορίζεται έμμεσα με άλλους τρόπους. Στον Πίνακα 2.4 δίνονται κάποιες τιμές του  $i_0$  για το ηλεκτρόδιο υδρογόνου στους  $25^{\circ}\text{C}$  για διάφορους καταλύτες, θεωρώντας λεία την επιφάνεια αυτού.

**Πίνακας 2.3:** Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής για διάφορα μέταλλα [11]

| Μέταλλο | $i_0[\text{A}/\text{cm}^2]$ |
|---------|-----------------------------|
| Pb      | $2.5 \times 10^{-13}$       |
| Zn      | $3 \times 10^{-11}$         |
| Ag      | $4 \times 10^{-7}$          |
| Ni      | $6 \times 10^{-6}$          |
| Pt      | $5 \times 10^{-4}$          |
| Pd      | $4 \times 10^{-3}$          |

Παρατηρείται το πολύ μεγάλο εύρος τιμών για την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής. Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται η επίδραση της τιμής της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής (3 χαρακτηριστικές καμπύλες για τιμές 0,01, 1 και  $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) για διάφορες τιμές πυκνότητας ρεύματος, στο δυναμικό:



**Σχήμα 2.26:** Επίδραση  $i_0$  στο δυναμικό συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος [11]

Φαινομενικά μία αύξηση της θερμοκρασίας θα επέφερε και αύξηση της υπέρτασης, καθώς ο όρος  $A$  στην εξίσωση Tafel αυξάνεται. Αυτό όμως δεν συμβαίνει γιατί η αύξηση της θερμοκρασίας έχει σαν αποτέλεσμα την κατά πολλές φορές αύξηση του  $i_0$  και άρα την τελική μείωση της πόλωσης.

Αναδιατάσσοντας την εξίσωση Tafel προκύπτει:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{2\alpha_{an} F \Delta V_{act}}{RT}\right)$$

Αυτή η εξίσωση είναι γνωστή και ως εξίσωση Butler-Vollmer και χρησιμοποιείται ευρέως ως εναλλακτική της εξίσωσης Tafel.

Από τα παραπάνω προκύπτουν κάποια χρήσιμα συμπεράσματα για τους τρόπους μείωσης της πόλωσης ενεργοποίησης. Αυτά παρατίθενται παρακάτω:

- Αυξάνοντας τη θερμοκρασία του κελιού. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι σε ένα κελί καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών η τιμή του  $i_0$  είναι  $0,1 \text{ mA/cm}^2$  ενώ σε ένα κελί υψηλών θερμοκρασιών αυτή η τιμή είναι 100 φορές μεγαλύτερη.
- Χρησιμοποιώντας πιο ενεργούς καταλύτες
- Αυξάνοντας την τραχύτητα των ηλεκτροδίων
- Αυξάνοντας τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων καθώς αυτό θα επιφέρει πιο αποτελεσματική αντίδραση των καταλυτικών σωματιδίων και ενεργών κέντρων με τα μόρια των αντιδρώντων
- Αυξάνοντας την πίεση όπου παρουσιάζεται μία αντίστοιχη αύξηση της αποτελεσματικότητας καταλύτη, όπως και πριν.

#### 2.6.5.2 Ωμικές απώλειες ( $\Delta V_{ohm}$ )

Οι ωμικές απώλειες αποτελούν τον απλούστερο τύπο απωλειών καθώς υπάρχει γραμμική εξάρτηση αυτών από το ρεύμα που διέρχεται μέσα από το κελί και την αντίσταση αυτού μέσω του γνωστού Νόμου του Ohm:

$$V = IR_{fc}$$

Οι ωμικές απώλειες εκφράζονται συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος ως εξής:

$$\Delta V_{ohm} = i r_{fc}$$

Η ωμική αντίσταση στα περισσότερα είδη κελιών καυσίμου παραμένει σταθερή και ανεξάρτητη της θερμοκρασίας του κελιού.

Όπως και στην περίπτωση της πόλωσης ενεργοποίησης, έτσι και εδώ προτείνονται

κάποιοι τρόποι ελάττωσης αυτών των απωλειών. Αυτοί είναι:

- Χρήση ηλεκτροδίων με τη μέγιστη δυνατή αγωγιμότητα

- Κατάλληλος σχεδιασμός και επιλογή του υλικού κατασκευής των διπολικών πλακών και συνδέσεων
- Σχεδιάζοντας (όσο επιτρέπεται από τεχνολογικής σκοπιάς) τον ηλεκτρολύτη όσο το δυνατόν λεπτότερο

### 2.6.5.3 Πόλωση συγκέντρωσης ( $\Delta V_{conc}$ )

Καθώς ένα αντιδρών καταναλώνεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου παρουσιάζεται μία πτώση τάσης, λόγω της αδυναμίας να κρατηθεί η συγκέντρωση του αντιδρώντος στα επίπεδα της συγκέντρωσης του παρεχόμενου ρεύματος. Έτσι λοιπόν δημιουργείται μία κατανομή συγκέντρωσης. Αρκετές διεργασίες συμβάλουν σε αυτή την πτώση τάσης: αργή διάχυση στην αέρια φάση και στους πόρους του ηλεκτρολύτη, διάλυση και επαναδιάλυση των αντιδρώντων και προϊόντων στη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίων και τέλος διάχυση διαμέσου του ηλεκτρολύτη των αντιδρώντων και προϊόντων από και προς την καταλυτική επιφάνεια.

Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου μπορεί να περιγραφεί από το Νόμο διάχυσης του Fick:

$$i = \frac{\nu F D_w (C_B - C_S)}{\delta_{op}}$$

όπου:

$\nu$ : Αριθμός μετακινούμενων ηλεκτρονίων λόγω ηλεκτροχημικής αντίδρασης

$F$ : Σταθερά Faraday

$D_w$ : Συντελεστής διάχυσης των αντιδρώντων ειδών

$C_B$ : Η συγκέντρωση στο παρεχόμενο ρεύμα

$C_S$ : Η συγκέντρωση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου

$\delta_{op}$ : Το πάχος του οριακού στρώματος

Ως οριακό ρεύμα  $i_L$ , ορίζεται το ρεύμα εκείνο που αντιστοιχεί στο μέγιστο ρυθμό μεταφοράς δηλαδή όταν  $C_S=0$  δηλαδή:

$$i_L = \frac{\nu F D C_B}{\delta_{op}}$$

Από τις 2 παραπάνω εξισώσεις προκύπτει η σχέση:

$$\frac{C_S}{C_B} = 1 - \frac{i}{i_L}$$

Όταν δεν διέρχεται ρεύμα από το κελί τότε ο νόμος του Nernst δίνει:

$$E_{i=0} = E^\circ + \left( \frac{RT}{zF} \right) \ln C_B$$

Όταν διέρχεται ρεύμα η επιφανειακή συγκέντρωση μειώνεται στην τιμή  $C_s$ :

$$E_{i=0} = E^\circ + \left( \frac{RT}{zF} \right) \ln C_s$$

Η διαφορά δυναμικού ονομάζεται  $\Delta V_{conc}$  και δίδεται από τη σχέση:

$$\Delta V_{conc} = \left( \frac{RT}{zF} \right) \ln \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right)$$

Εδώ να σημειωθεί ότι λόγω χρήσης των όρων πτώσης τάσης πρέπει να προστεθεί και ένα “-” στην παραπάνω σχέση:

$$\Delta V_{conc} = - \left( \frac{RT}{zF} \right) \ln \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right) *$$

Στην ανάλυση που προηγήθηκε η πόλωση ενεργοποίησης θεωρήθηκε αμελητέα: Η αντίδραση μεταφοράς φορτίου έχει τόσο μεγάλη τιμή πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής  $i_o$  (επειδή το  $i$  είναι μεγάλο το οποίο συνεπάγεται και πιο ενεργό καταλύτη), που το  $\Delta V_{act}$  είναι πολύ μικρό σε σύγκριση με το  $\Delta V_{conc}$ . Σε αυτό το σημείο πρέπει να επισημανθεί ότι αυτό το είδος πόλωσης παίζει σημαντικό ρόλο μόνο σε οριακές περιπτώσεις πολύ υψηλών τιμών πυκνότητας ρεύματος.

Τελευταία, στο χώρο των κελιών καυσίμου κερδίζει έδαφος ολοένα και περισσότερο μία εμπειρική σχέση που όμως δείχνει πολύ ακριβή συμπεριφορά για πολλούς τύπους κελιών καυσίμου σε διάφορες θερμοκρασίες και τιμές πυκνοτήτων ρεύματος. Αυτή η σχέση είναι της μορφής:

$$\Delta V_{conc} = m_{conc} \exp(p_{conc} \cdot i)$$

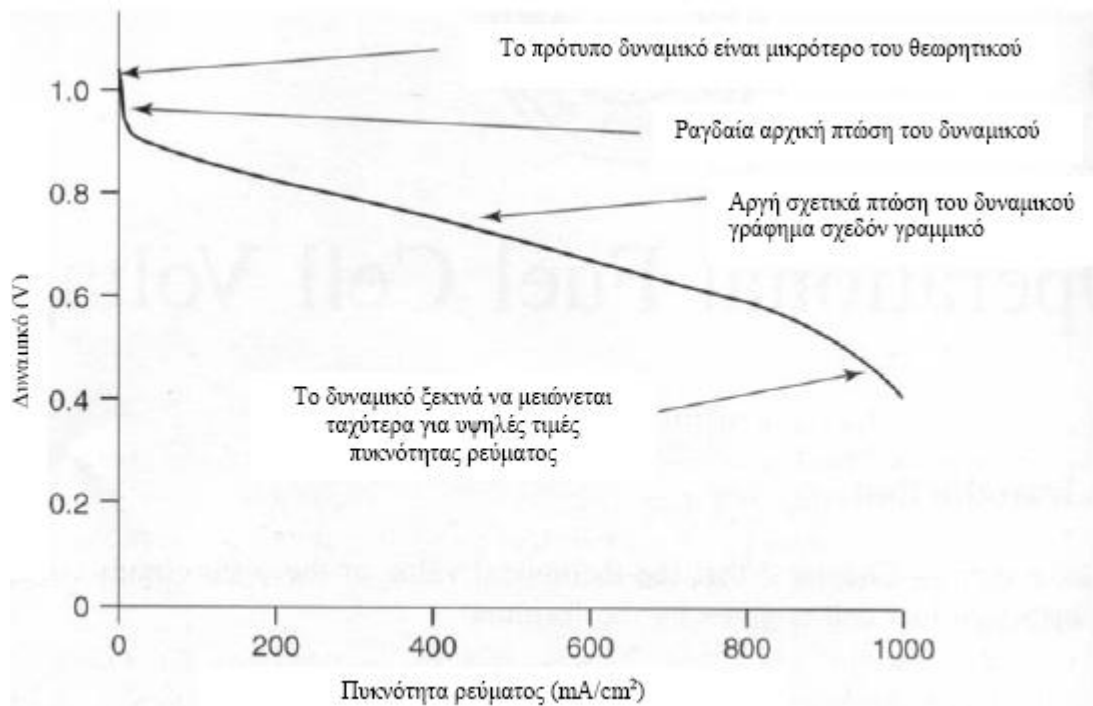
όπου:

$$m_{conc} = 3 \times 10^{-5} \text{ Volts}$$

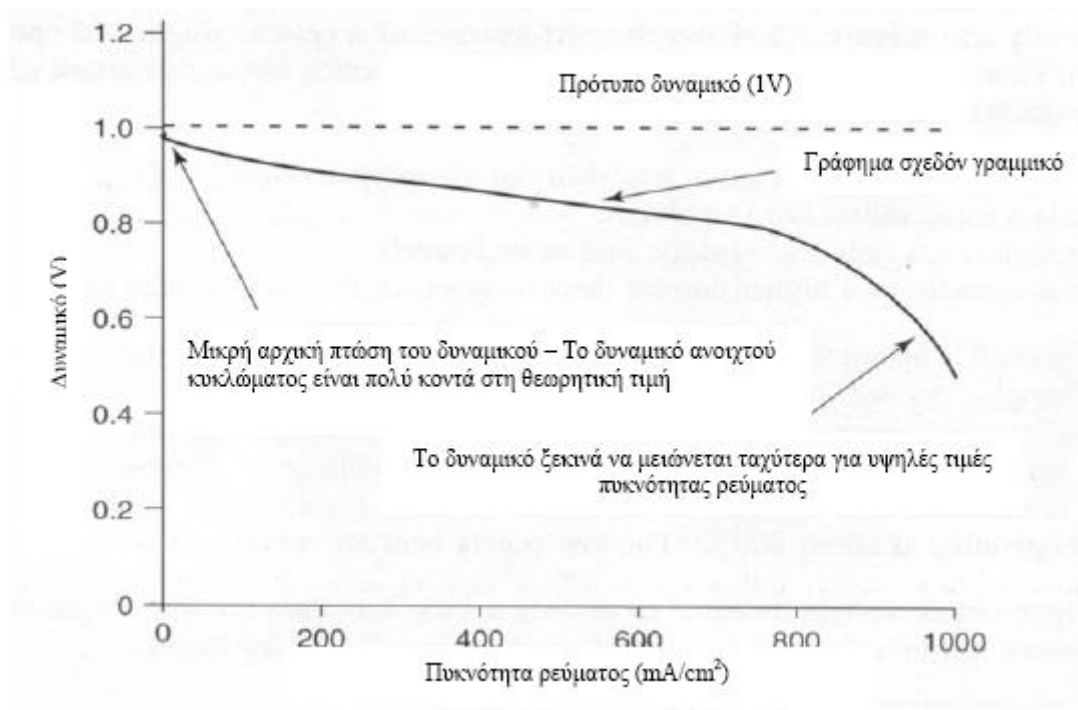
$$p_{conc} = 8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mA}$$

Η παραπάνω σχέση, αν και δείχνει αρκετά διαφορετική από την \*, με κατάλληλη επιλογή των συντελεστών  $m$  και  $n$  παρέχει παρόμοια αποτελέσματα.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται 2 χαρακτηριστικά διαγράμματα που δείχνουν τη μεταβολή του δυναμικού για κελιά χαμηλών και υψηλών θερμοκρασιών αντίστοιχα σε σχέση με την πυκνότητα ρεύματος:



**Σχήμα 2.27:** Δυναμικό συναρτήσει πυκνότητας ρεύματος για κελιά καυσίμων χαμηλών θερμοκρασιών [11]



**Σχήμα 2.28:** Δυναμικό συναρτήσει πυκνότητας ρεύματος για κελιά καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών [11]

Αυτό που παρατηρείται στα παραπάνω διαγράμματα είναι ότι αν και η θεωρητική τιμή πρότυπου δυναμικού μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ωστόσο το δυναμικό που προκύπτει από ένα κελί υψηλών θερμοκρασιών σε

λειτουργία είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο κελί χαμηλών θερμοκρασιών λόγω της μείωσης των τιμών των διαφόρων ειδών πόλωσης. Ακόμα η επίπτωση της αύξησης της θερμοκρασίας στην τιμή της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής είναι εμφανέστατη στο δεύτερο διάγραμμα, καθώς παρατηρείται ότι έχει ελαχιστοποιηθεί η πόλωση ενεργοποίησης και το δυναμικό ξεκινάει από τιμές πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή του πρότυπου δυναμικού.

Όσον αφορά τη δεύτερη περιοχή, δηλαδή αυτή των ωμικών απωλειών, όταν η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη αντίστοιχα μεγαλύτερη είναι και η ιοντική ευκινησία και συνεπώς η αγωγιμότητα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το δυναμικό να πέφτει με μικρότερο ρυθμό από ότι στην περίπτωση των κελιών καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών.

Τέλος, στην τρίτη περιοχή παρατηρείται μία γρήγορη πτώση του δυναμικού για μεγάλες τιμές πυκνότητας ρεύματος, που αφορά στα κελιά υψηλών θερμοκρασιών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες εμποδίζεται ακόμα περισσότερο η μεταφορά του αντιδρώντος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, με αποτέλεσμα ακόμα μεγαλύτερη κλίση στην κατανομή συγκέντρωσης. Για παράδειγμα, σε ένα κελί που το οξειδωτικό μέσο είναι ο αέρας, σε υψηλότερες θερμοκρασίες το αδρανές άζωτο, λόγω της μεγαλύτερης κινητικότητας των μορίων του, εμποδίζει το οξυγόνο να φτάσει με ομοιόμορφη κατανομή στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αντίστοιχο πρόβλημα βέβαια είναι και ο υπέρθερμος ατμός που παράγεται.

#### 2.6.5.4 Συνολικές απώλειες

Σε ένα κελί που βρίσκεται σε λειτουργία αυτό που ενδιαφέρει είναι ο προσδιορισμός της τελικής πολικής τάσης όταν από το κελί διέρχεται ρεύμα  $I$  (πυκνότητα ρεύματος  $i$ ). Βάσει όλων όσων παρατέθηκαν παραπάνω διαμορφώνεται η εξής σχέση:

$$V_{st} = E^{\circ} - \Delta V_{act} - \Delta V_{ohm} - \Delta V_{conc}$$

Αυτή είναι και η σχέση που χρησιμοποιείται ευρέως από πολλούς ερευνητές στο χώρο των κελιών καυσίμου για τον υπολογισμό της πολικής τάσης σε ένα λειτουργούν κελί.

#### 2.6.5.5 Ρυθμοί ηλεκτροχημικών αντιδράσεων

Ιδιαίτερη σημασία παρουσιάζει η αναφορά στους ρυθμούς κατανάλωσης και παραγωγής των διαφόρων χημικών ειδών. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις σχετίζονται με την τοπική πυκνότητα ρεύματος  $i$ . Πιο συγκεκριμένα ο επιφανειακός ρυθμός κατανάλωσης του  $H_2$  στην άνοδο αποδίδεται από την παρακάτω σχέση:

$$R_{H_2} = -\frac{i}{2F} * MB_{H_2} * 10^{-3}$$

Αντίστοιχα για τον επιφανειακό ρυθμό κατανάλωσης του  $O_2$  στην κάθοδο ισχύει η εξίσωση:



$$R_{O_2} = -\frac{1}{2} * \frac{i}{2F} * MB_{O_2} * 10^{-3}$$

Τέλος, για το παραγόμενο H<sub>2</sub>O ισχύει:

$$R_{H_2O} = \frac{i}{2F} * MB_{H_2O} * 10^{-3}$$

Οι ρυθμοί εκφράζονται σε  $kg s^{-1} m^{-2}$ .

Οι παραπάνω εξισώσεις προκύπτουν από το νόμο του Faraday ο οποίος χαρακτηρίζει ηλεκτροδιακές διεργασίες εκτός ισορροπίας οι οποίες προκαλούνται μετά από τη διέλευση κάποιας ποσότητας ρεύματος. Επιγραμματικά ο 1ος νόμος του Faraday αναφέρει ότι:

*“Η ποσότητα της μάζας που αντέδρασε χημικά είναι ανάλογη με το γινόμενο του ρεύματος που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση της δράσης επί το χρόνο αυτής.”*

Τέλος, επειδή οι ηλεκτροδιακές δράσεις είναι ετερογενείς, η ταχύτητά τους συνήθως εκφράζεται ανά μονάδα ενεργής ηλεκτροδιακής επιφάνειας (για αυτό το λόγο άλλωστε χρησιμοποιούμε και την πυκνότητα ρεύματος και όχι απλά την ένταση ρεύματος).

## **2.7 Παράμετροι λειτουργίας κελιών καυσίμου**

Η λειτουργία ενός κελιού καυσίμου επηρεάζεται από τις διάφορες λειτουργικές παραμέτρους, αλλά και από κάποιους άλλους παράγοντες. Οι λειτουργικές παράμετροι παρατίθενται παρακάτω:

- Θερμοκρασία
- Πίεση
- Σύνθεση αερίων
- Κατανάλωση αντιδρώντων
- Πυκνότητα ρεύματος

Οι υπόλοιποι παράγοντες αφορούν σε πιθανές ακαθαρσίες του ρεύματος εισαγωγής για κάθε αντιδρών αέριο καθώς επίσης και στη διάρκεια ζωής του κελιού.

Όλες αυτές οι παράμετροι επιδρούν στη διαμόρφωση του τελικού δυναμικού και συνεπώς στην ωφέλιμη ενέργεια του συστήματος.

Αλλαγές στις παραμέτρους λειτουργίας μπορεί να επιφέρουν οφέλη ή δυσμενείς συνέπειες στη λειτουργία του κελιού ή και των περιφερειακών μερών, που αποτελούν ένα πλήρες σύστημα. Έτσι είναι δυνατόν αυτές οι αλλαγές να επιφέρουν μείωση του κόστους του κελιού, αλλά αύξηση του κόστους του όλου συστήματος. Έτσι λοιπόν κρίνεται απαραίτητη μία αριστοποίηση (optimization) όλων αυτών των παραμέτρων, έτσι ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητικά χαμηλό κόστος, μεγάλη διάρκεια ζωής και φυσικά συμβατότητα με τις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής (όπως απαιτούμενη ενέργεια, δυναμικό ή βάρος συστήματος).

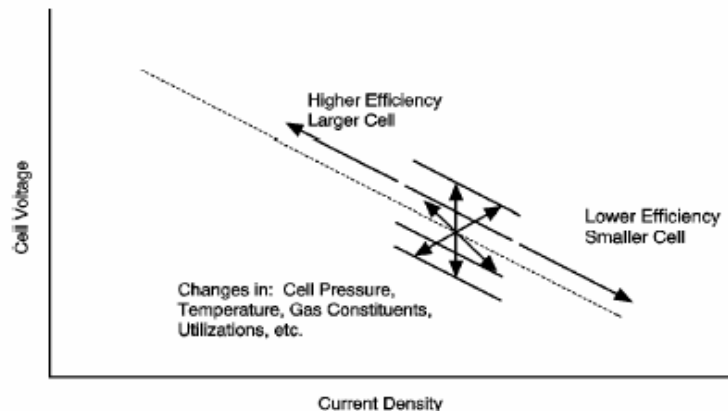
Συνεπώς κρίνεται απαραίτητος ο προσδιορισμός του σημείου λειτουργίας του κελιού καυσίμου. Εν προκειμένω το σημείο λειτουργίας προσδιορίζεται από δύο παραμέτρους:

- το δυναμικό
- την πυκνότητα ρεύματος

Επιλέγοντας λοιπόν μία μεγάλη τιμή πυκνότητας ρεύματος, αυτό θα έχει σαν άμεση συνέπεια το σχεδιασμό μίας μικρής σε μέγεθος διάταξης, που θα αποδίδει μεγάλη πυκνότητα ισχύος, με μικρό κόστος κεφαλαίου αλλά και χαμηλή απόδοση λόγω του μικρότερου δυναμικού. Η επιλογή αυτή λοιπόν κρίνεται ικανοποιητική για εφαρμογές όπως είναι τα υβριδικά αυτοκίνητα και γενικά φορητές εφαρμογές, όπου το βάρος και το μέγεθος της ηλεκτροπαραγωγικής μονάδας παίζει πολύ σημαντικό ρόλο.

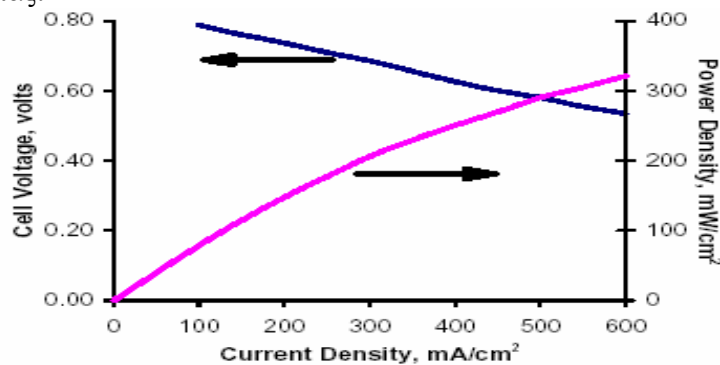
Επιλέγοντας αντίστοιχα μία χαμηλή τιμή πυκνότητας ρεύματος, επιτυγχάνονται μεγαλύτερες τιμές δυναμικού και μεγαλύτερη απόδοση, αλλά μικρότερη πυκνότητα ισχύος. Αυτή η επιλογή κρίνεται ικανοποιητική για στατικές εφαρμογές, όπου το μέγεθος δεν διαδραματίζει πρωτεύοντα ρόλο.

Αυξάνοντας τώρα την ολική πίεση του συστήματος, επιτυγχάνεται αύξηση του δυναμικού (λόγω της αύξησης της ηλεκτρεργετικής δύναμης που προκύπτει από το νόμο του Nernst) με συνεπακόλουθη αύξηση της απόδοσης του συστήματος. Βέβαια, πρέπει να γίνει αριστοποίηση σε σχέση με το επιπλέον κόστος που προκύπτει από τη λειτουργία του συστήματος σε περιοχές πιέσεων μεγαλύτερες από την ατμοσφαιρική. Το παρακάτω διάγραμμα δείχνει γραφικά τα προαναφερθέντα:



**Σχήμα 2.29:** Δυναμικό συναρτήσει πυκνότητας ρεύματος για τις διάφορες παραμέτρους λειτουργίας [12]

Στο παρακάτω διάγραμμα τονίζεται μία άλλη οπτική γωνία της εύρεσης του σημείου λειτουργίας:



**Σχήμα 2.30:** Δυναμικό, πυκνότητα ισχύος συναρτήσει πυκνότητας ρεύματος [11]

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται η σχέση μεταξύ του δυναμικού του κελιού, της πυκνότητας ρεύματος και της ισχύος. Παρατηρείται ότι για μεγαλύτερες τιμές της πυκνότητας ισχύος το δυναμικό είναι μικρότερο, όπως και αναμενόταν. Ενώ αναμένεται το επιλεγόμενο σημείο λειτουργίας να είναι αυτό που αντιστοιχεί στη μέγιστη πυκνότητα ισχύος, δεν ισχύει αυτό. Μία τέτοια επιλογή του σημείου λειτουργίας εκτός από την αναπόφευκτη μικρότερη απόδοση μπορεί να οδηγήσει και σε αστάθεια στον έλεγχο του όλου συστήματος, καθώς υπάρχει μεγάλη τάση ταλάντωσης της πυκνότητας ρεύματος γύρω από τη μέγιστη τιμή. Έτσι λοιπόν για ένα συγκεκριμένο σύστημα, γίνεται αρχικά σχεδιασμός των συγκεκριμένων καμπύλων και κατόπιν επιλέγεται το σημείο λειτουργίας πιο αριστερά από τη μέγιστη πυκνότητα ισχύος, δηλαδή το σημείο εκείνο που αριστοποιείται το χαμηλό κόστος λειτουργίας (μεγάλη απόδοση, υψηλές τιμές δυναμικού, χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος) με το χαμηλό κόστος κεφαλαίου (μικρό μέγεθος, χαμηλές τιμές δυναμικού, υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος).

## **2.8 Συστατικά μέρη ενός κελιού καυσίμου**

Ένα κελί καυσίμου, όπως προελέχθη, αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο, από ένα καταλύτη και από ένα ηλεκτρολύτη. Η κύρια λειτουργία του ηλεκτροδίου είναι να φέρει σε επαφή προς ηλεκτροχημική αντίδραση, το καύσιμο ή το οξυγόνο με τον ηλεκτρολύτη, χωρίς αυτό να καταναλώνεται ή να υφίσταται διάβρωση. Ακόμα πρέπει να φέρει σε επαφή τις τρεις φάσεις, δηλαδή το αέριο καύσιμο, τον υγρό ή στερεό ηλεκτρολύτη και το ίδιο το ηλεκτρόδιο.

Η άνοδος που αποτελεί τον αρνητικό πόλο του κελιού καυσίμου, διασκορπίζει ισοδύναμα το υδρογόνο πάνω σε όλη την επιφάνεια του καταλύτη και άγει τα ηλεκτρόνια που ελευθερώθηκαν από το μόριο υδρογόνου προς ένα εξωτερικό κύκλωμα που μπορεί να εκμεταλλευτεί αυτό το ρεύμα.

Η κάθοδος που αποτελεί το θετικό πόλο του κελιού καυσίμου, κατανέμει το οξυγόνο στην επιφάνεια του καταλύτη και παράλληλα άγει τα ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα. Επάνω στην επιφάνεια του καταλύτη τα υδρογονοκατιόντα, που έχουν εν τω μεταξύ φτάσει μέσω του ηλεκτρολύτη στην κάθοδο, προσλαμβάνουν τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του εξωτερικού κυκλώματος και αντιδρώντας με το οξυγόνο παράγονται μόρια νερού.

Ο καταλύτης είναι κάποιο ειδικό υλικό που σκοπό έχει να διευκολύνει την αντίδραση του υδρογόνου με το οξυγόνο. Αυτό το υλικό για παράδειγμα στην περίπτωση των κελιών καυσίμου με ηλεκτρολύτη μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cells-PEMFC) είναι μια επικάλυψη από λευκόχρυσο (Pt).

Τέλος, πολύ σημαντικό για τη λειτουργία ενός κελιού καυσίμου αποτελεί η φυσική κατάσταση του ηλεκτρολύτη (στερεός ή υγρός), η οποία καθορίζει τη θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού καυσίμου. Ο βασικός σκοπός ύπαρξης του ηλεκτρολύτη είναι να προστατεύει τα δύο ηλεκτρόδια να έρθουν σε ηλεκτρική επαφή, εμποδίζοντας τα ηλεκτρόνια να περάσουν διαμέσου της μάζας του, οδηγώντας τα έτσι σε ένα εξωτερικό κύκλωμα. Ακόμα ο ηλεκτρολύτης άγει, είτε τα ανιόντα οξυγόνου, είτε συνηθέστερα τα υδρογονοκατιόντα. Η βασική διαφορά μεταξύ των τύπων κελιών καυσίμου, ανάλογα με το ποιο είδος ηλεκτρολύτη χρησιμοποιείται, είναι στο σε ποιο ηλεκτρόδιο σχηματίζεται το νερό. Έτσι όταν ο ηλεκτρολύτης άγει τα ανιόντα οξυγόνου το νερό σχηματίζεται στο ηλεκτρόδιο τροφοδοσίας καυσίμου, ενώ όταν ο

ηλεκτρολύτης άγει τα υδρογονοκατιόντα το νερό αντίθετα σχηματίζεται στο ηλεκτρόδιο που εισέρχεται το οξειδωτικό (οξυγόνο).

## **2.9 Λεπτομερής γεωμετρία κελιού καυσίμου**

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζεται η γεωμετρία ενός κλασικού κελιού καυσίμου. Ένα κελί καυσίμου διακρίνεται από πέντε περιοχές. Αναλυτικά παρουσιάζεται κάθε μία από αυτές.

### **1η περιοχή:**

Πρόκειται για την περιοχή ροής του καυσίμου αερίου εν προκειμένω για το  $H_2$ . Το υδρογόνο ρέει μέσα από παράλληλα αυλάκια, τα οποία διευκολύνουν την καλύτερη κατανομή του αερίου πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

### **2η περιοχή:**

Πρόκειται για την αντίστοιχη περιοχή ροής του οξειδωτικού μέσου, στην συγκεκριμένη περίπτωση του  $O_2$  που περιέχεται στον ατμοσφαιρικό αέρα.

### **3η περιοχή:**

Η τρίτη περιοχή αφορά στο ηλεκτρόδιο που βρίσκεται προς την περιοχή ροής του καυσίμου αερίου (άνοδος). Το ηλεκτρόδιο αποτελείται από ένα στρώμα διάχυσης και από ένα στρώμα καταλύτη (λευκόχρυσος,  $Pt$ ), πάνω στην επιφάνεια του οποίου γίνεται και η διάσταση του μοριακού  $H_2$ .

Τα δύο στρώματα περιέχουν πολυτετραφθοροαιθυλένιο ( $PTFE$ ) για το λόγο ότι το προαναφερθέν υλικό είναι υδρόφοβο και έτσι αποφεύγεται ενδεχόμενο «πλημμύρισμα» και επομένως αντίστοιχη παρεμπόδιση της διαδικασίας δημιουργίας ηλεκτρικής τάσης στο κελί καυσίμου, λόγω πρόσθετης αντίστασης στη μεταφορά μάζας των αντιδρώντων προς τα ενεργά κέντρα της καταλυτικής επιφάνειας.

Αξίζει να σημειωθεί ότι για τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στα κελιά καυσίμου (γνωστά και ως GDE, Gas Diffusion Electrodes), καθώς και για τις μεθόδους παρασκευής τους, έγινε εκτενής αναφορά σε ξεχωριστή παράγραφο.

### **4η περιοχή:**

Πρόκειται για το στρώμα του ηλεκτρολύτη, ο οποίος ανάλογα με τη φύση του καθορίζει και το είδος του κελιού καυσίμου. Στην περίπτωση για παράδειγμα του φωσφορικού οξέος,  $H_3PO_4$ , αυτό βρίσκεται ακινητοποιημένο μέσα σε καλούπι που αποτελείται κυρίως από καρβίδιο του πυριτίου,  $SiC$ .

Ο ρόλος του ηλεκτρολύτη είναι να άγει τα υδρογονοκατιόντα  $H^+$  τα οποία έχουν προκύψει από τη διάσταση του μοριακού  $H_2$  στην άνοδο, προς την κάθοδο στα περισσότερα είδη κελιών καυσίμου, χωρίς όμως να αποκλείεται και η αγωγή μέσω αυτού και άλλων ειδών ιόντων, όπως  $OH$  και  $CO_3^{2-}$  σε ορισμένους τύπους κυψελών καυσίμου.

### **5η περιοχή:**

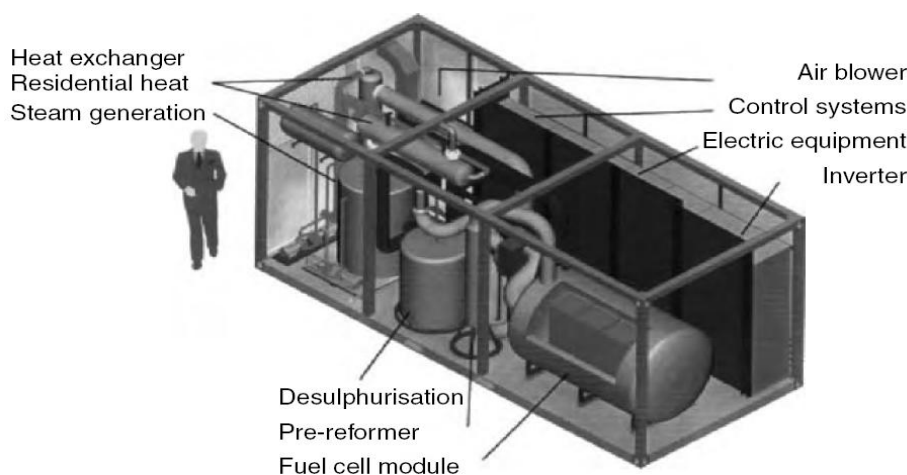
Η πέμπτη περιοχή αναφέρεται στο ηλεκτρόδιο που αντιστοιχεί στην περιοχή ροής του οξειδωτικού μέσου (κάθοδος).

Εκεί το μοριακό  $O_2$ , αφού πρώτα διαχυθεί προς την επιφάνεια του καταλύτη, συναντά τα κατιόντα υδρογόνου  $H^+$ , τα οποία έχουν φτάσει μέσω του ηλεκτρολύτη, και αντιδρά προς σχηματισμό νερού  $H_2O$ , το οποίο στη συνέχεια επαναδιαχέεται προς την περιοχή ροής του οξειδωτικού μαζί με το μοριακό οξυγόνο  $O_2$  που πιθανά δεν αντέδρασε.

Και εδώ ισχύουν τα ίδια τα οποία αναφέρθηκαν και για την τρίτη περιοχή. Μοναδική διαφορά ο διαφορετικός τρόπος κατασκευής των ηλεκτροδίων, ο οποίος επιφέρει σκόπιμες αλλαγές στις περιεκτικότητες σε καταλύτη, υδρόφοβο μέσο κτλ.

## **2.10 Άλλα μέρη που αποτελούν ένα σύστημα κελιών καυσίμου**

Ο πυρήνας ενός συστήματος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από κελιά καυσίμου είναι τα ηλεκτρόδια, ο ηλεκτρολύτης και η διπολική πλάκα, στα οποία έχουμε ήδη αναφερθεί. Παρ' όλα αυτά υπάρχουν και άλλα εξαρτήματα που απαιτούνται για την λειτουργία του συστήματος και καταλαμβάνουν και αυτά με την σειρά τους ένα μέρος της σχεδίασης του συστήματος. Στα μεγάλα συστήματα συνδυασμένης θερμότητας και ισχύος η στοίβα κελιών είναι ιδιαίτερα μικρή σε όγκο σε σχέση με το υπόλοιπο σύστημα, όπως φαίνεται στο σχήμα.



**Σχήμα 2.31:** Σχέδιο για ένα σύστημα ισχύος και θερμότητας 100kW βασισμένο σε κελιά καυσίμου [12]

Τα επιπλέον εξαρτήματα τα οποία απαιτούνται εξαρτώνται κυρίως από τον τύπο του κελιού και του καυσίμου που θα χρησιμοποιηθεί. Ακόμα και στα πιο μικρά κελιά καυσίμου, πρέπει να εξασφαλιστεί η κυκλοφορία του αέρα και του καυσίμου μέσα στην στοίβα, γι' αυτό είναι απαραίτητη η χρήση αντλιών ή ανεμιστήρων. Επίσης συχνά χρησιμοποιούνται συμπιεστές, βέβαια η χρήση τους συνεπάγεται και την χρήση εσωτερικής ψύξης (intercooler), όπως ακριβώς και στις μηχανές εσωτερικής καύσης με συμπιεστή.

Το συνεχές ρεύμα, το οποίο παράγει η στοίβα, είναι σχεδόν απίθανο να είναι άμεσα εκμεταλλεύσιμο από κάποιο ηλεκτρικό φορτίο, και σχεδόν πάντα απαιτείται κάποιος έλεγχος και σταθεροποίηση της ισχύος. Αυτό το ζήτημα μπορεί να λυθεί σε κάποιες εφαρμογές με την προσθήκη ενός ρυθμιστή τάσης ή ενός DC/DC μετατροπέα. Σε συστήματα συνδυασμένης θερμότητας και ισχύος είναι απαραίτητη η χρήση ενός DC/AC μετατροπέα, του οποίου το κόστος είναι ένα σημαντικό μέρος του ολικού κόστους του συστήματος. Οι ηλεκτρικοί κινητήρες οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε διάφορες αντλίες του συστήματος, θεωρούνται από τα ζωτικά μέρη του συστήματος.

Η παροχή και η αποθήκευση του υδρογόνου είναι, επίσης ένα σημαντικό πρόβλημα. Η αποθήκευση του καυσίμου είναι ένα αναπόσπαστο κομμάτι πολλών συστημάτων. Εάν το σύστημα δεν χρησιμοποιεί υδρογόνο για καύσιμο, τότε θα χρειαστεί και ένα σύστημα επεξεργασίας του καυσίμου για να μπορέσει να είναι αξιοποιήσιμο. Αυτά τα συστήματα είναι συνήθως πολύ μεγάλα και πολύπλοκα. Για παράδειγμα, η διαδικασία λήψης του υδρογόνου από την βενζίνη σε ένα αυτοκίνητο, σε πολλές περιπτώσεις είναι απαραίτητη η αποθείωση του καυσίμου.

Ακόμα, χρειάζονται διάφορες βαλβίδες ελέγχου, καθώς και ρυθμιστές πίεσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις απαιτείται και ένας ελεγκτής που θα ελέγχει όλες τις διαδικασίες. Ο ελεγκτής έχει να επιτελέσει πολύπλοκες διαδικασίες και ιδιαίτερα σε κελιά υψηλών θερμοκρασιών, όπως είναι η εκκίνηση και η παύση της λειτουργίας ενός συστήματος. Στα περισσότερα συστήματα επίσης, απαιτείται και ένα σύστημα ψύξης. Στις περιπτώσεις συνδυασμένου συστήματος το σύστημα ψύξης καλείται εναλλάκτης θερμότητας, καθώς η βασική ιδέα είναι να αξιοποιηθεί η θερμότητα και όχι να χαθεί στο περιβάλλον. Στα συστήματα που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες, ένα κομμάτι της παραγόμενης θερμότητας χρησιμοποιείται για την προθέρμανση του καυσίμου ή και του αέρα. Επίσης, στον τύπο κελιού που χρησιμοποιεί μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων, απαιτείται και η χρήση υγραντή για το κορεσμό ενός ή και των δύο αντιδρώντων αερίων.

Στο σχήμα βλέπουμε ότι η στοίβα των κελιών είναι αρκετά μικρή σε σχέση με το συνολικό σύστημα, του οποίου το μεγαλύτερο μέρος καταλαμβάνουν τα συστήματα επεξεργασίας της θερμότητας και του καυσίμου. Κατά αυτόν τον τρόπο κατασκευάζονται τα συστήματα συνδυασμένης ισχύος και θερμότητας τα οποία χρησιμοποιούν ως καύσιμο το φυσικό αέριο.



**Σχήμα 2.32:** Ένα σύστημα κελιών καυσίμου 75kW για ένα πρότυπο αυτοκίνητο (Mercedes Benz A-class) [12]

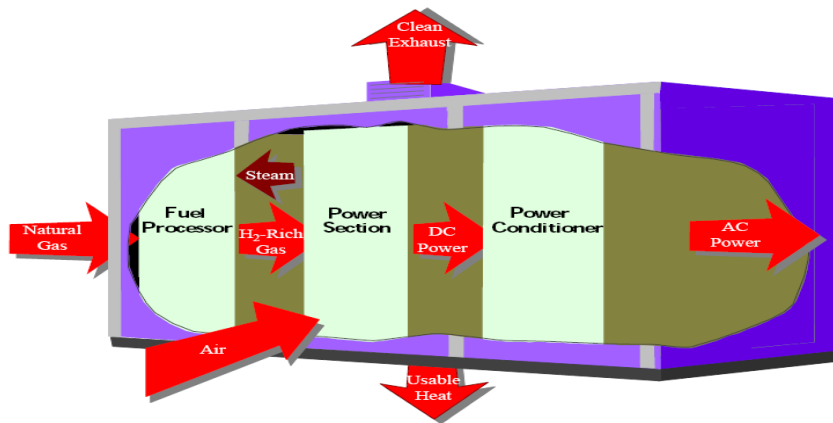
Το σχήμα δείχνει το σύστημα μιας μηχανής κελιών καυσίμου που χρησιμοποιείται σε αυτοκίνητα. Χρησιμοποιεί υδρογόνο για καύσιμο και η παραγόμενη θερμότητα χρησιμοποιείται μόνο για την θέρμανση του εσωτερικού μέρους του αυτοκινήτου. Η Στοίβα των κελιών καυσίμου είναι το ορθογώνιο κουτί στην αριστερή πλευρά της εικόνας. Τα υπόλοιπα εξαρτήματα είναι λιγότερο ογκώδη από το σύστημα που εικονίζεται στο σχήμα 2.34, αλλά και πάλι καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος του συστήματος.

## **2.11 Σύστημα Κυψελών Καυσίμου**

Ένα ολοκληρωμένο σύστημα κυψέλης καυσίμου στην πράξη πέρα από την κυψέλη καυσίμου αποτελείται και από μια σειρά άλλων υποσυστημάτων. Τα βασικότερα από αυτά είναι τα εξής:

- **Μονάδα επεξεργασίας καυσίμου (Reformer):** Στην περίπτωση που το καύσιμο είναι καθαρό υδρογόνο, μια τέτοια μονάδα δεν χρειάζεται. Για τα υπόλοιπα όμως καύσιμα όπως, για παράδειγμα το φυσικό αέριο ή τη μεθανόλη, η μονάδα αυτή είναι απαραίτητη για να επεξεργαστεί το καύσιμο και να δημιουργήσει ένα αέριο με υψηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο.
- **Παροχή αέρα (air supply):** Συνήθως χρησιμοποιείται κάποιος συμπιεστής ή και κάποιο φίλτρο.
- **Διαχείριση θερμοκρασίας (Thermal management):** Πρέπει με κάποιο τρόπο να γίνεται απαγωγή της θερμότητας που παράγεται. Η θερμότητα αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για συμπαραγωγή θερμότητας, σε υβριδικό σύστημα με ατμοστρόβιλο, στη μονάδα επεξεργασίας καυσίμου ή και με κάποιο τρόπο να γίνει απαγωγή της στο περιβάλλον.
- **Διαχείριση νερού (Water management):** Ανάλογα με το είδος της κυψέλης καυσίμου ο ηλεκτρολύτης μπορεί να χρειάζεται νερό για να λειτουργήσει πιο αποδοτικά. Επομένως ένα μέρος του νερού που παράγεται μπορεί να εισάγεται ξανά με το καύσιμο. Βέβαια, υπερβολική εισαγωγή νερού μπορεί να οδηγήσει σε «πλημμύρα» τον ηλεκτρολύτη.
- **Σύστημα μετατροπής της ισχύος (Power conditioning system-PCS ή Power conditioning unit-PCU):** Εφόσον η έξοδος της κυψέλης καυσίμου είναι συνεχής τάση (dc) και μάλιστα με πλάτος που μπορεί να αλλάζει, είναι απαραίτητη η μετατροπή της σε εναλλασσόμενη (ac) με τη βοήθεια των ηλεκτρονικών ισχύος για να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί τόσο από φορτία όσο και από το δίκτυο.
- **Διάφοροι ελεγκτές (controllers):** Για τον έλεγχο του καυσίμου, των ηλεκτρονικών ισχύος καθώς και των επιμέρους συστημάτων που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζονται οι βασικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε ένα σύστημα κυψέλης καυσίμου. Ξεκινώντας με την επεξεργασία του καυσίμου, ένα συμβατικό καύσιμο(φυσικό αέριο, ή άλλοι αέριοι υδρογονάνθρακες, μεθανόλη, νάφθα ή άνθρακα) μετά από κατάλληλη διεργασία μετατρέπεται σε ένα αέριο υψηλής περιεκτικότητας υδρογόνου. Η ενεργειακή μετατροπή πραγματοποιείται όταν παράγεται ηλεκτρική ενέργεια(dc τάση) από τις μεμονωμένες κυψέλες καυσίμου οι οποίες συνδυάζονται με τη δομή της στοίβας(stack). Τελικά οι μετατροπές των ηλεκτρονικών ισχύος (PCS) μετατρέπουν την ηλεκτρική ισχύ από το dc σε ρυθμιζόμενο dc ή ac κατάλληλο πλέον για χρήση.



