



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

«Παραγωγή και Διαχείριση Ενέργειας»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ
ΜΟΝΑΔΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ
ΜΕ ΒΑΣΗ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΔΕΣΜΕΥΣΗ CO₂»**

Του Μεταπτυχιακού Φοιτητή

ΤΣΟΥΚΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ

Επιβλέπων

Δρ.Κακαράς Εμμανουήλ Καθηγητής,

Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2019

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές, κ. Καρέλλα Σωτήριο Δρ. Μηχανολόγο Μηχανικό και Καθηγητή στο Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, ΕΜΠ και τον κ. Κακαρά Εμμανουήλ Δρ. Μηχανολόγο Μηχανικό και Καθηγητή στο Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών ,ΕΜΠ για την ευκαιρία που μου έδωσαν, αναθέτοντάς μου την εκπόνηση της συγκεκριμένης εργασίας υπό την επίβλεψή τους. Ευχαριστώ θερμά τον κ. Γριμέκη Δημήτριο, υποψήφιο διδάκτορα για την υποστήριξη και βοήθεια που μου παρείχε κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας για την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και την οικογένεια μου που με στήριξαν καθ' όλη τη διάρκεια της φοιτητικής μου ζωής.

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

«Μοντελοποίηση και ενεργειακή αξιολόγηση μονάδων ηλεκτροπαραγωγής από βιομάζα με βάση κυψέλες καυσίμου με δέσμευση CO₂»

ΦΟΙΤΗΤΗΣ:

Τσούκας Κωνσταντίνος

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

Δρ. Κακαράς Εμμανουήλ, Καθηγητής, Μηχανολόγων
Μηχανικών, ΕΜΠ

ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΟ ΕΤΟΣ:

2019-2020

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική περιλαμβάνει τη θερμοδυναμική μοντελοποίηση και σύγκριση των διεργασιών ηλεκτροπαραγωγής μέσω κυψελών καυσίμου και μηχανής εσωτερικής καύσης που τροφοδοτούνται από αέριο σύνθεσης προερχόμενο από αεριοποίηση βιομάζας. Σκοπός είναι η ενεργειακή και οικονομική αξιολόγηση των διαφορετικών συστημάτων στην περίπτωση εφαρμογής δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα για περαιτέρω μείωση του περιβαλλοντικού αντικτύπου των συστημάτων ηλεκτροπαραγωγής.

Η διπλωματική εργασία θα ξεκινήσει με τη βιβλιογραφική ανασκόπηση των διεργασιών της αεριοποίησης και του καθαρισμού αερίου σύνθεσης, καθώς επίσης και την ανάλυση των απαιτήσεων σύζευξης μονάδας αεριοποίησης με ατμό με κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) Σενάρια διεργασιών θα καταρτιστούν, εν συνεχεία, θεωρώντας πιθανές θέσεις ενσωμάτωσης διεργασιών δέσμευσης CO₂ στη διεργασία ηλεκτροπαραγωγής. Η θερμοδυναμική μοντελοποίηση θα πραγματοποιηθεί στο λογισμικό Aspen Plus® και η σύγκριση των συστημάτων θα επικεντρωθεί στον ηλεκτρικό βαθμό απόδοσης της μονάδας. Η ανάγκη για δέσμευση CO₂ επιτάσσει την μελέτη τεχνολογιών που είτε ήδη εφαρμόζονται στους σταθμούς παραγωγής είτε είναι ακόμη σε επιστημονικό στάδιο.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε βιβλιογραφική ανασκόπηση της διεργασίας της αεριοποίησης της βιομάζας. Είναι μία διαδικασία που παράγει το λεγόμενο αέριο μέσα σε αλλόθερμες ρευστοποιημένες κλίνες (αυτός ο τρόπος αεριοποίησης επιλέχθηκε για την παρούσα εργασία). Επιπλέον, επιλέχθηκε για την έξοδο των αποτελεσμάτων σύσταση αερίου καυσίμου από αεριοποίηση όπως ακολουθεί: 26,15% H₂, 15,89% CO, 2,64% CH₄, 6,02% CO₂ και 49,1% H₂O το οποίο προερχόταν από αεριοποίηση βιομάζας, προκειμένου να προσομοιώσουμε το σύστημα και να υπολογιστεί η απόδοση της κυψέλης καυσίμου. Η θερμοκρασία των καυσαερίων είναι που παράγεται από το ανακυκλώμενο μέσο της κλίνης και οδηγεί στην καύση της βιομάζας.