Σχήμα 2.33: Οι σημαντικότερες διεργασίες σε ένα σύστημα κυψέλης καυσίμου [11]

## 2.12 Τύποι κελιών καυσίμου

Αφήνοντας εν μέρη πρακτικά θέματα όπως η κατασκευή και το κόστος ενός κελιού, τα δύο βασικά τεχνικά προβλήματα των κελιών καυσίμου είναι τα εξής :

1. Η χαμηλή ταχύτητα της αντίδρασης, η οποία έχει ως αποτέλεσμα μικρά ρεύματα και χαμηλά ποσά ισχύος.
2. Το Υδρογόνο δεν είναι ένα εύκολα διαθέσιμο καύσιμο

Για να λυθούν αυτά τα προβλήματα, πολλοί τύποι κελιών έχουν δοκιμαστεί κατά καιρούς. Οι διαφορετικοί τύποι κελιών καυσίμου διαχωρίζονται κυρίως από τον τύπο ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιεί ο καθένας, αν και υπάρχουν και άλλα στοιχεία στα οποία διαφέρουν. Στην παρούσα κατάσταση και στο κοντινό μέλλον, υπάρχουν έξι βιώσιμοι τύποι κελιών καυσίμου. Οι διάφοροι τύποι κελιών καυσίμου στοχεύουν στην μέγιστη απόδοση, πέρα από την αντιμετώπιση των ήδη υπάρχοντων προβλημάτων. Ο τύπος κελιού καυσίμου ο οποίος χρησιμοποιεί μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων έχει το πλεονέκτημα της απλότητας της κατασκευής. Ο ηλεκτρολύτης είναι ένα στερεό πολυμερές μέσα στο οποίο τα πρωτόνια κινούνται. Οι χημικές διεργασίες είναι οι ίδιες με ένα κελί με όξινο ηλεκτρολύτη. Έτσι αυτός ο τύπος των κελιών, λόγω του στερεού ηλεκτρολύτη, είναι αξιωματικά πολύ απλός.

Ο τύπος κελιών με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων, λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες, άρα το πρόβλημα χαμηλών ταχυτήτων αντίδρασης, λύνεται μόνο με την χρήση ειδικών καταλυτών και ηλεκτροδίων. Συνήθως, ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται πλατίνα, αλλά η πρόοδος της τεχνολογίας τα τελευταία χρόνια ελαχιστοποίησε τις ποσότητες πλατίνας που χρησιμοποιούνται και συνεπώς το κόστος του κελιού. Το μόνο κύριο πρόβλημα είναι ότι πρέπει ως καύσιμο να χρησιμοποιείται καθαρό υδρογόνο. Μια θεωρητικά πολύ καλή λύση για το πρόβλημα που δημιουργεί το υδρογόνο ως καύσιμο, είναι η χρήση της μεθανόλης. Αυτό είναι εφικτό να γίνει και στο τύπο του κελιού που χρησιμοποιεί μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων. Ο συγκεκριμένος τύπος κελιών καυσίμου, χρησιμοποιεί την μεθανόλη κατ' ευθείαν στην υγρή μορφή της. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα αυτού του τύπου είναι η χαμηλή παροχή ισχύος, βέβαια υπάρχουν άπειρες εφαρμογές του συγκεκριμένου τύπου στις φορητές ηλεκτρονικές συσκευές.



Τέτοιοι τύποι κελιών, τουλάχιστον στο κοντινό μέλλον, θα είναι χαμηλής ισχύος, και θα τοποθετούνται σε εφαρμογές που απαιτούν μικρή και σταθερή κατανάλωση ισχύος σε μεγάλο χρονικό διάστημα.

Αν και τα κελιά καυσίμου με μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων χρησιμοποιήθηκαν στο πρώτο επανδρωμένο διαστημόπλοιο, το αλκαλικό κελί καυσίμου χρησιμοποιήθηκε στο Apollo και στο Orbiter. Το πρόβλημα των χαμηλών ταχυτήτων αντίδρασης αντιμετωπίστηκε με την χρήση εξαιρετικά πορωδών ηλεκτροδίων και πλατίνας ως καταλύτη. Επίσης, ορισμένες φορές και με την λειτουργία σε υψηλές πιέσεις. Ορισμένα ιστορικά αλκαλικά κελιά καυσίμου λειτουργούσαν σε θερμοκρασίες κοντά στους 200°C, κυρίως όμως λειτουργούν σε θερμοκρασίες κάτω από τους 100°C

Το κελί καυσίμου φωσφορικού οξέως ήταν το πρώτο που παράχθηκε σε μαζική κλίμακα για εμπορικές εφαρμογές. Πορώδη ηλεκτρόδια, καταλύτες από πλατίνα και σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (περίπου 220°C) χρησιμοποιούνται για να αυξήσουν την ταχύτητα της αντίδρασης σε λογικά επίπεδα.

Το πρόβλημα της εύρεσης υδρογόνου για την χρήση του ως καύσιμο λύνεται με την «μεταμόρφωση» του φυσικού αερίου (παλιότερα της μεθανόλης) σε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα, αλλά ο εξοπλισμός που χρειάζεται για να γίνει αυτή η διαδικασία αυξάνει κατά πολύ το κόστος, την πολυπλοκότητα και το μέγεθος του συστήματος. Παρόλα αυτά, τα κελιά καυσίμου φωσφορικού οξέως έχουν το αξιωματικό τους πλεονέκτημα να δομούν εξαιρετικά αξιόπιστα και χωρίς συντήρηση συστήματα ηλεκτρικής ενέργειας. Πολλά συστήματα κατασκευασμένα με κελιά καυσίμου φωσφορικού οξέως λειτουργούσαν συνεχώς για μεγάλες χρονικές περιόδους (ενός χρόνου και περισσότερο) με πολύ λίγη ανθρώπινη επέμβαση και συντήρηση.

Είναι απόλυτα κατανοητό, ότι κάθε τύπος κελιού λύνει συγκεκριμένα προβλήματα από την άλλη όμως δημιουργεί και καινούργια. Το κελί φωσφορικού οξέως λειτουργεί στην θερμοκρασιακή περιοχή 600 με 1000 °C. Αυτό σημαίνει ότι μπορούν να επιτευχθούν υψηλοί ρυθμοί αντιδράσεων χωρίς την χρήση ακριβών καταλυτών, και μπορεί να γίνει άμεση τροφοδότηση καυσίμου όπως είναι το φυσικό αέριο. Επίσης, μπορεί να γίνει άμεση μετατροπή των αερίων σε υδρογόνο μέσα στο κελί χωρίς την χρήση ξεχωριστής συσκευής. Αυτός ο τύπος κελιού συγκεντρώνει όλα τα πλεονεκτήματα που έχει η απλότητα της αρχής λειτουργίας ενός κελιού. Παρ' όλα αυτά, τα κεραμικά τα οποία χρησιμοποιούνται σε αυτόν τον τύπο, είναι πολύ δύσκολα στον χειρισμό τους και συνεπώς ακριβά να κατασκευαστούν. Επιπρόσθετα, υπάρχει και ένα μεγάλο μέρος εξοπλισμού ο οποίος απαιτείται για να δημιουργηθεί ένα ολοκληρωμένο σύστημα. Εν συντομία, αυτός ο επιπλέον εξοπλισμός περιλαμβάνει θερμομαστές του αέρα και του καυσίμου, καθώς και το σύστημα ψύξης.

Παρά τις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, το κελί φωσφορικού οξέως μένει πάντα στην στερεά κατάσταση. Αυτό όμως δεν ισχύει για το κελί λειωμένου ανθρακικού άλατος, το οποίο έχει το ενδιαφέρον χαρακτηριστικό ότι χρειάζεται το διοξείδιο του άνθρακα στον αέρα για να λειτουργήσει. Η υψηλή θερμοκρασία υποδηλώνει ότι επιτυγχάνεται αρκετά καλός ρυθμός αντίδρασης με την χρήση σχετικά φθηνού ηλεκτρολύτη (νικέλιο). Το νικέλιο επίσης, δημιουργεί την ηλεκτρική βάση του ηλεκτροδίου. Παρόμοια με το κελί φωσφορικού ηλεκτρολύτη, μπορεί να τροφοδοτηθεί άμεσα με αέρια όπως η μεθανόλη και το φυσικό αέριο (φυσικά και με υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα), χωρίς την ανάγκη εξωτερικής συσκευής. Η απλότητα της λειτουργίας του είναι φαινομενική λόγω της φύσης του ηλεκτρολύτη

και της παρουσίας θερμών και οξειδωτικών μειγμάτων λιθίου, καλίου και ανθρακικού άλατος νατρίου.

Οι κυψέλες καυσίμου διακρίνονται κυρίως ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν. Έτσι έχουμε:

- I. Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (**PEMFC** ή **PEFC**)
- II. Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (**AFC**)
- III. Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (**PAFC**)
- IV. Κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (**MCFC**)
- V. Κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (**SOFC**)

Επίσης, μπορούν να διακριθούν και με βάση το καύσιμο που χρησιμοποιούν:

- I. Direct Alcohol Fuel Cell (**DAFC**) ή Direct Methanol Fuel Cell (**DMFC**). Είναι κυψέλες καυσίμου που χρησιμοποιούν απ' ευθείας κάποια αλκοόλη (π.χ. μεθανόλη) χωρίς επεξεργασία. Συνήθως είναι PEMFC.
- II. Direct Carbon Fuel Cell (**DCFC**). Είναι κυψέλες καυσίμου που χρησιμοποιούν απ' ευθείας άνθρακα σαν καύσιμο στην άνοδο χωρίς ενδιάμεσο στάδιο αεριοποίησης.

Μπορεί να είναι SOFC, MCFC ή AFC. Τέτοιου τύπου κυψέλες θεωρητικά μπορούν να φτάσουν σε υψηλές αποδόσεις αλλά υπάρχουν διάφορα πρακτικά προβλήματα.

Ακόμη, ένας άλλος τρόπος διάκρισης των κυψελών καυσίμου είναι με βάση τη θερμοκρασία λειτουργίας:

- I. Χαμηλής θερμοκρασίας: είναι οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC), οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) και οι κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης (DMFC).
- II. Μεσαίας θερμοκρασίας: είναι οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC).
- III. Υψηλής θερμοκρασίας: είναι οι κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC) και οι κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC).

Στον επόμενο πίνακα δίνονται οι αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και κάθοδο των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου.

| Είδος Κυψέλης Καυσίμου | Αντίδραση Ανόδου   | Αντίδραση Καθόδου                            |
|------------------------|--|--|
| PEM + PAFC             | $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$  | $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$      |
| AFC                    | $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow 2H_2O + 2e^-$   | $1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$   |
| MCFC                   | $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$<br>$CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$  | $1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ |
| SOFC                   | $H^2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$<br>$CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$<br>$CH_4 + 4 O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$ | $1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$           |

**Πίνακας 2.4:** Συνοπτικός πίνακας των αντιδράσεων στην άνοδο και κάθοδο των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου [11]

*Σημείωση:* Στον τύπο AFC, το νερό σχηματίζεται στην άνοδο, αλλά χρειάζεται για την αντίδραση στην κάθοδο. Στον τύπο MCFC, το  $CO_2$  χρειάζεται για την αντίδραση στην κάθοδο και πρέπει να επανακυκλοφορήσει από την άνοδο.

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται συγκεντρωτικά τα γενικά χαρακτηριστικά των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου.

|   | PEFC  | AFC  | PAFC  | MCFC   | SOFC  |
|---|---|--|---|--|---|
| Ηλεκτρολύτης  | Ενυδατωμένη μεμβράνη από πολυμερές που επιτρέπει την ανταλλαγή ιόντων | KOH σε πίνακα από αμίαντο                                      | Υγρό φωσφορικό οξύ μέσα σε SiC                                  | Υγρό λειωμένο ανθρακικό άλας σε LiAlO <sub>2</sub> | Κεραμικός                                   |
| Ηλεκτρόδια  | Από άνθρακα   | Από στοιχεία μετάπτωσης <sup>1</sup>                           | Άνθρακας  | Νικέλιο + οξειδία του νικελίου                     | Κεραμικά (μείγμα με μέταλλο)                |
| Καταλύτης   | Λευκόχρυσος   | Λευκόχρυσος  | Λευκόχρυσος   | Όμοια με ηλεκτρόδια                                | Όμοια με ηλεκτρόδια                         |
| Εσωτερικοί σύνδεσμοι (interconnects)                          | Από άνθρακα ή μεταλλικοί  | Μεταλλικοί   | Γραφίτης  | Ανοξειδωτο ς Χάλυβας ή νικέλιο                     | Νικέλιο, κεραμικοί ή χαλύβδινοι             |
| Θερμοκρασία λειτουργίας                                       | 40-80°C   | 65-220°C   | 205°C   | 650°C  | 600-1000°C                                  |
| Ιόντα   | H <sup>+</sup>  | OH <sup>-</sup>  | H <sup>+</sup>  | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                      | O <sup>2-</sup>                             |
| Εξωτερικός reformer   | Ναι   | Ναι  | Ναι   | Όχι. Μόνο σε μερικά καύσιμα                        | Όχι. Μόνο σε μερικά καύσιμα                 |
| Εξωτερική μετατροπή CO σε υδρογόνο (Water Gas Shift Reaction) | Ναι + καθαρισμός για απομάκρυνση του CO                               | Ναι + καθαρισμός για απομάκρυνση του CO και CO <sub>2</sub>    | Ναι   | Όχι  | Όχι   |
| Κύρια μέρη κυψέλης  | Με βάση άνθρακα   | Με βάση άνθρακα  | Με βάση γραφίτη   | Από ανοξειδωτα υλικά                               | κεραμικά                                    |
| Διαχείριση Νερού  | Εξατμιζόμενο  | Εξατμιζόμενο   | Εξατμιζόμενο  | αέριο  | αέριο                                       |
| Διαχείριση θερμότητας   | Επεξεργασία καυσίμου + αποβολή σε υγρό ψυκτικό                        | Επεξεργασία καυσίμου + βοήθεια στην κυκλοφορία του ηλεκτρολύτη | Επεξεργασία καυσίμου + αποβολή σε υγρό ψυκτικό ή παραγωγή ατμού | Επεξεργασί α καυσίμου + εσωτερική διαμόρφωση       | Επεξεργασία καυσίμου + εσωτερική διαμόρφωση |

**Πίνακας 2.5:** Συγκεντρωτικά τα γενικά χαρακτηριστικά των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου [11]

<sup>1</sup> Στα στοιχεία μετάπτωσης ανήκουν για παράδειγμα ο ψευδάργυρος, το κοβάλτιο, ο σίδηρος, ο άργυρος και ο λευκόχρυσος.

Οι κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας, χρησιμοποιούν ως καύσιμο καθαρό υδρογόνο. Η παρουσία μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και αερίων που περιέχουν θείο (S) στο καύσιμο, προκαλούν την καταστροφή της ανόδου και υποβάθμιση της λειτουργίας της κυψέλης.

Στις κυψέλες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών, δηλαδή στις SOFC και MCFC, μια ευρύτερη ποικιλία καυσίμων μπορεί να χρησιμοποιηθεί επειδή, αφενός μεν η χημική διεργασία στο ηλεκτρόδιο είναι εντονότερη, αφετέρου δε η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας μειώνει την ανάγκη ηλεκτροκαταλυτικής δράσης. Επίσης, σε αυτές τις κυψέλες, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, η επεξεργασία του καυσίμου μπορεί να γίνει εσωτερικά στην κυψέλη και έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας και άλλα καύσιμα που περιέχουν υδρογονάνθρακες.

Η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC), καθορίζεται από το σημείο τήξεως του ηλεκτρολύτη, ενώ η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC), καθορίζεται από την ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη.

Η θερμοκρασία λειτουργίας και η ζωή μιας κυψέλης καυσίμων υπαγορεύουν τις φυσικοχημικές και θερμομηχανικές ιδιότητες των υλικών που χρησιμοποιούνται στα τμήματα των κυψελών αυτών (δηλ. ηλεκτρόδια, ηλεκτρολύτης, διασύνδεση, συλλέκτης ρεύματος κλπ). Οι υδάτινοι ηλεκτρολύτες περιορίζονται σε θερμοκρασίες των 200°C περίπου ή ακόμα χαμηλότερες λόγω της υψηλής πίεσης που δημιουργούν οι υδρατμοί τους ή/και τη γρήγορη αποικοδόμηση των χημικών ενώσεων στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Η λειτουργούσα θερμοκρασία διαδραματίζει επίσης έναν σημαντικό ρόλο στην υπαγόρευση του τύπου καυσίμων που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μία κυψέλη καυσίμων.

Οι χαμηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμων με τους υδάτινους ηλεκτρολύτες περιορίζονται στο υδρογόνο ως καύσιμο, στις περισσότερες πρακτικές εφαρμογές. Στις υψηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμων μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και ακόμη το (CH<sub>4</sub>) λόγω των εγγενώς γρήγορων κινητικά ηλεκτροδίων και της μικρότερης ανάγκης για έντονη καταλυτική δραστηριότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Εντούτοις, περιγραφές αργότερα σε αυτό το τμήμα σημειώνουν ότι οι κυψέλες υψηλότερης θερμοκρασίας μπορούν να ευνοήσουν τη μετατροπή του CO και του CH<sub>4</sub> σε υδρογόνο και κατόπιν χρήση του ισοδύναμου υδρογόνου ως πραγματικό καύσιμο.

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται για τους διάφορους τύπους κυψελών καυσίμου τα καύσιμα που δέχονται.

| Αέριες ουσίες                         | PEFC  | AFC       | PAFC                            | MCFC                             | SOFC                           |
|---------------------------------------|---|-----------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| H <sub>2</sub>                        | Καύσιμο                                     | Καύσιμο   | Καύσιμο                         | Καύσιμο                          | Καύσιμο                        |
| CO                                    | Δηλητήριο<br>(αναστρέψιμο)<br>μέγιστο 50ppm | Δηλητήριο | Δηλητήριο<br>(πρέπει<br><0.5%)  | Καύσιμο                          | Καύσιμο                        |
| CH <sub>4</sub>                       | Διαλύτης                                    | Δηλητήριο | Διαλύτης                        | Διαλύτης                         | Καύσιμο                        |
| CO <sub>2</sub> +<br>H <sub>2</sub> O | Διαλύτης                                    | Δηλητήριο | Διαλύτης                        | Διαλύτης                         | Διαλύτης                       |
| S ως<br>(H <sub>2</sub> S +<br>COS)   | Δηλητήριο<br>(ανεπαρκείς<br>μελέτες)        | Δηλητήριο | Δηλητήριο<br>(πρέπει<br><50ppm) | Δηλητήριο<br>(πρέπει<br><0.5ppm) | Δηλητήριο<br>(πρέπει<br><1ppm) |

**Πίνακας 2.6:** Καύσιμα κυψελών καυσίμου [11]

*Παρατήρηση:* Όταν μπορεί να χρησιμοποιηθεί το CO ως καύσιμο η αντίδραση που συμβαίνει στο εσωτερικό της κυψέλης είναι η παρακάτω:



Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες είτε στο εσωτερικό της κυψέλης, για κυψέλες υψηλής θερμοκρασίας όπως οι SOFC και οι MCFC, είτε σε κάποιον εξωτερικό επεξεργαστή καυσίμου (reformer).

Τέλος, στον πίνακα που ακολουθεί γίνεται μια σύγκριση ανάμεσα στις αποδόσεις, στους χρόνους εκκίνησης και στις θερμοκρασίες λειτουργίας των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου.

|       | Απόδοση(%) | Χρόνος εκκίνησης | Θερμοκρασία λειτουργίας(°C) |
|-------|------------|------------------|-----------------------------|
| PAFC  | 40 – 80    | 1 – 4 ώρες       | 150 – 200                   |
| MCFC  | 60 – 80    | 2 – 10 ώρες      | 650                         |
| PEMFC | 40 - 50    | 1 λεπτό          | 15 – 80                     |
| SOFC  | 60         | 0.5 – 3 ώρες     | 1000                        |

**Πίνακας 2.7:** Οι αποδόσεις, οι χρόνοι εκκίνησης και οι θερμοκρασίες λειτουργίας των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου [11]

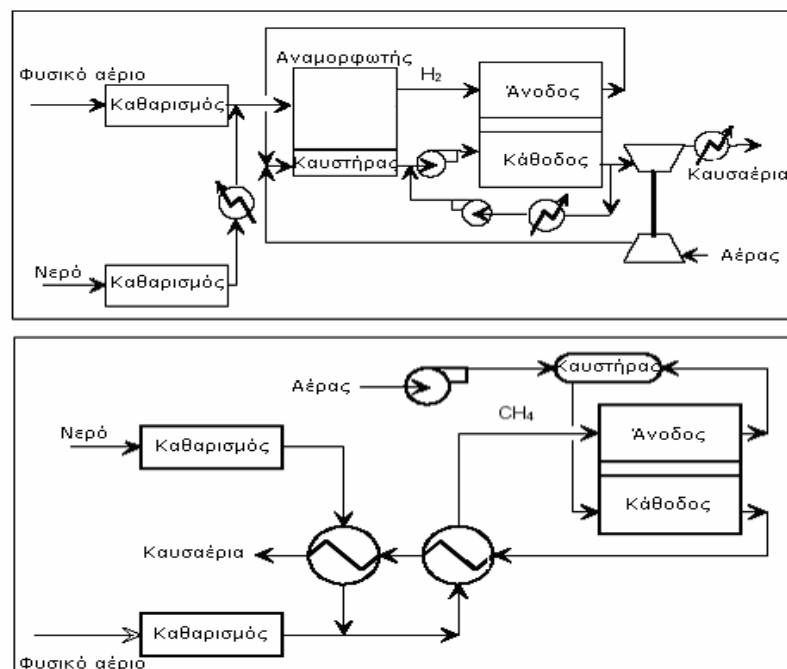
### 2.13 Σύνοψη χαρακτηριστικών

Στις χαμηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμων (PEFC, AFC, PAFC), τα πρωτόνια ή τα υδροξύλια είναι οι σημαντικότεροι φορείς φορτίου στον ηλεκτρολύτη, ενώ στις υψηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμων, MCFC και SOFC, τα ιόντα ανθρακικού άλατος και τα ιόντα οξυγόνου είναι οι αντίστοιχοι φορείς φορτίου. Οι σημαντικές διαφορές των διάφορων κυψελών παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Το AFC δεν συμπεριλαμβάνεται στον πίνακα μια και αυτός ο τύπος κυψέλης καταργείται σταδιακά στις ΗΠΑ όπου η μόνη χρήση του ήταν σε διαστημικά οχήματα.

|   | PEFC                                     | PAFC                                     | MCFC                                    | SOFC   |
|---|--|--|---|--|
| <b>Ηλεκτρολύτης</b>                                 | Μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων               | Φωσφορικό οξύ (υγρό)                     | Λιωμένο ανθρακικό άλας (υγρό)           | Κεραμικό   |
| <b>Θερμοκρασία λειτουργίας</b>                      | 80 °C                                    | 205 °C                                   | 650 °C                                  | 800-1000 °C<br>τώρα<br>600-1000 °C<br>σε 10-15<br>χρόνια |
| <b>Φορέας φορτίου</b>                               | $H^+$                                    | $H^+$                                    | $CO_3^-$                                | $O^-$  |
| <b>Εξωτερικός αναμορφωτής για <math>CH_4</math></b> | Ναι                                      | Ναι                                      | Όχι                                     | Όχι  |
| <b>Κύρια συστατικά κυψέλης</b>                      | Άνθρακας                                 | Γραφίτης                                 | Ανοξειδωτο ατσάλι                       | Κεραμικό   |
| <b>Καταλύτης</b>                                    | Λευκόχρυσος                              | Λευκόχρυσος                              | Νικέλιο                                 | Περοβσκήτης  |
| <b>Διαχείριση παραγόμενου νερού</b>                 | Υπό εξάτμιση                             | Υπό εξάτμιση                             | Αέριο προϊόν                            | Αέριο προϊόν   |
| <b>Διαχείριση παραγόμενης θερμότητας</b>            | Αέριο διεργασίας & ανεξάρτητο μέσο ψύξης | Αέριο διεργασίας & ανεξάρτητο μέσο ψύξης | Εσωτερική αναμόρφωση & αέριο διεργασίας | Εσωτερική αναμόρφωση & αέριο διεργασίας                  |

## 2.14 Σημαντικές διεργασίες

Αν και ο ηλεκτρολύτης έχει γίνει τα κυρίαρχο μέσο προσδιορισμού μιας κυψέλης καυσίμων, ένας ακόμα σημαντικός τρόπος διαχωρισμού είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του υδρογόνου που λαμβάνει μέρος στην αντίδραση μέσα στην κυψέλη. Το υδρογόνο μπορεί να προκύψει από φυσικό αέριο και ατμό παρουσία ενός καταλύτη σε θερμοκρασίες που ξεκινάνε από τους  $760^{\circ}\text{C}$ . Η αντίδραση είναι ενδόθερμη. Οι θερμοκρασίες λειτουργίας των MCFC και SOFC είναι αρκετά υψηλές έτσι ώστε η διαδικασία αναμόρφωσης να μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσα στην κυψέλη, μια διαδικασία καλούμενη ως εσωτερική αναμόρφωση. Το παρακάτω σχήμα παρουσιάζει μια σύγκριση των διαδικασιών της εσωτερικής και της εξωτερικής αναμόρφωσης σε κυψέλη καυσίμων MCFC. Η αντίδραση αναμόρφωσης εξαρτάται από τη μείωση του υδρογόνου κατά τη διάρκεια παραγωγής ισχύος από την κυψέλη. Αυτή η εσωτερική αναμόρφωση μπορεί να είναι ευεργετική στην αποδοτικότητα του συστήματος επειδή υπάρχει μια αποτελεσματική μεταφορά της θερμότητας από την εξώθερμη αντίδραση της κυψέλης προς ικανοποίηση της ενδόθερμης αντίδρασης αναμόρφωσης. Ένας καταλύτης αναμόρφωσης απαιτείται δίπλα στον θάλαμο αερίου της ανόδου για την διεξαγωγή της αντίδρασης. Έτσι το κόστος ενός εξωτερικού αναμορφωτή αποβάλλεται και η αποδοτικότητα του συστήματος αυξάνεται, αλλά εις βάρος μιας πιο σύνθετης – και πιο ακριβής – διαμόρφωσης της κυψέλης και μιας μεγαλύτερης ανάγκης για συντήρηση. Αυτό παρέχει στους υπεύθυνους για την ανάπτυξη των κυψελών υψηλής θερμοκρασίας μια επιλογή για εξωτερική ή εσωτερική αναμόρφωση. Η παρούσα εσωτερική αναμόρφωση ενός MCFC είναι περιορίζεται σε λειτουργία με πίεση περιβάλλοντος, ενώ η σύγχρονη μέθοδος εξωτερικής αναμόρφωσης MCFC μπορεί να λειτουργήσει σε πιέσεις μέχρι  $3\text{ atm}$ . Ο χαμηλή ταχύτητα της αντίδρασης αναμόρφωσης καθιστά την εσωτερική αναμόρφωση μη πρακτική στις κυψέλες χαμηλότερης θερμοκρασίας. Σε αυτές τις κυψέλες χρησιμοποιείται ένας χωριστός εξωτερικός αναμορφωτής.



Σύγκριση μεθόδων εξωτερικής & εσωτερικής αναμόρφωσης ενός συστήματος MCFC

Η πορώδης υφή των ηλεκτροδίων, στην οποία αναφερθήκαμε αρκετές φορές παραπάνω, είναι βασική για την καλή συμπεριφορά των ηλεκτροδίων. Ο λόγος είναι ότι οι πυκνότητες ρεύματος που λαμβάνονται από τα κοινά ηλεκτρόδια είναι συνήθως στην κλίμακα ενός ψηφίου mA/cm<sup>2</sup> ή λιγότερο, εξαιτίας ζητημάτων περιορισμού της ταχύτητας αντίδρασης που προκύπτουν λόγω της διαθέσιμης περιοχής αντίδρασης στα ηλεκτρόδια. Τα πορώδη ηλεκτρόδια, που χρησιμοποιούνται στις κυψέλες καυσίμων, επιτυγχάνουν πολύ υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος. Αυτές οι υψηλές πυκνότητες ρεύματος είναι δυνατές επειδή το ηλεκτρόδιο έχει μεγαλύτερη επιφάνεια που χρησιμοποιείται ως περιοχή αντίδρασης, συγκριτικά με τη γεωμετρικά επίπεδη επιφάνεια, που αυξάνει σημαντικά τον αριθμό των περιοχών αντίδρασης.

## **2.15 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα Κυψελών Καυσίμου**

Οι κυψέλες καυσίμου σαν εναλλακτική πηγή ενέργειας παρουσιάζουν τα παρακάτω **πλεονεκτήματα**:

- Απ' ευθείας μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική χωρίς το ενδιάμεσο στάδιο της καύσης(ως αποτέλεσμα να έχουν υψηλές αποδόσεις από 30 έως 55%).
- Εξαιρετικά χαμηλές εκπομπές ρύπων. Το υποπροϊόν της κύριας αντίδρασης στην κυψέλη καυσίμου, όταν το καύσιμο είναι το υδρογόνο, είναι το νερό, το οποίο ουσιαστικά σημαίνει ότι η κυψέλη καυσίμου είναι «μηδενικών ρύπων». Αυτό είναι αναμφίβολα το σημαντικότερο πλεονέκτημα τους, όταν χρησιμοποιούνται από τα οχήματα, καθώς υπάρχει η απαίτηση μείωσης των εκπεμπόμενων ρύπων από αυτά. Ωστόσο, θα πρέπει να τονίσουμε ότι προς το παρόν, εκπομπές CO<sub>2</sub> έχουμε σχεδόν πάντα κατά την παραγωγή του υδρογόνου.
- Αθόρυβη λειτουργία, αφού δεν έχει κινούμενα μέρη κατά την ενεργειακή μετατροπή(πολύ σημαντικό για την εφαρμογή των κυψελών καυσίμου σε φορητές συσκευές και σε οικιακή χρήση).
- Έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιήσουν διάφορα καύσιμα.
- Υπάρχουν τύποι κυψελών καυσίμου που λειτουργούν σε χαμηλή θερμοκρασία.
- Οι κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας παρουσιάζουν αντοχή και αξιοπιστία.
- Υψηλή απόδοση ακόμα και σε κατάσταση μη πλήρους φόρτισης. Η απόδοση αυξάνεται σε κατάσταση μερικής λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου.
- Παρουσιάζουν ευελιξία στη διαστασιολόγηση τους. Ανάλογα με τις ανάγκες του φορτίου και την αξιοπιστία που απαιτείται μπορούν οι κυψέλες καυσίμου να συνδεθούν σε σειρά και παράλληλα.



- Ικανότητα γρήγορης απόκρισης στις αλλαγές του φορτίου. Σε μερικά δευτερόλεπτα η τάση και η ισχύς της κυψέλης καυσίμου έρχονται στην κατάσταση ισορροπίας. Με την χρήση ηλεκτρονικών ισχύος και μπαταριών παράλληλα με την κυψέλη καυσίμου είναι δυνατή η ακόμα γρηγορότερη απόκριση μέσα σε δεκάδες ή εκατοντάδες ms.

Από την άλλη πλευρά, οι κυψέλες καυσίμου χαρακτηρίζονται από τα παρακάτω **μειονεκτήματα**:

- Το αρχικό κόστος επένδυσης είναι υψηλό.
- Δεν υπάρχουν οι κατάλληλες υποδομές για τη μεταφορά και διανομή του υδρογόνου.
- Αποτελεί σχετικά νέα τεχνολογία στη βιομηχανία της παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος και επομένως δεν έχει δοκιμαστεί αρκετά. Χρειάζεται έρευνα σε ορισμένους τομείς όπως για παράδειγμα αυτός της βελτίωσης των υλικών.
- Η αντοχή και η αξιοπιστία των κυψελών καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας δεν ενδείκνυται.

## **2.16 Εφαρμογές**

Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα που συνοψίζονται στο προηγούμενο τμήμα αποτελούν τη βάση για την επιλογή των υποψηφίων για χρησιμοποίηση τύπων κυψελών καυσίμων για τις ανάγκες διαφόρων εφαρμογών. Οι σημαντικότερες εφαρμογές για τις κυψέλες καυσίμων είναι ως σταθερές εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (συμπεριλαμβανομένων των μονάδων συμπαραγωγής), ως κινητήρια δύναμη για οχήματα και ως πηγή ηλεκτρικής ενέργειας για διαστημικά οχήματα ή άλλες εφαρμογές κλειστού περιβάλλοντος.

### **2.16.1 Σταθερή εγκατάσταση ηλεκτρικής ενέργειας**

Ένα από τα χαρακτηριστικά των συστημάτων κυψελών καυσίμων είναι ότι η αποδοτικότητά τους μένει σχεδόν ανεπηρέαστη από το μέγεθος τους. Αυτό σημαίνει ότι μπορούν να αναπτυχθούν μικρές εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας, με σχετικά υψηλές αποδόσεις, αποφεύγοντας κατά συνέπεια τις υψηλές δαπάνες που συνδέονται με την ανάπτυξη μεγάλων εγκαταστάσεων. Κατά συνέπεια, η αρχική στάσιμη ανάπτυξη εγκαταστάσεων έχει στραφεί σε εγκαταστάσεις ικανότητας κάποιων εκατοντάδων kW έως λίγων MW. Οι μικρότερες εγκαταστάσεις (κάποιες εκατοντάδες kW έως 1 ή 2 MW) μπορούν να εγκατασταθούν κοντά στην κατανάλωση προς διευκόλυνση του χρήστη και είναι κατάλληλες για τη λειτουργία της συμπαραγωγής, δηλαδή να παράγουν ηλεκτρική και θερμική ενέργεια. Οι μεγαλύτερες, διασκορπισμένες εγκαταστάσεις (1 έως 10 MW) είναι πιθανό να χρησιμοποιηθούν για διασκορπισμένη παραγωγή ηλεκτρικής μόνο ενέργειας. Οι εγκαταστάσεις τροφοδοτούνται κυρίως με φυσικό αέριο. Μόλις γίνει η εμπορευματοποίηση αυτών των εγκαταστάσεων και οι μειωθεί το κόστος, οι κυψέλες καυσίμων θα εξεταστούν για εφαρμογή στις μεγάλες εγκαταστάσεις φορτίου βάσης, λόγω της υψηλής

αποδοτικότητάς τους. Οι εγκαταστάσεις φορτίου βάσης θα μπορούσαν να τροφοδοτηθούν με καύσιμα από φυσικό αέριο ή άνθρακα. Τα προϊόντα καυσίμων από μια συσκευή παραγωγής τεχνητών αερίων καυσίμων από άνθρακα, μετά από καθαρισμό, είναι συμβατά για χρήση με τις κυψέλες καυσίμων.

Η λειτουργία των πλήρως, ανεξάρτητων, στάσιμων εγκαταστάσεων κυψελών καυσίμων έχει καταδειχθεί χρησιμοποιώντας τις τεχνολογίες των PEFC, PAFC, MCFC και SOFC. Η πρόσφατη εμπειρία αμερικανών κατασκευαστών πάνω σ' αυτές τις τεχνολογίες κυψελών καυσίμων έχει παράγει σημαντική πληροφόρηση για τα χαρακτηριστικά μεγέθη της λειτουργίας τους.

Παρακάτω παρουσιάζονται δύο εφαρμογές SOFC που λειτουργούν σε περιοχές χρηστών. Και οι δύο μονάδες παρήχθησαν από την εταιρία Siemens Westinghouse Power Corporation, με έδρα στο Ορλάντο, Φλόριδα. Η μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της εταιρίας Westinghouse, που περιέλαβε το πρόγραμμα Westinghouse SOFC, αγοράστηκε πρόσφατα από τη Siemens AG. Η ικανότητα των δύο εγκαταστάσεων είναι αντίστοιχα 25 και 100 kW. Η μονάδα των 25 kW είναι υπό δοκιμή στο πανεπιστήμιο του εθνικού ερευνητικού κέντρου κυψελών καυσίμων (National Fuel Cell Research Center) της Καλιφόρνια (Irvine, California). Η μονάδα λειτουργεί χαρακτηριστικά με συνεχές ρεύμα 173 A και ισχύ 21,7 kW. Η μονάδα έχει συμπληρώσει πάνω από 9500 ώρες λειτουργίας (περιλαμβανομένων 5580 ωρών της προηγηθείσας δοκιμής στο South California Highgrove Edison's Station). Μια ενδιαφέρουσα πτυχή των δύο διαδοχικών εγκαταστάσεων στις διαφορετικές περιοχές είναι ότι η μονάδα έμεινε ανενεργή και χωρίς κάποια παρακολούθηση για δύο έτη.

Η μονάδα ονομαστική ισχύος 100 kW και συχνότητας λειτουργίας 50 Hz, λειτουργεί προς το παρόν στην περιοχή NUON District Heating στο Westvoort, στις Κάτω Χώρες. Η μονάδα υποστηρίζεται από την EDB/ELSAM, μια κοινοπραξία ολλανδικών και δανικών επιχειρήσεων διανομής ενέργειας. Η εγκατάσταση ολοκληρώθηκε μέχρι τις 6 Φεβρουαρίου 1998. Από τότε, αυτό το σύστημα έχει λειτουργήσει χωρίς εποπτεία, παραδίδοντας 105 kW ισχύ εναλλασσομένου ρεύματος στο δίκτυο για πάνω από 4000 ώρες. Μόνο η ηλεκτρική αποδοτικότητα είναι 45%, ενώ η εγκατάσταση παρέχει επιπλέον θερμική ισχύ 85 kW σε μορφή καυτού νερού σε θερμοκρασία 110°C στο τοπικό σύστημα θέρμανσης της περιοχής. Οι εγκαταστάσεις, που αποτελούνται από τρία κύρια μέρη-συστήματα, έχουν διαστάσεις 8,42m x 2,75m x 3,58m (μήκος x πλάτος x ύψος).

Το σχέδιο εμπορευματοποίησης της Siemens Westinghouse SOFC στρέφεται σε μια αρχική προσφορά υβριδικών εγκαταστάσεων κυψελών καυσίμων και στροβίλων αερίου. Το όλο σύστημα των κυψελών καυσίμων αντικαθιστά την αίθουσα καύσης της μηχανής στροβίλου αερίων. Το παρακάτω σχήμα παρουσιάζει το όφελος πίσω από αυτήν την συνδυασμένη προσέγγιση εγκατάστασης. Ως αποτέλεσμα της υβριδικής προσέγγισης, η πρώτη εμπορική μονάδα 1 MW αναμένεται να προσεγγίσει αποδοτικότητα LHV 60%, κατά τη λειτουργία με φυσικό αέριο.



Συνδυασμός κυψελών καυσίμων SOFC και ενός αεριοστροβίλου για την αύξηση της απόδοσης

Μια ενδεχόμενη αγορά για τις κυψέλες καυσίμων είναι οι μεγάλες (100 έως 300 MW), σταθερές εγκαταστάσεις που θα χρησιμοποιούνται για την κάλυψη του φορτίου βάσης, που λειτουργούν είτε με ανθρακαέριο είτε με φυσικό αέριο. Μια άλλη σχετική, πρώτη ευκαιρία μπορεί να είναι το να ξανατεθούν σε λειτουργία υπάρχουσες, παλαιότερες εγκαταστάσεις με τις κυψέλες καυσίμων υψηλής θερμοκρασίας. Τα MCFC και SOFC συνδεδεμένα με συσκευές παραγωγής ανθρακαερίων έχουν τα καλύτερα χαρακτηριστικά για να ανταγωνιστούν την αγορά κάλυψης των μεγάλων σε κλίμακα φορτίων βάσης. Η απορριφθείσα θερμότητα από το σύστημα κυψελών καυσίμων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παράγει τον ατμό για τους υπάρχοντες στρόβιλους των εγκαταστάσεων. Μελέτες που έχουν διεξαχθεί παρουσιάζουν τις δυνατότητες χρήσης των κυψελών καυσίμων υψηλής θερμοκρασίας για εγκαταστάσεις αυτού του μεγέθους. Αυτές οι εγκαταστάσεις αναμένεται να επιτύχουν αποδοτικότητα από 50 έως 60% HHV. Εντούτοις, η αγορά για τις μεγάλες στάσιμες εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας θα είναι δύσκολη λόγω της σύζευξης της συσκευής αεριοποίησης άνθρακα με τις κυψέλες καυσίμων. Οι αεριοποιητές άνθρακα παράγουν ένα προϊόν αερίου καυσίμων που απαιτεί καθαρισμό με τις αυστηρές προδιαγραφές του ηλεκτροχημικού περιβάλλοντος των κυψελών καυσίμων, που αποτελεί μια δαπανηρή διαδικασία. Η τάση των περιβαλλοντικών κανονισμών ήταν για ακόμη πιο αυστηρό καθαρισμό. Εάν αυτή η τάση συνεχιστεί, άλλες τεχνολογίες θα υποστούν το συμπληρωματικό κόστος του καθαρισμού, ενώ η απόδοση των συστημάτων θα υποβιβαστεί. Αυτό θα βελτιώσει την ανταγωνιστική θέση των εγκαταστάσεων που βασίζονται στην προσέγγιση και χρήση των κυψελών καυσίμων. Τα συστήματα κυψελών καυσίμων θα εκπέμψουν λιγότερο από να τα επιθυμητά όρια εκπομπών. Αμερικανοί υπεύθυνοι για την ανάπτυξη έχουν αρχίσει την έρευνα για τα αποτελέσματα της χρήσης του ανθρακαερίου στα MCFC και SOFC. Μια στοίβα MCFC ERC (Energy Research Corporation) 20 kW εξετάστηκε για συνολικά 4000 ώρες, των οποίων οι 3900 ώρες πραγματοποιήθηκαν στο Plaquemine, Los Angeles, με ανθρακαέριο καθώς επίσης και αέριο του δικτύου παροχής. Η δοκιμή συμπεριέλαβε 1500 ώρες λειτουργίας χρησιμοποιώντας 9142 kJ/m<sup>3</sup> ορυκτού αερίου syngas από ένα ρεύμα ολίστησης 2180 τόνων/ημέρα ενός αεριοποιητή Destec entrained-bed. Το σύστημα επεξεργασίας καυσίμων ενσωμάτωσε καθαρισμό κρύο αερίου για τη μαζική αφαίρεση του H<sub>2</sub>S και άλλων μολυσματικών παραγόντων επιτρέποντας στη στοίβα MCFC των 21 kW να καταδείξει ότι η τεχνολογία ERC MCFC μπορεί να λειτουργήσει είτε με φυσικό αέριο είτε με ανθρακαέριο.

## **2.17 Εμπορική εφαρμογή των κυψελών καυσίμου**

Οι ολοένα αυξανόμενες ανάγκες για παραγωγή ενέργειας παγκοσμίως, αλλά και η σημαντική μόλυνση του περιβάλλοντος που έχει παρουσιαστεί τα τελευταία χρόνια λόγω των αυξημένων εκπομπών CO<sub>2</sub>, οδήγησαν στην αναζήτηση και ανάπτυξη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, φιλικών προς το περιβάλλον.



**Σχήμα 2.34:** Η ανάπτυξη που παρατηρήθηκε στην τεχνολογία των κυψελών καυσίμου με κριτήριο των αριθμό των ευρεσιτεχνιών που κατοχυρώθηκαν, κατά τα τελευταία χρόνια [11]

Οι κυψέλες καυσίμου έχουν βρεθεί στο κέντρο του επιστημονικού ενδιαφέροντος (Σχήμα 2.38) καθώς αποτελούν μια ελπιδοφόρα τεχνολογία, γιατί:

- η λειτουργία τους δεν είναι ρυπογόνα, καθώς το καύσιμο που χρησιμοποιείται είναι κυρίως το  $H_2$ ,
- η απόδοσή τους είναι μεγαλύτερη από αυτή των συμβατικών μηχανών εσωτερικής καύσης,
- αποτελούνται από μεμονωμένα και ανεξάρτητα τμήματα, κι επομένως η συντήρησή τους είναι ευκολότερη,
- μπορούν να χρησιμοποιηθούν για συμπαραγωγή ενέργειας και θερμότητας.

Σύμφωνα με τα πιο αισιόδοξα σχέδια, στην δεκαετία του 2050, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (βιομάζα, αιολική ενέργεια, γεωθερμία, ηλιακή ενέργεια, κυψέλες καυσίμου) θα έχουν κυρίαρχο ρόλο στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Εάν οι συνθήκες στο μέλλον φανούν ευνοϊκές, όλες οι ενεργειακές απαιτήσεις για μεταφορές θα καλύπτονται από το υδρογόνο, με την χρήση κυψελών καυσίμου τύπου PEM. Επίσης υπολογίζεται πως μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας για οικιακή χρήση, αλλά και ταυτόχρονη συμπαραγωγή θερμότητας θα γίνονται με την βοήθεια κυψελών τύπου SOFC (Σχήμα 2.39).

Το πρώτο λεωφορείο του οποίου η λειτουργία βασιζόταν σε μία κυψέλη PEM και χρησιμοποιούσε σαν καύσιμο  $H_2$ , κατασκευάστηκε το 1993 από την Ballard Power Systems. Από τότε και μέχρι σήμερα, πολλές γνωστές αυτοκινητοβιομηχανίες, (όπως η Honda, η Toyota, η Nissan, η Ford, η Daimler-Benz, η Mazda, η Chrysler) ασχολούνται με την ενσωμάτωση της τεχνολογίας των PEM στην κατασκευή οχημάτων.

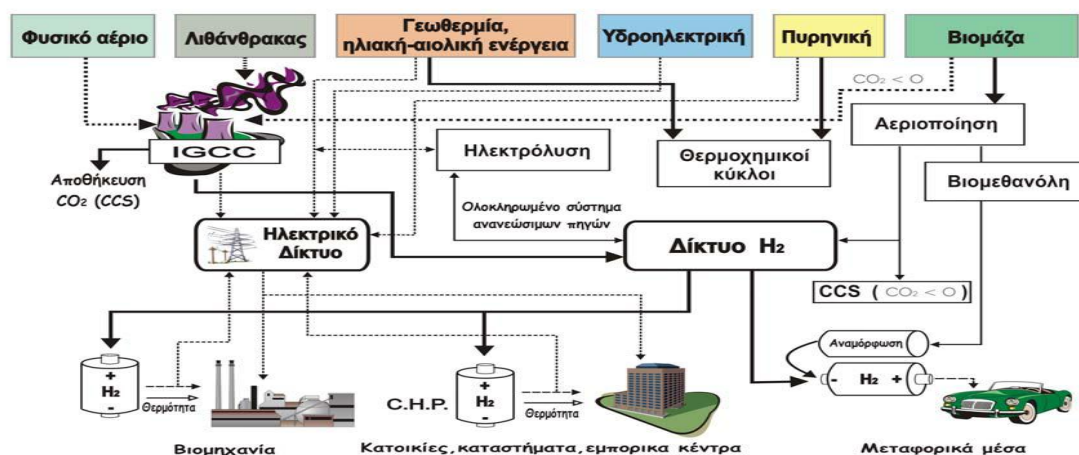
Η εισαγωγή των κυψελών καυσίμου στην αγορά προϋποθέτει την μείωση του κόστους κατασκευής τους, το οποίο δεν θα πρέπει να ξεπερνά:

- 50 €/kW για ιδιωτικής χρήσης αυτοκίνητα,
- 200-300 €/kW για λεωφορεία,
- 400-600 €/kW για φορητές εφαρμογές,
- 400-600 €/kW για συμπαραγωγή ενέργειας και θερμότητας.

Το σημερινό κόστος μίας κυψέλης τύπου PEM είναι αρκετά υψηλό (3000-5000 €/kW), και οφείλεται κυρίως στο υψηλό κόστος της πλατίνας (για φόρτιση του

ηλεκτροδίου ίση με  $0.3 \text{ mg Pt/cm}^2$ , υπολογίζεται ίσο με  $400-800 \text{ €/kW}$  και της πολυμερικής μεμβράνης Nafion ( $40-200 \text{ €/kW}$ ).

Τέλος, η εμπορική εφαρμογή των κυψελών καυσίμου προϋποθέτει, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.39, την δημιουργία υποδομών και εγκαταστάσεων παραγωγής, διανομής και αποθήκευσης υδρογόνου.



**Σχήμα 2.35:** Πρόβλεψη της εικόνας της οικονομίας του υδρογόνου στο μέλλον. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αναμένεται να βασίζεται κυρίως σε ανανεώσιμες πηγές [11]

## 2.18 Κυψέλες καυσίμων στερεών οξειδίων (SOFC)

Οι κυψέλες καυσίμων στερεών οξειδίων\* (SOFC) έχουν αναγνωρισθεί ως βιώσιμη τεχνολογία κυψελών καυσίμων υψηλής θερμοκρασίας. Δεν υπάρχει κάποιος υγρός ηλεκτρολύτης με τα συνακόλουθα προβλήματα διάβρωσης των υλικών που απαρτίζουν το όλο σύστημα των κυψελών καυσίμων και τα προβλήματα γενικότερης διαχείρισης των ηλεκτρολυτών. Η λειτουργούσα θερμοκρασία, που είναι άνω των  $600^\circ\text{C}$ , επιτρέπει την εσωτερική αναμόρφωση, προωθεί ταχεία κινητικά χαρακτηριστικά για τα ιόντα με μη πολύτιμα υλικά και παράγει υψηλής ποιότητας θερμότητα υποπροϊόντων για τη μέθοδο της συμπαραγωγής. Η υψηλή θερμοκρασία του SOFC, εντούτοις, τοποθετεί αυστηρές προδιαγραφές για τα υλικά του. Η ανάπτυξη κατάλληλων, χαμηλού κόστους, υλικών και η επίτευξη χαμηλού κόστους κατασκευής των διαφόρων χρησιμοποιούμενων κεραμικών δομών είναι προς το παρόν οι βασικές τεχνικές προκλήσεις που αντιμετωπίζουν τα SOFC.

Ο στερεάς κατάστασης χαρακτήρας όλων των συστατικών ενός SOFC σημαίνει ότι, σε γενικές γραμμές, δεν υπάρχει κανένας περιορισμός στην μορφή – σχήμα – των κυψελών. Αντίθετα, είναι δυνατό να διαμορφωθεί η κυψέλη σύμφωνα με κριτήρια όπως τον πρωτοποριακό σχεδιασμό – από οποιαδήποτε άποψη – ή τις ανάγκες της εκάστοτε εφαρμογής. Οι κυψέλες αναπτύσσονται με δύο διαφορετικές μορφές, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Μία από αυτές τις προσεγγίσεις, η σωληνοειδής κυψέλη, έχει αναπτυχθεί στην εταιρία Siemens Westinghouse Corporation και τον προκάτοχό της από το τέλος της δεκαετίας του '50. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών, η Siemens Westinghouse ανέπτυξε τη σωληνοειδή μορφή όπως παρουσιάζεται τώρα εγκατεστημένη σε τοποθεσίες χρηστών σε μια ολοκληρωμένη μονάδα παραγωγής ενέργειας από κυψέλες καυσίμων ονομαστικής ισχύος  $100 \text{ kW}$  (εναλλασσόμενο ρεύμα). Η μορφή των επίπεδων πλακών δεν έχει αναπτυχθεί ακόμα σε ικανοποιητικό βαθμό. Οι επιχειρήσεις που ακολουθούν αυτές

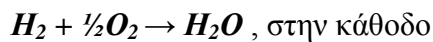
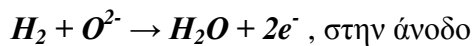
τις μεθόδους στις ΗΠΑ είναι οι AlliedSignal, SOFCo και άλλες. Επιπλέον, τουλάχιστον επτά επιχειρήσεις στην Ιαπωνία, οκτώ στην Ευρώπη, και μια στην Αυστραλία αναπτύσσουν SOFC.

\* Ένα ευρύτερο, γενικότερο όνομα για τις κυψέλες καυσίμων που λειτουργούν στις θερμοκρασίες που περιγράφονται σε αυτό το τμήμα θα ήταν "κεραμικές" κυψέλες καυσίμων. Ο ηλεκτρολύτης αυτών των κυψελών γίνεται κυρίως από στερεό κεραμικό υλικό για να επιζήσει στο υψηλής θερμοκρασίας περιβάλλον που το περιβάλλει. Ο ηλεκτρολύτης των υπαρχόντων SOFC είναι αγωγός ιόντων οξυγόνου. Οι κεραμικές κυψέλες θα μπορούσαν επίσης να είναι χρησιμοποιηθούν για την αγωγή πρωτονίων.

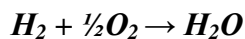


Σχέδια κυψελών καυσίμων SOFC στην κάθοδο

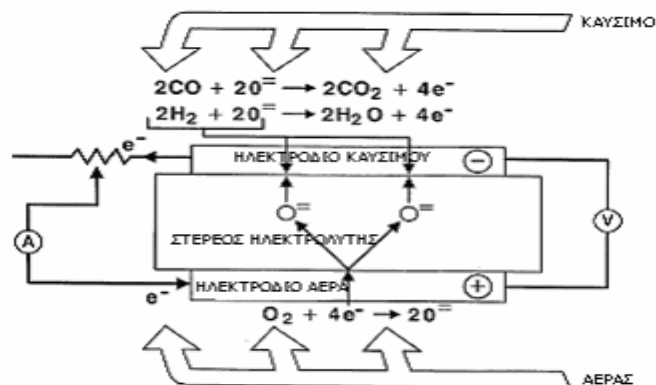
Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στα SOFC χρησιμοποιούν  $H_2$  και  $O_2$  και είναι βασισμένες στις παρακάτω εξισώσεις:



Και η συνολική αντίδραση είναι η παρακάτω:



Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις παρουσιάζονται παραστατικά στο επόμενο σχήμα:



Αρχή λειτουργίας στην κυψέλη καυσίμων SOFC



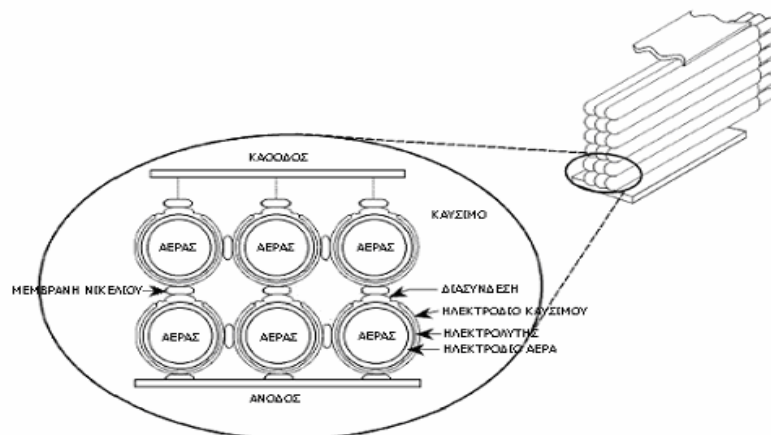
Το επίπεδο της τάσης που μπορεί να παραχθεί από τις αντιδράσεις αυτές μπορεί να καθοριστεί βάσει της εξίσωσης Nernst, την αντίστοιχη για την αντίδραση  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}}$$

Η εξίσωση του Nernst παρέχει μια σχέση ανάμεσα στο ιδανικό κανονικό<sup>1</sup> δυναμικό<sup>2</sup> ( $E_0$ ) για την αντίδραση της κυψέλης και το ιδανικό δυναμικό σε ισορροπία ( $E$ ) σε διαφορετικές θερμοκρασίες και μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων. Εάν το ιδανικό δυναμικό είναι γνωστό σε κανονικές συνθήκες, η ιδανική τάση μπορεί να καθοριστεί σε άλλες θερμοκρασίες και πιέσεις μέσα από τη χρήση αυτών των εξισώσεων. Σύμφωνα με την εξίσωση του Nernst, το ιδανικό δυναμικό της κυψέλης σε γνωστή θερμοκρασία μπορεί να αυξηθεί με τη λειτουργία της σε υψηλότερες πιέσεις αντιδρώντων, και η μεγαλύτερη αποδοτικότητα των κυψελών καυσίμων έχει παρατηρηθεί σε υψηλότερες πιέσεις.

Το μονοξείδιο του άνθρακα ( $CO$ ) και οι υδρογονάνθρακες, όπως το μεθάνιο ( $CH_4$ ), μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα στα SOFC. Είναι εφικτό η αλληλεπίδραση των υδρατμών με το  $CO$  ( $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$ ) και η αναμόρφωση ατμών του  $CH_4$  ( $CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$ ) να πραγματοποιηθούν σε περιβάλλον υψηλής θερμοκρασίας των SOFC για να παράγουν  $H_2$  που οξειδώνεται εύκολα στην άνοδο. Η άμεση οξείδωση του  $CO$  στις κυψέλες καυσίμων είναι επίσης εύκολα πραγματοποιήσιμη. Φαίνεται ότι η αναμόρφωση του  $CH_4$  στο υδρογόνο υπερισχύει στα υπάρχοντα SOFC. Σχέδια κυψελών καυσίμων SOFC για την άμεση οξείδωση του  $CH_4$  δεν έχουν διερευνηθεί λεπτομερώς σε SOFC, στο παρελθόν, ούτε πρόσφατα.

1. Κανονικές συνθήκες θεωρούνται η πίεση 1atm και η θερμοκρασία 25 °C.
2. Το κανονικό δυναμικό του Nernst ( $E_0$ ) είναι η ιδανική τάση κυψέλης σε κανονικές συνθήκες. Δεν περιλαμβάνει απώλειες που προκύπτουν κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμων. Έτσι, μπορεί να θεωρηθεί σαν τάση ανοιχτοκυκλώματος



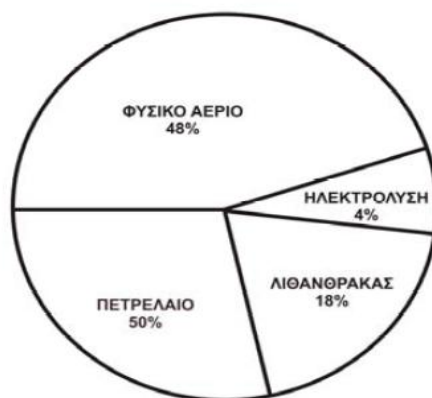
Συνδέσεις κυψελών ανάμεσα σε σωληνοειδείς κυψέλες καυσίμων SOFC

Στο παραπάνω σχήμα παρουσιάζεται ο τρόπος διασύνδεσης πολλών κυψελών καυσίμων SOFC σωληνοειδούς μορφής, προς σχηματισμό μίας στοιβάς για την επίτευξη του επιθυμητού επιπέδου τάσης.

### 3. Αναμόρφωση Υγρών και Αέριων Καυσίμων για χρήση σε Κυψέλες Καυσίμου Στερεού Οξειδίου

#### 3.1 Εισαγωγή

Το υδρογόνο θεωρείται το καύσιμο του μέλλοντος, λόγω της υψηλής του ενεργειακής περιεκτικότητας (με την καύση του μπορεί να παραχθεί 2,4, 2,8 και 4 φορές περισσότερη ενέργεια σε σχέση με την καύση του μεθανίου, της βενζίνης και του πετρελαίου αντίστοιχα). Δυστυχώς, το υδρογόνο δεν υπάρχει άμεσα διαθέσιμο, οπότε απαιτείται η παραγωγή του από άλλες πηγές. Τόσο ανανεώσιμες (όπως βιομάζα) όσο και μη ανανεώσιμες πηγές (όπως πετρέλαιο) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή υδρογόνου.

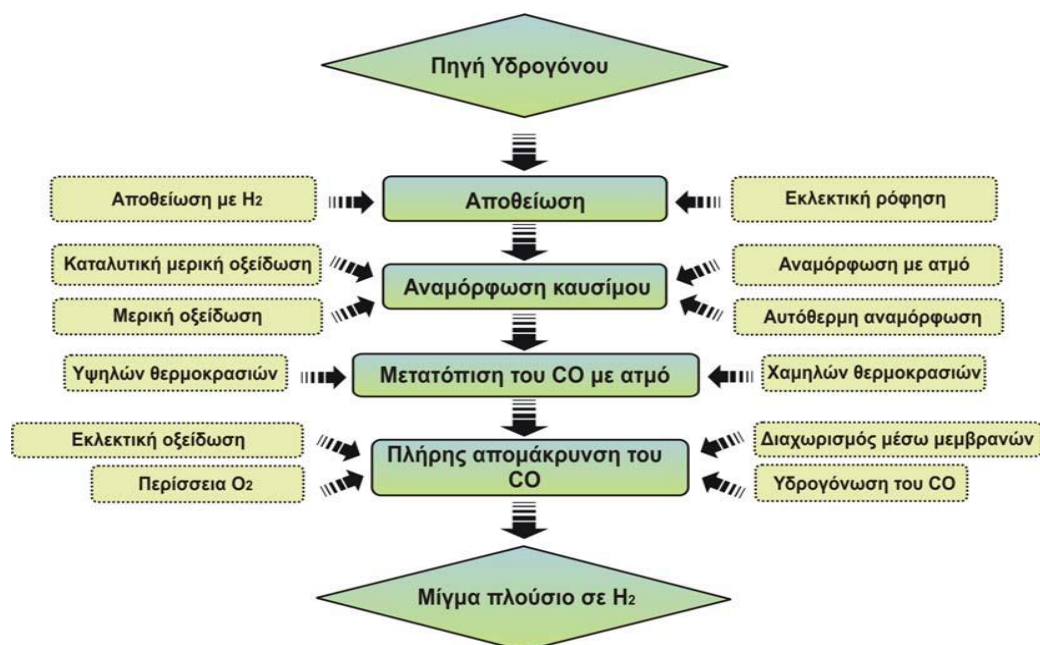


**Σχήμα 3.1:** Πηγές παραγωγής υδρογόνου παγκοσμίως σήμερα

Σήμερα η κυριότερη πηγή παραγωγής υδρογόνου (Σχήμα 3.1) είναι το φυσικό αέριο (48% της συνολικής παραγωγής), ενώ μικρό ποσοστό (4%) της παραγωγής βασίζεται σε ανανεώσιμες πηγές. Αλκοόλες, όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή υδρογόνου. Υδρογόνο μπορεί επίσης να εξαχθεί από ελαφρείς υγρούς υδρογονάνθρακες (όπως diesel), από ηλεκτρόλυση του νερού ή και από την διάσπαση της αμμωνίας. Η τελευταία διεργασία όμως δεν ενδείκνυται, γιατί μικρή ποσότητα αμμωνίας στην τροφοδοσία μειώνει σημαντικά την απόδοση κυψελών τύπου PEM. Στόχος για τα επόμενα χρόνια είναι η αποκλειστική παραγωγή του  $H_2$  μέσω ανανεώσιμων πηγών. Μια ελπιδοφόρα αναπτυσσόμενη τεχνολογία για την παραγωγή  $H_2$ , είναι η παραγωγή του από βιομάζα .

Το μίγμα που προκύπτει από αναμόρφωση καυσίμων για την παραγωγή  $H_2$ , υφίσταται μια σειρά διεργασιών προκειμένου να είναι κατάλληλο για τροφοδοσία σε μία κυψέλη καυσίμου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2. Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται οι περιορισμοί στην περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε διάφορες ενώσεις, για όλους τους τύπους κυψελών καυσίμου. Η ανεκτικότητα του κάθε τύπου κελιού οφείλεται στο διαφορετικό εύρος λειτουργίας της κάθε κυψέλης.





**Σχήμα 3.2:** Η σειρά διεργασιών που ακολουθείται προκειμένου το καύσιμο μίγμα υδρογόνου να είναι κατάλληλο για τροφοδοσία σε μια κυψέλη καυσίμου τύπου PEM

**Πίνακας 3.1:** Οι προδιαγραφές που απαιτούνται για την τροφοδοσία διαφόρων ειδών κυψελών καυσίμου

| Τύπος<br>Κυψέλης<br>Καυσίμου | Θερμοκρασιακό<br>Εύρος<br>Λειτουργίας | Προδιαγραφές   |                   |                                   |                    |
|------------------------------|---------------------------------------|----------------|-------------------|-----------------------------------|--------------------|
|                              |                                       | H <sub>2</sub> | CO                | CO <sub>2</sub> &H <sub>2</sub> O | Θετικές Ενώσεις    |
| PEMFC                        | 30-100°C                              | Καύσιμο        | Δηλητήριο(>10ppm) | -                                 | Δηλητήριο(>0.1ppm) |
| AFC                          | 50-200°C                              | Καύσιμο        | Δηλητήριο         | Δηλητήριο                         | άγνωστο            |
| PAFC                         | 150-220°C                             | Καύσιμο        | Δηλητήριο(>0.5%)  | -                                 | Δηλητήριο(>50ppm)  |
| MCFC                         | 600-700°C                             | Καύσιμο        | Καύσιμο           | -                                 | Δηλητήριο(>0.5ppm) |
| SOFC                         | 700-1000°C                            | Καύσιμο        | Καύσιμο           | -                                 | Δηλητήριο(>1ppm)   |

Οι απλούστερες μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου είναι χημικές μέθοδοι που αφορούν αναμόρφωση ορυκτών καυσίμων όπως το φυσικό αέριο, ή ακόμα και το πετρέλαιο, και αναμόρφωση ενώσεων εύκολα προσβάσιμων στη χημική βιομηχανία, όπως αμμωνία ή αιθανόλη, σε καταλυτικούς αντιδραστήρες. Μία πολλά υποσχόμενη μέθοδος είναι η αναμόρφωση βιομάζας για την παραγωγή βιοκαυσίμων, ενώ σε μερικές περιπτώσεις είναι δυνατόν να είναι συμφέρουσα ηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου από ηλεκτρόλυση του νερού. Τελευταία έχει αρχίσει και αναπτύσσεται η παραγωγή υδρογόνου με βιολογικές μεθόδους, Η τελευταία μέθοδος κάνει χρήση βιολογικών μεθόδων, όπως βακτηρίων ή φωτοσυνθετικών οργανισμών, για την αποδόμηση υδρογονανθράκων, συνήθως ευρισκόμενων σε απόβλητα, για την παραγωγή υδρογόνου.

### **3.2. Αποθείωση (Desulfurization)**

Η πρώτη διεργασία η οποία ακολουθείται κατά την αναμόρφωση των καυσίμων είναι η αποθείωση, καθώς οι καύσιμοι υδρογονάνθρακες περιέχουν μεγάλες ποσότητες θεικών ενώσεων, όπως τριοφένια, βενζοθειοφένια και διβενζοθειοφένια. Η ύπαρξη αυτών των ενώσεων στην τροφοδοσία προκαλεί σημαντική μείωση της απόδοσης των κυψέλων καυσίμου. Για παράδειγμα, η παρουσία 50 ppm H<sub>2</sub>S στην τροφοδοσία μίας κυψέλης PEM με άνοδο από Pt στους 70°C έχει αποδειχθεί πως περιορίζει σημαντικά την λειτουργία της κυψέλης. Η ανεκτικότητα των PEM στο θείο είναι εξαιρετικά μικρή (0,1ppm) και για τον λόγο αυτό απαιτούνται αποτελεσματικά συστήματα αποθείωσης.

Οι συνηθέστεροι τρόποι αποθείωσης ενός καυσίμου είναι η αποθείωση με υδρογόνο (Hydrodesulfurization) και η εκλεκτική ρόφηση (Adsorption).

Κατά την αποθείωση με υδρογόνο, οι θεικές ενώσεις διασπώνται σε οργανικές ενώσεις απαλλαγμένες από θείο και υδρόθειο. Εν συνεχεία, το παραγόμενο H<sub>2</sub>S αντιδρά με οξείδιο του ψευδαργύρου για τον σχηματισμό νερού και ZnS.

Κατά την εκλεκτική ρόφηση, το καύσιμο έρχεται σε επαφή με κάποιο υλικό που έχει την δυνατότητα να ροφά εκλεκτικά μόνο ενώσεις του θείου. Η μέθοδος αυτή έχει αποδειχθεί επιτυχής και υπερτερεί της προηγούμενης, καθώς η ρόφηση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες απ' ότι η αναγωγή με H<sub>2</sub>. Υλικά με τέτοιου είδους προσροφητικές ιδιότητες που χρησιμοποιούνται είναι οι ζεόλιθοι, ο ενεργός άνθρακας, η αλούμινα, η ζιρκονία.

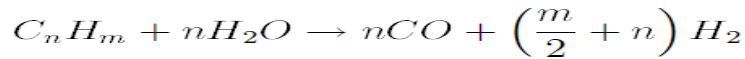
### **3.3 Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου**

#### **3.3.1 Χημική παραγωγή υδρογόνου**

Η χημική παραγωγή υδρογόνου συνίσταται στην καταλυτική αναμόρφωση υγρών ή αέριων ενώσεων που περιέχουν υδρογόνο, και συνήθως είναι υδρογονάνθρακες. Η καταλυτική αναμόρφωση συνήθως έχει σαν προϊόν διοξείδιο του άνθρακα, οπότε είναι λιγότερο φιλική προς το περιβάλλον συγκριτικά με άλλες μεθόδους παραγωγής υδρογόνου, αλλά έχει το πλεονέκτημα ότι είναι μία πλήρως ανεπτυγμένη, αποτελεσματική τεχνολογία με μεγάλη απόδοση και χαμηλό κόστος. Ανάμεσα στα πλεονεκτήματα της καταλυτικής αναμόρφωσης, όσον αφορά τη χρήση της για παραγωγή υδρογόνου για κυψέλες καυσίμου, είναι το γεγονός ότι το σύστημα της κυψέλης μπορεί να εκμεταλλυτεί το υπάρχον δίκτυο μεταφοράς και διανομής καυσίμων (π.χ. φυσικού αερίου) μειώνοντας την πολυπλοκότητα και το κόστος. Οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι καταλυτικής αναμόρφωσης είναι η αναμόρφωση με ατμό, η μερική οξείδωση και η αυτόθερμη αναμόρφωση, ενώ στις κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας μπορεί να πραγματοποιηθεί και απ' ευθείας εσωτερική αναμόρφωση του καυσίμου μέσα στην κυψέλη.

#### **Αναμόρφωση με ατμό**

Η αναμόρφωση με ατμό είναι η ενδόθερμη αντίδραση υδρογονανθράκων με περίσσεια ατμού σε καταλυτική κλίνη με σκοπό την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου ενώ μπορεί να παρατηρηθεί και μικρή αναλογία παραπροϊόντων. Η γενική μορφή της αντίδρασης της αναμόρφωσης με ατμό είναι :



ενώ στον καταλυτικό αντιδραστήρα λαμβάνει χώρα και η συνεταιριστική αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (water-gas shift) :

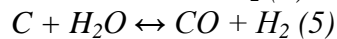
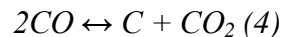
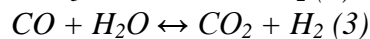
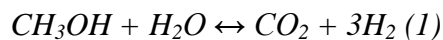


Η πίο συνηθισμένη βιομηχανική εφαρμογή της αναμόρφωσης με ατμό αφορά την αναμόρφωση του φυσικού αερίου, σε καταλύτες βασισμένους στο νικέλιο. Η αναμόρφωση λαμβάνει χώρα στους 1200K και πίεση 15-30 bar ενώ η αντίδραση λαμβάνει χώρα παρουσία περίσσειας ατμού για την αποφυγή εναπόθεσης άνθρακα στον καταλύτη. Η μετατροπή σε αυτούς τους αναμορφωτές αγγίζει το 90-92% οπότε μπορεί να είναι απαραίτητη η χρήση δευτερεύοντος αναμορφωτή στην έξοδο που θα μειώνει ακόμα περισσότερο το ποσοστό του μεθανίου στην έξοδο.

Στην έξοδο του αναμορφωτή, εκτός από το υδρογόνο, στο ρεύμα των προϊόντων υπάρχει και ποσότητα CO η οποία δεν έχει αντιδράσει. Αυτό δεν είναι πρόβλημα για τις κυψέλες υψηλής θερμοκρασίας όπως τα MCFC ή SOFC, καθώς το CO μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο, αλλά όπως προαναφέρθηκε είναι πολύ ισχυρό δηλητήριο για τις κυψέλες PEM, Στην περίπτωση που το καύσιμο παράγεται για κυψέλες PEM πρέπει να χρησιμοποιηθούν επιπλέον τεχνικές για την μείωση του CO σε επίπεδα κάτω από 10 ppm, όπως μεμβράνες διαχωρισμού ή απορροφητικές καταλυτικές κλίνες.

Το πρόβλημα της αναμόρφωσης με ατμό έχει μελετηθεί για πλήθος καυσίμων όπως αιθανόλη, μεθανόλη ή οξικό οξύ εκτός από την προαναφερθείσα περίπτωση του φυσικού αερίου.

Δηλαδή εκτός από την αναμόρφωση υδρογονανθράκων, η αναμόρφωση αλκοολών χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή υδρογόνου. Οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την αναμόρφωση μεθανόλης περιγράφονται από τις εξισώσεις (1)-(5).

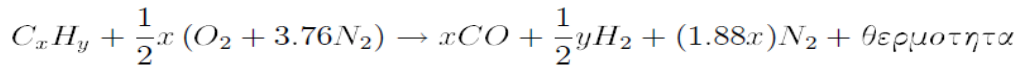


Η επιθυμητή αντίδραση για την παραγωγή του H<sub>2</sub> είναι η αντίδραση (1). Η διάσπαση όμως της μεθανόλης οδηγεί επίσης στην παραγωγή H<sub>2</sub> (αντίδραση 2) αλλά και στην παραγωγή του παραπροϊόντος CO, το οποίο δηλητηριάζει τους καταλύτες των κυψελών καυσίμου. Για την απομάκρυνση του CO χρησιμοποιείται η αντίδραση water-gas-shift (3). Παράλληλα όμως, μπορεί να λάβει χώρα η αντίδραση (4) η οποία οδηγεί σε εναπόθεση άνθρακα, και η οποία απενεργοποιεί τον ηλεκτροκαταλύτη της κυψέλης καυσίμου. Για τον περιορισμό της εναπόθεσης άνθρακα, λαμβάνει χώρα η αντίδραση (5).

Η αναμόρφωση με ατμό της αιθανόλης για παραγωγή H<sub>2</sub>, έχει μελετηθεί σε πλήθος καταλυτικών συστημάτων, με συμπαραγωγή μικρής ποσότητας CO, όπως επίσης και η αναμόρφωση με ατμό του οξικού οξέος

## Μερική οξείδωση

Μια αρκετά διαδεδομένη μέθοδος, εναλλακτική της αναμόρφωσης με ατμό, είναι η μερική οξείδωση υδρογονανθράκων. Πρόκειται για μία εξώθερμη αντίδραση κατά την οποία το καύσιμο (υδρογονάνθρακας) αντιδρά με οξυγόνο ή αέρα παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, σύμφωνα με την ακόλουθη γενική αντίδραση:



Η μερική οξείδωση μπορεί να λάβει χώρα σε θερμοκρασίες 1200 —1500°C απουσία καταλύτη, αν και η χρήση καταλύτη *Pt, Pd, Rh, Ni* ή *Cu* μπορεί να χαμηλώσει την θερμοκρασία της αντίδρασης. Το γεγονός ότι η αντίδραση είναι εξώθερμη μπορεί να χρησιμεύσει σε ένα σύστημα κυψέλης καυσίμου με εκμετάλλευση της παραγόμενης θερμότητας για την προθέρμανση του καυσίμου ή την χρήση της επιπλέον θερμότητας σε επι μέρους τμήματα του συστήματος. Η παρούσα μέθοδος μπορεί να καταλύσει πολύ βαρύτερα πετρελαϊκά κλάσματα σχετικά με καταλυτικές διεργασίες αναμόρφωσης, συνεπώς αποτελεί ελκυστική επιλογή για επεξεργασία ντίζελ και βαρέων πετρελαϊκών καυσίμων. Ένα από τα πλεονεκτήματα της μερικής οξείδωσης, συγκριτικά με την αναμόρφωση με ατμό, είναι ότι δεν απαιτεί τροφοδοσία ατμού, κάνοντας το σύστημα απλότερο.

Παρ' όλα αυτά, όπως φαίνεται συγκρίνοντας τις εξισώσεις αναμόρφωσης και μερικής οξείδωσης η ποσότητα του υδρογόνου που παράγεται με την μέθοδο της μερικής οξείδωσης είναι μικρότερη. Επιπροσθέτως, η χρήση αέρα στο σύστημα σαν οξειδωτικό μέσο, οδηγεί στην παρουσία αζώτου στο σύστημα μειώνοντας την μερική πίεση του υδρογόνου στο ρεύμα των προϊόντων, γεγονός το οποίο οδηγεί στην μείωση του δυναμικού Nernst και κατά συνέπεια στην μείωση της απόδοσης της κυψέλης.

## Αυτόθερμη αναμόρφωση

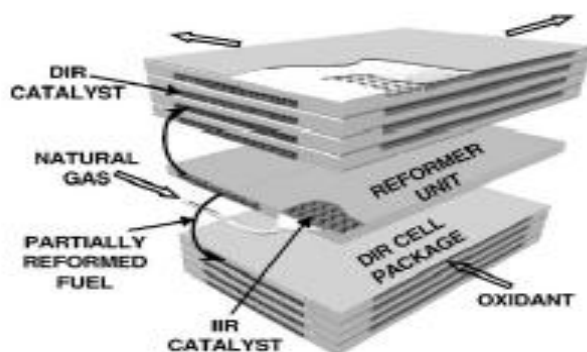
Η αυτόθερμη αναμόρφωση αποτελεί συνδυασμό των δύο προηγούμενων μεθόδων. Σε αυτή τη διεργασία συνδυάζεται η εξώθερμη μερική οξείδωση, η οποία παράγει ένα υψηλής θερμοκρασίας αέριο μείγμα υδρογόνου, διοξειδίου άνθρακα και αζώτου, το οποίο στη συνέχεια αντιδρά περαιτέρω με την ενδόθερμη αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό. Το πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι ότι συνδυάζει ενδόθερμη και εξώθερμη αντίδραση, οπότε δεν χρειάζεται να ληφθεί μέριμνα που να αφορά την μεταφορά θερμότητας από ή προς το σύστημα, γεγονός που απλοποιεί σημαντικά το σύστημα και καθιστά την αυτόθερμη αναμόρφωση μία ελκυστική λύση για χρήση σε κινητές μονάδες παραγωγής ενέργειας.

Η εταιρία Shell έχει αναπτύξει έναν καταλυτικό αντιδραστήρα στον οποίο το οξειδωτικό μέσο και ο ατμός τροφοδοτούνται μαζί με το καύσιμο. Ο σχεδιασμός αυτού του αντιδραστήρα, που φέρει καταλύτη Pt, είναι τέτοιος ώστε στο πάνω μέρος του αντιδραστήρα λαμβάνει χώρα καταλυτική μερική οξείδωση, ο ρυθμός της οποίας μειώνεται από περιορισμούς στην μεταφορά μάζας. Σε χαμηλότερο ύψος της καταλυτικής κλίνης αποκαθίσταται ισορροπία ανάμεσα στις αντιδράσεις αναμόρφωσης με ατμό και μετατόπισης,

Η κλασματική αναλογία υδρογόνου (σε mol) στο ρεύμα των προϊόντων της αυτό- θερμης αναμόρφωσης βρίσκεται ανάμεσα στις τιμές που επιτυγχάνονται με την αναμόρφωση με ατμό και την μερική οξείδωση, φτάνοντας το 40-50%.

### **Εσωτερική αναμόρφωση**

Στις κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας (MCFC ή SOFC) είναι δυνατόν πραγματοποιηθεί η αναμόρφωση του καυσίμου (κυρίως ελαφρών υδρογονανθράκων) κατ' ευθείαν στην συστοιχία. Η εσωτερική αναμόρφωση χωρίζεται σε δύο υποκατηγορίες : την έμμεση και την άμεση εσωτερική αναμόρφωση. Στην πρώτη περίπτωση οι αναμορφωτές είναι σε επαφή με την συστοιχία και τα προϊόντα της αναμόρφωσης τροφοδοτούνται άμεσα στα γειτονικά κελιά της συστοιχίας ενώ στην δεύτερη περίπτωση η αναμόρφωση γίνεται απ' ευθείας στα ανοδικά διαμερίσματα της συστοιχίας. Στις κυψέλες MCFC είναι απαραίτητο να προστεθεί καταλύτης στο ανοδικό διαμέρισμα, κατάλληλος για την αντίδραση της αναμόρφωσης, ενώ οι κεραμομεταλλικές άνοδοι  $\text{Ni}/\text{YSZ}$  των SOFC αποτελούν εξαιρετο καταλύτη για την αντίδραση της αναμόρφωσης.



**Σχήμα 3.3:** Έμμεση εσωτερική αναμόρφωση στη συστοιχία του Direct Carbonate Fuel Cell της εταιρίας FuelCell Energy, στην οποία ο αναμορφωτής είναι μία ανεξάρτητη πλάκα εμβόλιμη ανά 5-15 κελιά, ανεξάρτητη από την συστοιχία [12]

Η εσωτερική αναμόρφωση παρέχει πολλά πλεονεκτήματα συγκριτικά με την εξωτερική αναμόρφωση:

- Μειωμένο κόστος συστήματος, καθώς δεν απαιτείται εξωτερική μονάδα αναμόρφωσης
- Χαμηλότερες απαιτήσεις σε τροφοδοσία ατμού, καθώς η ανοδική αντίδραση παράγει νερό το οποίο χρησιμοποιείται άμεσα
- Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε όλη την επιφάνεια της ανόδου, κατά συνέπεια η κατανομή του υδρογόνου την άνοδο είναι πιο ομοιόμορφη, οδηγώντας σε ομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασίας και αποφυγή hot spots
- Υψηλή μετατροπή καυσίμου και άμεση χρησιμοποίηση υδρογόνου
- Συνολικά μεγαλύτερη απόδοση συστήματος, καθώς αποφεύγεται η χρήση εξωτερικών μονάδων, αλλά και χρησιμοποιείται η ενδόθερμη αντίδραση για την ψύξη της συστοιχίας, μειώνοντας την ανάγκη για επιπλέον τροφοδοσία, συμπίεση και ανακύκλωση αέρα στην κάθοδο

- Χρήση του  $CO$  που παράγεται από την αντίδραση σαν καύσιμο (στην περίπτωση των SOFC)

### **Αντίδραση μετατόπισης του $CO$ με ατμό (Water-Gas-Shift Reaction, WGS)**

Οι κυψέλες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών (SOFC, MCFC) έχουν μεγαλύτερη ανεκτικότητα στην περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε  $CO$ , καθώς στο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας τους μπορεί να λάβει χώρα περαιτέρω αναμόρφωση του καυσίμου. Αντιθέτως, η παρουσία  $CO$  στην τροφοδοσία αποτελεί σημαντικό πρόβλημα στις κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών (PEM, PAFC).

Έτσι, προκειμένου το μίγμα αναμόρφωσης να απαλλαγεί από την παρουσία του  $CO$ , τροφοδοτείται σε αντιδραστήρα παρουσία υδρατμών, ώστε να λάβει χώρα η αντίδραση water-gas-shift.

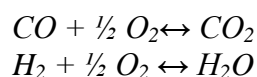
Η αντίδραση αυτή είναι εξώθερμη και λόγω θερμοδυναμικής δεν ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Το μίγμα αναμόρφωσης, μετά την έξοδό του από τον αντιδραστήρα αναμόρφωσης, εισάγεται σε εναλλάκτη θερμότητας, προκειμένου να μειωθεί η θερμοκρασία του ( $300-400\text{ }^{\circ}C$ ) και στην συνέχεια συντροφοδοτείται με υδρατμούς σε αντιδραστήρα WGS υψηλών θερμοκρασιών (High-Temperature Shift). Καθώς η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα αυτό, είναι χαμηλότερη από αυτή του αντιδραστήρα αναμόρφωσης, η ισορροπία της αντίδρασης μετατοπίζεται προς τα δεξιά, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται μετατροπές του  $CO$  της τάξεως του 90%. Παράλληλα όμως, λόγω του εξώθερμου χαρακτήρα της αντίδρασης, η θερμοκρασία του μίγματος αυξάνεται, και ακολούθως η ισορροπία της αντίδρασης επηρεάζεται. Για τον λόγο αυτό, το μίγμα ψύχεται και πάλι, και εισάγεται σε έναν δεύτερο αντιδραστήρα WGS χαμηλών θερμοκρασιών (Low-Temperature Shift) ( $200-250\text{ }^{\circ}C$ ). Έπειτα από την επεξεργασία του μίγματος στους δύο αντιδραστήρες WGS, η τελική περιεκτικότητα του σε  $CO$  είναι περίπου 0,5%, περιεκτικότητα ανεκτή για τις κυψέλες PAFC, αλλά όχι και για τις PEM. Προκειμένου το μίγμα να είναι κατάλληλο για τροφοδοσία σε μια κυψέλη PEM, ένα ακόμη στάδιο για την πλήρη απομάκρυνση του  $CO$  απαιτείται.

### **Πλήρης απομάκρυνση του $CO$ (CO Removal)**

Οι άνοδοι των κυψελών καυσίμου PEM είναι ευαίσθητες σε μίγματα τροφοδοσίας με περιεκτικότητα σε  $CO$  μεγαλύτερη από 10 ppm. Το  $CO$  ροφάται ισχυρά στον ηλεκτροκαταλύτη της ανόδου, εμποδίζοντας την ρόφηση του  $H_2$  και κατά συνέπεια μειώνοντας την απόδοση της κυψέλης. Για την πλήρη απομάκρυνση του  $CO$  από το μίγμα αναμόρφωσης, τρεις μέθοδοι χρησιμοποιούνται: η εκλεκτική οξείδωση (Preferential Oxidation), η αναγωγή του  $CO$  (Methanation) και ο διαχωρισμός μέσω μεμβρανών (Membrane Separation).

#### *(α) Εκλεκτική οξείδωση*

Κατά την διαδικασία αυτή, το μίγμα τροφοδοτείται παρουσία περίσσειας οξυγόνου (περίπου 2%) σε αντιδραστήρα, παρουσία καταλυτών όπως  $Pt$ ,  $Rh$ ,  $Ru$ . Οι δύο αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι

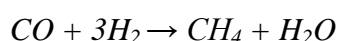


Ο όρος εκλεκτική οξείδωση αναφέρεται στο γεγονός ότι επιθυμητή αντίδραση είναι μόνο η πρώτη, ενώ η δεύτερη αντίδραση πρέπει να περιοριστεί παρότι το μίγμα είναι εξαιρετικά πλούσιο σε  $H_2$ .

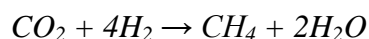
Μια προσέγγιση παρόμοια με της εκλεκτικής οξείδωσης καθιερώθηκε από τον Gottesfeld, ο οποίος πρώτος παρατήρησε πως η τροφοδοσία ποσότητας περίπου 2%  $O_2$  ταυτόχρονα με μίγμα περιεκτικότητας 100ppmCO/ $H_2$  (Oxygen Bleeding) σε μία κυψέλη PEM στους 80°C μπορεί να περιορίσει σημαντικά τον δηλητηριασμό της ανόδου από CO.

### (β) Αναγωγή του CO

Η αναγωγή του CO με  $H_2$  αποτελεί την αντίστροφη διαδικασία από την αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η



Η μέθοδος αυτή έχει το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτείται η τροφοδοσία άλλων αντιδρώντων, παρά μόνο το μίγμα αναμόρφωσης. Έχει όμως το μειονέκτημα της κατανάλωσης  $H_2$  και κατά συνέπεια υποβάθμισης του καυσίμου (αν και η ποσότητα του  $H_2$  που καταναλώνεται είναι πολύ μικρή). Επίσης, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας του αναμορφωμένου μίγματος σε  $CO_2$ , λαμβάνει χώρα η ανταγωνιστική και μη-επιθυμητή αντίδραση της αναγωγής του  $CO_2$



Σύμφωνα με τους Echigo και Tabata, ο πιο αποτελεσματικός τρόπος για την πλήρη απομάκρυνση του CO είναι η χρήση των μεθόδων της εκλεκτικής οξείδωσης και της αναγωγής του CO ταυτόχρονα, χρησιμοποιώντας καταλύτη Rh.

### (γ) Διαχωρισμός μέσω μεμβρανών

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση όχι μόνο του CO, αλλά και άλλων αδρανών αερίων που περιέχονται στο μίγμα αναμόρφωσης, όπως  $CO_2$  και  $N_2$ . Ο διαχωρισμός γίνεται με την χρήση μεμβρανών οι οποίες είναι διαπερατές μόνο από το  $H_2$ . Συνήθως χρησιμοποιούνται μεταλλικές μεμβράνες από Pd, προκειμένου όμως να μειωθεί το κόστος, μελετάται η χρήση μεμβρανών που αποτελούνται από λεπτό μεταλλικό υμένιο εναποθεθειμένο σε κάποιο πορώδες ανόργανο υπόστρωμα.

### **3.3.2 Ηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου**

Χρησιμοποιώντας την αντίστροφη λειτουργία από αυτή που λαμβάνει χώρα σε μία κυψέλη καυσίμου είναι δυνατόν να διασπαστεί το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο, με την χρήση ηλεκτρικής ενέργειας. Στο παρελθόν η πιο διαδεδομένη μέθοδος ήταν η ηλεκτρόλυση μέσω αλκαλικών διαλυμάτων αλλά σήμερα χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον ηλεκτρολυτικές μονάδες με βάση πολυμερείς μεμβράνες, διατάξεις ουσιαστικά ίδιες με τις κυψέλες PEM, με αντίστροφη λειτουργία.

Αν και φαίνεται οξύμωρο να καταναλώνεται ενέργεια για να παραχθεί υδρογόνο, το οποίο στη συνέχεια θα χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ενέργειας, η ηλεκτρόλυση συγκεντρώνει συγκεκριμένα πλεονεκτήματα που την κάνουν έναν ισχυρό υποψήφιο για συγκεκριμένες εφαρμογές. Το υδρογόνο που παράγεται είναι πολύ υψηλής καθαρότητας, γεγονός που το καθιστά ιδανικό για χρήση σε κυψέλες χαμηλής θερμοκρασίας οι οποίες χρησιμοποιούνται σε κινητή παραγωγή ενέργειας. Ο ηλεκτρολύτης είναι φθηνότερο και απλούστερο σύστημα συγκριτικά με έναν αναμορφωτή μεθανίου, οπότε θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μικρών ποσοτήτων υψηλής καθαρότητας υδρογόνου. Ένα παράδειγμα τέτοιας χρήσης του ηλεκτρολύτη είναι η οικιακή παραγωγή υδρογόνου και η άμεση χρήση του σε ένα όχημα κινούμενο με υδρογόνο. Μια τέτοια χρήση έχει το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτείται μεταφορά και αποθήκευση του υδρογόνου, κάνοντας την διεργασία ασφαλέστερη και οικονομικότερη. Η ηλεκτρόλυση θα μπορούσε επίσης να χρησιμοποιηθεί σε περιπτώσεις που υπάρχει περίσσεια ηλεκτρικής ενέργειας μετατρέποντας την σε χημική, για παράδειγμα σε υδροηλεκτρικά έργα που λειτουργούν επί 24ώρου βάσεως (τις βραδινές ώρες υπάρχει μειωμένη κατανάλωση ενέργειας) ενώ ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως η ηλιακή ενέργεια, με χρήση φωτοβολταϊκών συστημάτων, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν.

Η ηλεκτρόλυση όμως παρουσιάζει συγκεκριμένα μειονεκτήματα που κάνουν την χρήση της απαγορευτική σε παραγωγή υδρογόνου μεγάλης κλίμακας. Η χαμηλή αποδοχή της διεργασίας σε συνδυασμό με το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται κάνουν την ηλεκτρόλυση ασύμφορη, σε παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου, συγκριτικά με την αναμόρφωση μεθανίου. Επίσης, η ηλεκτρόλυση απαιτεί καθαρό νερό, το οποίο είναι ένα πολύτιμο αγαθό παγκοσμίως.

### **3.3.3 Βιολογική παραγωγή υδρογόνου**

Μια νέα εναλλακτική μέθοδος επεξεργασίας υδρογονανθράκων, σε οποιαδήποτε μορφή (καύσιμα, βιοκαύσιμα, απόβλητα κ.α.), είναι η επεξεργασία με βιολογικές μεθόδους, που αποσκοπεί στην αποδόμηση των υδρογονανθράκων και παραγωγή υδρογόνου. Αυτές οι μέθοδοι είναι ακόμα σε ερευνητικό στάδιο ή σε επίπεδο δοκιμών μεγέθυνσης κλίμακας (scale-up), και δεν είναι ακόμα εμπορικά διαθέσιμες.