Ο άνθρωπος γνωρίζει από παλιά την τεχνολογία των SOFC αλλά η εμπορική τους εκμετάλλευση έχει ξεκινήσει τα τελευταία χρόνια. Έχουν μεγάλες αποδόσεις και καλή συμπεριφορά σε πολλά ήδη καυσίμου για αυτό συγκεντρώνουν το αμέριστο ενδιαφέρον των επιστημόνων καθώς και των επιχειρηματιών.

Το λογισμικό ASPEN PLUS έχει την δυνατότητα να μοντελοποιήσει τις διεργασίες ενός SOFC stack και να δώσει αξιολογικά αποτελέσματα και απαντήσεις για την λειτουργία των κυψελών. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η συμπεριφορά μίας συστοιχίας SOFC με συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου $U_f=0,70$, με $STCR=2$ και με θερμοκρασία λειτουργίας της συστοιχίας $T_{op}=1173$ K.

Μελετήθηκε τόσο με απαγωγή θερμότητας από ρεύμα νερού όσο και με δέσμευση CO₂ και συμπίεση. Τα μοντέλα έδωσαν την ευκαιρία να μελετηθούν σημαντικοί παράγοντες όπως η παραγόμενη ισχύς, ο συντελεστής χρησιμοποίησης, ο STCR, η πυκνότητα ρεύματος καθώς και ηλεκτρική απόδοση του SOFC και πως επηρεάζουν οι τιμές του ενός τον άλλον.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν απέδειξαν ότι τα SOFC είναι μία τεχνολογία που μπορεί να επικρατήσει στο μέλλον, καθώς θα υπάρχουν περισσότερες γνώσεις για την λειτουργία τους αλλά και γιατί είναι μια πάρα πολύ αποδοτική τεχνολογία. Άλλωστε μπορεί να συνδυαστεί είτε με κύκλο Rankine για παραγωγή ατμού και ηλεκτρικής ενέργειας βελτιώνοντας ακόμη περισσότερο την απόδοση του συστήματος τόσο την ηλεκτρική απόδοση όσο και την θερμική απόδοση, άρα τον συνολικό βαθμό απόδοσης.

Επιπλέον, η μοντελοποίηση της συγκράτησης και δέσμευσης του SOFC πραγματοποιήθηκε με μετάκαυση του καυσίμου της ανόδου που δεν αντέδρασε στη συστοιχία των κυψελών καυσίμου μέσω μίας μεμβράνης μεταφοράς οξυγόνου. Έτσι το ρεύμα της καθόδου και της ανόδου δεν έρχονται σε επαφή και εν απαιτείται επιπλέον διεργασίες που έχουν μεγάλο κόστος για τους σταθμούς παραγωγής.

POST-GRADUATE THESIS: **«Modeling and energy assessment power plants biomass based fuel cells with CO2 capture.**

STUDENT: **Tsoukas Konstantinos**

SUPERVISOR: **Dr. Kakaras Emmanouhl, Professor, School of Mechanical Engineer, NTUA**

ACADEMIC YEAR: **2019-2020**

ABSTRACT

This thesis includes the thermodynamic modeling and comparison of power generation processes by the fuel cell and internal combustion engine fed from synthesis gas derived from biomass gasification. The aim is energy and economic evaluation of different systems in the case of carbon dioxide sequestration application for further reducing the environmental impact of power generation systems.