Οι βιολογικές μέθοδοι για την παραγωγή υδρογόνου αφορούν στην χρήση μικροοργανισμών για την βιοφωτοσυνθετική αντίδραση διάσπασης του υδρογόνου που περιλαμβάνει το ένζυμο υδρογενάση, στην αναερόβια ζύμωση οργανικών υλών για παραγωγή υδρογόνου με χρήση βακτηρίων ή την βιοφωτοδιάσπαση οργανικών υλών σε υδρογόνο και άλλα προϊόντα από φωτοσυνθετικά βακτήρια. Οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται είναι συγκεκριμένα είδη άλγεων ή κυανοβακτηρίων (π.χ. η πράσινη άλγη *Seenedesmus*) τα οποία παράγουν υδρογόνο αντί για σάκχαρα, όπως συνηθίζεται στην περίπτωση των φυτών, και είναι σε θέση να απορροφούν ηλιακή ενέργεια σε ελεγχόμενο περιβάλλον.

Αυτή η μέθοδος αν και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον, καθώς συνδυάζει παραγωγή ενέργειας και επεξεργασία αποβλήτων, είναι ακόμα σε πρώιμο στάδιο, συγκριτικά με την πλήρως ανεπτυγμένη χημική τεχνολογία που απαιτείται για αντιδράσεις αναμόρφωσης, και έχει το πρόσθετο μειονέκτημα ότι απαιτούνται μεγάλες εγκαταστάσεις και μεγάλοι χρόνοι για την παραγωγή του υδρογόνου. Επίσης υπάρχουν δυσκολίες σχετικά με την διατήρηση των βακτηρίων σε μεγάλους πληθυσμούς ενώ η παραγωγή υδρογόνου μειώνεται όσο αυξάνει ο πληθυσμός των



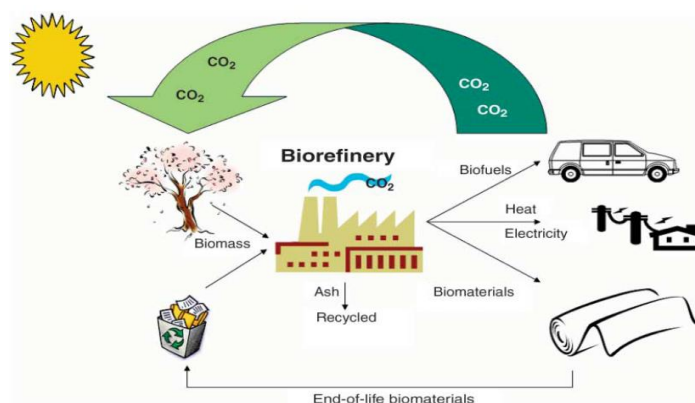
βακτηρίων. Με τη βοήθεια της γενετικής τεχνολογίας πιστεύεται ότι σύντομα η παρούσα μέθοδος θα φτάσει το 10% σε ποσοστά απόδοσης, φτάνοντας στο επίπεδο της απόδοσης των φωτοβολταϊκών συστημάτων.

### 3.3.4 Βιομάζα και Βιοκαύσιμα

Ο όρος βιομάζα αφορά γενικά το σύνολο της οργανικής ύλης που σχετίζεται με ζωντανούς οργανισμούς, π.χ, επίγεια και θαλάσσια πανίδα, ιστοί και απόβλητα ζώων κλπ. Το υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο της βιομάζας την κάνει μία σημαντική πηγή ανανεώσιμης ενέργειας, η οποία μπορεί να ληφθεί με αρκετούς τρόπους όπως καύση, μετατροπή σε βιοαέριο με πυρόλυση ή αναερόβια ζύμωση, μετατροπή σε αιθανόλη με ζύμωση, θερμοχημική μετατροπή σε αέριο σύνθεσης και στη συνέχεια μετατροπή σε μεθανόλη ή μετατροπή σε υγρούς υδρογονάνθρακες με υδρογόνωση ή αντίδραση Fischer-Tropsch,

Το βιοαέριο που παράγεται από την βιομάζα περιέχει κυρίως μεθάνιο και μικρά ποσοστά υψηλότερων υδρογονανθράκων και οξειδίων του άνθρακα. Αυτό το κάνει κατάλληλο για απ' ευθείας χρήση σε κυψέλες MCFC και SOFC καθώς οι συγκεκριμένοι τύποι δεν αντιμετωπίζουν πρόβλημα με τα οξείδια του άνθρακα. Αν και η βιοαιθανόλη και βιομεθανόλη είναι κατάλληλες για χρήση σε κυψέλες καυσίμου, με την κατάλληλη επεξεργασία καθαρισμού από προσμείξεις, ή για χημική αναμόρφωση όπως αναλύθηκε σε προηγούμενη ενότητα, η βιομάζα είναι περισσότερο σημαντική όσον αφορά την παραγωγή υδρογόνου γιατί προσφέρει μία ανεξάντλητη πηγή καυσίμου, με όποιον τρόπο και αν επιλεγεί για να χρησιμοποιηθεί η βιομάζα ή να παραχθεί το υδρογόνο,

Ο πλήρης κύκλος της παραγωγής και χρήσης βιοκαυσίμων φαίνεται στο σχήμα 3.4 και περιλαμβάνει πολλαπλά βήματα. Η παραγωγή βιοκαυσίμων δεν θα βασίζεται μόνο σε βιομάζα αλλά και σε ανακύκλωση και χρήση αστικών απορριμμάτων προερχόμενων από βιο-υλικά. Ένα ζήτημα που έχει τεθεί τελευταία όμως είναι το κατά πόσο η χρήση της βιομάζας είναι μία βιώσιμη λύση καθώς η ολοένα αυξανόμενη ζήτηση για ενεργειακά πλούσια φυτά που θα οδηγήσουν σε επικερδή και αποδοτική παραγωγή βιοκαυσίμων στην πραγματικότητα δεσμεύει καλλιεργήσιμη γη και περαιτέρω πόρους, με αποτέλεσμα να υπάρχουν πολιτικά και κοινωνικο-οικονομικά ζητήματα σχετικά με την παραγωγή βιομάζας.



**Σχήμα 3.4:** Πλήρης κύκλος χρήσης βιομάζας σαν ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, ο οποίος περιλαμβάνει βήματα αγροτικής παραγωγής, βιοκαυσίμων, βιολικών και βιοενέργειας [11]

### **3.4 Μεταφορά και αποθήκευση υδρογόνου**

Στην προηγούμενη ενότητα αναλύθηκαν οι κυριότεροι τρόποι παραγωγής υδρογόνου, Αυτοί όμως αφορούν εγκαταστάσεις και συστήματα μεγάλης ισχύος, τα οποία είναι σχεδιασμένα για συνεχή τροφοδοσία καυσίμου. Σε συστήματα μικρής ισχύος ή διακοπτόμενης λειτουργίας, όπως οχήματα ή φορητές συσκευές, είναι απαραίτητη η αποθήκευση του καυσίμου και η χρήση του ανάλογα με τις εκάστοτε ανάγκες. Επίσης, η αποθήκευση του υδρογόνου είναι απαραίτητη στην περίπτωση που η παραγωγή υδρογόνου είναι αποτέλεσμα μετατροπής οποιασδήποτε μορφής ενέργειας σε χημική (π.χ. παραγωγή υδρογόνου από αιολικά πάρκα ή φωτοβολταϊκά συστήματα).

Η βενζίνη και το πετρέλαιο ντίζελ που χρησιμοποιούνται σήμερα για την κίνηση των οχημάτων με μηχανή εσωτερικής καύσης είναι καύσιμα με μεγάλη πυκνότητα ενέργειας (ενέργεια ανά όγκο) στην φυσική τους κατάσταση, σε θερμοκρασίες και πιέσεις κοντά σε αυτές στις οποίες λειτουργεί ο άνθρωπος. Το υδρογόνο, παρ' ότι έχει περίπου τριπλάσια ειδική ενέργεια (ενέργεια ανά βάρος) έχει εξαιρετικά χαμηλή πυκνότητα ( $\rho_{H_2} \approx 0,09 \text{ g/L}$  στους  $0^\circ \text{C}$  και  $1 \text{ bar}$ ) οδηγώντας έτσι σε πολύ χαμηλές τιμές πυκνότητας ενέργειας. Ακόμα και αν ψυχθεί στους  $22 \text{ K}$  και συμπιεστεί η πυκνότητα του παραμένει σχετικά χαμηλή, περίπου  $71 \text{ kg/m}^3$ , στην οποία περίπτωση όμως εγείρονται ζητήματα ασφάλειας και αποδοτικότητας σχετικά με την μεταφορά και την αποθήκευση. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι ένα τυπικό δοχείο καυσίμου (ρεζερβουάρ) αυτοκινήτου, της τάξης των  $50\text{-}60 \text{ λίτρων}$ , το οποίο παρέχει αυτονομία πάνω από  $500 \text{ χιλιόμετρα}$ , χρησιμοποιώντας ως καύσιμο βενζίνη. Το ίδιο ρεζερβουάρ με χρήση υδρογόνου σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία δωματίου θα παρείχε αυτονομία μικρότερη από  $100 \text{ μέτρα}$ .

Μία πιθανή λύση στο πρόβλημα είναι η χρήση δοχείων συμπιεσμένου υδρογόνου, με τρόπο παρόμοιο με τον οποίο αποθηκεύεται και διανέμεται σήμερα το υδρογόνο για πλήθος βιομηχανικών, ερευνητικών και εκπαιδευτικών εφαρμογών. Το κοινότερο δοχείο είναι κράμα χάλυβα το οποίο είναι ικανό να αποθηκεύσει υδρογόνο μέχρι τα  $200 \text{ bar}$  ενώ η ανάπτυξη των συνθέτων υλικών έχει οδηγήσει στην κατασκευή δοχείων με εσωτερική επένδυση πλέγματος ινών άνθρακα. Τα δοχεία αυτά φέρουν εσωτερικά μήτρα ρητινών ενισχυμένη με ίνες άνθρακα, για την ενίσχυση του σώματος του μεταλλικού δοχείου, και ο σχεδιασμός τους είναι τέτοιος που σε περίπτωση αστοχίας, λόγω ελαστικότητας, το δοχείο σχίζεται αντί να εκραγεί.

Η υψηλή πίεση στα δοχεία προβάλλει μεγάλες απαιτήσεις σχετικά με την ασφάλεια των δοχείων αυτών. Το υδρογόνο είναι πολύ μικρό και ευκίνητο μόριο οπότε μπορεί και διαχέεται σε υλικά που είναι αδιαπέρατα σε άλλα αέρια, Η διάχυση υδρογόνου στο σώμα (bulk) των μετάλλων από τα οποία μπορεί να αποτελείται το δοχείο αποθήκευσης είναι δυνατόν να επηρεάσει σημαντικά τις μηχανικές τους ιδιότητες. Ένα συχνό φαινόμενο είναι η δημιουργία φυσαλίδων από συσσώρευση υδρογόνου στο μέταλλο ή η αντίδραση του υδρογόνου με τον άνθρακα (στην περίπτωση των χάλυβων) με αποτέλεσμα την δημιουργία κενών που λειτουργούν σαν συγκεντρωτές τάσης με αποτέλεσμα τη μηχανική αστοχία. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ψαθυροποίηση υδρογόνου (hydrogen embrittlement) και οι κύριοι τρόποι αντιμετώπισης του είναι η χρήση σύνθετων υλικών, όπως προαναφέρθηκε, ή χάλυβων με υψηλή περιεκτικότητα σε χρώμιο που εμποδίζουν την διάχυση και αντίδραση του υδρογόνου.

Ένας τρόπος για να αυξηθεί η αποδοτικότητα της αποθήκευσης σε δοχεία είναι η αποθήκευση του υδρογόνου σε κρυογενική μορφή, σαν υγροποιημένο αέριο

σε θερμοκρασία 22 K, Τα δοχεία που χρησιμοποιούνται σε αυτή την περίπτωση είναι ύπου Dewar, πολλαπλά ενισχυμένα, για αντίσταση και στις μηχανικές τάσεις αλλά και στην μεταφορά θερμότητας προς το αποθηκευμένο υδρογόνο. Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα αυτής της προσέγγισης αποθήκευσης είναι η πολύ υψηλή ενέργεια που απαιτείται για την υγροποίηση του υδρογόνου.



**Σχήμα 3.5:** Όγκος δοχείου υδρογόνου που απαιτείται για την κάλυψη της τυπικής εμβέλειας ενός επιβατικού αυτοκινήτου, αποθηκευμένου με διάφορους τρόπους

Τα υδρίδια μετάλλων και αλκαλίων προσφέρουν μία πιθανή λύση στο πρόβλημα της αποθήκευσης του υδρογόνου. Σε αυτή την περίπτωση το υδρογόνο αποτελεί μέρος μίας ένωσης, η οποία φέρεται σε στερεή ή υγρή μήτρα. Υπό ελεγχόμενες συνθήκες, με χημική αντίδραση ή παροχή θερμότητας στο σύστημα, το υδρίδιο αντιδρά απελευθερώνοντας υδρογόνο, το οποίο είναι έτοιμο να καταναλωθεί στο σύστημα. Τα υδρίδια αυτά μπορεί να είναι μεταλλικά υδρίδια, με πίο γνωστό παράδειγμα το υδρίδιο νικελίου-μετάλλου (*NiMH*) ή υδρίδια αλκαλίων όπως το *NaBH<sub>4</sub>*. Η χρήση υδριδίων προσφέρει μια από τις πίο ευνοϊκές λύσεις στο πρόβλημα της αποθήκευσης υδρογόνου από την άποψη της ογκομετρικής αποτελεσματικότητας, καθώς απαιτείται συγκριτικά χαμηλότερος όγκος υδριδίου-μήτρας για την αποθήκευση 1 kg υδρογόνου συγκριτικά με άλλες μεθόδους. Επίσης η συγκεκριμένη μέθοδος είναι αρκετά πιο ασφαλής, συγκριτικά με το υγρό ή συμπιεσμένο υδρογόνο. Ανάλογα με το υδρίδιο που χρησιμοποιείται, μέταλλου ή αλκαλίου, η αντίδραση μπορεί να είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη, οπότε το σύστημα πρέπει να σχεδιαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να προσφέρεται ή να απάγεται θερμότητα. Στο σχήμα 3.5 φαίνεται ο όγκος του δοχείου που απαιτείται για την αποθήκευση 4 kg υδρογόνου, που θεωρείται ότι είναι η ποσότητα υδρογόνου που απαιτείται για να καλύψει την τυπική εμβέλεια των 400 km ενός σύγχρονου πετρελαιοκίνητου αυτοκινήτου.

Η πιο σύγχρονη και πολλά υποσχόμενη μέθοδος αποθήκευσης υδρογόνου είναι η αποθήκευση σε νανοδομημένες μορφές του άνθρακα, όπως νανοσωλήνες, νανοκόρνοι, φουλλερένια κλπ, Η μέθοδος αυτή εκμεταλλεύεται την πολύ υψηλή ειδική επιφάνεια των υλικών αυτών στην οποία ροφάται το υδρογόνο, με τον στόχο που έχει τεθεί από το U.S. Department of Energy να αντιστοιχεί σε 6.5% κατά βάρος περιεκτικότητα σε υδρογόνο, ή αλλιώς  $63\text{kg/m}^3$ . Η περιεκτικότητα αυτή σε υδρογόνο αφορά θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση, έτσι ώστε αυτή η μέθοδος να μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ευκολία σε κινητές πηγές ενέργειας (οχήματα).

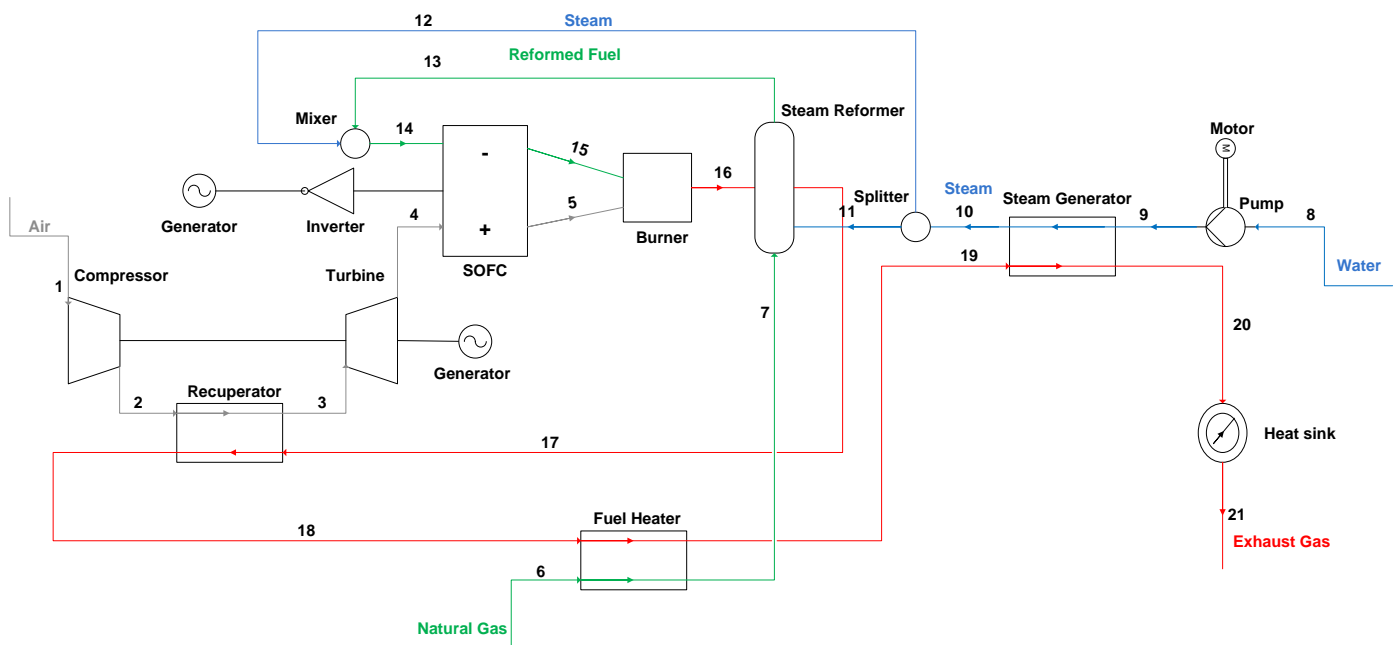
Από τους πιθανούς τρόπους αποθήκευσης και μεταφοράς υδρογόνου που αναπτύχθηκαν παραπάνω, είναι ξεκάθαρο ότι δεν υπάρχει κάποιος που να υπερέχει σημαντικά έναντι των υπολοίπων. Η πιθανή χρήση καθ' ενός από αυτούς τους τρόπους μεταφοράς και αποθήκευσης εξαρτάται από τις ανάγκες και τις δυνατότητες του εκάστοτε συστήματος, αλλά και από τις οικονομικές παραμέτρους που καθορίζουν το σύστημα.

#### 4. Μοντελοποίηση υβριδικού συστήματος κυψέλης καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC) και μικροστρόβιλου στο υπολογιστικό σύστημα IPSE-pro

Στην παρούσα ενότητα περιγράφεται η εγκατάσταση της κυψέλης καυσίμου με το μικροστρόβιλο. Στην όλη διαδικασία περιγράφεται η σύνδεση (coupling) του fuel cell με την υπόλοιπη εγκατάσταση, ξεχωριστά κάθε κομμάτι του εξοπλισμού, σχεδιαστικές παραδοχές, περιγραφή του γενικού εξοπλισμού, δεδομένα εισόδου στο σύστημα, ισολογισμοί μάζας και ενέργειας, υλικά που χρησιμοποιούνται και θα περιγραφεί η διαδικασία μοντελοποίησης και μεθοδολογίας επίλυσης. Στο παράρτημα δίνεται η περιγραφή των εξισώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για να μοντελοποιήσουν την κυψέλη καυσίμου και τον αναμορφωτή καυσίμου στη βιβλιοθήκη ( MDK ) του υπολογιστικού προγράμματος IPSE-pro.

##### 4.1 Περιγραφή της εγκατάστασης

Η εγκατάσταση αποτελείται από μία κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC), έναν αναμορφωτή καυσίμου για το φυσικό αέριο, έναν προθερμαντήρα καυσίμου, έναν ατμοποιητή και μία αντλία, και ένα μικροστρόβιλο. Σκοπός είναι ο συνδυασμός των παραπάνω συνιστωσών ώστε να δημιουργηθεί ένα σύστημα παραγωγής ενέργειας μικρού μεγέθους που θα απευθύνεται στην αγορά.



**Σχήμα 4.1:** Σχηματική απεικόνιση συνδυασμένου κύκλου μικροστρόβιλου και κυψέλης καυσίμου SOFC

Ο αέρας αρχικά εισέρχεται στο συμπιεστή σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος (  $1,013 \text{ bar}$ ,  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  ) και συμπιέζεται με ένα λόγο πίεσης 5:1. Στη συνέχεια ο αέρας θερμαίνεται στους  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  σε έναν εναλλάκτη θερμότητας υψηλής θερμοκρασίας, χρησιμοποιώντας τα καυσαέρια από το θάλαμο καύσης. Ο αέρας υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας αποτονώνεται στο στρόβιλο παράγοντας το

αναγκαίο ποσό ισχύος για την κίνηση του συμπιεστή ( 190,3 kW ) και ένα ποσό παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος προς εκμετάλλευση ( 76,7 kW ). Το ποσό ισχύος που παράγει ο στρόβιλος αντιστοιχεί στο 21 % της συνολικά παραγόμενης ισχύος.

Το φυσικό αέριο εισέρχεται με τον ατμό στον αναμορφωτή καυσίμου. Ο ατμός έχει παραχθεί σε έναν ατμοποιητή χρησιμοποιώντας θερμότητα από τα καυσαέρια εξόδου του θαλάμου καύσης. Και τα δύο ρεύματα φυσικού αερίου και ατμού θερμαίνονται μέχρι τους 300 °C το φυσικό αέριο και μέχρι τους 300 °C ο ατμός και εισέρχονται στον αναμορφωτή καυσίμου. Το μίγμα αυτό υπόκειται καταλυτική αναμόρφωση με ατμό και παράγεται το αναμορφωμένο καύσιμο πλούσιο σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα, το οποίο στέλνεται στο fuel cell. Παράλληλα στέλνεται ακόμα κάποια ποσότητα ατμού στο κελί με σκοπό την αποφυγή κατακρήσθησης πίσσας στην άνοδο του κελιού. Το υδρογόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα οξειδώνονται ηλεκτροχημικά μέσα στο fuel cell παράγοντας ηλεκτρική ισχύ. Το fuel cell παράγει συνολικά 287,92 kW, το 79 % της συνολικά παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος. Το καύσιμο και το οξυγόνο από τον αέρα που δεν έχουν αντιδράσει εισέρχονται στο θάλαμο καύσης και καίγονται. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας του ρεύματος καυσαερίων, τα οποία προσφέρουν την απαραίτητη θερμότητα για την αναμόρφωση του φυσικού αερίου. Το ζεστό ρεύμα καυσαερίων μετά τον αναμορφωτή στέλνεται στον εναλλάκτη υψηλής θερμοκρασίας όπου θερμαίνει το συμπιεσμένο αέρα. Στη συνέχεια προθερμαίνει αρχικά το φυσικό αέριο και προσφέρει την απαραίτητη ενέργεια για την ατμοποίηση του νερού. Τα καυσαέρια είναι πλέον σε χαμηλή θερμοκρασία 338,28 °C. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή κάποιου ποσού θερμότητας όπου είναι απαραίτητο.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα σχεδιαστικά δεδομένα της εγκατάστασης και οι μεταβλητές που δόθηκαν ως είσοδοι στο πρόγραμμα.

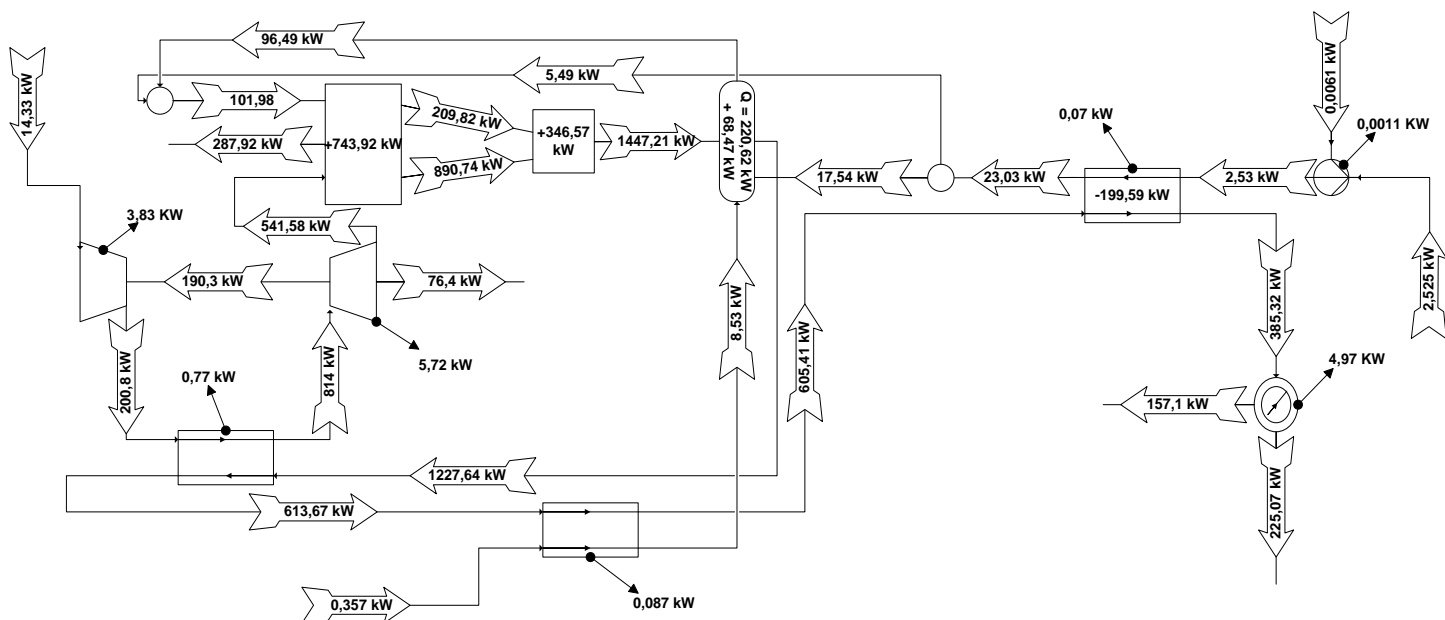
| <b>Σχεδιαστικές Παράμετροι<br/>364 kW Fuel Cell/Microturbine Combined Cycle</b> |   |
|---|---|
| Καύσιμο   | Φυσικό αέριο<br>CH <sub>4</sub> = 96 % , CO <sub>2</sub> = 2 % , N <sub>2</sub> = 2 %<br>LHV = 48.010 kJ/kg |
| Λόγος πίεσης συμπιεστή  | 5:1   |
| Βαθμός απόδοσης εναλλάκτη θερμότητας  | 90 %  |
| Συνολική επιφάνεια του stack των SOFCs  | 200 m <sup>2</sup>  |
| Συντελεστής χρησιμοποίησης καυσίμου (SOFC)                                      | 0,85  |
| Απώλειες στο προθερμαντήρα καυσίμου   | 10 %  |
| Απώλειες στον ατμοποιητή  | 10 %  |
| Βαθμός απόδοσης Inverter  | 95 %  |
| Απώλειες στο Gear Box   | 5 %   |
| Βαθμός απόδοσης της καύσης στο θάλαμο καύσης                                    | 96 %  |

**Πίνακας 4.1:** Σχεδιαστικές Παράμετροι της εγκατάστασης

Τα δεδομένα που δόθηκαν ως είσοδοι στο πρόγραμμα είναι:

- Θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος για τον αέρα (  $1,013 \text{ bar}$ ,  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  )
- Λόγος πίεσης του συμπιεστή  $5:1$
- Ισεντροπικός βαθμός απόδοσης συμπιεστή  $\eta_{is,C} = 0,86$  και μηχανικός βαθμός απόδοσης συμπιεστή  $\eta_{m,C} = 0,98$  , [4]
- Θέρμανση αέρα μέχρι τους  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  στον εναλλάκτη και απώλειες πίεσης  $0,01 \text{ bar}$
- Απαιτούμενη πίεση εξόδου από το στρόβιλο  $1,5 \text{ bar}$  και αντίστοιχα
- Μηχανικός βαθμός απόδοσης στροβίλου  $\eta_{m,T} = 0,98$
- Ηλεκτρικός βαθμός απόδοσης και μηχανικός βαθμός απόδοσης της γεννήτριας  $\eta_{el,G} = 0,99$  και  $\eta_{m,G} = 0,98$  και ισεντροπικός βαθμός απόδοσης συμπιεστή  $\eta_{is,T} = 0,89$  , [4]
- Συντελεστής χρησιμοποίησης καυσίμου στο SOFC  $U_f = 0,85$  και συνολική επιφάνεια του stack των κυψελών καυσίμου  $S_{SOFC} = 200 \text{ m}^2$  , [5],[6]
- Βαθμός απόδοσης της καύσης στο θάλαμο καύσης  $\eta_b = 0,96$  και απώλειες πίεσης  $0,1 \text{ bar}$ , [4]
- Απώλειες πίεσης στον προθερμαντήρα καυσίμου  $0,02 \text{ bar}$
- Απώλειες πίεσης στον ατμοποιητή  $0,02 \text{ bar}$
- Αύξηση της πίεσης στην αντλία στα  $2,2 \text{ bar}$
- Σταθερά Faraday  $96485,34 \text{ Coulomb/mol}$  , [21]
- Παγκόσμια σταθερά των αερίων  $R_g = 8,314 \text{ Joule mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  , [21]
- Λόγος ατμού προς άνθρακα στο fuel cell  $STCR_{SOFC} = 2$  και στον αναμορφωτή  $STCR_{reformer} = 2,5$  , [10],[16],[22],[5]
- Θερμοκρασία λειτουργίας κυψέλης καυσίμου  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  και θερμοκρασία λειτουργίας αναμορφωτή καυσίμου  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  , [11],[12]
- Απαιτούμενος λόγος αέρα-καυσίμου στην κυψέλη καυσίμου  $\lambda > 7$
- Απαιτούμενος λόγος οξυγόνου-καυσίμου στο θάλαμο καύσης  $\lambda > 1$
- Παροχή μάζας νερού ( άρα και ατμού )  $0,04 \text{ kg/sec}$

Το παρακάτω διάγραμμα απεικονίζει τη ροή ενέργειας της εγκατάστασης όπως προκύπτει από την εκτέλεση του προγράμματος:



**Σχήμα 4.2:** Διάγραμμα ροής ενέργειας της εγκατάστασης συνδυασμένου κύλου μικροστροβίλου και κυψέλης καυσίμου

Ο παρακάτω πίνακας δίνει τα δεδομένα ( παροχή, θερμοκρασία, πίεση, ενθαλπία ) για κάθε σημείο της εγκατάστασης ( σύμφωνα με την αρίθμηση του σχήματος 4.1 ) όπως προέκυψαν από την εκτέλεση του προγράμματος IPSE-pro:

| <b>Παράμετροι Κατάστασης για<br/>364 kW Fuel Cell/Microturbine Combined Cycle</b> |                                  |                             |                        |                             |
|---|----------------------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|
| <b>Κατάσταση</b>  | <b>Παροχή<br/>μάζας (kg/sec)</b> | <b>Θερμοκρασία<br/>(°C)</b> | <b>Πίεση<br/>(bar)</b> | <b>Ενθαλπία<br/>(kJ/kg)</b> |
| 1   | 0,9459                           | 15                          | 1,013                  | 15,146                      |
| 2   | 0,9459                           | 208,77                      | 5,066                  | 212,28                      |
| 3   | 0,9459                           | 800                         | 5,056                  | 860,56                      |
| 4   | 0,9459                           | 546,12                      | 1,5                    | 572,56                      |
| 5   | 0,9094                           | 900                         | 1,5                    | 979,48                      |
| 6   | 0,01122                          | 15                          | 2,04                   | 31,8                        |
| 7   | 0,01122                          | 300                         | 2,02                   | 768,81                      |
| 8   | 0,04                             | 15                          | 1,013                  | 63,079                      |
| 9   | 0,04                             | 15,029                      | 2,2                    | 63,228                      |
| 10  | 0,04                             | 300                         | 2,16                   | 575,75                      |
| 11  | 0,03047                          | 300                         | 2,16                   | 575,75                      |
| 12  | 0,009535                         | 300                         | 2,16                   | 575,75                      |
| 13  | 0,04168                          | 800                         | 1,6                    | 2314,9                      |
| 14  | 0,05122                          | 731,45                      | 1,5                    | 1991,1                      |
| 15  | 0,1                              | 900                         | 1,5                    | 2098,2                      |
| 16  | 1,009                            | 1163,6                      | 1,4                    | 1434,3                      |
| 17  | 1,009                            | 1001,8                      | 1,4                    | 1215,7                      |
| 18  | 1,009                            | 527,9                       | 1,39                   | 608,2                       |
| 19  | 1,009                            | 521,19                      | 1,37                   | 600,01                      |

|           |       |        |      |        |
|-----------|-------|--------|------|--------|
| <b>20</b> | 1,009 | 338,28 | 1,33 | 381,88 |
| <b>21</b> | 1,009 | 200    | 1,23 | 223,06 |

**Πίνακας 4.3:** Παράμετροι κατάστασης σε κάθε σημείο της εγκατάστασης του συνδυασμένου κύκλου της εγκατάστασης ( οι ενθαλπίες για το νερό και τον ατμό είναι υπολογισμένες σύμφωνα με το πρότυπο IAPWS\_IF97 Equations )

Τώρα θα παρουσιαστεί ένας πίνακας με τα αποτελέσματα παραγόμενης ισχύος και βαθμού απόδοσης για κάθε συντελεστή της εγκατάστασης:

| <b>Παράμετροι Λειτουργίας για<br/>364 KW Fuel Cell/Microturbine Combined Cycle</b> |   |
|--|---|
| Παροχή μάζας φυσικού αερίου  | 40,4 kg/h                                   |
| Κατώτερη θερμογόνος ικανότητα φυσικού αερίου                                       | 48.010 kJ/kg                                |
| Συνολικά Παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς  | 364,62 kW                                   |
| Καθαρά Παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς  | 347,93 kW                                   |
| Συνολικός ηλεκτρικός βαθμός απόδοσης   | 64,6 %                                      |
|  |   |
| Παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς από Microturbine  | 74,407 kW                                   |
| Παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς από SOFC  | 273,52 kW                                   |
| Απώλειες Inverter  | 14,4 kW                                     |
| Απώλειες Γεννήτριας Μικροστροβίλου ( Generator )                                   | Συμπεριλαμβάνονται στον παραπάνω υπολογισμό |
| Απώλειες Κιβωτίου Ταχυτήτων ( Gear Box)  | Συμπεριλαμβάνονται στον παραπάνω υπολογισμό |

**Πίνακας 4.4:** Παράμετροι Λειτουργίας της εγκατάστασης

#### **4.2 Μοντελοποίηση κυψέλης καυσίμου SOFC, παράμετροι λειτουργίας και εξισώσεις**

Για την προσομοίωση χρησιμοποιήθηκε ένα τυπικό σωληνοειδές ( tubular ) μοντέλο κυψέλης καυσίμου SOFC που βασίζεται στις εξής παραδοχές: ανάλυση μηδενικών διαστάσεων, ανάλυση ροής σε μία διάσταση, σταθεροποιημένη κατάσταση, μηδενικές διαρροές αερίων, αμελητέες απώλειες θερμότητας προς το περιβάλλον. Το τυπικό αυτό μοντέλο θεωρείται ότι είναι παρόμοιο με αυτό της Siemens Westinghouse και εξετάζεται σαν ολοκληρωμένο σύστημα. Σα θερμοκρασία λειτουργίας επιλέχθηκε η  $T_{SOFC} = 1173,15 \text{ K}$  για να ικανοποιήσει και τις ανάγκες αναμόρφωσης που προκύπτουν από το μη αναμορφωμένο καύσιμο που εισέρχεται στην κυψέλη καυσίμου. Επειδή τα αέρια εξόδου από την άνοδο και την κάθοδο καίγονται σε έναν καυστήρα επιλέγεται η πίεση λειτουργίας του SOFC να είναι  $P_{SOFC} = 1,5 \text{ bar}$ , ικανή να ξεπεράσει τις ανάγκες πίεσης στον καυστήρα και τις απώλειες πίεσης που υπάρχουν στους υπόλοιπους συντελεστές της μονάδας. [10]. Το



αναμορφωμένο καύσιμο που εισέρχεται στην άνοδο του fuel cell περιέχει αρκετή ποσότητα μεθανίου και μονοξειδίου του άνθρακα καθώς είναι προϊόν του αναμορφωτή καυσίμου ( steam reformer ). Για να αποφευχθεί η κατακρήση πίσσας και η εναπόθεση άνθρακα στην άνοδο πρέπει να υπάρχει ένα επιπλέον ρεύμα ατμού που θα αναμιγνύεται με το αναμορφωμένο καύσιμο. Αυτό γίνεται διότι στη συγκεκριμένη εγκατάσταση δεν υπάρχει η δυνατότητα ανακυκλοφορίας του ρεύματος εξόδου από την άνοδο, που είναι σύνηθες σε τέτοιες μονάδες. [5]. Σκοπός αυτής της ανάμιξης είναι να πετυχαίνεται ένας λόγος ατμού προς άνθρακα STCR μεγαλύτερος ή ίσος του 2, [5],[49]:

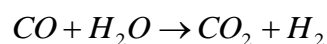
$$STCR = \frac{n_{H_2O}}{n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2}}$$

όπου με  $n_i$  συμβολίζονται οι γραμμομοριακές παροχές (  $mol/sec$  ) του κάθε συστατικού  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  που εισέρχονται στην άνοδο.

Ο αέρας εισέρχεται στο κελί σε θερμοκρασία  $546,12$  °C και το μίγμα αναμορφωμένου καυσίμου-ατμού στους  $731,45$  °C. Από την απορριπτόμενη θερμότητα του κελιού θερμαίνονται εσωτερικά και τα δύο ρεύματα ώστε να φτάσουν τη θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού (  $900$  °C ). [10].

#### **4.2.1 Ηλεκτροχημικό μοντέλο SOFC και εσωτερική αναμόρφωση**

Το ηλεκτροχημικό μοντέλο δημιουργήθηκε στη βιβλιοθήκη του προγράμματος IPSE-pro (MDK) και παρουσιάζεται στο παράρτημα. Η προσομοίωση των ηλεκτροχημικών φαινομένων βασίζεται στο μοντέλο που αναπτύχθηκε από τις αναφορές [5],[6],[20],[21] και σε βιβλιογραφικά δεδομένα από τη Siemens Westinghouse. Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι στα SOFCs λόγω των υψηλών θερμοκρασιών μπορεί να οξειδωθεί και το μονοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο και όχι μόνο το υδρογόνο. [11],[12]. Ωστόσο το πιο πιθανό είναι το μονοξείδιο του άνθρακα να αντιδράσει με τον ατμό με την αντίδραση Water Gas Shift :



Στη συγκεκριμένη εργασία θεωρείται ότι μόνο το υδρογόνο αντιδρά ηλεκτροχημικά με το οξυγόνο μέσα στο κελί. Η αντίδραση Water Gas Shift λαμβάνει χώρα πριν ξεκινήσουν οι παρακάτω ηλεκτροχημικές αντιδράσεις:



Δε λαμβάνονται υπόψη η ηλεκτροχημική οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου καθώς είναι πολύ πιο αργές αντιδράσεις από τη Reforming και τη Water Gas Shift που παράγουν υδρογόνο. [5],[8],[9],[47].

Το αναμορφωμένο καύσιμο που ρέει από τον reformer είναι πλούσιο σε μεθάνιο αλλά αποτελείται ακόμα από υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα, άζωτο και ατμό. Συνήπως, όπως και στην περίπτωση που εξετάζεται, η

συγκέντρωση του μονοξειδίου του άνθρακα είναι αρκετά υψηλή, αφού ο ρυθμός της αντίδρασης shift είναι αρκετά μικρός. Κατά συνέπεια είναι συνήθως απαραίτητο το μέρος της ανόδου του κελιού να υποστηρίζει τις αντιδράσεις methane reforming και shift. Για να γίνει αυτό πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένας κατάλληλος ηλεκτρολύτης στο μέρος της ανόδου όπου λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Θεωρούμε ηλεκτρολύτη νικελίου. Οπότε είναι αναγκαίο να συμβαίνουν ταυτόχρονα τρεις αντιδράσεις ( demethanization, shift και η ηλεκτροχημική αντίδραση οξείδωσης ). [5],[6],[23],[21].

Η κύρια παράμετρος που χρησιμοποιείται για τη μοντελοποίηση είναι ο συντελεστής χρησιμοποίησης  $U_f$ . Ο συντελεστής αυτός εκφράζεται από την παρακάτω σχέση:

$$U_f = \frac{n_{H_2,REACT}}{n_{H_2,in} + n_{CO,in} + 4 \cdot n_{CH_4,in}}$$

όπου  $n_{H_2,REACT}$  είναι η ποσότητα του υδρογόνου (  $mol/sec$  ) που αντιδρά ηλεκτροχημικά με το οξυγόνο και  $n_{i,in}$  είναι οι ποσότητες των συστατικών του μίγματος αναμορφωμένου καυσίμου-ατμού (  $mol/sec$  ) που εισέρχονται στην άνοδο. Στην προσομοίωση επιλέχθηκε ως συντελεστής χρησιμοποίησης  $U_f = 0,85$  καθώς είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία, [5],[6],[11],[12], ότι η τιμή του συνήθως κυμαίνεται από 0,55-0,9. Για την επιθυμητή τιμή του συντελεστή  $U_f$  πρέπει να ισχύει ότι

$$0,5 \cdot (n_{H_2,REACT}) = n_{O_2,REACT} \cdot [5].$$

Από την εκτέλεση του προγράμματος για τα παραπάνω δεδομένα προέκυψε

$$n_{H_2,REACT} = 2,2825 mol/sec \text{ και } n_{O_2,REACT} = 1,1413 mol/sec .$$

#### 4.2.2 Δυναμικό ανοικτού κυκλώματος

Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος δίνεται από τον τύπο του Nernst :

$$V_{OC} = -\frac{\Delta G^o}{2 \cdot F} + \frac{R_g \cdot T_{SOFC}}{2 \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{P_{H_2}^{out} \cdot (P_{O_2}^{out})^{1/2}}{P_{H_2O}^{out}} \right)$$

Ως  $T_{SOFC}$  θεωρείται η θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού, που είναι η θερμοκρασία εξόδου του ρεύματος ανόδου και καθόδου ( τα ρεύματα ανόδου και καθόδου εξέρχονται στην ίδια πίεση 1.5 bar και στην ίδια θερμοκρασία 1173.15 K ). Η τιμή της σταθεράς Faraday  $F$  έχει δοθεί παραπάνω και 2 είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων  $e^-$  για κάθε mol υδρογόνου που αντιδράει ηλεκτροχημικά με το οξυγόνο. [5],[47],[34],[49],[51]. Η μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια του Gibb's είναι ίση με

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T_{SOFC} \cdot \Delta S^o$$

υπολογισμένη σε θερμοκρασία  $T_{SOFC}$  και κανονική πίεση (  $1 atm$  ). Ο τελευταίος όρος περιέχει τις μερικές πιέσεις εξόδου των συστατικών που συμμετέχουν στην ηλεκτροχημική οξείδωση. Η τάση λειτουργίας του κελιού ισούται με την τάση ανοικτού κυκλώματος αν αφαιρεθούν οι ωμικές απώλειες, οι απώλειες ενεργοποίησης και οι απώλειες συγκέντρωσης. [5],[47].

Στην περίπτωση που εξετάζεται η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibb's προέκυψε περίπου  $\Delta G^o = -198.030 \text{ Joule} / \text{kg} \cdot \text{K}$ , [20],[21],[40] και το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος με βάση τον τύπο του Nernst υπολογίζεται  $V_{oc} = 0,83 \text{ Volts}$ .

### 4.2.3 Ωμικές απώλειες

Για το σωληνοειδές μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε, οι διαστάσεις του σωλήνα και οι ροή του ρεύματος θεωρήθηκαν σύμφωνα με την αναφορά [6]. Οι ωμικές απώλειες οφείλονται στη ροή των ηλεκτρονίων διαμέσου της ανόδου, της καθόδου, των διασυνδέσεων και τη ροή των ιόντων διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Για τον υπολογισμό τους χρησιμοποιείται ο νόμος του Ohm:

$$V_{ohm} = R_{ohm} \cdot I$$

όπου η αντίσταση  $R_{ohm} = R_a + R_c + R_{int} + R_{el}$  είναι το άθροισμα των αντιστάσεων των συντελεστών της κυψέλης καυσίμου. [5],[47],[49],[51]. Η αντίσταση κάθε συντελεστή υπολογίζεται από τη σχέση

$$R_i = \rho_i \cdot \frac{l_i}{S_i}$$

όπου  $l_i$  είναι το μήκος που διανύει το ρεύμα,  $S_i$  είναι η επιφάνεια από την οποία διέρχεται το ρεύμα και  $\rho_i = A_i \cdot e_i^{-\frac{B_i}{T_{op}}}$  η ειδική αντίσταση κάθε συντελεστή. [5],[6]. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα δεδομένα για κάθε συντελεστή:

| Συντελεστής       | Υλικό                    | $A_i (\Omega m) * 10^6$ | $B_i (K)$ | $\rho_i (\Omega m)$   | $l_i (m)$           | $R_i (\Omega)$         |
|-------------------|--------------------------|-------------------------|-----------|-----------------------|---------------------|------------------------|
| Ηλεκτρολύτης (el) | YSZ                      | 2,94                    | -10350    | $1,996 \cdot 10^{-2}$ | $4 \cdot 10^{-5}$   | $7,987 \cdot 10^{-9}$  |
| Άνοδος (an)       | Ni/YSZ                   | 2,98                    | 1392      | $9,095 \cdot 10^{-7}$ | $10^{-4}$           | $9,096 \cdot 10^{-13}$ |
| Κάθοδος (c)       | LSM-YSZ                  | 8,114                   | -600      | $1,353 \cdot 10^{-5}$ | $2,2 \cdot 10^{-3}$ | $2,977 \cdot 10^{-10}$ |
| Διασύνδεση (int)  | Doped LaCrO <sub>3</sub> | 1256                    | -4690     | $6,846 \cdot 10^{-2}$ | $8,5 \cdot 10^{-5}$ | $5,816 \cdot 10^{-8}$  |

**Πίνακας 4.5:** Δεδομένα για τον υπολογισμό των ωμικών απωλειών στο stack των fuel cell από αναφορές [5],[6]

$$\text{Άρα } R_{ohm} = R_a + R_c + R_{int} + R_{el} = 6,644 \cdot 10^{-8} \Omega.$$

Το συνολικό ρεύμα που διαρρέει το stack των κελιών καυσίμου υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$I = 2 \cdot F \cdot n_{H_2, REACT} \cdot [5]$$

Με τα δεδομένα εισόδου που έχουν δοθεί στο συγκεκριμένο μοντέλο το συνολικό διαρρέον ρεύμα είναι  $I = 4,4046 \cdot 10^5$ . Και επειδή έχει θεωρηθεί συνολική επιφάνεια του stack  $S_{SOFC} = 200m^2$  η πυκνότητα ρεύματος είναι  $J = 2.202,3 A/m^2$ . Ο τύπος υπολογισμού της είναι

$$J = \frac{I}{S_{SOFC}}$$

Οι ωμικές απώλειες βρέθηκαν  $V_{Ohm} = 2,962 \cdot 10^{-2} \Omega$ .

#### 4.2.4 Απώλειες ενεργοποίησης

Αυτό το είδος απωλειών είναι σημαντικό όταν η κινητική της αντίδρασης που πραγματοποιείται στο ηλεκτρόδιο είναι αργή. Για αυτόν ακριβώς το λόγο οι τιμές του είναι πολύ μεγαλύτερες στην κάθοδο (αργή αντίδραση) από ότι στην άνοδο (σχεδόν αντιστρεπτή, ταχύτερη αντίδραση). Οι απώλειες αυτές εκτιμώνται ως ωμικές απώλειες στο ενδιάμεσο επίπεδο ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη, θεωρώντας την αντίσταση ( από αναφορές [5],[6] )

$$R_{ACT} = R_{ACT\_A} + R_{ACT\_C} \text{ σε } (\Omega m^2)$$

Οι απώλειες ενεργοποίησης θα είναι  $V_{ACT} = R_{ACT} \cdot J$  σε ( Volts ).

Οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της αντίστασης ενεργοποίησης είναι:

-Άνοδος

$$\frac{1}{R_{ACT\_A}} = D_1 \cdot \frac{2 \cdot F}{R_g \cdot T_{SOFC}} \cdot \left( \frac{P_{H_2}}{P^o} \right)^{m_1} \cdot e^{-(E_A / R_g \cdot T_{SOFC})} (\Omega^{-1} \cdot m^2)$$

-Κάθοδος

$$\frac{1}{R_{ACT\_C}} = D_2 \cdot \frac{4 \cdot F}{R_g \cdot T_{SOFC}} \cdot \left( \frac{P_{O_2}}{P^o} \right)^{m_2} \cdot e^{-(E_C / R_g \cdot T_{SOFC})} (\Omega^{-1} \cdot m^2)$$

| Ηλεκτρόδιο | $D_i (A/m^2)$     | $m_i$ | $P^o (atm)$ | $E_i (J/mol)$ | $R_{ACT\_i}$          |
|------------|-------------------|-------|-------------|---------------|-----------------------|
| Άνόδου     | $2,13 \cdot 10^8$ | 0,25  | 1           | 110.000       | $5,384 \cdot 10^{-5}$ |
| Καθόδου    | $1,49 \cdot 10^8$ | 0,25  | 1           | 110.000       | $5,324 \cdot 10^{-5}$ |

Επομένως  $R_{ACT} = 6,078 \cdot 10^{-4} \Omega/m^2$ .

Και οι απώλειες ενεργοποίησης είναι ίσες με

$$V_{ACT} = 0,1339 \text{ Volts.}$$

#### 4.2.5 Απώλειες Συγκέντρωσης

Οι απώλειες συγκέντρωσης οφείλονται στην περιορισμένη διάχυση των αντιδρώντων και προϊόντων διαμέσου των ζωνών αντίδρασης μέσα από τα πορώδη ηλεκτρόδια των κελιών καυσίμου. Επειδή οι απώλειες αυτές είναι πολύ μικρές [5], σχεδόν αμελητέες χρησιμοποιήθηκε η προσεγγιστική σχέση που υπάρχει στη βιβλιογραφία και προσεγγίζει αρκετά καλά τις συγκεκριμένες απώλειες:

$$V_{CONC} = m_{conc} \cdot e^{p_{conc} \cdot J} \quad [11],[12]$$

όπου οι συντελεστές

$$m_{conc} = 3 \times 10^{-5} \text{ Volts}$$

$$p_{conc} = 8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mA}$$

Οι απώλειες συγκέντρωσης υπολογίστηκαν

$$V_{CONC} = 1,747 \cdot 10^{-4} \text{ Volts.}$$

#### 4.2.6 Εξέταση προτεινόμενου μοντέλου

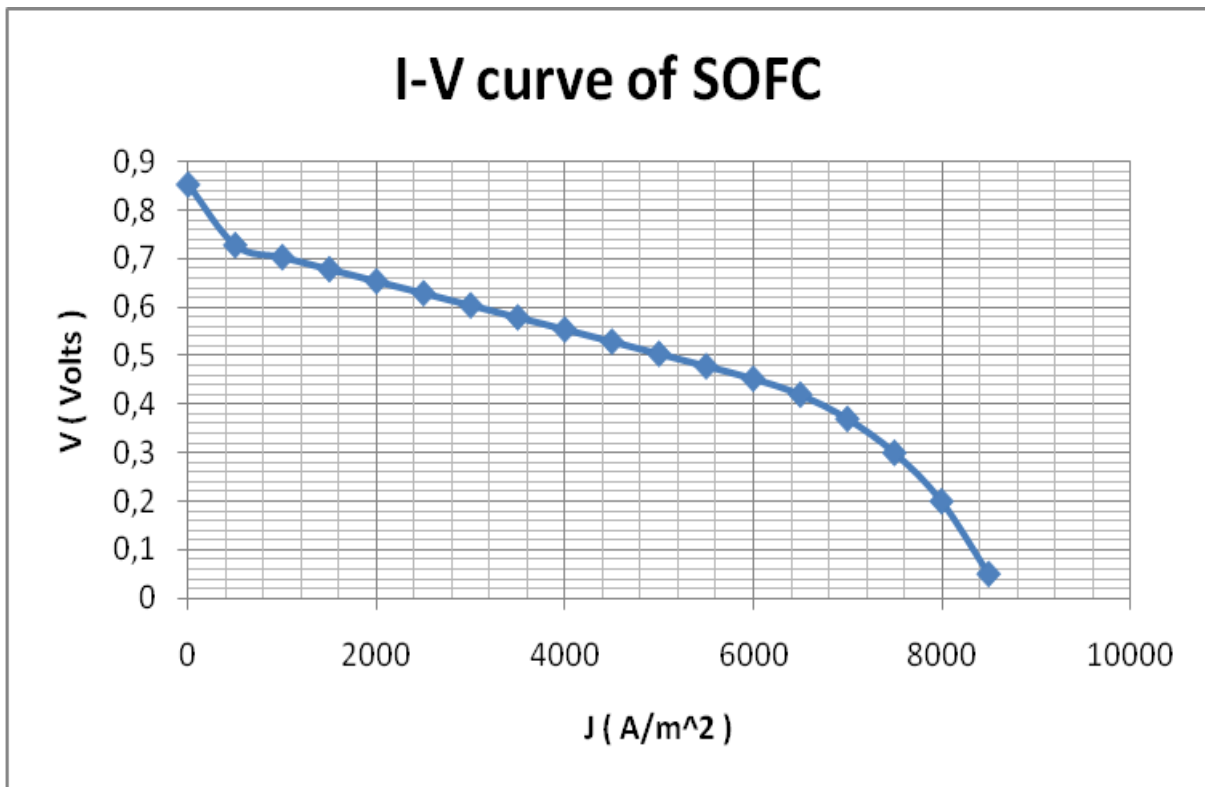
Η τάση λειτουργίας ενός κελιού καυσίμου μπορεί να υπολογισθεί σε συνάρτηση των παρακάτω παραμέτρων: της πυκνότητας ρεύματος, θερμοκρασιών, πιέσεων, χημικών συστάσεων και χαρακτηριστικών γεωμετρίας και υλικών, αν από το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος αφαιρέσουμε όλες τις απώλειες:

$$V = V_{OC} - V_{ohm} - V_{ACT} - V_{CONC} \cdot [49],[50],[51],[5]$$

Για τη συγκεκριμένη προσομοίωση με τα παραπάνω δεδομένα εισόδου η τάση λειτουργίας υπολογίστηκε

$$V = 0,654 \text{ Volts.}$$

Η παρακάτω καμπύλη έχει σχεδιαστεί για θερμοκρασία λειτουργίας 900 °C, πίεση λειτουργίας 1.5 bar, συντελεστή χρησιμοποίησης καυσίμου  $U_f = 0,85$ , λόγο ατμού προς άνθρακα  $STCR = 2$  και συνολική επιφάνεια του stack των κελιών καυσίμου  $S_{SOFC} = 200 \text{ m}^2$ . Το αναμορφωμένο καύσιμο που εισέρχεται θεωρείται ότι έχει την ίδια σύσταση σε κάθε ρεύμα λειτουργίας  $I$  που επιλέγεται.

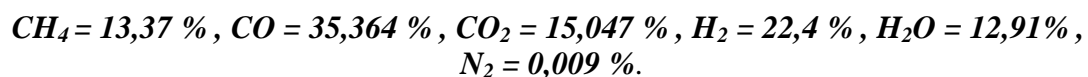


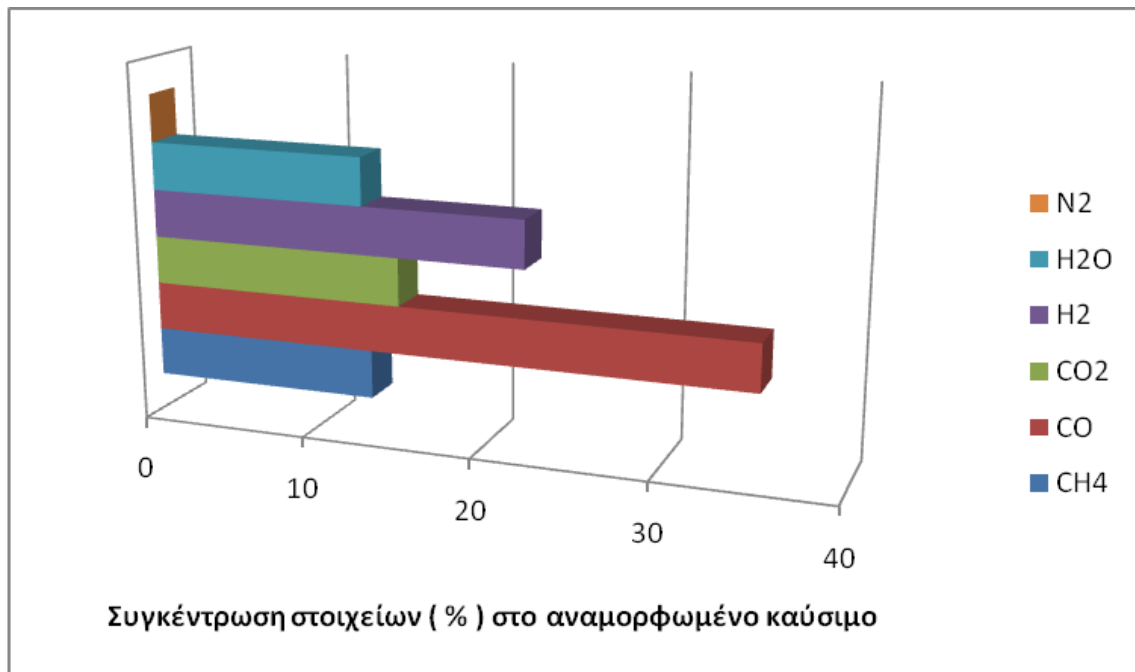
**Σχήμα 4.3:** Δυναμικό του fuel cell συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε

Για να ελεγχθεί η ορθότητα μοντελοποίησης του κελιού καυσίμου συγκρίνεται η καμπύλη τάσης-ρεύματος με αυτή της βιβλιογραφίας για κελιά υψηλών θερμοκρασιών. Όπως φαίνεται και από το *σχήμα 2.28* στη *σελίδα 47* της παρούσας εργασίας αλλά και παρόμοια μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί σε αναφορές όπως [49],[51],[35],[13],[11],[47], το μοντέλο προσεγγίζει πολύ ικανοποιητικά τη θεωρία των κελιών καυσίμου. Πρέπει να σημειωθεί ότι για τις καμπύλες λειτουργίας του SOFC, και την παραπάνω και τις παρακάτω, χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα IPSE-pro το οποίο έτρεξε για 18 διαφορετικές τιμές της πυκνότητας ρεύματος.

#### **4.2.7 Αποτελέσματα μοντελοποίησης για λειτουργία με το αναμορφωμένο καύσιμο**

Στοιχεία για την αναμόρφωση του φυσικού αερίου στον steam reformer θα δοθούν στην επόμενη ενότητα. Η σύσταση του αναμορφωμένου καυσίμου που εξέρχεται από τον αναμορφωτή καυσίμου είναι:





**Σχήμα 4.4:** Απεικόνιση της συγκέντρωσης των στοιχείων των συστατικών του αναμορφωμένου καυσίμου

Η συνολικά παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς από το stack των SOFCs δίνεται από τη σχέση:

$$P_{el,SOFC} = V \cdot I \quad [5],[47]$$

και ο ηλεκτρικός βαθμός απόδοσης:

$$\eta_{el,SOFC} = \frac{P_{el,SOFC}}{n_{CH_4}^{in} \cdot LHV_{CH_4} + n_{CO}^{in} \cdot LHV_{CO} + n_{H_2}^{in} \cdot LHV_{H_2}} \cdot [5],[47]$$

Για τα δεδομένα εισόδου που δόθηκαν υπολογίστηκαν:

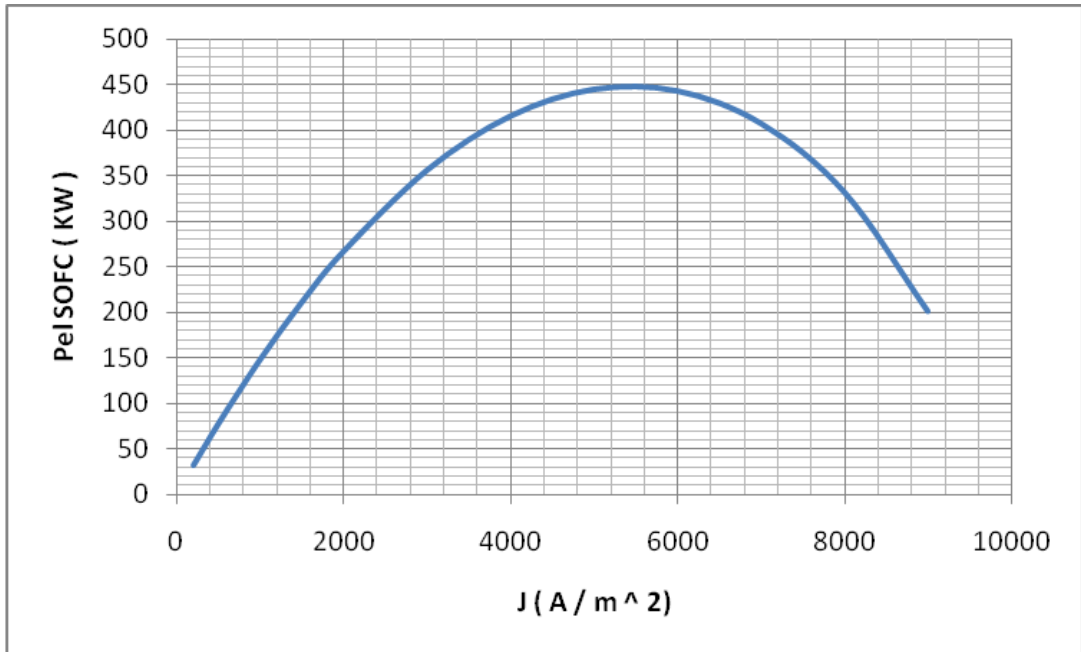
$$P_{el,SOFC} = 287,92kW \text{ και } \eta_{el,SOFC} = 43,09\% .$$

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι η παραπάνω ισχύς είναι η ισχύς που παράγει το stack των κελιών χωρίς να έχουν αφαιρεθεί οι απώλειες του inverter. Αν θέλουμε να υπολογίσουμε την καθαρά παραγόμενη ηλεκτρική ισχύ από το κελί και τον καθαρό ηλεκτρικό βαθμό απόδοσης πρέπει να συμπεριληφθούν οι απώλειες του inverter ( 5 %):

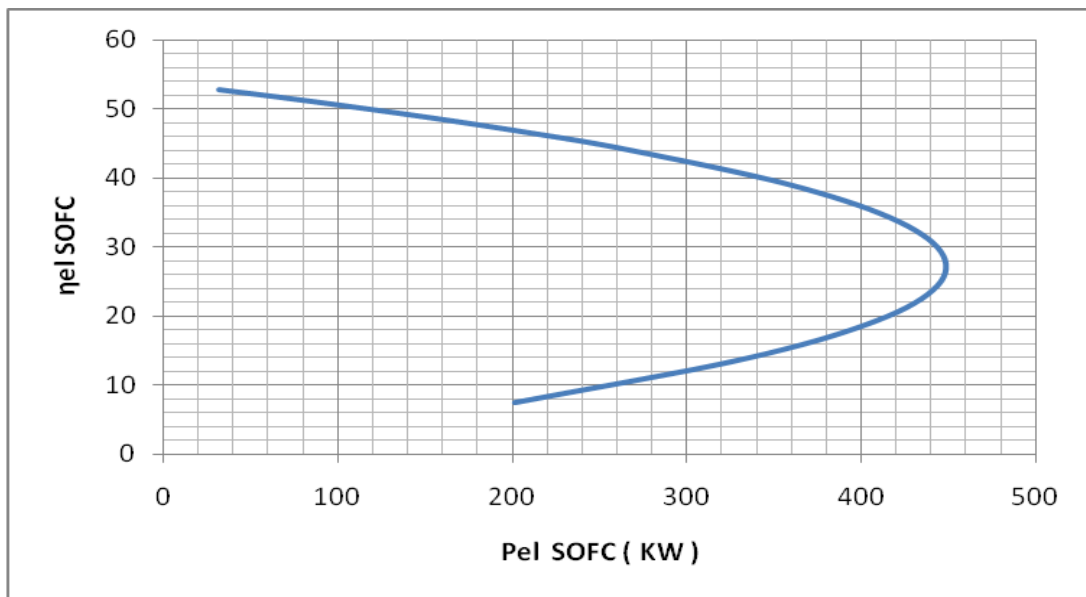
$$P_{el,net,SOFC} = 273,52kW \text{ και } \eta_{el,SOFC} = 40,4\% .$$

Αυξάνοντας το ρεύμα λειτουργίας αυξάνονται οι ωμικές απώλειες και οι απώλειες ενεργεοποίησης. Για το συγκεκριμένο και για κάθε συντελεστή χρησιμοποίησης καυσίμου που επιλέγεται  $U_f$  υπάρχει ένα μέγιστο ποσό ισχύος που μπορεί να παράγει το stack. Αυτό συμβαίνει σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, στο

σημείο εκείνο όπου οι απώλειες ενεργοποίησης είναι οι μικρότερες δυνατές λόγω του μικρότερου συντελεστή χρησιμοποίησης.[5],[47],[49],[51] Βέβαια αυτό έχει συνέπεια και στο βαθμό απόδοσης καθώς μειώνεται συνεχώς αυξάνοντας την πυκνότητα ρεύματος. Στα παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή της παραγόμενης ισχύος από το stack και του ηλεκτρικού βαθμού απόδοσης συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος. Για τα διαγράμματα αυτά ισχύουν οι συνθήκες πίεσης 1,5 bar, θερμοκρασίας 900 °C και συντελεστής χρησιμοποίησης καυσίμου  $U_f = 0,85$ . Είναι φανερό ότι περίπου από τις 5.500 A/m<sup>2</sup> και μετά οι απώλειες ενεργοποίησης γίνονται αρκετά μεγάλες, με αποτέλεσμα να μειώνεται η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς.



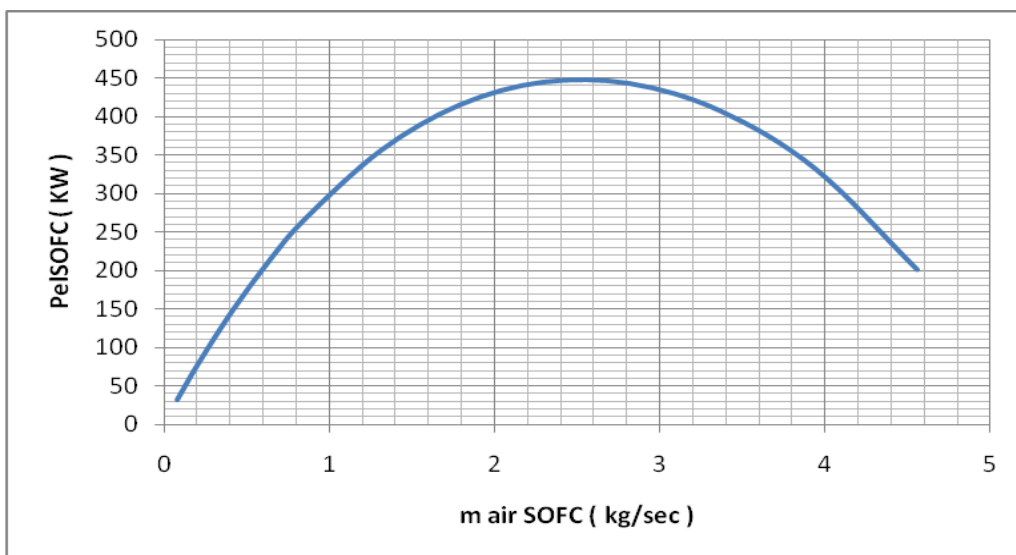
Σχήμα 4.5 : Διάγραμμα παράγομενης ισχύος από SOFC συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος



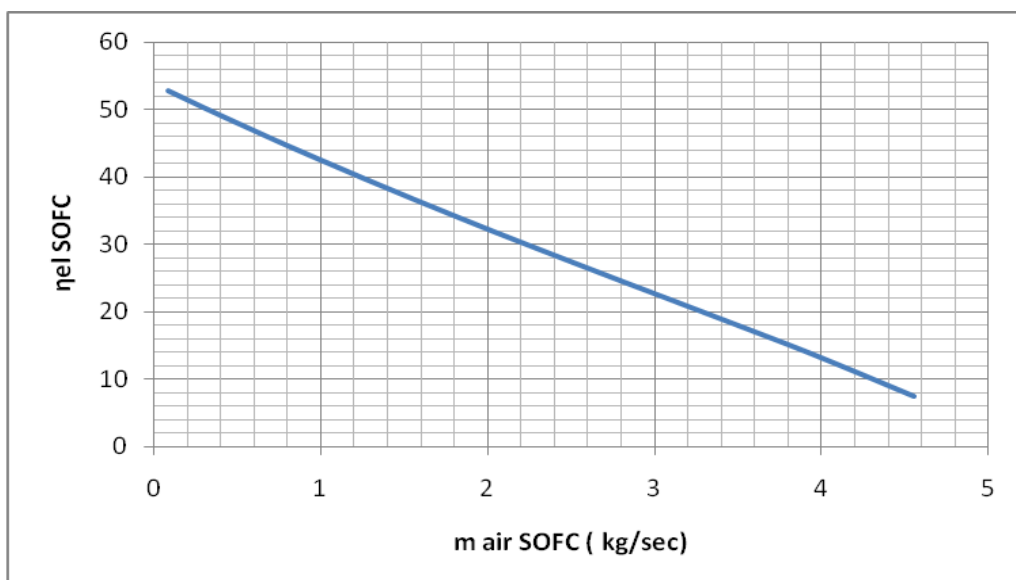
Σχήμα 4.6: Διάγραμμα βαθμού απόδοσης συναρτήσει της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος στο εξεταζόμενο κελί καυσίμου



Αντίστοιχη είναι και η επίδραση της παροχής αέρα στην παραγόμενη ηλεκτρική ισχύ από την κυψέλη καυσίμου. Αύξηση της παροχής αέρα από ένα σημείο και μετά οδηγεί σε μείωση της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος από την κυψέλη. Αυτό συμβαίνει διότι αυξάνοντας την παροχή αέρα στην κυψέλη αυξάνεται το ρεύμα που παράγεται λόγω των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, λόγω μεγαλύτερης ποσότητας οξυγόνου. Από ένα σημείο και μετά αυτό έχει αρνητική επίδραση καθώς αυξάνεις κατά πολύ μεγάλο ποσοστό τις απώλειες στην τάση λειτουργίας με αποτέλεσμα να μειώνεται η παραγόμενη ισχύς. Αντίθετα ο βαθμός απόδοσης μειώνεται συνεχώς αυξάνοντας την παροχή του αέρα καθώς απαιτείται και περισσότερο καύσιμο ( μεγαλύτερη παροχή ) οπότε μειώνεται ο βαθμός απόδοσης καθώς η αύξηση της ισχύος που είναι στον αριθμητή είναι μικρότερη από την αύξηση του παρανομαστή ( παροχή καυσίμου επί τη θερμογόνο ικανότητα ). Αυτό φαίνεται και στα παρακάτω διαγράμματα.



**Σχήμα 4.7 :** Διάγραμμα παράγομενης ισχύος από SOFC συναρτήσει της παροχής αέρα

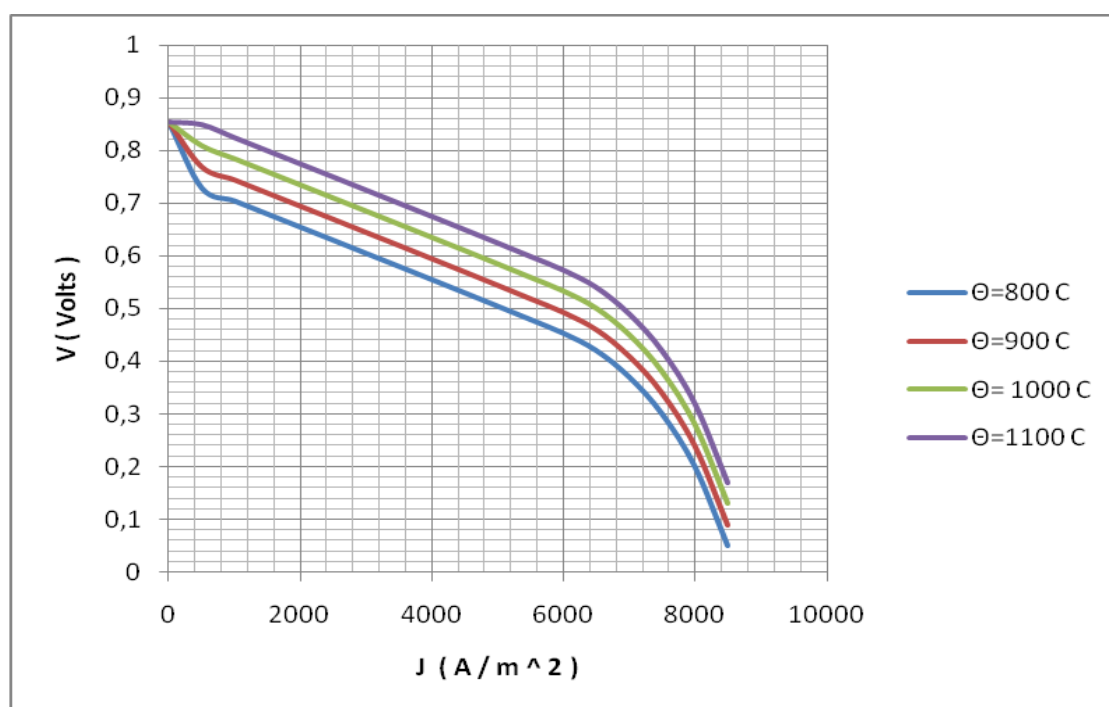


**Σχήμα 4.8:** Διάγραμμα βαθμού απόδοσης συναρτήσει της παροχής αέρα στην κυψέλη

Τα δύο παραπάνω διαγράμματα συγκρινόμενα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία [47],[54], δείχνουν ότι η προσομοίωση του κελιού είναι σωστή. Για τα διαγράμματα αυτά ισχύουν οι συνθήκες πίεσης 1,5 bar, θερμοκρασίας 900 °C και συντελεστής χρησιμοποίησης καυσίμου  $U_f = 0,85$ .

#### **4.2.8 Σύγκριση αποτελεσμάτων, πειραματικών δεδομένων και βιβλιογραφίας σχετικά με τη μεταβολή παραμέτρων στο κελί και τις επιδράσεις τους**

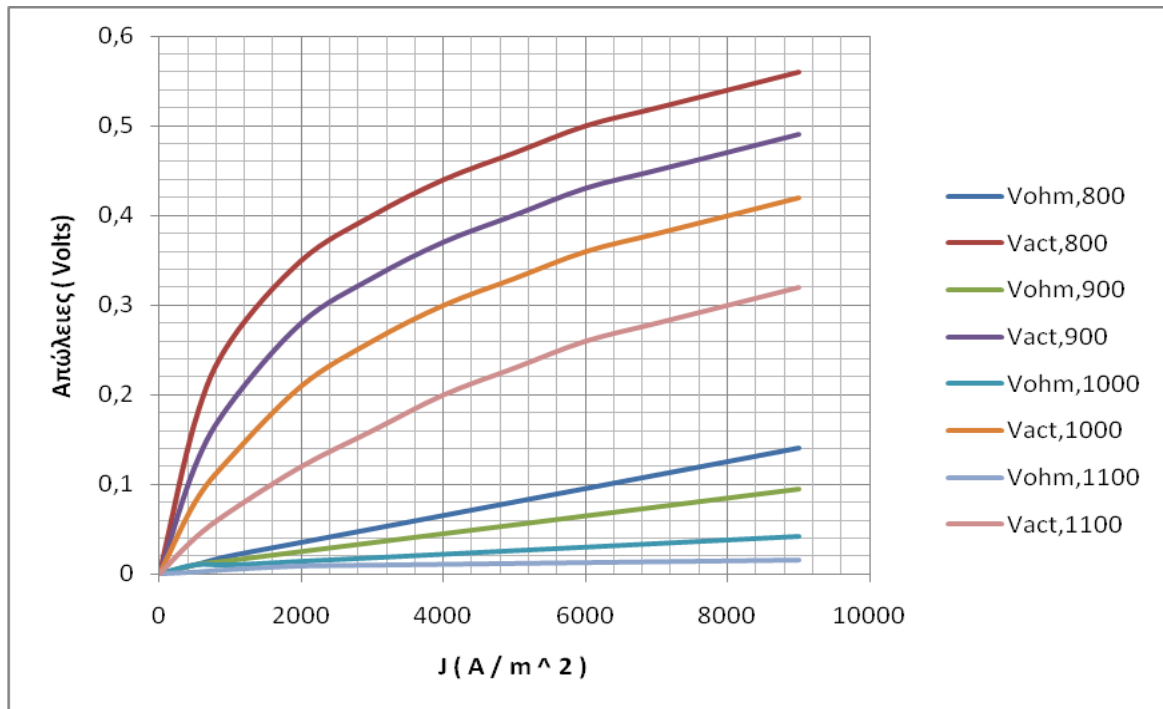
Για να συγκρίνουμε την παραγόμενη τάση λειτουργίας από το stack των κελιών δημιουργούμε τις παρακάτω καμπύλες τάσης-πυκνότητας ρεύματος με παράμετρο τη θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού. Οι παρακάτω καμπύλες έχουν σχεδιαστεί για θερμοκρασία λειτουργίας 800-1100 °C, πίεση λειτουργίας 1,5 bar, συντελεστή χρησιμοποίησης καυσίμου  $U_f = 0,85$ , λόγο ατμού προς άνθρακα  $STCR = 2$  και συνολική επιφάνεια του stack των κελιών καυσίμου  $S_{SOFC} = 200 m^2$ . Το αναμορφωμένο καύσιμο που εισέρχεται θεωρείται ότι έχει την ίδια σύσταση σε κάθε ρεύμα λειτουργίας  $I$  που επιλέγεται.



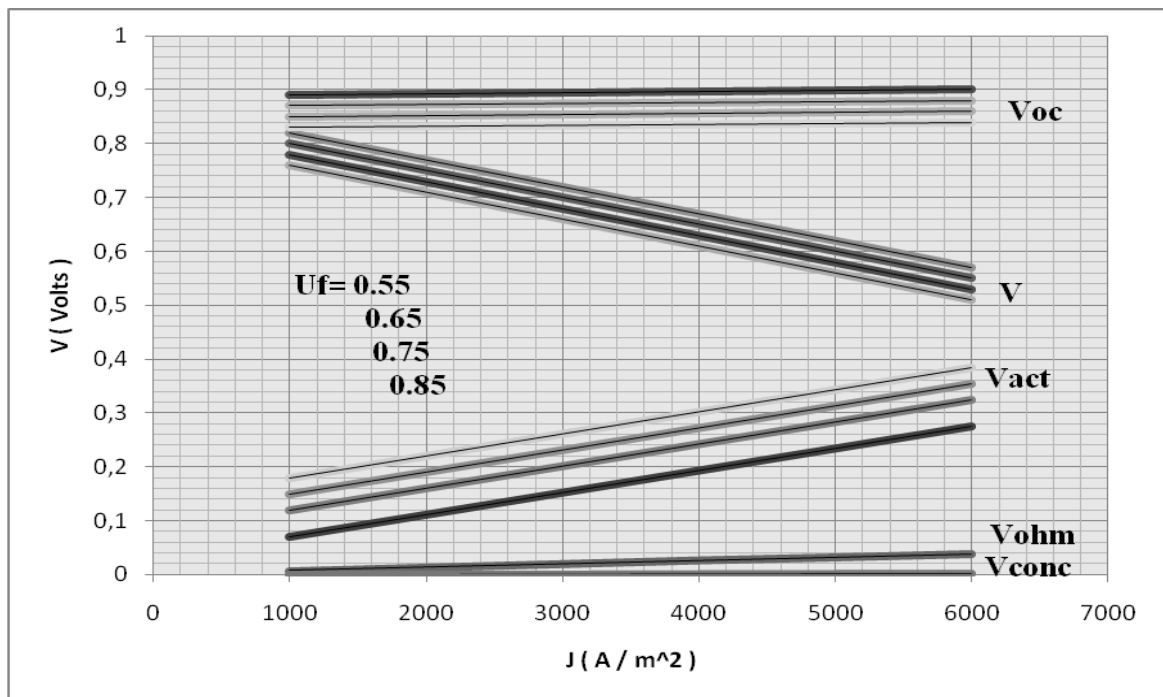
**Σχήμα 4.9:** Καμπύλες τάσης λειτουργίας συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος με παράμετρο τη θερμοκρασία λειτουργίας του stack

Είναι φανερό ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία λειτουργίας για την ίδια πυκνότητα ρεύματος η τάση λειτουργίας είναι μεγαλύτερη. Αυτό συμβαίνει διότι στις χαμηλότερες θερμοκρασίες οι ωμικές απώλειες και οι απώλειες ενεργοποίησης είναι μεγαλύτερες απ'ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Κατά αυτό τον τρόπο σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η τάση λειτουργίας είναι πολύ μικρότερη από την τάση ανοικτού κυκλώματος λόγω των υψηλών τιμών των απωλειών. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται πως μεταβάλλονται οι ωμικές απώλειες και οι απώλειες ενεργοποίησης συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος με παράμετρο τη θερμοκρασία λειτουργίας. Οι καμπύλες προέκυψαν από την εκτέλεση του προγράμματος IPSE-pro

για 18 διαφορετικές τιμές πυκνότητας ρεύματος για κάθε θερμοκρασία λειτουργίας. Η μορφή των καμπυλών αλλά και οι τιμές που προκύπτουν είναι παρόμοιες με τη μέχρι τώρα βιβλιογραφία. [10],[11],[12],[47],[49],[51].



**Σχήμα 4.10:** Διάγραμμα ωμικών απωλειών και απωλειών ενεργοποίησης συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος με παράμετρο τη θερμοκρασία λειτουργίας



**Σχήμα 4.11:** Διάγραμμα τάσης ανοικτού κυκλώματος, τάσης λειτουργίας και απωλειών συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος με παράμετρο το συντελεστή χρησιμοποίησης καυσίμου

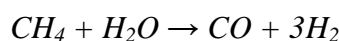
Σε αυτό το σημείο θα εξεταστεί η επίδραση του συντελεστή χρησιμοποίησης καυσίμου του SOFC ως παράμετρος στην τάση λειτουργίας και στις διάφορου είδους απώλειες. Αυξάνοντας το συντελεστή χρησιμοποίησης καυσίμου  $U_f$  οδηγεί σε αύξηση των ωμικών απωλειών και των απωλειών ενεργοποίησης επειδή μειώνεται η περιεκτικότητα του υδρογόνου και ειδικότερα του οξυγόνου στα προϊόντα. [5],[47]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνονται οι μερικές πιέσεις των δύο παραπάνω συστατικών με αποτέλεσμα την αύξηση των αντιστάσεων άρα και των απωλειών. Παραπάνω δίνεται σε διάγραμμα η μεταβολή των μεγεθών τάσης ανοικτού κυκλώματος, τάσης λειτουργίας και απωλειών συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για διάφορες τιμές του συντελεστή χρησιμοποίησης καυσίμου  $U_f$ .

### 4.3 Αναμόρφωτης καυσίμου

#### 4.3.1 Περιγραφή και μοντελοποίηση του αναμόρφωτη

Η αναμόρφωση του φυσικού αερίου προς παραγωγή υδρογόνου πραγματοποιείται σε δύο στάδια, [21],[22],[30],[36],[53]:

1. Στο πρώτο στάδιο (αναμόρφωση φυσικού αερίου με ατμό) το μεθάνιο του φυσικού αερίου αντιδρά με ατμό θερμοκρασίας  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  τον οποίο έχουμε προθερμάνει (παροχή μάζας φυσικού αερίου  $0.01122\text{ kg/s}$  και παροχή μάζας ατμού  $0.03047\text{ kg/s}$ , απαραίτητα πρέπει να υπάρχει περίσσεια ατμού για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση). Το φυσικό αέριο έχει επίσης προθερμανθεί στους  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ώστε να αποφύγουμε τις υψηλές θερμικές απώλειες. Και τα δύο αυτά ρεύματα προθερμαίνονται από τα αέρια εξόδου του θαλάμου καύσης. Ο ατμός παράγεται από νερό στο οποίο, αρχικά αυξάνουμε την πίεση του με μία αντλία και στη συνέχεια θερμαίνεται στους  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , με τη βοήθεια ενός εναλλάκτη-ατμοποιητή. Στο πρώτο αυτό στάδιο παράγεται ένα αέριο σύνθεσης ( *syngas* ) το οποίο συνίσταται κυρίως από υδρογόνο και μονοξειδίο του άνθρακα. Η αναμόρφωση αυτή είναι γνωστή ως αναμόρφωση φυσικού αερίου με ατμό ( *steam methane reforming* ) και η αντίδραση της αναμόρφωσης είναι η παρακάτω:



Η αντίδραση απαιτεί ένα μεγάλο ποσό θερμότητας για να πραγματοποιηθεί (υψηλά ενδόθερμη). Στην περίπτωση που εξετάζουμε το ποσό αυτό θερμότητας καλύπτεται από τα αέρια εξόδου του θαλάμου καύσης ( θερμοκρασίας  $1163,6\text{ }^{\circ}\text{C}$  ) τα οποία χρησιμοποιούνται ως θερμαντικό μέσο. Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης υπολογίζεται είτε με όρους γραμμομοριακών παροχών  $y$  είτε με όρους αριθμού γραμμομορίων  $n$  κάθενος συστατικού ξεχωριστά και ως συνάσταση της θερμοκρασίας σε βαθμούς Kelvin:

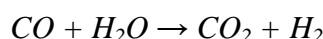
$$K_{SR} = \frac{y_{\text{H}_2}^3 y_{\text{CO}}}{y_{\text{CH}_4} y_{\text{H}_2\text{O}}} P_{TOT}^2 = \frac{n_{\text{H}_2}^3 n_{\text{CO}}}{n_{\text{CH}_4} n_{\text{H}_2\text{O}} n_{TOT}^2} P_{TOT}^2 = \exp\left[\frac{-26648}{(T_{TOT} + 30.1)}\right], [16]$$

όπου:

$P_{TOT}$ : Η πίεση εξόδου του αναμορφωμένου καυσίμου και  
 $T_{TOT}$ : Η θερμοκρασία εξόδου του αναμορφωμένου καυσίμου σε βαθμούς Kelvin.

Στην περίπτωση μας η σταθερά ισορροπίας είναι  $K_{SR} = 194,11$ .

2. Στο δεύτερο στάδιο της αναμόρφωσης γνωστό ως water gas shift reaction, το μονοξείδιο του άνθρακα που παράχθηκε στο πρώτο στάδιο αντιδρά με ατμό, και με τη βοήθεια ενός καταλύτη νικελίου δημιουργείται υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Το αναμορφωμένο καύσιμο εξέρχεται από το στάδιο της αναμόρφωσης σε θερμοκρασία  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Η αντίδραση που πραγματοποιείται σε αυτό το στάδιο είναι:



Η αντίδραση αυτή είναι ελαφρώς εξώθερμη και παράγεται θερμότητα. Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης υπολογίζεται είτε με όρους γραμμομοριακών παροχών  $y$  είτε με όρους αριθμού γραμμομορίων  $n$  κάθενος συστατικού ξεχωριστά και ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε βαθμούς Kelvin:

$$K_{WGS} = \frac{y_{H_2} y_{CO_2}}{y_{CO} y_{H_2O}} = \frac{n_{H_2} n_{CO_2}}{n_{CO} n_{H_2O}} = \exp\left[\frac{-4372}{(T_{TOT} - 3.9)}\right], [16]$$

όπου:

$T_{TOT}$ : Η θερμοκρασία εξόδου του αναμορφωμένου καυσίμου σε βαθμούς Kelvin.

Στην περίπτωση μας η σταθερά ισορροπίας είναι  $K_{WGS} = 1,19$ .

Τα δύο παραπάνω στάδια πραγματοποιούνται άλλοτε ταυτόχρονα και άλλοτε το ένα μετά το άλλο. [30],[37],[53]. Στην παρούσα εργασία η αναμόρφωση θεωρείται ότι πραγματοποιείται σε έναν αναμορφωτή οπότε οι παραπάνω αντιδράσεις πρακτικά πραγματοποιούνται ταυτόχρονα.