The thesis starts with a literature review of processes of gasification and synthesis gas purification, and analysis of steam gasification unit coupling requirements with solid oxide fuel cell (SOFC) processes. Scenarios will be prepared, then, considering possible locations integration of CO₂ capture processes in power generation process. The thermodynamic modeling will be held in Aspen Plus® software and comparison of systems will focus on the electrical efficiency of the unit. The need for CO₂ capture requires the study of technologies that are either already being applied in stations or even scientific stage.

Originally performed literature review of the process of gasification of biomass. It is a process that produces a so-called gas within allothermes fluidized beds (this gasification method was chosen for this work). Furthermore, selected for the output of results establishing fuel gas from gasification as follows: 26, 15 % H₂, 15, 89% CO, 2, 64% CH₄, 6, 02% CO₂ and 49, 1% H₂O derived from gasification in order to simulate the system and find the efficiency of the cell. The exhaust gas temperature is that abducted from recycled through the bed and results in the combustion of biomass.

The old man knows of the SOFC technology but their commercialization has begun in recent years. They have great performances and good behavior in many already fuel for this concentrate great interest of scientists and entrepreneurs. The ASPEN PLUS software is able to model the processes of a SOFC stack and give remarkable results and answers for the functioning of cells. In the present study the behavior of a SOFC array with fuel utilization factor $U_f = 0, 70$, with $STCR = 2$ and the operating temperature T_{op} of the array. = 1173 K. studied both heat dissipation from water stream and a CO₂ capture and compression. The models provided an opportunity to study important factors such as power output, the utilization rate, the STCR, the current density and electrical efficiency of the SOFC and to influence the values of one another.

The results showed that the SOFC is a technology that can prevail in the future as there will be more knowledge about their function but also because it is a very efficient technology. Besides, it can be combined either with a Rankine cycle for generating steam and electricity, thereby further improving the system performance as the electrical efficiency and the thermal efficiency, therefore the overall efficiency. Moreover, the modeling of the retention and binding of SOFC accomplished by combusting the fuel anode unreacted through an oxygen transport membrane. Thus the stream of the cathode and the anode not contact and this requires additional processes are costly for the plants.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	I
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	III
ABSTRACT	V
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	VII
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	IX
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	X
1 ΒΙΟΜΑΖΑ: ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	1
1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Είδη βιομάζας αξιοποιήσιμα για ανανεώσιμη παραγωγή ενέργειας.	2
1.3 Σύσταση και ενεργειακό περιεχόμενο βιομάζας.	3
1.4 Χειρισμός, ξήρανση και αποθήκευση της βιομάζας.....	6
1.4.1 Χειρισμός και αποκομιδή της βιομάζας.....	6
1.4.2 Αποθήκευση	6
1.4.2.1 Ξήρανση.....	8
1.4.2.2 Μείωση του μεγέθους των σωματιδίων της βιομάζας.....	9
1.4.2.3 Συμπύκνωση	9
1.5 Σύντομη περιγραφή της διεργασίας της καύσης της βιομάζας.....	10
1.6 Αεριοποίηση βιομάζας	12
1.6.1 Αεριοποίηση-Γενικά.....	12
1.6.2 Αεριοποιητές σταθερής κλίνης.....	14
1.6.3 Αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης	14
1.6.4 Σύσταση του παραγόμενου αερίου.....	19
1.6.5 Ανεπιθύμητες προσμίξεις στο αέριο από αεριοποίηση βιομάζας	20
1.6.6 Απαιτήσεις καθαρότητας του αερίου για τη χρήση του για ηλεκτροπαραγωγή	23