Υποθέτοντας ότι η αντίδραση steam methane reforming ολοκληρώνεται, η ανάλυση της αναμόρφωσης απλοποιείται σημαντικά. Η παραδοχή αυτή μπορεί να γίνει καθώς το υδρογόνο που παράγεται θα οξειδωθεί ηλεκτροχημικά μέσα στο κελί καυσίμου και επειδή η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης έχει αρκετά υψηλή τιμή. Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι η γραμμομοριακή ροή μεθανίου στην κυψέλη καυσίμου είναι μικρότερη του 1% (σε συνδυασμό με την εσωτερική αναμόρφωση που πραγματοποιείται στο κελί). [53],[57]. Θα θεωρείται ότι  $x$  είναι ο ρυθμός της αντίδρασης methane reforming ( $mol/sec$ ) και  $y$  είναι ο ρυθμός της αντίδρασης water gas shift ( $mol/sec$ ). Άρα σύμφωνα με τα παραπάνω ισχύουν:

$$K_{SR} = \frac{(n_{H_2,in}^3 + 3 \cdot x + y) \cdot (n_{CO,in} + x - y)}{(n_{CH_4,in} - x) \cdot (n_{H_2O,in} - x - y) \cdot (n_{TOT,in} + 2 \cdot x)} P_{TOT}^2$$

$$K_{SR} = \frac{(n_{H_2,in}^3 + 3 \cdot x + y) \cdot (n_{CO_2,in} + y)}{(n_{CO,in} + x - y) \cdot (n_{H_2O,in} - x - y)}$$

Οι ροές των συστατικών προϊόντων εξόδου σε *mol/sec* από τον αναμορφωτή υπολογίζονται ως εξής:

$$n_{CH_4} = n_{CH_4,in} - x$$

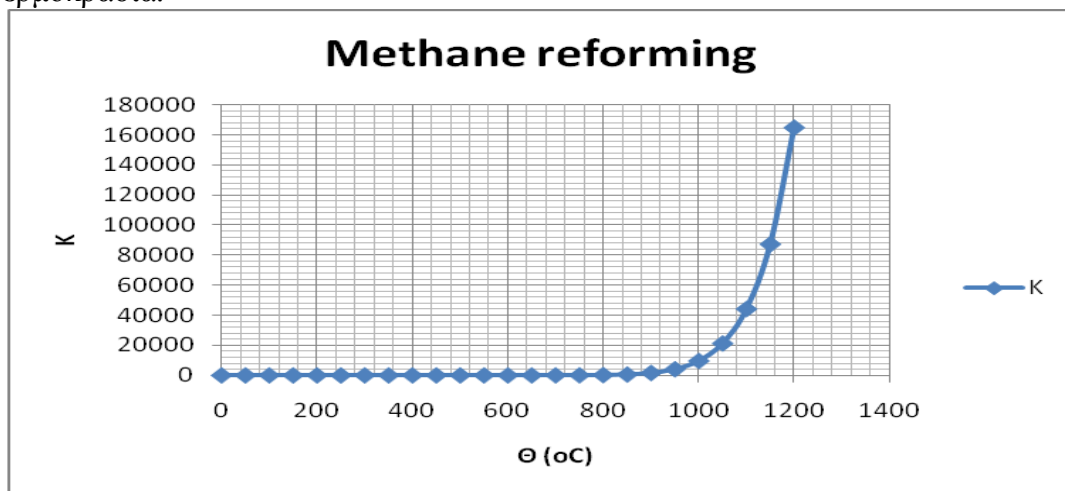
$$n_{H_2O} = n_{H_2O,in} - x - y$$

$$n_{CO} = n_{CO,in} + x - y$$

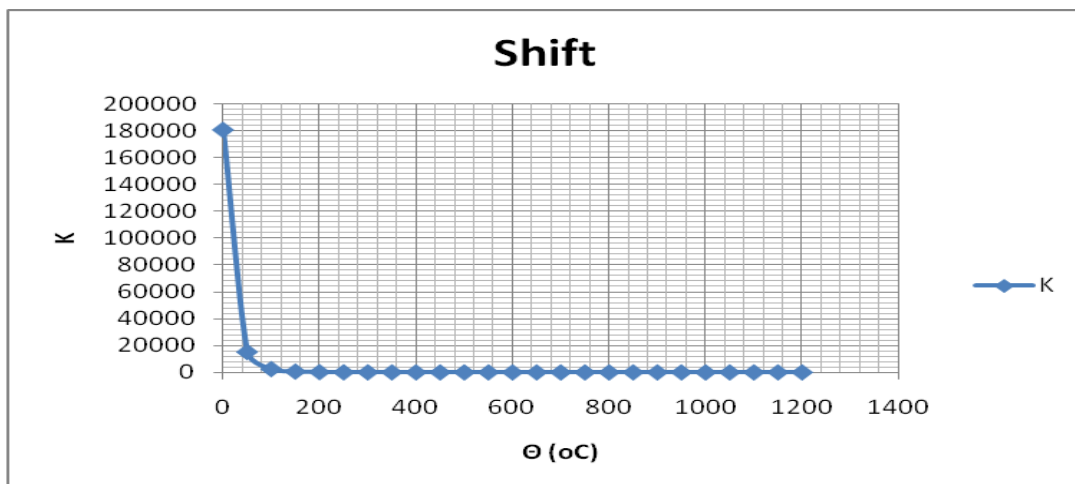
$$n_{CO_2} = n_{CO_2,in} + y$$

$$n_{H_2} = n_{H_2} + 3 \cdot x + y$$

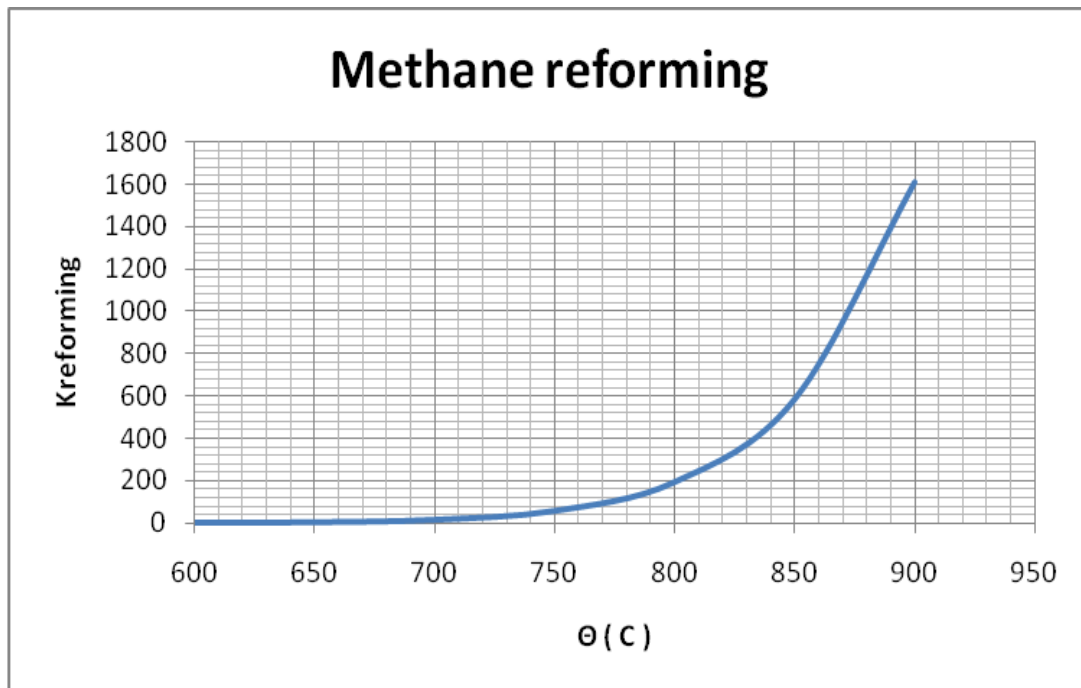
Η αντίδραση methane reforming είναι υψηλά ενδόθερμη άρα η σταθερά ισορροπίας της μειώνεται όσο μειώνεται η θερμοκρασία ενώ αντίθετα η αντίδραση shift είναι εξώθερμη οπότε η σταθερά ισορροπίας της αυξάνεται όσο μειώνεται η θερμοκρασία.



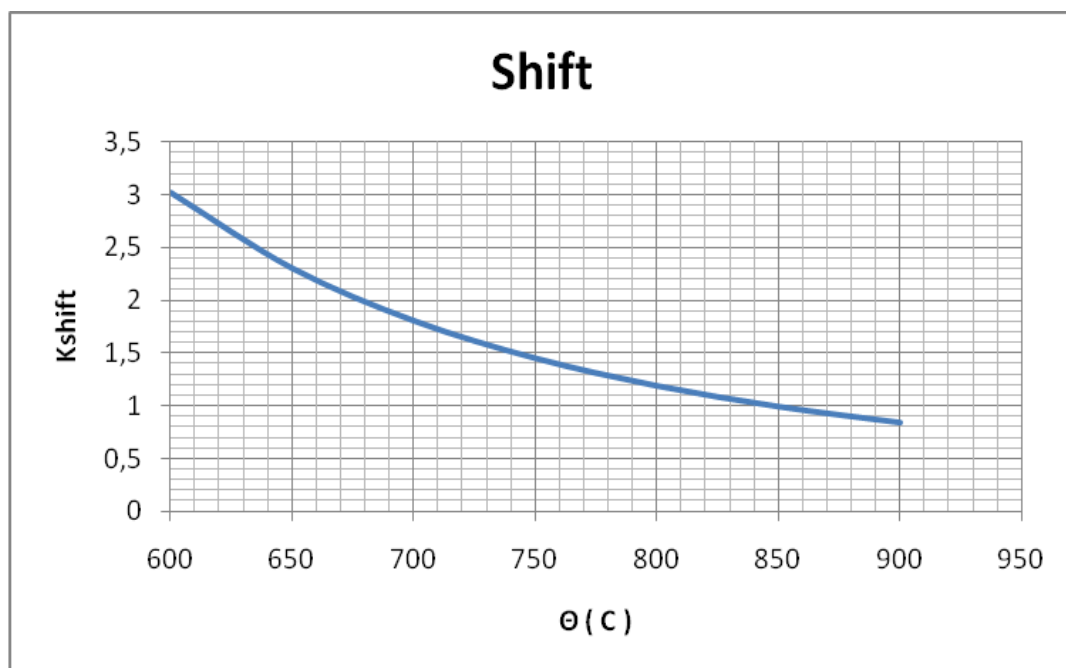
Σχήμα 4.12: Επίδραση θερμοκρασίας στη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης methane reforming



Σχήμα 4.13: Επίδραση θερμοκρασίας στη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης water gas shift



**Σχήμα 4.14:** Επίδραση θερμοκρασίας ( στο εύρος 600-800 °C ) στη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης methane reforming

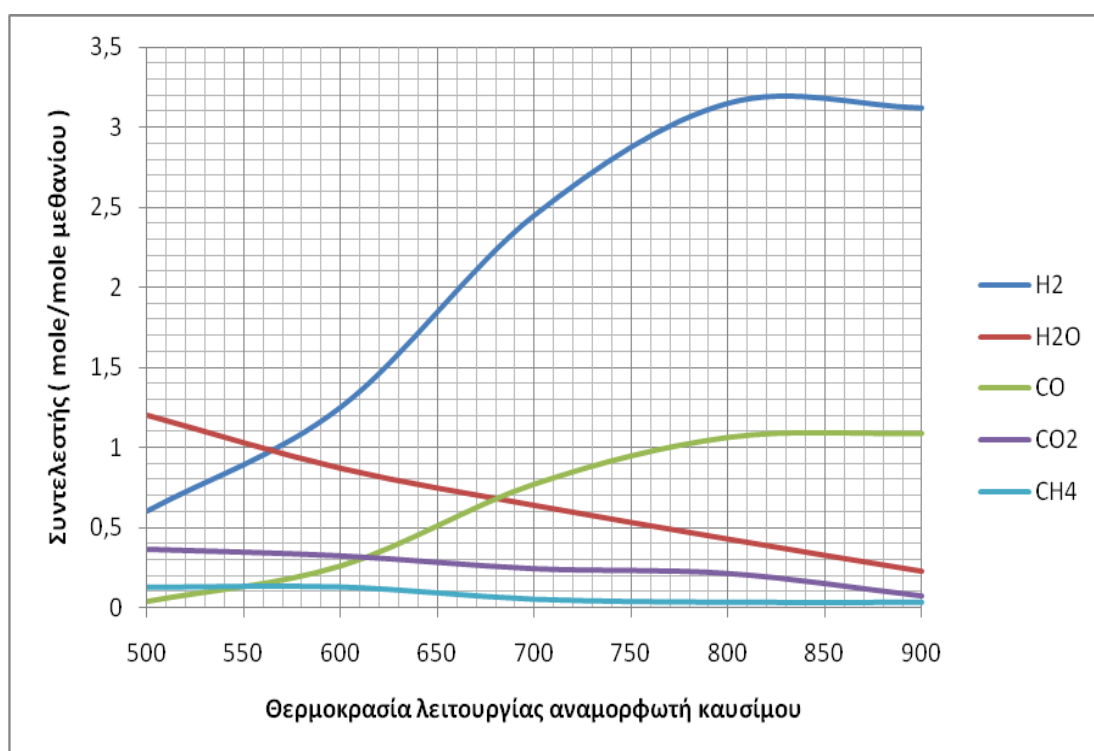


**Σχήμα 4.15:** Επίδραση θερμοκρασίας ( στο εύρος 600-900 °C ) στη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης water gas shift

Η θερμοκρασία λειτουργίας του αναμορφωτή καυσίμου οπότε επιδρά στη σύσταση των προϊόντων εξόδου από τον αναμορφωτή. Επειδή επιλέχθηκε στο fuel cell να υπολογίζεται η εσωτερική αναμόρφωση στον αναμορφωτή δεν επιλέξαμε να έχουμε υψηλό λόγο ατμού προς άνθρακα (  $STCR_{\text{reformer}} = 2,5$  ). Αν αυξανόταν ο λόγος ατμού προς άνθρακα στον αναμορφωτή το αποτέλεσμα στο συγκεκριμένο

σύστημα δε θα ήταν τόσο ικανοποιητικό. Αυτό διότι αυξάνοντας το λόγο ατμού προς άνθρακα, διατηρώντας σταθερές όλες τις υπόλοιπες συνθήκες (θερμοκρασίας, πίεσης κτλ.) στον αναμορφωτή θα αυξανόταν η περιεκτικότητα του αναμορφωμένου καυσίμου λίγο σε οξυγόνο και πολύ σε μονοξείδιο του άνθρακα. Αυτό θα είχε σαν αποτέλεσμα, για να διατηρηθεί ο  $STCR = 2$  στο SOFC θα χρειαζόταν περισσότερος ατμός να αναμιχθεί με το αναμορφωμένο καύσιμο έτσι θα υπήρχε τη μείωση της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος και του βαθμού απόδοσης από το fuel cell.

Για τα δεδομένα εισόδου που έχουν παρουσιαστεί το παρακάτω διάγραμμα δείχνει πως μεταβάλλεται η σύσταση του αναμορφωμένου καυσίμου συναρτήσει της θερμοκρασίας λειτουργίας:



**Σχήμα 4.16:** Σύσταση αναμορφωμένου καυσίμου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας λειτουργίας με σταθερές τις υπόλοιπες συνθήκες ( $P = 1,5 \text{ bar}$ ,  $STCR_{REFORMER} = 2,5$ )

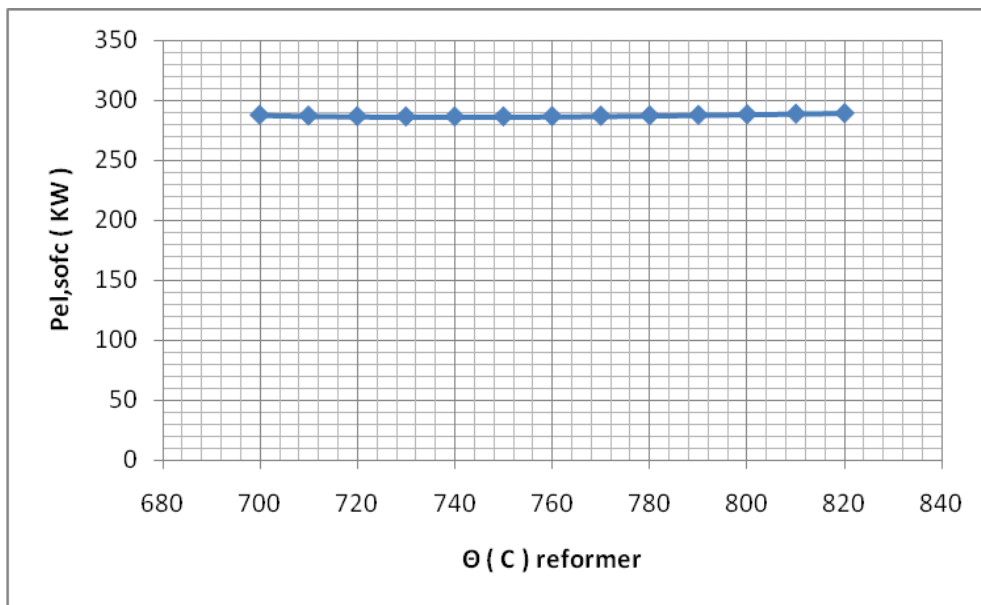
Είναι σημαντική η παρατήρηση σε αυτό το σημείο ότι υπάρχει μία θερμοκρασία ( $\sim 850 \text{ }^\circ\text{C}$ ) όπου οι συγκεντρώσεις του υδρογόνου και του μονοξειδίου του άνθρακα φτάνουν τη μέγιστη τους τιμή. Από εκείνη τη θερμοκρασία και μετά η συγκέντρωση του μεθανίου έχει σχεδόν μηδενιστεί. Στην έξοδο ενός καλά σχεδιασμένου αναμορφωτή το προϊόν αέριο περιέχει ελάχιστη ποσότητα μεθανίου. [53],[57].

#### **4.3.2 Επίδραση της θερμοκρασίας αναμόρφωσης στην παραγόμενη ηλεκτρική ισχύ και στο βαθμό απόδοσης του fuel cell**

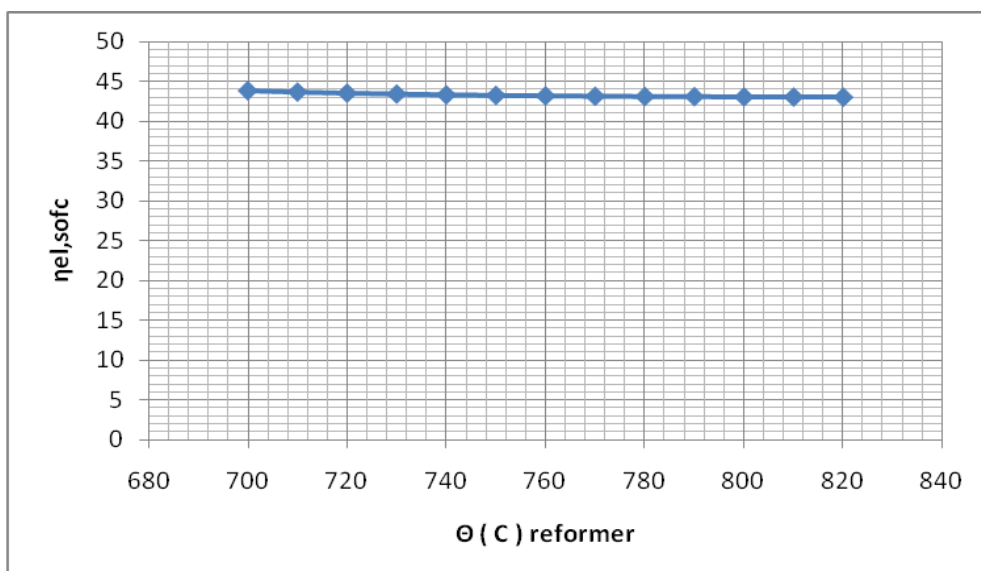
Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία αναμόρφωσης ευνοείται η αντίδραση methane reforming που είναι υψηλά ενδόθερμη εις βάρος της αντίδρασης shift που είναι εξώθερμη. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία αναμόρφωσης αυξάνεται η παραγωγή



υδρογόνου στο reformer άρα στο fuel cell παράγεται περισσότερη ηλεκτρική ισχύς. Από την άλλη για να κρατηθεί σταθερός ο συντελεστής χρησιμοποίησης στο fuel cell απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα φυσικού αερίου, κάτι που μειώνει το βαθμό απόδοσης. Θα παρουσιαστεί η εξάρτηση της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος από το fuel cell και του βαθμού απόδοσης του, από τη θερμοκρασία αναμόρφωσης στα παρακάτω διαγράμματα. Οι παρακάτω καμπύλες έχουν σχεδιαστεί για θερμοκρασία λειτουργίας του stack των κελιών καυσίμου  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , πίεση λειτουργίας  $1,5\text{ bar}$ , συντελεστή χρησιμοποίησης καυσίμου  $U_f = 0,85$ , λόγο ατμού προς άνθρακα  $STCR_{SOFC} = 2$ ,  $STCR_{REFORMER} = 2,5$  και συνολική επιφάνεια του stack των κελιών καυσίμου  $S_{SOFC} = 200\text{ m}^2$ . Οι μεταβολές και στην παραγόμενη ηλεκτρική ισχύ και στο βαθμό απόδοσης είναι μικρές. [16].



**Σχήμα 4.17:** Επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας του αναμορφωτή καυσίμου στην παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια από το κελί καυσίμου



**Σχήμα 4.18:** Επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας του αναμορφωτή καυσίμου στο βαθμό απόδοσης του κελιού καυσίμου

#### **4.4 Συμπιεστής και στρόβιλος**

Τα χαρακτηριστικά των μικροστροβίλων περιγράφονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 1 της παρούσας εργασίας. Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστεί η μοντελοποίηση της συγκεκριμένης εγκατάστασης μικροστροβίλου που επιλέχθηκε και οι τροποποιήσεις της.

Είναι φανερό ότι στη συγκεκριμένη εγκατάσταση και μοντελοποίηση ο μικροστρόβιλος δεν έχει θάλαμο καύσης. Ο θάλαμος καύσης προτιμήθηκε να τοποθετηθεί μετά το SOFC ώστε να καίγονται τα αέρια προϊόντα της ανόδου με τον αέρα που βγαίνει από την κάθοδο. Αυτό σημαίνει ότι το εργαζόμενο μέσο είναι μόνο αέρας. Ο αέρας εισέρχεται σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος στο συμπιεστή και συμπιέζεται με ένα λόγο πίεσης 5:1. Στη συνέχεια το ρεύμα αέρα οδηγείται στον εναλλάκτη θερμότητας υψηλής θερμοκρασίας ( recuperator ) και θερμαίνεται ως τη θερμοκρασία των 800 °C. Ο στρόβιλος αποτονώνει τον αέρα στα 1,5 bar και θερμοκρασία 546,12 °C. Οι ισεντροπικοί βαθμοί απόδοσης αντιστοίχως του συμπιεστή και του στροβίλου είναι  $\eta_{is,C} = 0,86$  και  $\eta_{is,T} = 0,89$ .

Στο σημείο αυτό πρέπει να γίνει μία παρατήρηση γιατί επιλέχθηκε η μάζα του αέρα προέκυψε 0,9539 kg/sec. Για την αποτελεσματική ψύξη του fuel cell ο λόγος αέρα-καυσίμου που πρέπει να εισέρχονται στο κελί είναι σύμφωνα με τις αναφορές [5],[11],[16] μεγαλύτερος του 7. Στη συγκεκριμένη περίπτωση το fuel cell λειτουργεί με λόγο αέρα καυσίμου  $\lambda > 7$ . Αυτό βοηθάει στο να απομακρυνθεί η απορριπτόμενη θερμότητα από το SOFC. Ακόμα όμως είναι απαραίτητο για την αποτελεσματική καύση των αερίων προϊόντων της ανόδου στο θάλαμο καύσης που υπάρχει μετά το fuel cell. Επίσης για να γίνει πλήρης καύση στο θάλαμο καύσης είναι απαραίτητο ο λόγος οξυγόνου προς καύσιμο να είναι μεγαλύτερος του 1.

Ο συμπιεστής και ο στρόβιλος λειτουργούν στις ίδιες στροφές. Η απαραίτητη ενέργεια για την κίνηση του συμπιεστή παρέχεται από το στρόβιλο. Οπότε η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς από το στρόβιλο είναι:

$$P_{el,net,GT} = (P_T - P_C) \cdot \eta_m \cdot \eta_{el}$$

όπου  $\eta_m$  και  $\eta_{el}$  είναι αντίστοιχα ο μηχανικός βαθμός απόδοσης και ο ηλεκτρικός βαθμός απόδοσης της γεννήτριας.

Σύμφωνα με την αναφορά [10] υπάρχει τέτοιου είδους ανεπτυγμένη μηχανή μικροστροβίλου για εργοστασιακή χρήση από την εταιρία PowerWorks<sup>TM</sup>. Είναι γνωστή και ως “ free-power-turbine ”. Το κυριότερο θέμα που προκύπτει είναι η κατασκευή του εναλλάκτη θερμότητας ώστε να δέχεται τόσο μεγάλα θερμικά φορτία και μεγάλες εναλλαγές της θερμοκρασίας με τις μικρότερες δυνατές απώλειες.

#### **4.5 Εναλλάκτης θερμότητας υψηλής θερμοκρασίας ( Recuperator )**

Ένα από τα σημαντικότερα θέματα που προκύπτουν στη συγκεκριμένη εγκατάσταση είναι η ανάπτυξη ενός εναλλάκτη θερμότητας ο οποίος θα δέχεται τόσο υψηλές θερμοκρασίες ( 1163,6 °C ). Σε αυτή την εργασία γίνεται η υπόθεση πως για την κατασκευή του συγκεκριμένου εναλλάκτη χρησιμοποιείται το ανεπτυγμένο υλικό

PM2000 (Plansee GmbH, Germany), [10], ενισχυμένο με οξειδία διασποράς και κράμα μετάλλου σε σκόνη. Ο εναλλάκτης αυτός θα πρέπει να είναι μεγάλων διαστάσεων ώστε να επιτυγχάνεται η απαιτούμενη εναλλαγή θερμότητας.

Υπάρχει και μία άλλη εναλλακτική για την κατασκευή του συγκεκριμένου εναλλάκτη. [10]. Ένας πιο ανεπτυγμένος τεχνολογικά εναλλάκτης θα μπορούσε να είναι ο λεγόμενος “ υβριδικός ” εναλλάκτης. Μία τέτοια κατασκευή αποτελείται από τον εναλλάκτη όπως παρουσιάστηκε παραπάνω σε συνδυασμό με μία μονάδα από κυλινδρικούς σωλήνες που τοποθετούνται στη σειρά με τον εναλλάκτη. Συγκρινόμενο με την αρχική ιδέα, αυτό το σχέδιο επιβάλλει ένα αρκετά αυξημένο κόστος, λόγω της επιπρόσθετης μονάδας των σωλήνων καθώς και από τις μετατροπές που πρέπει να γίνουν στον ήδη υπάρχον εναλλάκτη. Εισέρχεται επίσης ένα επιπλέον κόστος το οποίο προκύπτει λόγω των επιπλέον απωλειών πίεσης που δημιουργούνται στους σωλήνες, για να κρατήσουμε το βαθμό απόδοσης σταθερό. Στην παρούσα εργασία δεν εξετάζεται η δεύτερη αυτή περίπτωση του “ υβριδικού ” εναλλάκτη. [10].

Το κύριο κριτήριο για την κατασκευή του συγκεκριμένου εναλλάκτη είναι οι όσο το δυνατόν μικρότερες απώλειες πίεσης και θερμότητας. Το κόστος του υλικού για την κατασκευή του συγκεκριμένου εναλλάκτη είναι αρκετά υψηλό.

Η μέγιστη δυνατή μεταφερόμενη θερμότητα από τον εναλλάκτη είναι:

$$Q_{\max} = m_{\text{hot}} \cdot (h_{\text{hot,in}} - h_{\text{hot,out}}) = m_{\text{cold}} \cdot (h_{\text{cold,out}} - h_{\text{cold,in}})$$

όπου οι  $Q_{\max}$  η μέγιστη μεταφερόμενη θερμότητα σε kW,  $m$  η παροχή μάζας του ζεστού και του κρύου ρεύματος αντίστοιχα σε kg/sec και  $h$  η ενθαλπία του ζεστού και του κρύου ρεύματος σε κάθε είσοδο και στην έξοδο σε kJ/kgK. Αν η απόδοση του εναλλάκτη θεωρηθεί  $\eta_{\text{rec}}$  τότε η πραγματικά μεταφερόμενη θερμότητα στον εναλλάκτη είναι:

$$Q = Q_{\max} \cdot \eta_{\text{rec}}$$

#### **4.6 Ατμοποιητής**

Ο ατμοποιητής προσομοιώθηκε ως ένας εναλλάκτης θερμότητας ( Heat Recovery Steam Generator) , [5],[47], όπου υπόψυκτο νερό θερμαίνεται μέχρι να γίνει κορεσμένος ατμός και στη συνέχεια θερμαίνεται περαιτέρω σε υπέρθερμο ατμό. Στους υπολογισμούς για τη θερμότητα ατμοποίησης λήφθηκε υπ’ όψιν και η αισθητή και η λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησης. Κατά τη διαδικασία της ατμοποίησης χρησιμοποιούνται υψηλής αντοχής σωλήνες, διότι έχουμε σημαντική αύξηση του όγκου και μεγάλη πυκνότητα ροής θερμότητας, δηλαδή μεγαλύτερη διάμετρο και μεγαλύτερο πάχος τοιχωμάτων των σωλήνων. [1].

#### **4.7 Θάλαμος Καύσης**

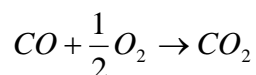
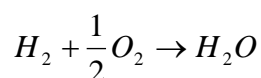
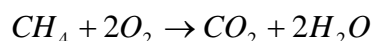
Τα αέρια προϊόντα της ανόδου έχουν υψηλό ποσοστό υδρογόνου και ατμού αλλά και μικρότερα ποσοστά μεθανίου και μονοξειδίου του άνθρακα. Τα αέρια αυτά μαζί με τον απορριπτόμενο αέρα από την κάθοδο εισέρχονται σε ένα θάλαμο καύσης όπου καίγονται. Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω η παροχή μάζας του αέρα είναι

αρκετά υψηλότερη από την απαιτούμενη ώστε να επιτυγχάνεται μια ισορροπία θερμοκρασίας στο stack των κελιών. Επομένως υπάρχει αρκετά περισσότερο οξυγόνο από το απαιτούμενο για τη στοιχειομετρική καύση στο θάλαμο καύσης. Η θερμοκρασία εξόδου από το θάλαμο καύσης υπολογίζεται με μια εξίσωση ισορροπίας της ενέργειας στο θάλαμο καύσης:

$$\left\{ \left( \sum_i n_i \cdot h_i \right)_{react} + (n_{CH_4} \cdot \Delta h_{CH_4}) + (n_{CO} \cdot \Delta h_{CO}) + (n_{H_2} \cdot \Delta h_{H_2}) \right\} \cdot \eta_b = \left( \sum_j n_j \cdot h_j \right)_{prod}, [4]$$

όπου  $i, j$  αναφέρονται στα διάφορα συστατικά των αντιδρώντων ( $react$ ) και των προϊόντων ( $prod$ ) αντίστοιχα,  $\eta_b$  είναι ο βαθμός απόδοσης της καύσης και  $\Delta h$  είναι η θερμογόνος δύναμη κάθε συστατικού.

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο θάλαμο καύσης είναι οι ακόλουθες:



#### 4.8 Αποτελέσματα

Υπάρχουν πολλές παράμετροι που επιδρούν στη λειτουργία της εγκατάστασης και είναι παράμετροι κάθε συντελεστή της εγκατάστασης. Στην παρούσα ενότητα θα εξεταστούν οι πιο σημαντικοί από αυτούς και θα εξηγηθεί η επίδραση τους στην εγκατάσταση, στην παραγόμενη ηλεκτρική ισχύ και στο βαθμό απόδοσης. Αρχικά θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το πρόγραμμα αν θεωρήσουμε τα δεδομένα εισόδου που έχουν παρουσιαστεί παραπάνω.

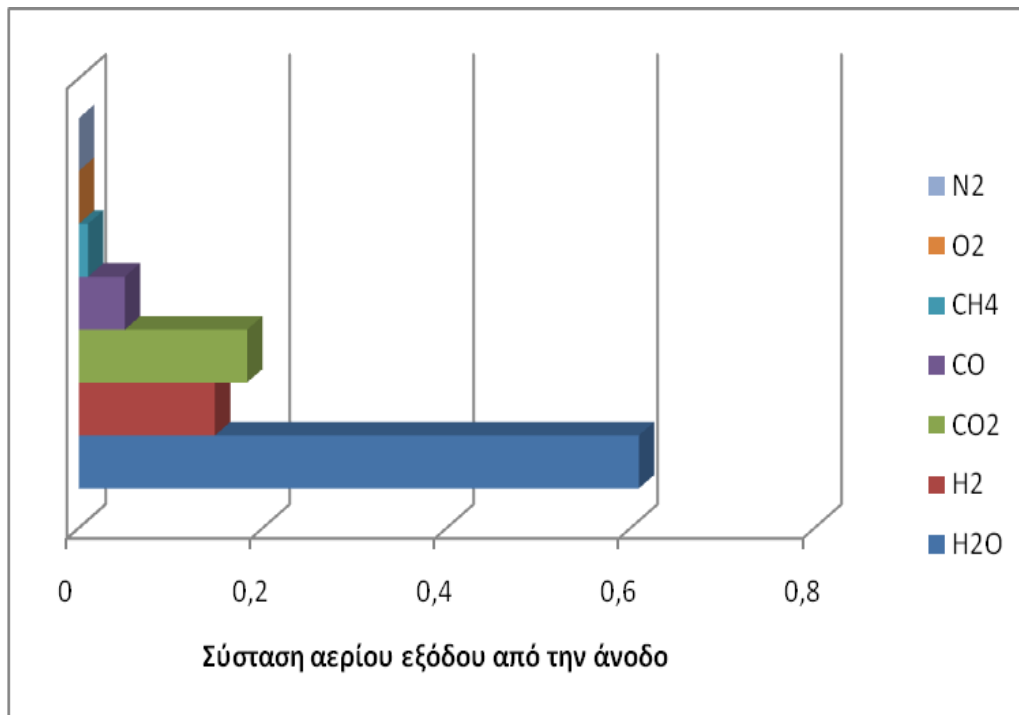
|   |        |    |
|---|--------|----|
| Θερμική ενέργεια εισόδου                              | 538,67 | kW |
| Θερμική ενέργεια αναμορφωμένου καυσίμου               | 539,55 | kW |
| Κατανάλωση ενέργειας (θερμότητας) για Steam Reforming | 220,62 | kW |
| Συνολική παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς                   | 364,62 | kW |
| Ίδια κατανάλωση ηλεκτρικής ισχύος                     | 190,3  | kW |
| Καθαρή παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς                     | 347,92 | kW |
| Συνολική παραγόμενη θερμότητα                         | 157,1  | kW |
| Συνολικός ηλεκτρικός βαθμός απόδοσης                  | 64,6   | %  |
| Συνολικός βαθμός απόδοσης (Συμπαραγωγή)               | 91,6   | %  |

Πίνακας 4.6: Ενεργειακά δεδομένα του συστήματος

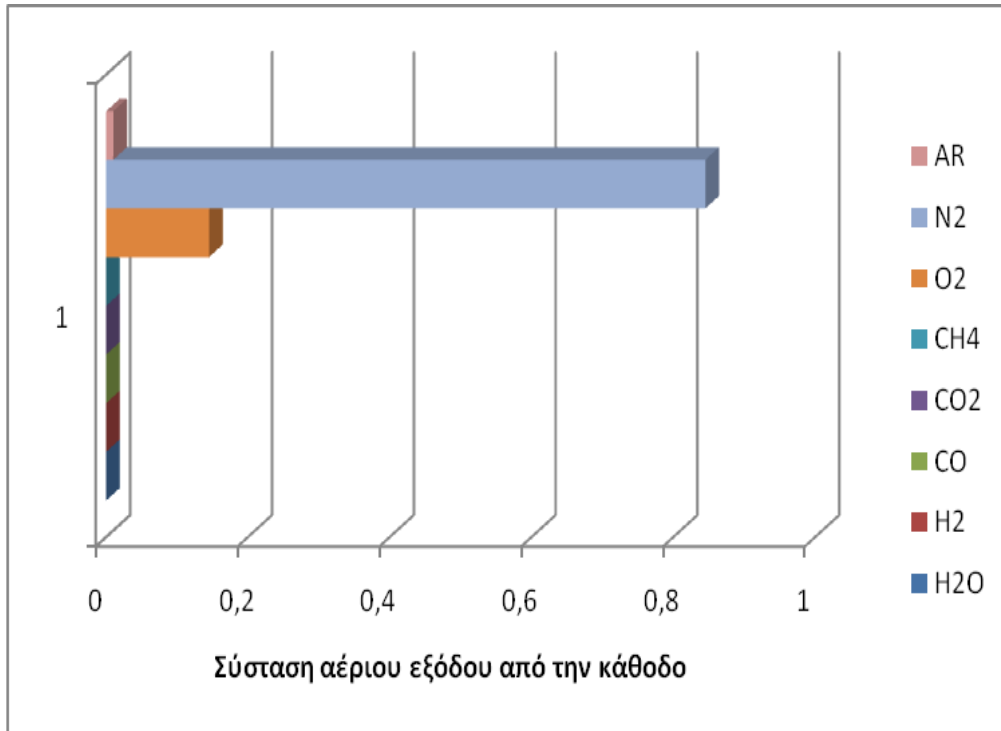
| Αναμορφωτής Καυσίμου                       |                 |        |      |
|--|-----------------|--------|------|
| Παροχή μάζας καυσίμου                      | $m_B$           | 40,4   | kg/h |
| Παροχή μάζας ατμού                         | $m_{H_2O}$      | 109,69 | kg/h |
| Καταναλισκόμενη θερμότητα                  | $Q$             | 220,62 | KW   |
| Ποσοστό υδρογόνου στο αναμορφωμένο καύσιμο | $x_{H_2O}$      | 22,4   | %    |
| Κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων SOFC      |                 |        |      |
| Παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς                 | $P_{el}$        | 273,52 | KW   |
| Βαθμός απόδοσης                            | $\eta_{el}$     | 40,4   | %    |
| Σύστημα                                    |                 |        |      |
| Καθαρή παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς          | $P_{el,net}$    | 347,92 | KW   |
| Παραγόμενη θερμότητα                       | $Q_{tot}$       | 157,1  | KW   |
| Ολικός ηλεκτρικός βαθμός απόδοσης          | $\eta_{el,tot}$ | 64,6   | %    |

Πίνακας 4.7: Παράμετροι Συστήματος Reformer-SOFC

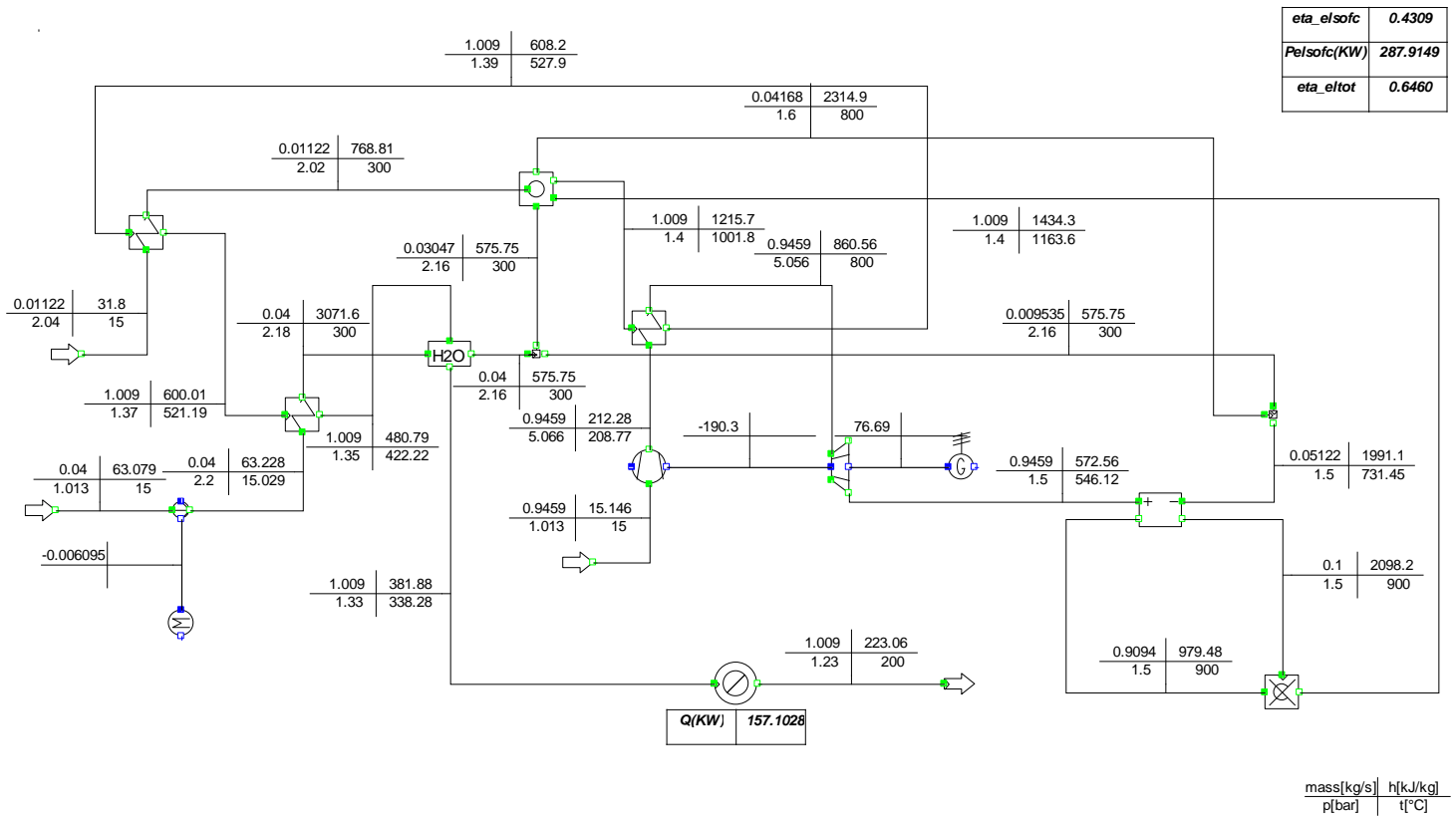
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται η σύσταση των αερίων εξόδου από το fuel cell στην άνοδο και στην κάθοδο. Η σύσταση έχει προκύψει από ισολογισμούς μάζας για κάθε συστατικό του αναμορφωμένου καυσίμου που εισέρχεται στην άνοδο χρησιμοποιώντας το συντελεστή χρησιμοποίησης καυσίμου  $U_f$ .



Σχήμα 4.19: Απεικόνιση σύστασης αερίων εξόδου από την άνοδο του fuel cell



Σχήμα 4.20: Απεικόνιση σύστασης αερίων εξόδου από την κάθοδο του fuel cell



Σχήμα 4.21: Συνδυασμένος κύκλος κυψέλης καυσίμου και μικροστροβίλου στο πρόγραμμα IPSE-pro

#### 4.9 Εξεργειακή ανάλυση του κύκλου

Η συνολική εξέργεια ενός συστήματος αποτελείται από τέσσερις διαφορετικού τύπου συνιστώσες εξέργειας οι οποίες είναι: η φυσική  $E^{PH}$ , η κινητική  $E^{KN}$ , η δυναμική  $E^{PT}$  και η χημική εξέργεια  $E^{CH}$ . Όταν αξιολογούμε την εξέργεια ενός συστήματος σχετικά με το περιβάλλον και το σύστημα αυτό βρίσκεται σε ηρεμία τότε η δυναμική και η κινητική εξέργεια του συστήματος είναι μηδενικές. Στο σύστημα που εξετάζεται θα ισχύει  $E^{KN}=E^{PT}=0$ . Η φυσική εξέργεια θεωρείται το μέγιστο θεωρητικό έργο που μπορεί να παραχθεί όταν το σύστημα περνάει από την αρχική του κατάσταση όπου η θερμοκρασία είναι  $T$  και η πίεση  $P$ , στην περιορισμένη κατάσταση ηρεμίας όπου η θερμοκρασία είναι  $T_o$  και η πίεση  $P_o$ . Η κινητική και η δυναμική εξέργεια είναι πλήρως μετατρέψιμες σε έργο όταν το σύστημα επιστρέφει σε ηρεμία σε σύγκριση με το περιβάλλον. Για το λόγο αυτό στην περίπτωση που εξετάζουμε είναι και οι δύο μηδέν. Η χημική εξέργεια είναι το μέγιστο θεωρητικό έργο που μπορεί να παραχθεί όταν το σύστημα περνάει από την κατάσταση ηρεμίας στην κατάσταση όπου βρίσκεται σε απόλυτη ισορροπία με το περιβάλλον.

Η φυσική εξέργεια στα ρεύματα αέρα, νερού, ατμού, καυσίμου, καυσαερίων υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\dot{E}^{PH} = \dot{m} \cdot [h - h_o - T_o \cdot (s - s_o)]$$

όπου υπολογίζεται σε πίεση και θερμοκρασία αναφοράς ( $P_o = 1 \text{ atm}$ ,  $T_o = 298.15 \text{ K}$ ).

Η χημική εξέργεια υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\dot{E}^{CH} = \dot{m} \cdot \frac{e^{-CH}}{MB}$$

όπου  $\dot{m}$  η παροχή μάζας,  $MB$  το μοριακό βάρος και  $e^{-CH}$  η γραμμομοριακή χημική εξέργεια. Η σχέση αυτή ισχύει για τα ρεύματα του νερού και του ατμού, ενώ για τον αέρα η χημική εξέργεια του αέρα θεωρείται μηδενική καθώς η χημική του σύσταση συμπίπτει με τη σύσταση του περιβάλλοντος. Η χημική εξέργεια του φυσικού αερίου υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την κατ'όγκον σύσταση του καυσίμου και την παραπάνω σχέση με μία μετατροπή:

$$\dot{E}^{CH} = \dot{m} \cdot \left( \frac{x_{CH_4} e_{CH_4}^{-CH}}{MB_{CH_4}} + \frac{x_{C_2H_6} e_{C_2H_6}^{-CH}}{MB_{C_2H_6}} + \frac{x_{C_3H_8} e_{C_3H_8}^{-CH}}{MB_{C_3H_8}} + \frac{x_{CO_2} e_{CO_2}^{-CH}}{MB_{CO_2}} + \frac{x_{N_2} e_{N_2}^{-CH}}{MB_{N_2}} \right)$$

όπου  $x_i$  η γραμμομοριακή σύσταση των συστατικών του φυσικού αερίου που εισέρχεται στον αναμορφωτή καυσίμου, και  $e^{-CH}$  η τιμή της γραμμομοριακής χημικής εξέργειας για κάθε συστατικό του καυσίμου. Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι η σύσταση του αέρα που απορρίπτεται από την κάθοδο της κυψέλης καυσίμου δε συμπίπτει με

την κανονική χημική σύσταση του αέρα. Άρα η χημική εξέργεια αυτού του ρεύματος δεν είναι μηδενική αλλά υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\dot{E}^{CH} = \dot{m} \cdot \left( \frac{x_{N_2} e_{N_2}^{-CH}}{MB_{N_2}} + \frac{x_{O_2} e_{O_2}^{-CH}}{MB_{O_2}} \right)$$

Η χημική εξέργεια του αναμορφωμένου καυσίμου και των καυσαερίων υπολογίζεται με μία πιο πολύπλοκη σειρά εξισώσεων. Αρχικά πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν ότι για να έρθει η ποσότητα των παραπάνω ρευμάτων σε πίεση και θερμοκρασία αναφοράς, τμήμα της ποσότητας τους θα συμπυκνωθεί. Δηλαδή σε θερμοκρασία 25 °C θα υπάρχει μίγμα υγρής και αέριας φάσης. Στο αναμορφωμένο καύσιμο και στα καυσαέρια περιέχεται υδρατμός. Η μερική πίεση των υδρατμών δίνεται από τη σχέση  $p_k = x_k p$  όπου  $x_k$  η γραμμομοριακή σύσταση των υδρατμών. Θεωρώντας την ψύξη των ρευμάτων αναμορφωμένου καυσίμου και καυσαερίων στη θερμοκρασία αναφοράς ( 25°C ), θεωρείται ότι σε 1 kmol αναμορφωμένου καυσίμου ή καυσαερίων θα περιλαμβάνεται ποσότητα (  $1-p_k$  ) kmol ξηρών προϊόντων και  $n_k$  kmol υδρατμών. Στη θερμοκρασία αυτή, η μερική πίεση του υδρατμού θα ισούται με την πίεση κορεσμού  $p_g(25^\circ C)=0,0317 \text{ bar}$ . Άρα, υπολογίζεται η ποσότητα του υδρατμού που περιλαμβάνεται στην αέρια φάση του αναμορφωμένου καυσίμου και των καυσαερίων ως εξής:

$$0,0317 \text{ bar} = \frac{n_k}{(1-p_k) + n_k} \cdot 1,013 \text{ bar}$$

Στους 25°C, 1 kmol μίγματος του αναμορφωμένου καυσίμου ή των καυσαερίων θα περιλαμβάνει (  $x_k - n_k$  ) kmol νερού. Κατά συνέπεια, η κατ' όγκο σύσταση των συστατικών του αναμορφωμένου καυσίμου και των καυσαερίων στην αέρια μορφή είναι (  $x_i$  ). Η συνεισφορά της αέριας φάσης των ρευμάτων αναμορφωμένου καυσίμου και καυσαερίων στη χημική εξέργεια υπολογίζεται από τη σχέση:  $\sum x_i e_i^{-CH} + \bar{R}T_o \sum x_i \ln(x_i)$ . Η γραμμομοριακή χημική εξέργεια των καυσαερίων υπολογίζεται:

$$e_{gas}^{-CH} = (1 - (x_k - n_k)) \cdot \left( \sum x_i e_i^{-CH} + \bar{R}T_o \sum x_i \ln(x_i) \right) + (x_k - n_k) \cdot e_{water}^{-CH}$$

και κατά συνέπεια η χημική εξέργεια των καυσαερίων προκύπτει ίση με:

$$\dot{E}^{CH} = \dot{m} \cdot \frac{e^{-CH}}{MB}$$

Παρακάτω παρουσιάζονται ένας πίνακας ( σύμφωνα με το μοντέλο I της αναφοράς [40] ) με την κάθε συνιστώσα της εξέργειας και τη συνολική εξέργεια σε κάθε θέση της μονάδας. Οι θέσεις θεωρούνται αυτές του σχήματος 4.1 και τα δεδομένα που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι από την αναφορά [40]:



| Παράμετροι Εξεργειακής Κατάστασης για<br>364 KW Fuel Cell/Microturbine Combined Cycle |                                      |                                      |                                      |                          |
|---|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| Θέση  | Χημική Κατάσταση                     | Φυσική εξέργεια E <sup>PH</sup> (kW) | Χημική εξέργεια E <sup>CH</sup> (kW) | Συνολική εξέργεια E (kW) |
| 1   | Αέρας                                | 0,08                                 | 0                                    | 0,08                     |
| 2   | Αέρας                                | 156,32                               | 0                                    | 156,32                   |
| 3   | Αέρας                                | 623,65                               | 0                                    | 623,65                   |
| 4   | Αέρας                                | 336,22                               | 0                                    | 336,22                   |
| 5   | Αέρας με άλλη σύσταση                | 37,78                                | 84,71                                | 122,49                   |
| 6   | Φυσικό αέριο                         | 6,18                                 | 1664,92                              | 1671,1                   |
| 7   | Φυσικό αέριο                         | 8,88                                 | 1664,92                              | 1673,8                   |
| 8   | Νερό                                 | 592,3                                | 2,367                                | 594,667                  |
| 9   | Νερό                                 | 593,9                                | 2,367                                | 593,9                    |
| 10  | Ατμός                                | 534,03                               | 5,378                                | 534,03                   |
| 11  | Ατμός                                | 494,42                               | 5,378                                | 499,8                    |
| 12  | Ατμός                                | 28,852                               | 5,378                                | 34,23                    |
| 13  | Αναμορφωμένο καύσιμο                 | 9,16                                 | 1946,73                              | 1955,89                  |
| 14  | Αναμορφωμένο καύσιμο με επιλέον ατμό | 982,01                               | 945,1213                             | 1927,13                  |
| 15  | Απορριπτόμενο αναμορφωμένο καύσιμο   | 1336,14                              | 114,37                               | 1450,51                  |
| 16  | Καυσαέρια                            | 829,25                               | 546,32                               | 1375,57                  |
| 17  | Καυσαέρια                            | 802,58                               | 546,32                               | 1348,9                   |
| 18  | Καυσαέρια                            | 171,14                               | 546,32                               | 717,46                   |
| 19  | Καυσαέρια                            | 166,21                               | 546,32                               | 712,53                   |
| 20  | Καυσαέρια                            | 110,11                               | 546,32                               | 656,43                   |
| 21  | Καυσαέρια                            | 32,6                                 | 546,32                               | 578,92                   |

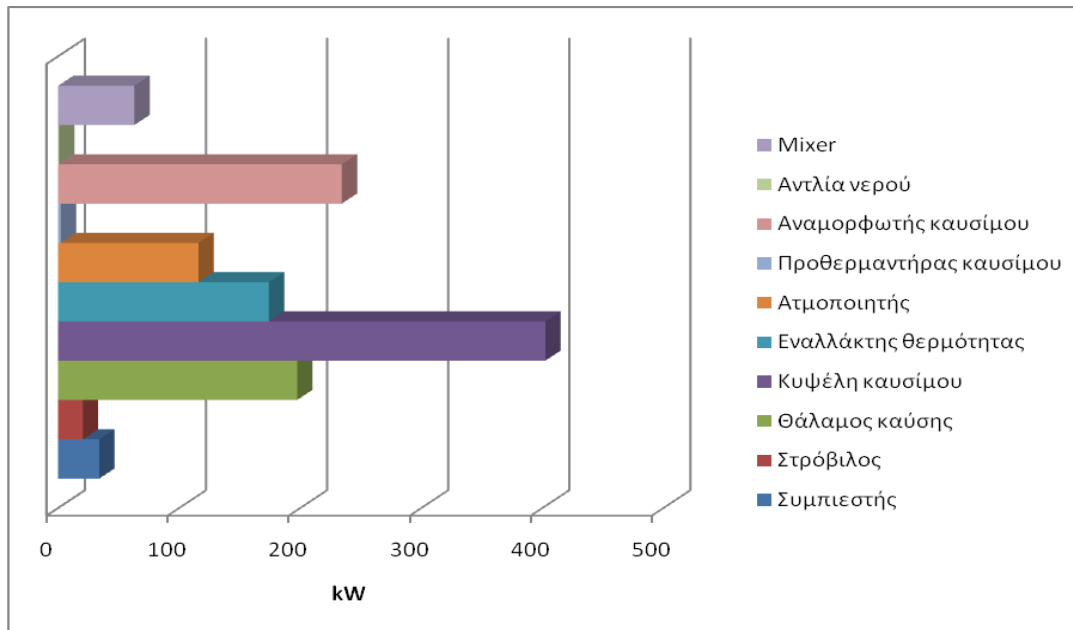
**Πίνακας 4.8:** Εξέργεια σε κάθε θέση της μονάδας με δεδομένα σύμφωνα με το μοντέλο I της αναφοράς [40]

Σε αυτό το σημείο θα γίνουν οι υπολογισμοί της καταστροφής εξέργειας σε κάθε συντελεστή της εγκατάστασης με βάση τη σχέση του ισολογισμού εξέργειας [αναφορές]:

$$\dot{E}_D = \sum_j \left( 1 - \frac{T_o}{T_j} \right) \cdot Q_j - W_{cv} + \sum_i \dot{m}_i e_i - \sum_e \dot{m}_e e_e$$

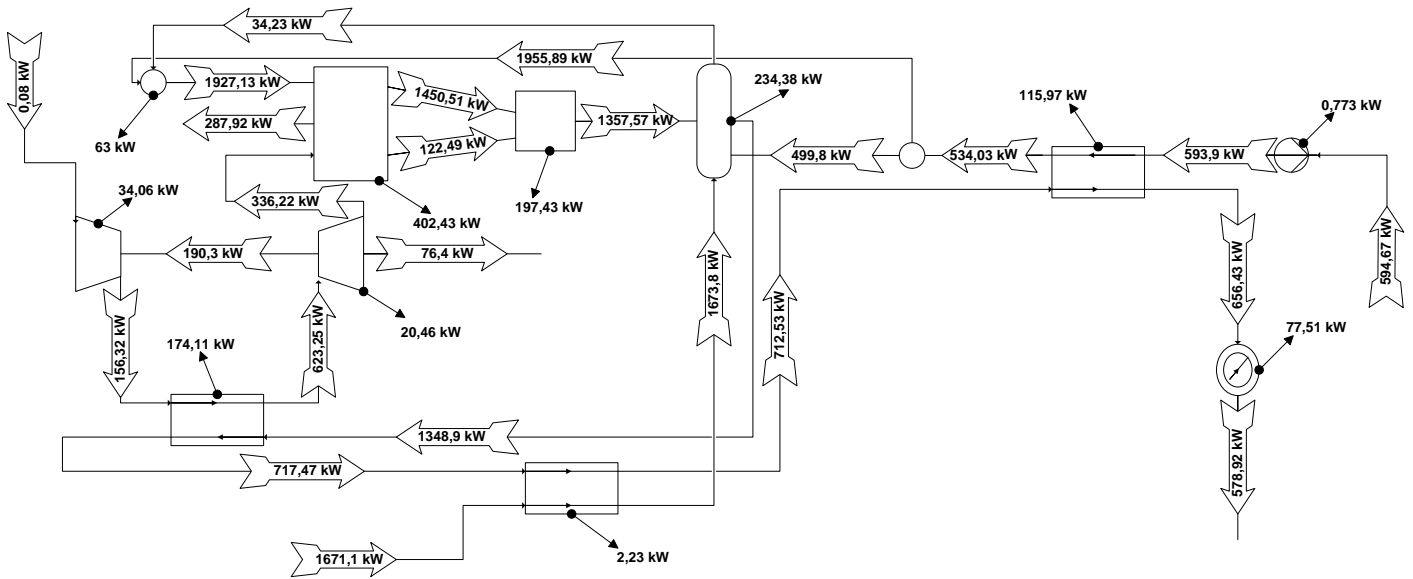
όπου  $\dot{E}_D$  η καταστροφή εξέργειας,  $\dot{E}_i = \sum_i \dot{m}_i e_i$  και  $\dot{E}_e = \sum_e \dot{m}_e e_e$  οι όροι του ρυθμού μεταφοράς της εξέργειας προς και από τον όγκο ελέγχου αντίστοιχα,  $W_{cv}$  ο ρυθμός μεταφοράς ενέργειας μέσω έργου και  $\sum_j \left(1 - \frac{T_o}{T_j}\right) \cdot Q_j$  ο ρυθμός μεταφοράς της εξέργειας λόγω μεταφοράς θερμότητας. Ο πρώτος αυτός όρος θα θεωρηθεί μηδενικός καθώς ο όγκος ελέγχου λαμβάνεται έτσι ώστε η μεταφορά θερμότητας να λαμβάνει χώρα στους 25 °C.

- Συμπιεστής αέρα:  $\dot{E}_D = -W_{cv} + \dot{E}_1 - \dot{E}_2 = -\frac{\dot{m}_{air}(h_1 - h_2)}{n_m} + \dot{E}_1 - \dot{E}_2 = 34,06kW$
- Εναλλάκτης θερμότητας υψηλής θερμοκρασίας:  $\dot{E}_D = \dot{E}_2 + \dot{E}_{17} - \dot{E}_3 - \dot{E}_{18} = 174,11kW$
- Στρόβιλος:  $\dot{E}_D = -W_{cv} + \dot{E}_3 - \dot{E}_4 = -\dot{m}_{air}(h_4 - h_3) \cdot n_m + \dot{E}_3 - \dot{E}_4 = 20,46kW$
- Αναμορφωτής καυσίμου:  $\dot{E}_D = \dot{E}_{11} + \dot{E}_{16} + \dot{E}_7 - \dot{E}_{13} - \dot{E}_{17} = 234,38kW$
- Mixer:  $\dot{E}_D = \dot{E}_{12} + \dot{E}_{13} + \dot{E}_{14} = 63kW$
- Αντλία νερού:  $\dot{E}_D = -W_{cv} + \dot{E}_8 - \dot{E}_9 = 0,773kW$
- Ατμοποιητής:  $\dot{E}_D = \dot{E}_9 + \dot{E}_{19} - \dot{E}_{10} - \dot{E}_{20} = 115,97kW$
- Προθερμαντήρας καυσίμου:  $\dot{E}_D = \dot{E}_6 + \dot{E}_{18} - \dot{E}_7 - \dot{E}_{19} = 2,23kW$
- Κυψέλη καυσίμου:  $\dot{E}_D = \dot{E}_4 + \dot{E}_{14} - \dot{E}_5 - \dot{E}_{15} - P_{el} = 402,43kW$
- Θάλαμος καύσης:  $\dot{E}_D = \dot{E}_5 + \dot{E}_{15} - \dot{E}_{16} = 197,43kW$

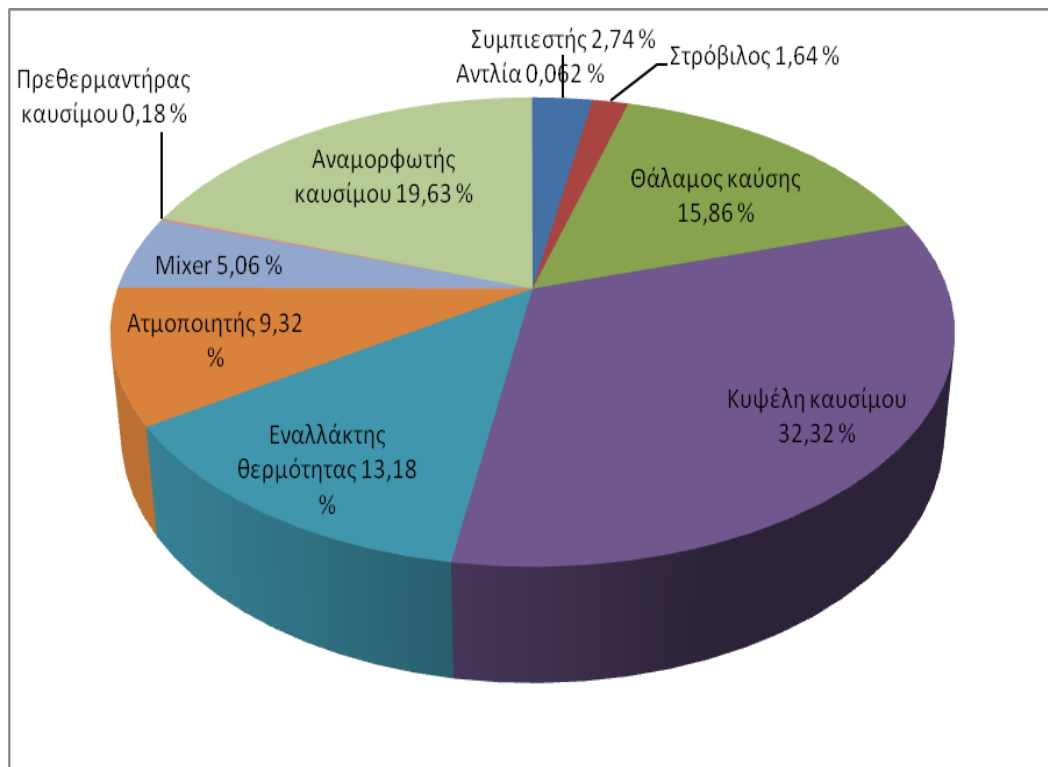


Σχήμα 4.22: Καταστροφή εξέργειας

Παρακάτω παρουσιάζεται και η ποσοστιαία καταστροφή εξέργειας των συντελεστών της εγκατάστασης και το διάγραμμα ροής εξέργειας. Η συνολική καταστροφή εξέργειας είναι 1244,83 kW.



**Σχήμα 4.23:** Διάγραμμα ροής εξέργειας της εγκατάστασης συνδυασμένου κύλου μικροστρόβιλου και κυψέλης καυσίμου



**Σχήμα 4.24:** Ποσοστιαία καταστροφή εξέργειας σε κάθε συντελεστή της εγκατάστασης

#### **4.10 Οικονομικά στοιχεία για την εγκατάσταση κυψέλης καυσίμου και μικροστροβίλου**

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η οικονομοτεχνική ανάλυση της εγκατάστασης. Τα κόστη των συντελεστών της εγκατάστασης υπολογίζονται ξεχωριστά και προστίθενται σε ένα ενιαίο κεφάλαιο, το οποίο αποτελεί το αρχικό κόστος της επένδυσης. Πρόκειται ουσιαστικά για όλες τις δαπάνες που πραγματοποιούνται μέχρι να αρχίσει η λειτουργία της μονάδας. Περιλαμβάνει κόστος μελέτης, οικοπέδου, μηχανημάτων ( αγορά και μεταφορά στην τοποθεσία εγκατάστασης ), κτιρίων, εγκαταστάσεων, εκπαίδευσης προσωπικού, ελέγχου και δοκιμών. Από την άλλη μεριά κάθε συνιστώσα της μονάδας απαιτεί περιοδική συντήρηση. Στο κόστος λειτουργίας και συντήρησης συμπεριλαμβάνονται το κόστος καυσίμων, λιπαντικών, νερού, ηλεκτρικής ενέργειας, ανταλλακτικών και άλλων υλικών, προσωπικού λειτουργίας και συντήρησης, ασφάλιστρα, φόρους, λογιστικά έξοδα και γενικά έξοδα. Το κόστος αυτό δεν είναι σταθερό αλλά μεταβάλλεται ανάλογα με τη χρονική περίοδο και συχνά μπορεί να υπερβαίνει το αρχικό κόστος της επένδυσης. [41].

Σύμφωνα με το συμβούλιο ενέργειας της Καλιφόρνιας ( [http://www.energy.ca.gov/distgen/equipment/fuel\\_cells/cost.html](http://www.energy.ca.gov/distgen/equipment/fuel_cells/cost.html) ) δίνονται οι παρακάτω τιμές για τους συντελεστές της εγκατάστασης:

- Μικροστροβίλος

Το κόστος του μικροστροβίλου σύμφωνα με την εταιρείες παραγωγής τους ( Capstone Turbine Corporation, Elliot Energy Systems κ.α. ) ανέρχεται στα (  $700\$/1100\$/KW$  ), [44],[46],  $538\€/917\€/kW$ . Στην εγκατάσταση που εξετάζεται η ισχύς του μικροστροβίλου ανέρχεται στα  $75 kW$ , τιμή αρκετά μικρή. Οπότε θα θεωρηθεί ότι το κόστος είναι  $900\€/KW$ . Θα πρέπει να σημειωθεί ότι για τη μετατροπή του μικροστροβίλου ώστε να εξυπηρετεί τις ανάγκες της συγκεκριμένης εγκατάστασης, θα χρειαστεί να μεταφερθεί ο θάλαμος καύσης μετά την κυψέλη καυσίμου. Αυτή η μετατροπή θα αυξήσει το κόστος της εγκατάστασης και θα ληφθεί υπ' όψιν στους παρακάτω υπολογισμούς. Όπως έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο 4.5 ο εναλλάκτης θερμότητας που χρησιμοποιείται είναι αυξημένων απαιτήσεων και μεγαλύτερων διαστάσεων σε σχέση με τους απλούς εναλλάκτες που χρησιμοποιούνται στις περισσότερες εφαρμογές μικροστροβίλων. Αυτό έχει ως συνέπεια το κόστος του μικροστροβίλου να αυξάνεται ακόμα περισσότερο.

Λόγω των λίγων κινούμενων μερών του μικροστροβίλου, η συντήρηση που απαιτείται είναι μικρή και μπορεί να παρέχει μεγάλη αξιοπιστία. Οι περισσότεροι κατασκευαστές προτείνουν έλεγχο συντήρησης κάθε 5.000-8.000 ώρες λειτουργίας. [44],[46]. Το κόστος συντήρησης και λειτουργίας σύμφωνα με εμπειρικά δεδομένα ανέρχεται στα (  $0.005\$/0.016\$/kW$  )  $0.0042\€/0.013\€/kW$ . [44],[46]. Στη συγκεκριμένη εργασία το κόστος αυτό λαμβάνεται ίσο με  $0.012\€/KWh$ .

- Κυψέλη καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου έχουν ελάχιστες απαιτήσεις συντήρησης, ενώ το σύστημα εφοδιασμού καυσίμου και ο αναμορφωτής απαιτούν περιοδικό έλεγχο συντήρησης ( μία φορά το χρόνο ). [46]. Το αρχικό κόστος κεφαλαίου για τις κυψέλες

καυσίμου στερεών οξειδίων ανέρχεται στα 1250€/kW ενώ το κόστος συντήρησης και λειτουργίας είναι 0.01€/kWh. [46]. Η διάρκεια ζωής καθορίζεται στις 40000 ώρες λειτουργίας. Στο κόστος αυτό πρέπει να συμπεριληφθεί το κόστος του inverter το οποίο προσεγγίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$C_{inverter} = 10^5 \cdot \left( \frac{P_{el,SOFC}}{500} \right)^{0.70} \quad [8],[54].$$

Το κόστος της γεννήτριας συμπεριλαμβάνεται στους υπολογισμούς.

- Αναμορφωτής καυσίμου ( φυσικού αερίου )

Το κόστος του αναμορφωτή καυσίμου υπολογίζεται με βάση τον όγκο του χρησιμοποιούμενου καταλύτη (  $V_{reformer}$  ) και την επιφάνεια ανταλλαγής (  $A_{reformer}$  ). Σύμφωνα με τις αναφορές [8],[54] το κόστος ενός αναμορφωτή καυσίμου steam methane reforming είναι:

$$C_{reformer} = 130 \cdot \left( \frac{A_{reformer}}{0.093} \right)^{0.75} + 3240 \cdot V_{reformer}^{0.4} + 21280.5 \cdot V_{reformer}.$$

- Λοιποί συντελεστές της μονάδας

Το κεφαλαιακό κόστος για τους εναλλάκτες θερμότητας υπολογίζεται με βάση την επιφάνεια ανταλλαγής θερμότητας (  $A_{HE}$  ):

$$C_{HE} = 130 \cdot \left( \frac{A_{HE}}{0.093} \right)^{0.78} \cdot [8],[54]$$

Τα υπόλοιπα βοηθητικά μέρη της εγκατάστασης ( mixer, splitter, σωλήνες ) θεωρούνται το καθορισμένο ποσοστό του 10% του κόστους του stack. [8],[54]. Για την αντλία νερού το κόστος της ( συμπεριλαμβανομένου και της γεννήτριας ), υπολογίζεται με βάση το έργο της αντλίας  $W_{pump}$  και το συντελεστή διόρθωσης της απόδοσης  $f_\eta$  που εξαρτάται από το βαθμό απόδοσης της αντλίας  $\eta_{pump}$ :

$$C_{pump} = 442 \cdot W_{pump}^{0.71} \cdot 1.41 \cdot f_\eta \quad [8],[54].$$

$$f_\eta = 1 + \left( 1 - 0.8 / 1 - \eta_{pump} \right).$$

Στα παραπάνω κόστη θα πρέπει να προσθέσουμε το κόστος μεταφοράς των συντελεστών της μονάδας την τοποθεσία λειτουργίας, καθώς και το κόστος εγκατάστασης της συγκεκριμένης μονάδας τα οποία θα υπολογιστούν ως το ποσοστό του 20% του κόστους αγοράς του εξοπλισμού. [54],[10].

Μετά από υπολογισμούς του συνολικού αρχικού κόστους σύμφωνα με τους παραπάνω τύπους για κάθε συντελεστή στο πρόγραμμα excel προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

| <b>Κόστος Μονάδας Συνδυασμένου κύκλου μικροστροβίλου και κυψέλης καυσίμου</b> |  |   |
|---|--|---|
| <b>Κόστος Αγοράς<br/>Συντελεστών</b>  | <b>Κόστος Μεταφοράς<br/>&amp; Εγκατάστασης</b> | <b>Συνολικό Αρχικό Κόστος<br/>Επένδυσης</b> |
| 930.526,6 €   | 93.052,7 €                                     | 1.023.579,3 €                               |

**Πίνακα 5.1:** Αρχικό Κόστος επένδυσης της Μονάδας συνδυασμένου κύκλου μικροστροβίλου και κυψέλης καυσίμου

Μετά το κόστος αγοράς του εξοπλισμού πρέπει να υπολογιστεί το κόστος συντήρησης και λειτουργίας της μονάδας. Παραπάνω έχουν αναφερθεί τα κόστη για κάθε συντελεστή ανηγμένα σε kW. Το κόστος συντήρησης και λειτουργίας της εγκατάστασης αποτελείται από το σταθερό και το μεταβλητό κόστος. Η διάρκεια ζωής του μικροστροβίλου θεωρείται 5 έτη ενώ η διάρκεια ζωής της κυψέλης καυσίμου 4,5 με 5 έτη. Η μονάδα προορίζεται να λειτουργεί για 20 έτη με μέσο όρο 20 ώρες λειτουργίας τη μέρα. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται τα τεχνικά και οικονομικά στοιχεία με βάση τα οποία έγιναν οι οικονομικοί υπολογισμοί. [55],[56],[57].

| <b>Τεχνικά Στοιχεία</b>  |
|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>- Καθαρά παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς: <math>P_{el,tot} = 347,92 \text{ kW}_e</math></li> <li>- Ωφέλιμη θερμική ισχύς: <math>Q = 157,1 \text{ kW}_{th}</math></li> <li>- Αναγκαία ισχύς κίνησης συμπιεστή και αντλίας: <math>W = 77 \text{ kW}</math></li> <li>- Καύσιμο: Φυσικό αέριο : <math>H_u = 36.400 \text{ kJ/Nm}^3</math></li> <li>- Κατανάλωση καυσίμου: <math>V_f = 0,017 \text{ Nm}^3/\text{sec}</math></li> <li>- Διάρκεια Λειτουργίας: <math>H = 6.600 \text{ h}/\text{έτος}</math>. Για ευκολία στους υπολογισμούς θεωρείται ότι οι ώρες αυτές ισοκατανέμονται σε 11 μήνες, ενώ ένας μήνας διατίθεται για συντήρηση</li> </ul>   |
| <b>Οικονομικά Στοιχεία</b>   |
| <p>Αρχικό κόστος μονάδας ( συμπεριλαμβανομένου του κόστους εγκατάστασης):<br/> <math>C_o = 1.023.579,3 \text{ €}</math> ( ειδικό κόστος: <math>c_o = 2942 \text{ €/kW}_e</math> )</p> <p>Αξία εκποίησης στο τέλος της χρονικής διάρκειας ζωής: 0€<br/> ( καθώς κάθε 5 έτη θα χρειάζεται αντικατάσταση του μικροστροβίλου και της κυψέλης καυσίμου και η μονάδα θα λειτουργεί για 25 έτη )</p> <p>Περίοδος κατασκευής: 2 έτη<br/> Τρόπος πληρωμής:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 30 % στην αρχή της περιόδου από ίδια κεφάλαια</li> <li>• 30% στον 1 χρόνο από επιχορήγηση</li> <li>• 40% στο τέλος της κατασκευής της μονάδας από δάνειο</li> </ul> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Τεχνική διάρκεια της μονάδας: <math>N_t = 20 \text{ έτη}</math></li> <li>- Περίοδος οικονομικής ανάλυσης: <math>N_e = 20 \text{ έτη}</math></li> <li>- Περίοδος λογιστικής απόσβεσης: <math>N_a = 15 \text{ έτη}</math> ( γραμμική απόσβεση ) , [41]</li> <li>- Περίοδος αποπληρωμής του δανείου: <math>N_L = 10 \text{ έτη}</math></li> </ul> |

- Επιτόκιο δανεισμού:  $r_L = 8\%$  ( μέθοδος ίσων τοκοχρεολυσίων )
- Επιτόκιο αγοράς:  $10\%$
- Γενικός δείκτης πληθωρισμού:  $4\%$
- Δείκτης πληθωρισμού του καυσίμου:  $5\%$

Τιμολόγιο ηλεκτρισμού ( πώληση από το δίκτυο προς βιομηχανία ):

Χρέωση ισχύος ( χρεωστέα ζήτηση ):  $XZ = 10 \text{ €/kW}$

Χρέωση ενέργειας: Οι πρώτες  $400 \text{ kWh/kW}$ :  $c_{e1} = 0,054 \text{ €/kWh}$

Οι υπόλοιπες  $\text{kWh/kW}$ :  $c_{e2} = 0,035 \text{ €/kWh}$

Πώληση περίσσειας ενέργειας: Ηλεκτρισμός :  $r_e = 0,08785 \text{ €/kWh}$

Κόστος καυσίμου:  $c_f = 0,2 \text{ €/Nm}^3$

Σταθερές ετήσιες δαπάνες συντήρησης και λειτουργίας:  $\Sigma\Delta = 5\%$  του  $C_o$

Μεταβλητές ετήσιες δαπάνες συντήρησης και λειτουργίας:  $M\Delta = 5 \text{ €/MW}_e$

Φορολογική κλίμακα του επενδυτή:  $\varphi = 0,35$

Ετήσια ασφάλιστρα:  $A\Sigma = 1\%$  του  $C_o$

### Πίνακας 5.2: Τεχνικά και οικονομικά δεδομένα της μονάδας

Παρακάτω θα υπολογιστούν τα πιο σημαντικά οικονομικά μεγέθη, [41], της εγκατάστασης με στόχο να διαπιστωθεί η βιωσιμότητα της επένδυσης και κατά πόσο συμφέρει τον επενδυτή ή όχι. Όλα τα κόστη θα ανάγονται σε παρούσα αξία. Οι ετήσιες ταμειακές ροές που χρειάζονται για τον παραπάνω υπολογισμό θα παρουσιαστούν σε πίνακες.

Η αρχική ταμειακή ροή της επένδυσης είναι:

$$F_o = \Pi_\varepsilon + L - C_o = (\pi_\varepsilon + l - 1) \cdot C_o$$

όπου  $\Pi_\varepsilon$ : το ποσό επιχορήγησης

$L$ : το ποσό του δανείου

$\pi_\varepsilon$ : το ποσοστό επιχορήγησης, εκφρασμένο ως δεκαδικός αριθμός:  $\pi_\varepsilon = \Pi_\varepsilon / C_o$

$l$ : το ποσοστό δανειακού κεφαλαίου, εκφρασμένο ως δεκαδικός αριθμός:

$l = L / C_o$ .

Η αρχική ταμειακή ροή για τη μονάδα μικροστροβίλου και κυψέλης καυσίμου προκύπτει:

$$F_o = (0,3 + 0,4 - 1) \cdot 443.605,7 = -307.073,8 \text{ €}$$

Η αρχική ταμειακή ροή πρέπει να αναχθεί στην παρούσα αξία της δηλαδή μετά τη λήξη της κατασκευής της εγκατάστασης ( 2 έτη ):

$$P_o = F_o \cdot (1 + i)^{2,5} = -307.073,8 \cdot (1 + 0,1)^2 = -371.559,3 \text{ €}$$

Στη συνέχεια υπολογίζονται τα οφέλη από την ηλεκτροπαραγωγή που χρησιμοποιείται για ίδια κατανάλωση ( κίνηση του συμπιεστή και της αντλίας ) και το κόστος που αποφεύγεται αν αγοράζόταν από το δίκτυο:

- Μηνιαία ηλεκτροπαραγωγή για ιδιοκατανάλωση:  
 $E_{\eta} = (20 \cdot 30)h \cdot 77kW = 46.200kWh$
- Πρώτες 400 kWh:  $E_{\eta\alpha} = 400kWh/kW \cdot 77kW = 30.800kWh$
- Υπόλοιπες kWh:  $E_{\eta\beta} = (46.200 - 36.800)kWh = 15.400kWh$

Μηνιαίο κόστος ηλεκτροπαραγωγής για κίνηση συμπιεστή και αντλίας που αποφεύγεται χάρη στο σύστημα συμπαραγωγής:

$$C_{e\mu} = XZ \cdot 77kW + E_{\eta\alpha} \cdot c_{e1} + E_{\eta\beta} \cdot c_{e2} \text{ (€)}$$

Κόστος ηλεκτρισμού κάθε έτους που αποφεύγεται χάρη στη μονάδα συμπαραγωγής:

$$C_e = 11 \cdot C_{e\mu} \text{ (€)}$$

Κόστος θερμότητας κάθε έτους που αποφεύγεται χάρη στη μονάδα συμπαραγωγής:

$$C_h = \frac{c_f \cdot Q \cdot 6.600 \cdot 3.600}{H_u \cdot \eta} \text{ (€)}$$

Έσοδα κάθε έτους από πώληση παραγόμενου ηλεκτρισμού ( $R_e$ ):

$$R_e = P_{el,tot} \cdot 6.600h \cdot r_e \text{ (€)}$$

Κόστος καυσίμου κάθε έτους για τη μονάδα συμπαραγωγής:

$$C_f = c_f \cdot V_f \cdot 6.600h \cdot 3.600 \frac{s}{h} \text{ (€)}$$

Κόστος λειτουργίας και συντήρησης κάθε έτους για τη μονάδα:

$$C_{OM} = \Sigma\Delta + M\Delta + A\Sigma \text{ (€)}$$

Επομένως το ετήσιο λειτουργικό όφελος από τη λειτουργία της μονάδας μικροστροβίλου και κυψέλης καυσίμου ορίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$f_t = (C_e + R_e + R_h - C_f - C_{OM})_t \text{ (€)}$$

Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι όλα τα παραπάνω μεγέθη δε διατηρούνται σταθερά αλλά από έτος σε έτος αυξάνονται λόγω του πληθωρισμού. Οπότε για κάθε έτος τα πραγματικά ποσά θα είναι αυξημένα κατά το ποσοστό του πληθωρισμού. Θα παρουσιαστεί ένας πίνακας με όλα τα παραπάνω μεγέθη για κάθε έτος.



| t (έτος) | C <sub>e</sub> (€) | R <sub>e</sub> (€) | C <sub>h</sub> (€) | C <sub>OM</sub> (€) | C <sub>f</sub> (€) | f <sub>t</sub> (€) |
|----------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| 0        |                    |                    |                    |                     |                    |                    |
| 1        | 33880              | 201727,5           | 31748,171          | 68276,4483          | 80784              | 118295,2           |
| 2        | 35235,2            | 209796,6           | 33018,098          | 71007,5062          | 84823,2            | 122219,2           |
| 3        | 36644,61           | 218188,5           | 34338,822          | 73847,8065          | 89064,36           | 126259,7           |
| 4        | 38110,39           | 226916             | 35712,375          | 76801,7187          | 93517,58           | 130419,5           |
| 5        | 39634,81           | 235992,6           | 37140,87           | 79873,7875          | 98193,46           | 134701,1           |
| 6        | 41220,2            | 245432,3           | 38626,505          | 83068,739           | 103103,1           | 139107,2           |
| 7        | 42869,01           | 255249,6           | 40171,565          | 86391,4885          | 108258,3           | 143640,4           |
| 8        | 44583,77           | 265459,6           | 41778,428          | 89847,1481          | 113671,2           | 148303,5           |
| 9        | 46367,12           | 276078             | 43449,565          | 93441,034           | 119354,8           | 153098,9           |
| 10       | 48221,8            | 287121,1           | 45187,547          | 97178,6754          | 125322,5           | 158029,3           |
| 11       | 50150,68           | 298606             | 46995,049          | 101065,822          | 131588,6           | 163097,3           |
| 12       | 52156,7            | 310550,2           | 48874,851          | 105108,455          | 138168,1           | 168305,3           |
| 13       | 54242,97           | 322972,2           | 50829,845          | 109312,793          | 145076,5           | 173655,8           |
| 14       | 56412,69           | 335891,1           | 52863,039          | 113685,305          | 152330,3           | 179151,3           |
| 15       | 58669,2            | 349326,8           | 54977,561          | 118232,717          | 159946,8           | 184794             |
| 16       | 61015,97           | 363299,8           | 57176,663          | 122962,026          | 167944,1           | 190586,3           |
| 17       | 63456,6            | 377831,8           | 59463,729          | 127880,507          | 176341,3           | 196530,3           |
| 18       | 65994,87           | 392945,1           | 61842,279          | 132995,727          | 185158,4           | 202628,1           |
| 19       | 68634,66           | 408662,9           | 64315,97           | 138315,557          | 194416,3           | 208881,6           |
| 20       | 71380,05           | 425009,4           | 66888,609          | 143848,179          | 204137,1           | 215292,7           |
| 21       | 74235,25           | 442009,8           | 69564,153          | 149602,106          | 214344             | 221863,1           |
| 22       | 77204,66           | 459690,2           | 72346,719          | 155586,19           | 225061,2           | 228594,2           |
| 23       | 80292,85           | 478077,8           | 75240,588          | 161809,638          | 236314,3           | 235487,3           |
| 24       | 83504,56           | 497200,9           | 78250,211          | 168282,023          | 248130             | 242543,7           |
| 25       | 86844,75           | 517088,9           | 81380,22           | 175013,304          | 260536,5           | 249764,1           |

**Πίνακας 5.3:** Κόστη και έσοδα για κάθε έτος από τη λειτουργία της μονάδας

Για να υπολογιστεί η καθαρή ταμειακή ροή κάθε έτους, πρέπει να είναι γνωστό το φορολογικό σύστημα, οι όροι του δανείου, η μέθοδος απόσβεσης. [41]. Χρησιμοποιείται η παρακάτω σχέση:

$$F_t = f_t - A_{L_t} - \phi \cdot f_{\phi t} + V_{s,N} \text{ (€)}$$

όπου:

$F_t$ : η καθαρή ταμειακή ροή κάθε έτους

$f_t$ : το λειτουργικό όφελος κάθε έτους

$A_{L_t}$ : τα ίσα ετήσια ποσά εξόφλησης του κεφαλαίου και των τόκων του δανείου (τοκοχρεολύσια)

$\phi$ : φορολογική κλίμακα του επενδυτή

$f_{\phi t}$ : φορολογητέα κέρδη του κάθε έτους  $t$

$V_{s,N}$ : αξία εκποίησης στο τέλος της λειτουργίας της μονάδας (= 0, στη συγκεκριμένη μονάδα)

Η εξόφληση του δανείου θα γίνει με τη μέθοδο ίσων τοκοχρεολυσίων, [41], οπότε το ετήσιο τοκοχρεολύσιο υπολογίζεται από τη σχέση:

$$A_{L_t} = L \cdot CRF(N_L, r_L), \quad t=1,2,\dots,10$$

$$A_{L_t} = 0, \quad t > 10$$

όπου:

$N_L$ : η περίοδος αποπληρωμής του δανείου ( σε έτη )

$r_L$ : το επιτόκιο δανεισμού

$L$ : το ποσό του δανείου,  $L = 0,4 \cdot C_o = 409.431,7 \text{€}$

$CRF$ : ο συντελεστής ανάκτησης κεφαλαίου ή συντελεστής τοκοχρεολυτικής απόσβεσης ο οποίος υπολογίζεται από τη παρακάτω σχέση, όπου ανάλογα με την κάθε περίπτωση χρησιμοποιείται το κατάλληλο επιτόκιο  $i$  και η κατάλληλη περίοδος  $N$

$$CRF(N, i) = \frac{i \cdot (1+i)^N}{(1+i)^N - 1} = \frac{i}{1 - (1+i)^{-N}}$$

και για τη συγκεκριμένη μονάδα για το τοκοχρεολύσιο του δανείου είναι

$$CRF(10, 0,08) = 0,15$$

Το φορολογητέο εισόδημα κάθε έτους  $t$ , υπολογίζεται από τη σχέση:

$$f_{\phi_t} = f_t - A_t - I_{L_t} \text{ (€)}$$

όπου:

$A_t$ : η ετήσια λογιστική απόσβεση

$I_{L_t}$ : οι τόκοι δανείου του έτους  $t$  ( θεωρείται ότι οι τόκοι δανείου αποτελούν έξοδο που απαλλάσσεται από τη φορολογία )

και επειδή χρησιμοποιείται η μέθοδος της λογιστικής απόσβεσης:

$$A_t = \frac{C_o}{N_a}, \quad t=1,2,\dots,20$$

$$A_t = 0, \quad t > 20$$

όπου  $N_a$  η περίοδος λογιστικής απόσβεσης.

Όταν το δάνειο εξοφλείται με ίσα τοκοχρεολύσια, οι τόκοι μειώνονται σταδιακά κατά τη διάρκεια της περιόδου αποπληρωμής, και υπολογίζονται με τον ακόλουθο τρόπο. Το ποσό, στο οποίο επιβάλλεται τόκος, είναι το υπόλοιπο του δανείου στην αρχή της περιόδου. Το ποσό που καταβάλλεται στο τέλος μιας περιόδου ( π.χ. ενός έτους ) καλύπτει τους τόκους της περιόδου αυτής και μέρος του

κεφαλαίου. Για να μετατραπεί η λογική αυτή σε βήματα υπολογισμών, ορίζονται τα ακόλουθα μεγέθη:

$L_t$ : υπόλοιπο του δανείου στην αρχή του έτους  $t$

Για  $t = 1$ , είναι  $L_1 = L$

$I_{L_t}$ : τόκοι δανείου κατά τη διάρκεια του έτους  $t$ :  $I_{L_t} = r_L L_t$

$\Delta L_t$ : μείωση του ποσού του δανείου κατά το έτος  $t$ :  $\Delta L_t = A_{L_t} - I_{L_t}$

$L_{t+1}$ : υπόλοιπο ποσό του δανείου στην αρχή του έτους  $t+1$ :  $L_{t+1} = L_t - \Delta L_t = L_t - A_{L_t} + I_{L_t}$

Μετά την εξόφληση του δανείου είναι:  $I_{L_t} = 0$  για  $t > N_L$ .