2	ΘΕΩΡΙΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	27
2.1	Εισαγωγή	27
2.2	Ιστορική Αναδρομή	28
2.3	Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα Κυψελών καυσίμου	30
2.4	Τύποι κυψελών καυσίμου	34
2.4.1	Κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου(SOFC)	39
2.4.1.1	Αρχή λειτουργίας SOFC Κυψέλης Καυσίμου	39
2.4.1.2	Περιγραφή της κυψέλης.....	40
2.4.1.3	Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα SOFC Κυψελών Καυσίμου	43
2.4.1.4	Εμπορικές προοπτικές.....	44
2.4.1.5	CO ₂ Συγκράτηση και Αποθήκευση	46
3	ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ, ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ SOFC	49
3.1	Εισαγωγή	49
3.2	Διαμόρφωση του συστήματος SOFC	49
3.3	Μοντελοποίηση του συστήματος SOFC	50
3.3.1	Περιγραφή του μοντέλου SOFC στο ASPEN PLUS.....	50
3.3.2	Υπολογισμός της Τάσης Εξόδου του SOFC	57
3.4	Μοντελοποίηση SOFC κυψέλης καυσίμου	65
3.4.1	Μοντελοποίηση SOFC κυψέλης καυσίμου φυσικού αερίου	65
3.4.2	Μοντελοποίηση SOFC κυψέλης καυσίμου Syngas με παραγωγή ζεστού νερού	67
3.5	Μοντελοποίηση Δέσμευσης CO₂ και αποθήκευσης	69
3.5.1	Μοντελοποίηση με OTM μεμβράνη με μετακαυστήρα	69
4	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	73
4.1	Εισαγωγή	73
4.2	Εγκυρότητα Μοντέλου Προσομοίωσης	73
4.3	Προσομοίωση SOFC 1MW	75
4.3.1	Προσομοίωση SOFC συστοιχίας 1MW με παραγωγή ζεστού νερού.....	75
4.4	Προσομοίωση SOFC συστοιχίας καυσίμου με δέσμευση CO₂	80

5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	85
6	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	89
7	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1	95

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

<i>Πίνακας 1-1 Αναλογία στοιχείων σε διάφορα καύσιμα [3]</i>	3
<i>Πίνακας 1-2 Ενεργειακό περιεχόμενο διαφόρων καυσίμων [3]</i>	4
<i>Πίνακας 1-3 Σύγκριση φυσικών, χημικών ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών καύσης βιομάζας και γαιανθράκων [4]</i>	5
<i>Πίνακας 1-4 Σύνθεση των παραγόμενων αερίων από αεριοποίηση βιομάζας [12]</i>	19
<i>Πίνακας 1-5 Συγκεντρώσεις παραγόμενων πρισών για διάφορους τύπους αντιδραστήρων [18]</i>	23
<i>Πίνακας 1-6 Οριακές τιμές συγκεντρώσεων προσμίξεων σε αέριο καύσιμο για χρήση σε</i>	23
<i>Πίνακας 1-7 Τυπικές προδιαγραφές αερίων βιομάζας για χρήση σε αεριοστροβίλους [12] [20]</i>	24
<i>Πίνακας 1-8 Επιτρεπτά όρια καθαρότητας αερίου για χρήση σε SOFC [18]</i>	25
<i>Πίνακας 1-9 Προτεινόμενα όρια συγκέντρωσης πρισών [17]</i>	25
<i>Πίνακας 2-1 Λειτουργικά χαρακτηριστικά κυψελών καυσίμου [23]</i>	37
<i>Πίνακας 3-1 Περιγραφή των Block ID του περιβάλλοντος του ASPEN PLUS</i>	52
<i>Πίνακας 3-2 Τάση Εξόδου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας [22]</i>	58
<i>Πίνακας 3-3 Σταθερές για τον υπολογισμό των ωμικών απωλειών [31]</i>	60
<i>Πίνακας 3-4 Ιδιότητες ηλεκτροδίων κυψέλης καυσίμου [31]</i>	61
<i>Πίνακας 3-5 Υπόθεση Βασικών Παραμέτρων για το σύστημα SOFC</i>	68
<i>Πίνακας 4-1 Αποτελέσματα προσομοίωσης και σύγκριση με βιβλιογραφία [33]</i>	74
<i>Πίνακας 4-2 Παράμετροι ρευμάτων προσομοίωσης(Παροχή(kmol/h), Θερμοκρασία(K), Πίεση(bar), Γραμμομοριακή Σύσταση(%))</i>	75
<i>Πίνακας 4-3 Παράμετροι ρευμάτων προσομοίωσης(Παροχή(kmol/h), Θερμοκρασία(K), Πίεση(bar), Γραμμομοριακή Σύσταση(%))</i>	76
<i>Πίνακας 4-4 Παράμετροι ρευμάτων προσομοίωσης(Παροχή(kmol/h), Θερμοκρασία(K), Πίεση(bar), Γραμμομοριακή Σύσταση(%))</i>	81
<i>Πίνακας 1-7-1 Υπολογισμός Τάσης Κατά Nernst</i>	95
<i>Πίνακας 2-7-2 Υπολογισμός Ωμικών απωλειών</i>	96
<i>Πίνακας 3-7-3 Υπολογισμός απωλειών ενεργοποίησης</i>	97
<i>Πίνακας 4-7-4 Ενεργειακός Υπολογισμός</i>	98