Θα παρουσιαστεί ένας πίνακας με όλα τα παραπάνω μεγέθη για κάθε έτος.

| t(έτη) | $A_{L_t}$ (€) | $A_t$ (€) | $I_{L_t}$ (€) | $\Delta L_t$ (€) | $L_t$ (€) | $f_{\phi t}$ (€) | $F_t$ (€) |
|--------|---------------|-----------|---------------|------------------|-----------|------------------|-----------|
| 0      |               |           |               |                  |           |                  | -371559,3 |
| 1      | 61017,4       | 102357,9  | 32754,54      | 28262,86         | 409431,7  | -16817,2         | 63163,86  |
| 2      | 61017,4       | 102357,9  | 30493,51      | 30523,89         | 381168,9  | -10632,3         | 64923,08  |
| 3      | 61017,4       | 102357,9  | 28051,6       | 32965,8          | 350645    | -4149,8          | 66694,75  |
| 4      | 61017,4       | 102357,9  | 25414,33      | 35603,07         | 317679,2  | 2647,205         | 68475,55  |
| 5      | 61017,4       | 102357,9  | 22566,09      | 38451,31         | 282076,1  | 9777,053         | 70261,7   |
| 6      | 61017,4       | 102357,9  | 19489,98      | 41527,42         | 243624,8  | 17259,27         | 72049,04  |
| 7      | 61017,4       | 102357,9  | 16167,79      | 44849,61         | 202097,4  | 25114,72         | 73832,88  |
| 8      | 61017,4       | 102357,9  | 12579,82      | 48437,58         | 157247,8  | 33365,72         | 75608,07  |
| 9      | 61017,4       | 102357,9  | 8704,814      | 52312,59         | 108810,2  | 42036,15         | 77368,84  |
| 10     | 61017,4       | 102357,9  | 4519,807      | 56497,59         | 56497,59  | 51151,57         | 79108,86  |
| 11     | 0             | 102357,9  | 0             | 0                | 0         | 60739,32         | 141838,5  |
| 12     | 0             | 102357,9  | 0             | 0                | 0         | 65947,33         | 145223,7  |
| 13     | 0             | 102357,9  | 0             | 0                | 0         | 71297,85         | 148701,5  |
| 14     | 0             | 102357,9  | 0             | 0                | 0         | 76793,32         | 152273,6  |
| 15     | 0             | 102357,9  | 0             | 0                | 0         | 82436,07         | 155941,4  |
| 16     | 0             | 102357,9  | 0             | 0                | 0         | 88228,36         | 159706,4  |
| 17     | 0             | 102357,9  | 0             | 0                | 0         | 94172,37         | 163570    |
| 18     | 0             | 102357,9  | 0             | 0                | 0         | 100270,2         | 167533,5  |
| 19     | 0             | 102357,9  | 0             | 0                | 0         | 106523,7         | 171598,3  |
| 20     | 0             | 102357,9  | 0             | 0                | 0         | 112934,8         | 175765,6  |
| 21     | 0             | 0         | 0             | 0                | 0         | 221863,1         | 144211    |
| 22     | 0             | 0         | 0             | 0                | 0         | 228594,2         | 148586,2  |
| 23     | 0             | 0         | 0             | 0                | 0         | 235487,3         | 153066,8  |
| 24     | 0             | 0         | 0             | 0                | 0         | 242543,7         | 157653,4  |
| 25     | 0             | 0         | 0             | 0                | 0         | 249764,1         | 162346,7  |

**Πίνακας 5.4:** Πορεία υπολογισμού καθαρής ταμειακής ροής κάθε έτους λειτουργίας

Καθαρή παρούσα αξία είναι η παρούσα αξία του συνολικού καθαρού κέρδους μιας επένδυσης, που προκύπτει ως διαφορά μεταξύ της παρούσας αξίας όλων των εσόδων και της παρούσας αξίας των δαπανών κατά τη διάρκεια της επένδυσης. Ως

χρόνος αναφοράς για τον υπολογισμό της παρούσας αξίας των διαφόρων ποσών επιλέγεται η αρχή του πρώτου έτους λειτουργίας της μονάδας. [41]. Η καθαρή παρούσα αξία υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$NPV = \sum_{t=0}^{N_t} \frac{F_t}{(1+i)^t}$$

όπου όλα τα μεγέθη έχουν οριστεί παραπάνω. Επομένως για να βρεθεί η καθαρή παρούσα αξία της επένδυσης στα 25 έτη λειτουργίας, πρέπει πρώτα οι καθαρές ταμειακές ροές να αναχθούν στην παρούσα αξία του έτους που ανήκουν και στη συνέχεια να βρεθεί το άθροισμα. Κάθε έτος θα προκύπτει ένα νέο άθροισμα που θα είναι η καθαρή παρούσα αξία του έτους.

| t ( έτη ) | $\frac{F_t}{(1+i)^t}$ (€) | $\sum_{i=1}^{N_t} \frac{F_t}{(1+i)^t}$ (€) |
|-----------|---------------------------|--|
| 0         | -371559,3                 | -371559,3                                  |
| 1         | 57421,69                  | -314137,6                                  |
| 2         | 53655,43                  | -260482,2                                  |
| 3         | 50108,76                  | -210373,4                                  |
| 4         | 46769,72                  | -163603,7                                  |
| 5         | 43626,99                  | -119976,7                                  |
| 6         | 40669,8                   | -79306,9                                   |
| 7         | 37887,94                  | -41418,95                                  |
| 8         | 35271,72                  | -6147,232                                  |
| 9         | 32811,94                  | 26664,71                                   |
| 10        | 30499,89                  | 57164,6                                    |
| 11        | 49713,53                  | 106878,1                                   |
| 12        | 46272,74                  | 153150,9                                   |
| 13        | 43073,54                  | 196224,4                                   |
| 14        | 40098,4                   | 236322,8                                   |
| 15        | 37331,13                  | 273653,9                                   |
| 16        | 34756,76                  | 308410,7                                   |
| 17        | 32361,45                  | 340772,1                                   |
| 18        | 30132,38                  | 370904,5                                   |
| 19        | 28057,7                   | 398962,2                                   |
| 20        | 26126,43                  | 425088,6                                   |
| 21        | 19487,32                  | 444576                                     |
| 22        | 18253,22                  | 462829,2                                   |
| 23        | 17094,21                  | 479923,4                                   |
| 24        | 16005,85                  | 495929,2                                   |
| 25        | 14983,95                  | 510913,2                                   |

**Πίνακας 5.4:** Πορεία υπολογισμού καθαρής παρούσας αξίας

Προκύπτει στα 25 έτη  $NPV = 251.311 \text{ €} > 0$  που σημαίνει ότι η επένδυση είναι οικονομικά βιώσιμη κάτω από τις συνθήκες που έχουν θεωρηθεί. Η απόδοση της επένδυσης είναι υψηλότερη από το επιτόκιο αγοράς που χρησιμοποιήθηκε στους

υπολογισμούς ( 10 % ). Ένας άλλος δείκτης αποδοτικότητας της επένδυσης είναι ο εσωτερικός βαθμός απόδοσης ( *IRR* ) που λέγεται και αποδοτικότητα της επένδυσης. Ορίζεται ως η τιμή του επιτοκίου αγοράς, που κάνει την καθαρή παρούσα αξία στο τέλος λειτουργίας της μονάδας ( 25 έτη ) ίση με το μηδέν. Ουσιαστικά πρόκειται για την τιμή του επιτοκίου αγοράς που μηδενίζει την παρούσα αξία μιας σειράς πληρωμών και εισπράξεων. [41]. Στη συγκεκριμένη μονάδα ο εσωτερικός βαθμός απόδοσης προέκυψε με δοκιμές στο πρόγραμμα excel ίσος με:

$$IRR = 21,36\%$$

Ακόμα υπολογίζεται η δυναμική περίοδος αποπληρωμής ( *DPB* ) που λέγεται και έντοκη περίοδος αποπληρωμής με αναγωγή σε παρούσα αξία. Είναι ο χρόνος που απαιτείται, ώστε η παρούσα αξία των εσόδων να γίνει τουλάχιστον ίση με την παρούσα αξία των εξόδων. [41]. Πρόκειται δηλαδή για τη μικρότερη τιμή του *N,DPB* που ικανοποιεί τη σχέση:

$$NPV = \sum_{t=0}^{N_{\min}=DPB} \frac{F_t}{(1+i)^t}$$

Εφόσον η αξία εκποίησης είναι μηδέν και επιπλέον θεωρηθεί ότι το  $F_t$  παραμένει σταθερό με το χρόνο δηλαδή  $F_t = F, t > 0$  τότε η παραπάνω εξίσωση γράφεται:

$$F_o + F \cdot \sum_{t=0}^{DPB} \frac{1}{(1+i)^t} = 0 \Rightarrow F_o + \frac{F}{CRF(DPB, i)} = 0$$

που έχει αναλυτική λύση ως προς τη δυναμική περίοδο αποπληρωμής:

$$DPB = \frac{-\ln\left(1 + \frac{i \cdot F_o}{F}\right)}{\ln(1+i)}, [41]$$

Μία επένδυση θεωρείται οικονομικά βιώσιμη με κριτήριο την περίοδο αποπληρωμής, εάν η περίοδος αποπληρωμής ικανοποιεί τις προσδοκίες του επενδυτή. Στη μονάδα μικροστροβίλου και κυψέλης καυσίμου που εξετάζεται η δυναμική περίοδος αποπληρωμής προκύπτει:

$$DPB = 9,3 \text{ έτη}$$

Ο κύκλος ζωής μιας μονάδας αρχίζει με την πρώτη διαπίστωση ανάγκης, που πρόκειται το σύστημα να ικανοποιήσει, και τελειώνει με τον παροπλισμό και τη διάλυση του. Το κόστος κύκλου ζωής ( *PWC* ) περιλαμβάνει όλες τις δαπάνες που πραγματοποιούνται κατά τη χρονική αυτή περίοδο. Το πραγματικό κόστος είναι το άθροισμα όλων των δαπανών κατασκευής και λειτουργίας της μονάδας σε όλη τη διάρκεια ζωής της. Η παρούσα αξία αυτού του κόστους χρησιμοποιείται σα βάση για σύγκριση μεταξύ συστημάτων και τη λήψη σχετικών αποφάσεων. [41]. Η παρούσα αξία του κόστους κύκλου ζωής εκφράζεται από τη σχέση:

$$PWC = PWC_C + PWC_{OM} (\text{€})$$

όπου

$PWC_C$ : η παρούσα αξία του κόστους κεφαλαίου

$PWC_{OM}$ : η παρούσα αξία του κόστους λειτουργίας και συντήρησης

| t (έτη) | $C_{OM}$ (€) | $C_f$ (€) | $A_{Lt}$ (€) | $C_t$ (€) | $\frac{C_t}{(1+i)^t}$ (€) | $\sum_{i=1}^{N_t} \frac{C_t}{(1+i)^t}$ (€) |
|---------|--------------|-----------|--------------|-----------|---------------------------|--|
| 0       |              |           |              | 371559,3  | 371559,3                  | 371559,3                                   |
| 1       | 68276,45     | 80784     | 61017,4      | 210077,8  | 190979,9                  | 562539,1                                   |
| 2       | 71007,51     | 84823,2   | 61017,4      | 216848,1  | 179213,3                  | 741752,5                                   |
| 3       | 73847,81     | 89064,36  | 61017,4      | 223929,6  | 168241,6                  | 909994,1                                   |
| 4       | 76801,72     | 93517,58  | 61017,4      | 231336,7  | 158006,1                  | 1068000,1                                  |
| 5       | 79873,79     | 98193,46  | 61017,4      | 239084,6  | 148452,8                  | 1216452,9                                  |
| 6       | 83068,74     | 103103,1  | 61017,4      | 247189,3  | 139531,9                  | 1355984,8                                  |
| 7       | 86391,49     | 108258,3  | 61017,4      | 255667,2  | 131197,7                  | 1487182,5                                  |
| 8       | 89847,15     | 113671,2  | 61017,4      | 264535,7  | 123407,9                  | 1610590,3                                  |
| 9       | 93441,03     | 119354,8  | 61017,4      | 273813,2  | 116123,5                  | 1726713,9                                  |
| 10      | 97178,68     | 125322,5  | 61017,4      | 283518,6  | 109308,7                  | 1836022,6                                  |
| 11      | 101065,8     | 131588,6  | 0            | 232654,4  | 81543,96                  | 1917566,5                                  |
| 12      | 105108,4     | 138168,1  | 0            | 243276,5  | 77515,39                  | 1995081,9                                  |
| 13      | 109312,7     | 145076,5  | 0            | 254389,3  | 73687,5                   | 2068769,4                                  |
| 14      | 113685,3     | 152330,3  | 0            | 266015,6  | 70050,22                  | 2138819,6                                  |
| 15      | 118232,7     | 159946,8  | 0            | 278179,5  | 66593,96                  | 2205413,6                                  |
| 16      | 122962,0     | 167944,1  | 0            | 290906,2  | 63309,66                  | 2268723,3                                  |
| 17      | 127880,5     | 176341,3  | 0            | 304221,8  | 60188,67                  | 2328911,9                                  |
| 18      | 132995,7     | 185158,4  | 0            | 318154,1  | 57222,82                  | 2386134,7                                  |
| 19      | 138315,5     | 194416,3  | 0            | 332731,9  | 54404,32                  | 2440539,1                                  |
| 20      | 143848,1     | 204137,1  | 0            | 347985,3  | 51725,8                   | 2492264,9                                  |
| 21      | 149602,1     | 214344    | 0            | 363946,1  | 49180,25                  | 2541445,1                                  |
| 22      | 155586,1     | 225061,2  | 0            | 380647,4  | 46761                     | 2588206,1                                  |
| 23      | 161809,6     | 236314,3  | 0            | 398123,9  | 44461,74                  | 2632667,9                                  |
| 24      | 168282,0     | 248130    | 0            | 416412    | 42276,48                  | 2674944,3                                  |
| 25      | 175013,3     | 260536,5  | 0            | 435549,8  | 40199,5                   | 2715143,8                                  |

Το κόστος κύκλου ζωής στα 25 έτη είναι  $PWC = 2.715.143,8 \text{ €}$ . Το κόστος κύκλου ζωής μπορεί να μετατραπεί σε μία σειρά ίσων ετήσιων πληρωμών. Έτσι προκύπτει το μέσο ετήσιο κόστος του συστήματος ( $AC$ ) που υπολογίζεται από τη σχέση:

$$AC = PWC \cdot CRF(N_e, i) (\text{€})$$

Για δεδομένες τιμές των  $N_e$  και  $i$  το  $CRF$  είναι σταθερό και στη συγκεκριμένη μονάδα είναι:

$$CRF(N_e, i) = \frac{i \cdot (1+i)^{N_e}}{(1+i)^N - 1} = \frac{i}{1 - (1+i)^{-N_e}} = 0,12$$

και το μέσο ετήσιο κόστος της μονάδας είναι  $AC = 147.933,1 \text{ €}$ .

Η ετήσια ηλεκτρική και θερμική ενέργεια που παράγονται είναι αντίστοιχα:

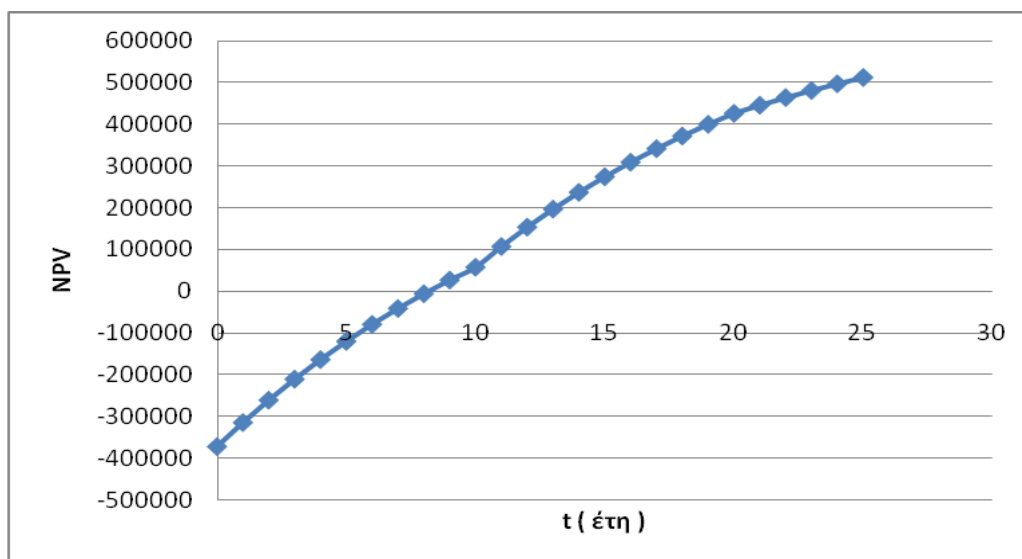
$$E_{\eta\epsilon} = 347,92kW \cdot 6600h = 2.296.272kWh$$

$$E_{\theta\epsilon} = 157,1kW \cdot 6600h = 1.036.860kWh$$

Το κόστος μονάδας ηλεκτρικής ενέργειας είναι ίσο με το κόστος μονάδας θερμικής ενέργειας:

$$c_{e,en} = c_{h,en} = \frac{AC}{E_{\eta\epsilon} + E_{\theta\epsilon}} = 0,096 \text{ €/kWh}.$$

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται πως μεταβάλλεται η καθαρή παρούσα αξία των ετήσιων καθαρών ταμειακών ροών της μονάδας σε συνάρτηση με το χρόνο:



**Σχήμα 5.1:** Διάγραμμα μεταβολής καθαρής παρούσας αξίας των καθαρών ταμειακών ροών της μονάδας σε συνάρτηση με το χρόνο

Όπως είναι φανερό στην αρχή λειτουργίας της μονάδας τα έξοδα είναι πολύ περισσότερα από τα έσοδα και η μονάδα ξεκινάει να έχει κέρδη περίπου από το 6<sup>ο</sup> έτος λειτουργίας της και μετά. Διαφέρει από τη δυναμική περίοδο αποπληρωμής που έχει υπολογιστεί παραπάνω με την εξίσωση που δίνεται, καθώς η παραπάνω εξίσωση κάνει κάποιες παραδοχές, οι οποίες περιγράφηκαν, και δεν είναι ακριβής.

## **5. Συμπεράσματα και μελλοντική έρευνα**

Η ενέργεια θα αποτελέσει σίγουρα μία μεγάλη πρόκληση για τα επόμενα χρόνια. Με τη μείωση των αποθεμάτων των διαθέσιμων συμβατικών καυσίμων και την ανάγκη περιορισμού των αερίων του θερμοκηπίου η «αγορά» πρέπει να στραφεί προς πηγές ενέργειες που θα ανταποκρίνονται στα νέα αυτά δεδομένα.

Μία τεχνολογία που ανταποκρίνεται στις νέες συνθήκες είναι η τεχνολογία που στηρίζεται στη χρήση υδρογόνου. Είναι μία ραγδαία αναπτυσσόμενη τεχνολογία που στηρίζεται σε διαδικασίες όπως αναμόρφωση υδρογονανθράκων – κυρίως φυσικού αερίου – με ατμό, μερική οξειδωση – αεριοποίηση βαρέων υδρογονανθράκων (πετρέλαιο), ηλεκτρόλυση νερού. Η εύκολη μεταφορά και αποθήκευση του υδρογόνου και η μεγάλη του εφαρμογή, κάνει ακόμα πιο ελκυστική αυτή την τεχνολογία.

Η παρούσα εργασία μελετάει το συνδυασμό μίας παραλλαγής μικροστροβίλου των 75 kW και μίας κυψέλης καυσίμου στερεών οξειδίων προς παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Το θέμα αυτό μελέταται όλο και από περισσότερους ερευνητές λόγω της υψηλής απόδοσης αυτών των συστημάτων, της ευρείας εφαρμογής τους και των ελάχιστων περιβαλλοντικών επιπτώσεων που έχουν σε σχέση με τις συμβατικές μονάδες παραγωγής ενέργειας.

Η προσομοίωση της συγκεκριμένης εγκατάστασης έγινε στο υπολογιστικό σύστημα IPSE-pro. Από το συγκεκριμένο πρόγραμμα προέκυψαν τα αποτελέσματα ενέργειας και εξέργειας. Τα οικονομικά αποτελέσματα προέκυψαν από εμπειρικούς τύπους τις βιβλιογραφίας. Αποδείχτηκε ότι είναι αρκετά ικανοποιητικά.

Από τη συγκεκριμένη μελέτη προκύπτει ότι η συγκεκριμένη τεχνολογία πρέπει να αποτελέσει πεδίο έρευνας πολλών ερευνητών και εταιρειών καθώς προκύπτουν αποτελέσματα πολύ ικανοποιητικά για χρήση τέτοιων μονάδων σε μικρή και σε μεγάλη κλίμακα. Και φυσικά με τη μείωση του κόστους των συντελεστών τέτοιων μονάδων, η τεχνολογία αυτή γίνεται ακόμα πιο ελκυστική.

Η μελλοντική έρευνα θα μπορούσε να στραφεί στη σύγκριση διάφορων μονάδων που συμπεριλαμβάνουν μικροστροβίλους και κυψέλες καυσίμου ως προς τα ενεργειακά, τα εξεργειακά, τα περιβαλλοντικά και τα οικονομικά αποτελέσματα. Επίσης θα πρέπει να μελετηθεί η κατανάλωση διαφορετικών καυσίμων, εκτός του φυσικού αερίου, για να ελεγχθεί και η αποδοτικότητα της συγκεκριμένης μονάδας ενεργειακά και οικονομικά. Ακόμα θα μπορούσε να μελετηθεί το σύστημα καθαρισμού του καυσίμου πριν και μετά τον αναμορφωτή για προσμίξεις και ουσίες που δυσχαιρένουν τη λειτουργία της μονάδας. Ακόμα θα πρέπει να βελτιστοποιηθεί η εξεργειακή μελέτη της μονάδας.



## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] Εμμ. Κ. Κακαράς, Θερμοηλεκτρικοί Σταθμοί, Αθήνα, 2003
- [2] Ν. Παπαγεωργίου, Ατμοπαραγωγοί Ι, Αθήνα, 1991
- [3] Μ. Φούντη, Θεωρία καύσης και συστήματα καύσης, Αθήνα, 2005
- [4] Κ. Μαθιουδάκης, Λειτουργία Αεριοστροβίλων και Ατμοστροβίλων, Αθήνα, 2007
- [5] K.D. Panopoulos , L.E. Fryda , J. Karl , S. Poulou , E. Kakaras, High temperature solid oxide fuel cell integrated with novel allothermal biomass gasification Part I: Modelling and feasibility study, January 2006
- [6] S. Campanari, P. Iora, Definition and sensitivity analysis of a finite volume SOFC model for a tubular cell geometry, January 2004
- [7] L. Fryda, K.D. Panopoulos, J. Karl and E. Kakaras, Exergetic analysis of solid oxide fuel cell and biomass gasification integration with heat pipes, February 2008
- [8] F. Calise, M. Dentice d' Accadia, L. Vanoli, M.R. von Spakovsky, Single-level optimization of a hybrid SOFC–GT power plant, February 2006
- [9] Tae Won Song, Jeong Lak Sohn, Tong Seop Kim, Sung Tack Ro, Performance characteristics of a MW-class SOFC/GT hybrid system based on a commercially available gas turbine, 14 November 2005
- [10] Larry J. Chaney, Mike R. Tharp, Tom W. Wolf, Tim A. Fuller, Joe J. Hartvigso, Fuel Cell/Micro-Turbine Combined Cycle, December 1999
- [11] EG&G Technical Services, Inc., Fuel Cell Handbook (Seventh Edition), November 2004
- [12] N. Sammes and others, Fuel Cell Technology Reaching Towards Commercialization, 2006
- [13] James Larminie, Andrew Dicks, Fuel Cell Systems Explained Second Edition, 2003
- [14] <http://courses.washington.edu/cheme445>
- [15] Chris Yang, Introduction to Fuel Cell Science and Engineering, Lecture #5 - Fuel Cell Fundamentals
- [16] Sotirios Karellas, Online analysis of the composition of biogenous gases and their effect on microturbine and fuel cell systems, November 2005
- [17] Ι. Χασίκος, Ανάπτυξη μεθοδολογίας προβλεπτικού ελέγχου για τη ρύθμιση συστήματος κελιών καυσίμου υδρογόνου, Ιούλιος 2008
- [18] Β. Στεργιόπουλος, Π. Τσιακάρας, Οικονομία υδρογόνου & κυψέλες καυσίμου, Νοέμβριος 2007
- [19] Μπασαγιάννη Α., Αναμόρφωση βιοκαυσίμων για την παραγωγή υδρογόνου, Πάτρα, 2007
- [20] Donald J. Chmielewski, Energy Balance in a Solid Oxide Fuel Cell, Center for Electrochemical Science and Engineering Department of Chemical and Biological Engineering Illinois Institute of Technology, Chicago, April 2008
- [21] M. Felder, Ronald W. Rousseau, Elementary principles of chemical processes, 3<sup>rd</sup> edition, 2000
- [22] Jason Keith, Equilibrium Simulation of a Methane Steam Reformer, Michigan Technological University, October 2008
- [23] S.H. Chan, H.K. Ho, Y. Tian, Multi-level modeling of SOFC–gas turbine hybrid system, May 2002
- [24] Scott Samuelson, Fuel Cell/Gas Turbine Hybrid Systems, 2004

- [25] National Fuel Cell Research Center, University of California, <http://www.nfrcr.uci.edu/2/default.aspx>
- [26] Adam P. Simpson, Andrew E. Lutz, Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming, October 2007
- [27] F. Calise, A. Palombo, L. Vanoli, Design and partial load exergy analysis of hybrid SOFC–GT power plant, October 2005
- [28] New York State Energy Research and Development Authority, [www.nyserda.org](http://www.nyserda.org)
- [29] U.S. Department of Energy, [www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells](http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells)
- [30] National Hydrogen Association, [www.hydrogenassociation.org](http://www.hydrogenassociation.org)
- [31] U.S. Fuel Cell Council, [www.usfcc.com](http://www.usfcc.com)
- [32] International Partnership for the Hydrogen Economy (IPHE), [www.iphe.net](http://www.iphe.net)
- [33] Muzhong Shen\*, W. Meuleman, K. Scott, The characteristics of power generation of static state fuel cells, December 2002
- [34] S. H. Chan, C.F. Low, O.L. Ding, Energy and exergy analysis of simple solid-oxide fuel cell power systems, June 2001
- [35] F. Palazzi, F. Marechal, J. van Herle, D. Favrat, Thermo-Economic Optimization of a Solid Oxide Fuel Cell, Gas Turbine Hybrid System, May 2007, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland
- [36] Α. Τουρλιδάκης, Εναλλακτικές χρήσεις και εφαρμογές του φυσικού αερίου, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Δεκέμβριος 2008
- [37] Nunticha Konchan, Supaporn Therdthianwong, Apichai Therdthianwong and Navadol Laosiripojana, Study of Hydrogen Production from Natural Gas by Autothermal Reforming
- [38] Catalogue of Sunny Family 2010/2011, pages 170-177, Fuel Cell Inverters
- [39] Κωνστ. Δ. Ρακόπουλος, Αρχές Βιομηχανικών Αεριοστροβίλων, Αθήνα, Ιανουάριος 2001
- [40] Adrian Bejan, George Tsatsaronis, Michael Moran, Thermal design and optimization, 1996
- [41] Χρίστος Αθ. Φραγκόπουλος, Ανάλυση και βελτιστοποίηση ενεργειακών συστημάτων, Αθήνα, 2005
- [42] Κ. Αραβώσης, Κατάρτιση & αξιολόγηση επενδυτικών σχεδίων & προγραμμάτων από τη θεωρία στην πράξη, 2003
- [43] Δημήτριος Χ. Παναγιωτακόπουλος, Συστημική μεθοδολογία και τεχνική οικονομική, Ξάνθη, Σεπτέμβριος 2004
- [44] Capstone Turbine Corporation, <http://www.capstoneturbine.com/>
- [45] U.S. Energy Information Administration, <http://www.eia.doe.gov/oog/info/ngw/ngupdate.asp>
- [46] The California Energy Commission, <http://www.energy.ca.gov/>
- [47] F. Calise, M. Dentice d'Accadia, A. Palombo, L. Vanoli, Simulation and exergy analysis of a hybrid Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)–Gas Turbine System, 2006
- [48] Zeting Yu, Jitian Han, Xianqi Cao, Wei Chen, Bin Zhang, Analysis of total energy system based on solid oxide fuel cell for combined cooling and power applications, May 2009
- [49] Xiongwen Zhang, Guojun Li, Jun Li, Zhenping Feng, Numerical study on electric characteristics of solid oxide fuel cells, October 2006
- [50] S. Busquet, C.E. Hubert, J. Labbé, D. Mayer, R. Metkemeijer, A new approach to empirical electrical modelling of a fuel cell, an electrolyser or a regenerative fuel cell, June 2004

- [51] J.M. Andu' jar, F. Segura, M.J. Vasallo, A suitable model plant for control of the set fuel cell\_DC/DC converter, June 2007
- [52] Valery A. Danilov, Moses O. Tade, A new technique of estimating anodic and cathodic charge transfer coefficients from SOFC polarization curves, July 2009
- [53] A. Heinzl, B. Vogel, P. Hubner, Reforming of natural gas-hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems
- [54] Alexandros Arsalis, Thermoeconomic modeling and parametric study of hybrid SOFC–gas turbine–steam turbine power plants ranging from 1.5 to 10 Mw<sub>e</sub>, November 2007
- [55] Ρυθμιστική Αρχή Ενέργειας, [www.rae.gr](http://www.rae.gr)
- [56] Δημόσια Επιχείρηση Αερίου, [www.depa.gr](http://www.depa.gr)
- [57] Διαχειριστής εθνικού συστήματος φυσικού αερίου, [www.desfa.gr](http://www.desfa.gr)
- [58] Βασιλείου Α. Γιώτα, Διανεμημένη Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας με Μικροτουρμπίνες και Κυψέλες Καυσίμων, Απρίλιος 2003

## Παράρτημα

### - Προγραμματισμός της κυψέλης καυσίμου SOFC στη βιβλιοθήκη ( MDK ) του προγράμματος IPSE-pro:

$$\begin{aligned} f1: & (241.8 * n_{H2\_react}) - Pel + cathode\_in.mass * (cathode\_in.h + \\ & cathode\_in.Composition.fhf0()) + anode\_in.mass * (anode\_in.h + \\ & anode\_in.Composition.fhf0()) \\ & - cathode\_out.mass * (cathode\_out.h + cathode\_out.Composition.fhf0()) - \\ & anode\_out.mass * (anode\_out.h + anode\_out.Composition.fhf0()) = 0; \end{aligned}$$

$$f2: anode\_in.mass + cathode\_in.mass - anode\_out.mass - cathode\_out.mass = 0;$$

$$f3: Tsofc = (anode\_in.t + cathode\_in.t + anode\_out.t) / 3;$$

$$f4: STCR = (anode\_in.Composition.H2O / (18.0153)) / (anode\_in.Composition.CH4 / (16.042) + anode\_in.Composition.CO / (28.010) + anode\_in.Composition.CO2 / 44.010);$$

$$\begin{aligned} f5: dG0 = & anode\_out.Composition.fhpt(1.01325, Tsofc) - (Tsofc + 273.15) * \\ & anode\_out.Composition.fs(1.01325, anode\_out.Composition.fhpt(1.01325, Tsofc)) \\ & + cathode\_out.Composition.fhpt(1.01325, Tsofc) - (Tsofc + 273.15) * \\ & cathode\_out.Composition.fs(1.01325, cathode\_out.Composition.fhpt(1.01325, Tsofc)) \\ & - anode\_in.Composition.fhpt(1.01325, Tsofc) - (Tsofc + 273.15) * \\ & anode\_in.Composition.fs(1.01325, anode\_in.Composition.fhpt(1.01325, Tsofc)) - \\ & cathode\_in.Composition.fhpt(1.01325, Tsofc) - (Tsofc + 273.15) * \\ & cathode\_in.Composition.fs(1.01325, cathode\_in.Composition.fhpt(1.01325, Tsofc)) \\ & ; \end{aligned}$$

$$f6: Voc = (-(-183000) / (2 * Faraday\_constant)) + ((Rg * (anode\_out.t + 273.15) / (2 * Faraday\_constant)) * \ln(anode\_out.Composition.H2 * (cathode\_out.Composition.O2)^{0.5} / anode\_out.Composition.H2O));$$

$$f7: anode\_out.p = cathode\_out.p;$$

$$f8: anode\_out.t = cathode\_out.t;$$

$$f9: anode\_out.p = anode\_in.p - dp\_anode;$$

$$f10: cathode\_out.p = cathode\_in.p - dp\_cathode;$$

$$f11: LHV = (120.1 * anode\_in.Composition.H2 + 10.10 * anode\_in.Composition.CO + 50.01 * anode\_in.Composition.CH4) * 1000;$$

$$f12: eta\_el = Pel / (anode\_in.mass * LHV);$$

$$f13: \text{Rel} = 2.94 * 1e-6 * \exp(-(-10350) / (\text{anode\_out.t} + 273.15)) * 40 * 1e-6 / 100;$$

$$f14: \text{Ra} = 2.98 * 1e-6 * \exp(- (1392) / (\text{anode\_out.t} + 273.15)) * 100 * 1e-6 / 100;$$

$$f15: \text{Rc} = 8.114 * 1e-6 * \exp(- (-600) / (\text{cathode\_out.t} + 273.15)) * 2.2 * 1e-3 / 100;$$

$$f16: \text{Rint} = 1256 * 1e-6 * \exp(- (-4690) / (\text{anode\_out.t} + 273.15)) * 85 * 1e-6 / 100;$$

$$f17: \text{Rohm} = \text{Rel} + \text{Ra} + \text{Rc} + \text{Rint};$$

$$f18: \quad n_{\text{H2\_react}} = U_f * \left( \frac{\text{anode\_in.mass} * (\text{anode\_in.Composition.H2}/(2.0158*1e-3) + \text{anode\_in.Composition.CO}/(28.010*1e-3) + \text{anode\_in.Composition.CH4}/(16.042*1e-3))}{4} \right);$$

$$f19: I = 2 * \text{Faraday\_constant} * n_{\text{H2\_react}};$$

$$f20: J = I / \text{Ssofc};$$

$$f21: 1 = \text{Ract\_a} * (2.13 * 1e8 * 2 * \text{Faraday\_constant} / (\text{Rg} * (\text{anode\_out.t} + 273.15))) * (((\text{anode\_out.Composition.H2} * \text{anode\_out.p} * 0.98692)) ^ 0.25) * \exp(- (110000 / (\text{Rg} * (\text{anode\_out.t} + 273.15))));$$

$$f22: 1 = \text{Ract\_c} * (1.49 * 1e8 * 4 * \text{Faraday\_constant} / (\text{Rg} * (\text{anode\_out.t} + 273.15))) * (((\text{cathode\_out.Composition.O2} * \text{cathode\_out.p} * 0.98692)) ^ 0.25) * \exp(- (110000 / (\text{Rg} * (\text{anode\_out.t} + 273.15))));$$

$$f23: \text{Ract} = \text{Ract\_a} + \text{Ract\_c};$$

$$f24: \text{Vohm} = \text{Rohm} * I;$$

$$f25: \text{Vact} = \text{Ract} * J;$$

$$f26: \text{Vpo} = 3 * 1e-5 * \exp(8 * 1e-4 * J);$$

$$f27: V = \text{Voc} - \text{Vohm} - \text{Vact} - \text{Vpo};$$

$$f28: \text{Pel} = V * I / 1000;$$

$$f29: n_{\text{O2\_react}} = 0.5 * n_{\text{H2\_react}};$$

# anode

$$f_{\text{a\_WATER}}: \quad \text{anode\_in.mass} * \text{anode\_in.Composition.WATER} = \text{anode\_out.mass} * \text{anode\_out.Composition.WATER};$$

$$f\_a\_AR: \text{anode\_in.mass} * \text{anode\_in.Composition.AR} = \text{anode\_out.mass} * \text{anode\_out.Composition.AR};$$

$$f\_a\_C2H6: \text{anode\_in.mass} * \text{anode\_in.Composition.C2H6} = \text{anode\_out.mass} * \text{anode\_out.Composition.C2H6};$$

$$f\_a\_C3H8: \text{anode\_in.mass} * \text{anode\_in.Composition.C3H8} = \text{anode\_out.mass} * \text{anode\_out.Composition.C3H8};$$

$$f\_a\_H2S: \text{anode\_in.mass} * \text{anode\_in.Composition.H2S} = \text{anode\_out.mass} * \text{anode\_out.Composition.H2S};$$

$$f\_a\_N2: \text{anode\_in.mass} * \text{anode\_in.Composition.N2} = \text{anode\_out.mass} * \text{anode\_out.Composition.N2};$$

$$f\_a\_O2: \text{anode\_in.mass} * \text{anode\_in.Composition.O2} = \text{anode\_out.mass} * \text{anode\_out.Composition.O2};$$

$$f\_a\_SO2: \text{anode\_in.mass} * \text{anode\_in.Composition.SO2} = \text{anode\_out.mass} * \text{anode\_out.Composition.SO2};$$

$$fH2: \text{anode\_out.mass} * \text{anode\_out.Composition.H2}/(2.0159*1e-3) = \text{anode\_in.mass} * \text{anode\_in.Composition.H2}/(2.0159*1e-3) - n\_H2\_react;$$

$$fCO: \text{anode\_out.mass} * \text{anode\_out.Composition.CO} = ( 1 - Uf ) * \text{anode\_in.Composition.CO} * \text{anode\_in.mass};$$

$$fCH4: \text{anode\_out.mass} * \text{anode\_out.Composition.CH4} = ( 1 - Uf ) * \text{anode\_in.Composition.CH4} * \text{anode\_in.mass};$$

$$fCO2: \text{anode\_out.mass} * \text{anode\_out.Composition.CO2} = \text{anode\_in.Composition.CO2} * \text{anode\_in.mass};$$

$$fH2O: \text{anode\_out.mass}/(18.0153*1e-3) * \text{anode\_out.Composition.H2O} = n\_H2\_react;$$

#cathode

$$f\_c\_WATER: \text{cathode\_in.mass} * \text{cathode\_in.Composition.WATER} = \text{cathode\_out.mass} * \text{cathode\_out.Composition.WATER};$$

$$f\_c\_AR: \text{cathode\_in.mass} * \text{cathode\_in.Composition.AR} = \text{cathode\_out.mass} * \text{cathode\_out.Composition.AR};$$

$$f\_c\_CH4: \text{cathode\_in.mass} * \text{cathode\_in.Composition.CH4} = \text{cathode\_out.mass} * \text{cathode\_out.Composition.CH4};$$

$$f\_c\_H2: \text{cathode\_in.mass} * \text{cathode\_in.Composition.H2} = \text{cathode\_out.mass} * \text{cathode\_out.Composition.H2};$$

$$f\_c\_CO: \text{cathode\_in.mass} * \text{cathode\_in.Composition.CO} = \text{cathode\_out.mass} * \text{cathode\_out.Composition.CO};$$

$$f\_c\_CO2: \text{cathode\_in.mass} * \text{cathode\_in.Composition.CO2} = \text{cathode\_out.mass} * \text{cathode\_out.Composition.CO2};$$

$$f\_c\_C2H6: \text{cathode\_in.mass} * \text{cathode\_in.Composition.C2H6} = \text{cathode\_out.mass} * \text{cathode\_out.Composition.C2H6};$$

$$f\_c\_C3H8: \text{cathode\_in.mass} * \text{cathode\_in.Composition.C3H8} = \text{cathode\_out.mass} * \text{cathode\_out.Composition.C3H8};$$

$$f\_c\_H2S: \text{cathode\_in.mass} * \text{cathode\_in.Composition.H2S} = \text{cathode\_out.mass} * \text{cathode\_out.Composition.H2S};$$

$$f\_c\_N2: \text{cathode\_in.mass} * \text{cathode\_in.Composition.N2} = \text{cathode\_out.mass} * \text{cathode\_out.Composition.N2};$$

$$f\_c\_SO2: \text{cathode\_in.mass} * \text{cathode\_in.Composition.SO2} = \text{cathode\_out.mass} * \text{cathode\_out.Composition.SO2};$$

$$f\_c\_H2O: \text{cathode\_in.mass} * \text{cathode\_in.Composition.H2O} = \text{cathode\_out.mass} * \text{cathode\_out.Composition.H2O};$$

# H2 + 1/2 O2 --> H2O , CO + 1/2 O2 --> CO2 , CH4 + 2 O2 --> CO2 + 2 H2O

$$fO2: \text{cathode\_out.mass} * \text{cathode\_out.Composition.O2} / (31.9988 * 1e-3) = \text{cathode\_in.mass} * \text{cathode\_in.Composition.O2} / (31.9988 * 1e-3) - n\_O2\_react;$$

- **Προγραμματισμός του αναμορφωτή καυσίμου Steam reformer στη βιβλιοθήκη ( MDK ) του προγράμματος IPSE-pro:**

$$fSTCR: STCR = ( \text{feed\_gas.Composition.H2O} * \text{feed\_gas.mass} / 18.0152 ) / ( \text{fuel.Composition.CH4} * \text{fuel.mass} / 16.0426 );$$

$$fK\_shift: K\_shift = \exp ( ( - ( -4372 ) / ( \text{drain\_gas.t} + 273.15 ) ) + ( -3.9 ) );$$

$$fK\_reforming: K\_reforming = \exp ( ( ( -26648 / ( \text{drain\_gas.t} + 273.15 ) ) ) + 30.1 );$$

$$fR\_reforming: \text{feed\_gas.mass} * 1000 \quad ( \text{feed\_gas.Composition.CO} / 28.0104 * + R\_reforming - R\_shift )$$

$$\begin{aligned}
& * ( (\text{feed\_gas.Composition.H2}/2.0158 * \text{feed\_gas.mass} * 1000 \\
& \quad + 3 * R_{\text{reforming}} + R_{\text{shift}})^3 ) \\
& * (\text{drain\_gas.p}^2 ) \\
& = K_{\text{reforming}} \\
& * ( \text{feed\_gas.Composition.CH4}/16.0426 * \text{feed\_gas.mass} * \\
& 1000 + \text{fuel.Composition.CH4}/16.0426 * \text{fuel.mass} * 1000 \\
& \quad - R_{\text{reforming}} ) \\
& * (\text{feed\_gas.Composition.H2O}/18.0152 * \text{feed\_gas.mass} * 1000 \\
& + \text{fuel.Composition.H2O}/18.0152 * \text{fuel.mass} \\
& \quad - R_{\text{reforming}} - R_{\text{shift}} ) \\
& * ( ( ( \text{feed\_gas.Composition.AR} / 39.948 * \text{feed\_gas.mass} * \\
& 1000 ) + ( \text{fuel.Composition.H2S} / 34.081 * \text{fuel.mass} * 1000 ) + ( \\
& \text{feed\_gas.Composition.N2} / 28.0134 * \text{feed\_gas.mass} * 1000 + \\
& \text{fuel.Composition.N2} / 28.0134 * \text{fuel.mass} * 1000 ) + \\
& \quad ( \text{feed\_gas.Composition.CO}/28.0104 * \text{feed\_gas.mass} * \\
& 1000 ) + ( \text{feed\_gas.Composition.CO2}/44.0098 * \text{feed\_gas.mass} * 1000 ) + ( \\
& \text{feed\_gas.Composition.CH4}/16.0426 * \text{feed\_gas.mass} * 1000 + \\
& \text{fuel.Composition.CH4}/16.0426 * \text{fuel.mass} * 1000 \\
& \quad ) + ( \text{feed\_gas.Composition.H2}/2.0158 * \text{feed\_gas.mass} \\
& * 1000 ) + ( \text{feed\_gas.Composition.H2O}/18.0152 * \text{feed\_gas.mass} * 1000 + \\
& \text{fuel.Composition.H2O}/18.0152 * \text{fuel.mass} * 1000 ) + \\
& \quad ( \text{feed\_gas.Composition.O2} / 31.9988 * \\
& \text{feed\_gas.mass} * 1000 + \text{fuel.mass} * 1000 * \text{fuel.Composition.O2} / 31.9988 ) + ( \\
& 2 * R_{\text{reforming}} ) )^2 );
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
fR_{\text{shift}}: & \quad K_{\text{shift}} * \\
& ( \text{feed\_gas.Composition.CO}/28.0104 * \text{feed\_gas.mass} * 1000 + \\
& \text{fuel.Composition.CO}/28.0104 * \text{fuel.mass} * 1000 + R_{\text{reforming}} - R_{\text{shift}} ) * \\
& ( \text{feed\_gas.Composition.H2O}/18.0152 * \text{feed\_gas.mass} * 1000 + \\
& \text{fuel.Composition.H2O}/18.0152 * \text{fuel.mass} * 1000 - R_{\text{reforming}} - R_{\text{shift}} ) = \\
& ( \text{feed\_gas.Composition.CO2}/44.0098 * \text{feed\_gas.mass} * 1000 + \\
& \text{fuel.Composition.CO2}/44.0098 * \text{fuel.mass} * 1000 + R_{\text{shift}} ) * \\
& ( \text{feed\_gas.Composition.H2}/2.0158 * \text{feed\_gas.mass} * \\
& 1000 + \text{fuel.Composition.H2}/2.0158 * \text{fuel.mass} * 1000 + 3 * R_{\text{reforming}} + R_{\text{shift}} \\
& );
\end{aligned}$$

$$fn_{\text{CH4}} : n_{\text{CH4}} = \text{feed\_gas.Composition.CH4}/16.0426 * \text{feed\_gas.mass} * 1000 + \text{fuel.Composition.CH4}/16.0426 * \text{fuel.mass} * 1000 - R_{\text{reforming}};$$

$$fn_{\text{H2}} : n_{\text{H2}} = \text{feed\_gas.Composition.H2}/2.0158 * \text{feed\_gas.mass} * 1000 + \text{fuel.Composition.H2}/2.0158 * \text{fuel.mass} * 1000 + 3 * R_{\text{reforming}} + R_{\text{shift}};$$



fnCO :  $n_{CO} = \text{feed\_gas.Composition.CO}/28.0104 * \text{feed\_gas.mass} * 1000 + \text{fuel.Composition.CO}/28.0104 * \text{fuel.mass} * 1000 + R_{\text{reforming}} - R_{\text{shift}};$

fnCO2:  $n_{CO2} = \text{feed\_gas.Composition.CO2}/44.0098 * \text{feed\_gas.mass} * 1000 + \text{fuel.Composition.CO2}/44.0098 * \text{fuel.mass} * 1000 + R_{\text{shift}};$

fnH2O :  $n_{H2O} = \text{feed\_gas.Composition.H2O}/18.0152 * \text{feed\_gas.mass} * 1000 + \text{fuel.Composition.H2O}/18.0152 * \text{fuel.mass} * 1000 - R_{\text{reforming}} - R_{\text{shift}};$

#fmass:  $\text{fuel.mass} + \text{feed\_gas.mass} = \text{drain\_gas.mass};$

f1:  $\text{heating\_medium\_in.mass} = \text{heating\_medium\_out.mass};$

f2:  $\text{heating\_medium\_in.p} = \text{heating\_medium\_out.p};$

f3:  $Q = \text{heating\_medium\_in.mass} * (\text{heating\_medium\_in.h} - \text{heating\_medium\_out.h});$

# energy balance with heat of formation

fenergy:  $( (\text{fuel.h} + \text{fuel.Composition.fhf0()}) * \text{fuel.mass} + (\text{feed\_gas.Composition.fhf0() + feed\_gas.h}) * \text{feed\_gas.mass}) + Q = (\text{drain\_gas.h} + \text{drain\_gas.Composition.fhf0()}) * \text{drain\_gas.mass};$

# pressure drop in the gasifier

fdp\_g:  $\text{feed\_gas.p} - \text{delta\_p\_gas} = \text{drain\_gas.p};$

# -----  
-----

# heating value of the product gas

#-----  
-----

f\_heating\_value\_gas:  $\text{heating\_value\_gas} = (119.98 * \text{drain\_gas.Composition.H2} + 10.10 * \text{drain\_gas.Composition.CO} + 50.01 * \text{drain\_gas.Composition.CH4}) * 1e3;$

# -----  
-----

# heating value of the fuel

#-----  
-----

fheat\_value:  $\text{heating\_value} = (119.98 * \text{fuel.Composition.H2} + 10.10 * \text{fuel.Composition.CO} + 50.01 * \text{fuel.Composition.CH4}) * 1e3 ;$

```

fWATER: drain_gas.Composition.WATER*drain_gas.mass = 0.0; # no
WATER (everything must be H2O)
fAR: drain_gas.Composition.AR*drain_gas.mass =
feed_gas.Composition.AR*feed_gas.mass;
fC2H6: drain_gas.Composition.C2H6*drain_gas.mass = 0.0;
fC3H8: drain_gas.Composition.C3H8*drain_gas.mass = 0.0;
fH2S: drain_gas.Composition.H2S*drain_gas.mass = fuel.Composition.H2S
* fuel.mass;
fN2: drain_gas.Composition.N2*drain_gas.mass =
feed_gas.Composition.N2*feed_gas.mass + fuel.Composition.N2 * fuel.mass;
fSO2: drain_gas.Composition.SO2*drain_gas.mass = 0.0;

```

```

f_CO: drain_gas.Composition.CO/28.0104 * drain_gas.mass * 1000 =
nCO ;

```

```

f_CO2: drain_gas.Composition.CO2/44.0098 * drain_gas.mass *1000
= nCO2;

```

```

f_CH4: drain_gas.Composition.CH4/16.0426 * drain_gas.mass * 1000
= nCH4 ;

```

```

f_H2: drain_gas.Composition.H2/2.0158 * drain_gas.mass * 1000 =
nH2 ;

```

```

f_H2O: drain_gas.Composition.H2O/18.0152 * drain_gas.mass * 1000
= nH2O;

```

```

f_O2: drain_gas.Composition.O2 * drain_gas.mass =
(feed_gas.Composition.O2 * feed_gas.mass + fuel.mass * fuel.Composition.O2);

```

```

#tWater_feed_gas: test ( feed_gas.Composition.WATER == 0.0) error "No
WATER allowed, use H2O instead";

```

```

tWater_drain_gas: test ( drain_gas.Composition.WATER == 0.0) error "No
WATER allowed, use H2O instead";

```

```

# tests for valid feed_gas composition: only oxygen or air as feed_gas

```

```

tC2H6_feed_gas: test ( feed_gas.Composition.C2H6 == 0.0) error "No C2H6
allowed in feed_gas stream";

```

```

tC3H8_feed_gas: test ( feed_gas.Composition.C3H8 == 0.0) error "No C3H8
allowed in feed_gas stream";

```

```

tCH4_feed_gas: test ( feed_gas.Composition.CH4 == 0.0) error "No CH4
allowed in feed_gas stream";

```

```

tCO_feed_gas: test ( feed_gas.Composition.CO == 0.0) error "No CO allowed
in feed_gas stream";

```

```
tH2_feed_gas: test ( feed_gas.Composition.H2 == 0.0) error "No H2 allowed
in feed_gas stream";
tH2Sfeed_gas: test ( feed_gas.Composition.H2S == 0.0) error "No H2S
allowed in feed_gas stream";
tSO2_feed_gas: test ( feed_gas.Composition.SO2 == 0.0) error "No SO2
allowed in feed_gas stream";
```

```
tPressureDrop_gas: test ( delta_p_gas >= 0.0 ) warning "Negative
pressure drop";
```