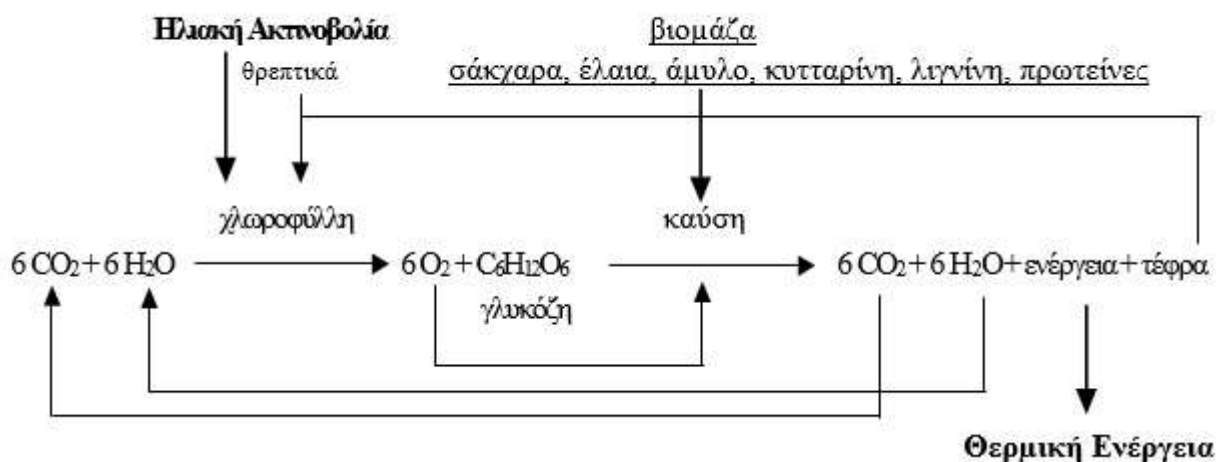
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1-1 Κύκλος άνθρακα κατά την παραγωγή ενέργειας από βιομάζα	2
Σχήμα 1-2 Η πορεία της καύσης ενός τυπικού σωματιδίου βιομάζας [7]	12
Σχήμα 1-3 Αεριοποιητές σταθερής κλίνης [11]	15
Σχήμα 1-4 Αρχή λειτουργίας απλής και με ανακύκλωση ρευστοποιημένης κλίνης [12]	17
Σχήμα 1-5 Αρχή λειτουργίας των δίδυμων ρευστοποιημένων κλινών για αλλοθερμική αεριοποίηση [12]	18
Σχήμα 1-6 Ωρίμανση» πισσών στην αεριοποίηση [17]	22
Σχήμα 2-1 Συγκριτικό διάγραμμα απόδοσης συστημάτων παραγωγής ισχύος [23]	32
Σχήμα 2-2 Στάδια μετατροπής της ενέργειας [23]	33
Σχήμα 2-3 Σχηματικό διάγραμμα SOFC [25]	40
Σχήμα 2-4 Επίπεδη Κυψέλη Καυσίμου SOFC [27]	42
Σχήμα 2-5 Κυλινδρική Κυψέλη Καυσίμου SOFC [27]	42
Σχήμα 2-6 Κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων 5kW της εταιρείας VVT [25]	44
Σχήμα 2-7 Κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων της Sulzer [25]	45
Σχήμα 3-1 Διάγραμμα Ροής του συστήματος στο περιβάλλον ASPEN PLUS	51
Σχήμα 3-2 H ₂ /O ₂ Τάση εξόδου σε συσχέτιση με την θερμοκρασία λειτουργίας Fuel Cell [22]	58
Σχήμα 3-3 Τομή της κυλινδρικής διαμόρφωσης του SOFC [32]	62
Σχήμα 3-4 Διάγραμμα Ροής Προσομοίωσης 1MW SOFC με παραγωγή ζεστού νερού	67
Σχήμα 3-5 Αρχή λειτουργίας OTM κεραμικής μεμβράνης [35]	70
Σχήμα 3-6 Διάγραμμα Ροής Δέσμησης CO ₂ με OTM μεμβράνη από SOFC	72
Σχήμα 4-1 Επιρροή της μεταβολής του U _f σε παραμέτρους της κυψέλης καυσίμου	77
Σχήμα 4-2 Μεταβολή θερμοκρασίας καυσαερίων και παροχής κρύου νερού συναρτήσει U _f	77
Σχήμα 4-3 η _{CHP} , η _{el,net AC} και η _{th} συναρτήσει του συντελεστή χρησιμοποίησης U _f	78
Σχήμα 4-4 Επίδραση STCR σε θερμοκρασία προ-αναμορφωτή, ανακυκλοφορία του καυσίμου και αναμόρφωση CH ₄	79
Σχήμα 4-5 Επίδραση STCR στην συνολική ηλεκτρική απόδοση του συστήματος	79
Σχήμα 4-6 Επιρροή της μεταβολής του U _f σε παραμέτρους της κυψέλης καυσίμου	82
Σχήμα 4-7 Επίδραση U _f σε η _{el,net} , Συγκέντρωση C _{CO2} , Εισαγωγή αέρα, Ροή O ₂ σε OTM μεμβράνη	83
Σχήμα 4-8 Επίδραση STCR σε θερμοκρασία προ-αναμορφωτή, ανακυκλοφορία του καυσίμου και αναμόρφωση CH ₄	83
Σχήμα 4-9 Επίδραση STCR στην συνολική ηλεκτρική απόδοση του συστήματος	84
Σχήμα 7-1 Διάγραμμα Ροής Υπολογισμού Παραμέτρων SOFC [I(A), V(V), P(kW)]	99

1 Βιομάζα: Ιδιότητες και Τεχνολογίες Αξιοποίησης Για Παραγωγή Ενέργειας

1.1 Εισαγωγή

Γενικότερα η βιομάζα είναι η οργανική ύλη που συναντάται στο λεπτό στρώμα του φλοιού της γης και που έχει πρόσφατα περάσει από την έμβια στην άβια κατάσταση. Υπό φυσιολογικές συνθήκες η οργανική ύλη κάθε φυτικού ή ζωικού οργανισμού μετά την παύση της έμβιας κατάστασης αποτίθεται στο φλοιό της γης. Ο άνθρακας που περιέχεται στην οργανική ύλη μπορεί να μείνει στην «δεξαμενή» άνθρακα του υπεδάφους ή να οδηγηθεί μέσω της αποσύνθεσής της από μικροοργανισμούς ή σπανιότερα περισσότερο έντονων διεργασιών όπως πυρκαγιές κτλ προς αέρια όπως μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και άλλα, που εισέρχονται στην άλλη μεγάλη δεξαμενή άνθρακα, την ατμόσφαιρα. Η βιομάζα αποτελεί ουσιαστικά μια μεγάλη ενδιάμεση κατάσταση του κύκλου του άνθρακα εξισορροπώντας την ανταλλαγή άνθρακα ανάμεσα στην ατμόσφαιρα και το υπέδαφος. Η βιομάζα ανανεώνεται συνεχώς με μικρό κύκλο ζωής μέσω της φωτοσύνθεσης. Το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας δεσμεύεται προς οργανική ύλη μέσω της φωτοσύνθεσης των φυτικών οργανισμών. Ουσιαστικά η περιεχόμενη ενέργεια στην βιομάζα προέρχεται από την ηλιακή ενέργεια. Ο άνθρωπος μπορεί να καταστρέψει κερδίζοντας παρά να δημιουργήσει κερδίζοντας. Από τους προϊστορικούς χρόνους τα μέσα που διαθέτει του επιτρέπουν, μέσα από την καταστροφή να προσπαθεί διαρκώς να κερδίσει περισσότερα χρήσιμα για αυτόν όπως είναι το έργο και η θερμότητα αλλά και υλικά. Έτσι και στον κύκλο του άνθρακα μπορεί να επέμβει στην καταστροφή της οργανικής ύλης, να την πραγματοποιήσει με περισσότερο συντεταγμένο τρόπο ώστε να παράγει χρήσιμη ενέργεια (σχήμα 1.1). [1]



Σχήμα 1-1 Κύκλος άνθρακα κατά την παραγωγή ενέργειας από βιομάζα

Παλαιότερα η βιομάζα αποτελούσε για τον άνθρωπο την κυριότερη μορφή ενέργειας για όλες τις περιοχές του πλανήτη, αργότερα με την είσοδο των ορυκτών καυσίμων το μερίδιό της περιορίστηκε αισθητά στις ανεπτυγμένες χώρες. Τα αυξανόμενα παγκόσμια περιβαλλοντικά προβλήματα και κυρίως το φαινόμενο του θερμοκηπίου, επανέφεραν την βιομάζα στο προσκήνιο.

1.2 Είδη βιομάζας αξιοποιήσιμα για ανανεώσιμη παραγωγή ενέργειας.

Τα στερεά υλικά βιομάζας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας μπορούν να συνοψιστούν στα παρακάτω:

1. Γεωργικά Υπολείμματα και Απόβλητα: Περιλαμβάνονται υπολείμματα γεωργικών καλλιεργειών και επεξεργασίας γεωργικών προϊόντων.
2. Αγροτοβιομηχανικά Απόβλητα και Υπολείμματα: Περιλαμβάνονται υποπροϊόντα και απόβλητα σφαγείων, απόβλητα και υπολείμματα βιομηχανιών τροφίμων.
3. Δασικά Υπολείμματα και Απόβλητα: Περιλαμβάνονται υπολείμματα καλλιέργειας και καθαρισμών δασών.
4. Κτηνοτροφικά Απόβλητα: Περιλαμβάνονται απόβλητα εντατικής κτηνοτροφίας, αλιευτικά υπολείμματα και απόβλητα.
5. Αστικά Απόβλητα: Περιλαμβάνονται το οργανικό κλάσμα των αστικών στερεών απορριμάτων και τα αστικά λύματα καθώς και η απόβλητη και υπολειμματική αστική

στερεή βιομάζα.

6. Ενεργειακές καλλιέργειες: Περιλαμβάνονται καλλιέργειες φυτών που μπορούν να οδηγηθούν στην παραγωγή υγρών, αερίων και στερεών βιοκαυσίμων, δηλαδή φυτά που προορίζονται αποκλειστικά για ενεργειακή χρήση. [2]

1.3 Σύσταση και ενεργειακό περιεχόμενο βιομάζας.

Τα κύρια στοιχεία που συναντώνται στα προαναφερθέντα βιοκαύσιμα είναι ο άνθρακας, το υδρογόνο και το οξυγόνο. Από την πλήρη οξείδωση αυτών απελευθερώνεται ενέργεια η οποία εξαρτάται κυρίως από την περιεκτικότητα σε άνθρακα, σε υδρογόνο και από την περιεχόμενη υγρασία. Σε ορισμένα υλικά το αποθηκευμένο νερό, φτάνει ως και το 95%.

Οι πίνακες 1.1 και 1.2 δίνουν ενδεικτικά στοιχεία για το ενεργειακό περιεχόμενο διαφόρων τύπων βιομάζας σε σχέση και με τα συμβατικά καύσιμα.

<i>Καύσιμο</i>	<i>Αναλογία των στοιχείων</i>			<i>% κατά βάρος</i>			<i>CO₂/GJ θερμότητας</i>
	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>O</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>O</i>	
<i>Γαιάνθρακας</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>< 0,1</i>	<i>85 %</i>	<i>6 %</i>	<i>9 %</i>	<i>120 kg</i>
<i>Πετρέλαιο</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>0</i>	<i>85 %</i>	<i>15 %</i>	<i>0 %</i>	<i>75 kg</i>
<i>Μεθάνιο</i>	<i>1</i>	<i>4</i>	<i>0</i>	<i>75 %</i>	<i>25 %</i>	<i>0 %</i>	<i>50 kg</i>
<i>Ξύλο</i>	<i>1</i>	<i>1,5</i>	<i>0,7</i>	<i>49 %</i>	<i>6 %</i>	<i>45 %</i>	<i>77 kg</i>

Πίνακας 1-1 Αναλογία στοιχείων σε διάφορα καύσιμα [3]

Καύσιμο	Ενεργειακό περιεχόμενο	
	GJ/t	GJ/m ³
Ξύλο (20% υγρασία)	15	10
Χαρτί	17	9
Κοπριά (ξηρή)	16	4
Άχυρο (δέματα)	14	1,4
Σακχαροκάλαμο	14	10
Αστικά απορρίμματα	9	1,5
Εμπορικά απόβλητα	16	---
Γρασίδι	4	3
Πετρέλαιο	42	34
Γαιάνθρακας	28	50
Φυσικό αέριο (πίεση παροχής)	55	0,04

Πίνακας 1-2 Ενεργειακό περιεχόμενο διαφόρων καυσίμων [3]

Τα στοιχεία που παρουσιάζονται στους πίνακες 1.1 και 1.2 δείχνουν πως η βιομάζα (αυτό ισχύει για όλα σχεδόν τα είδη της) έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε οξυγόνο σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα με αποτέλεσμα το ενεργειακό της περιεχόμενο ανά μονάδα μάζας ή όγκου να είναι σχετικά μικρότερο. Η βιομάζα συγκρινόμενη με τα ορυκτά στερεά καύσιμα παρουσιάζει μεγαλύτερη πτητικότητα και εντονότερη δραστηριότητα, τόσο του ίδιου του καυσίμου όσο και του εξανθρακώματος αυτού. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες της βιομάζας, καθώς και τα χαρακτηριστικά καύσης της, παρουσιάζονται σε αντιδιαστολή με τις αντίστοιχες ιδιότητες γαιανθράκων στον *Πίνακα 1-3*. [4]

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΒΙΟΜΑΖΑ	Γαιάνθρακες
Πυκνότητα (kg/m ³)	~ 500	~ 1300
Μέγεθος σωματιδίων	~ 3 mm	~ 100 μm
Περιεκτικότητα σε άνθρακα (% κ. β. ξηρού καυσίμου)	42-54	65-85
Περιεκτικότητα σε οξυγόνο (% κ. β. ξηρού καυσίμου)	35-45	2-15
Περιεκτικότητα σε θείο (% κ. β. ξηρού καυσίμου)	0,5 (μέγιστο)	0,5-7,5
Περιεκτικότητα σε SiO ₂ (% κ. β. ξηρής τέφρας)	23-49	40-60
Περιεκτικότητα σε K ₂ O (% κ. β. ξηρής τέφρας)	4-48	2-6
Περιεκτικότητα σε Al ₂ O ₃ (% κ. β. ξηρής τέφρας)	2,4-9,5	15-25
Περιεκτικότητα σε Fe ₂ O ₃ (% κ. β. ξηρής τέφρας)	1,5-8,5	8-18
Θερμοκρασία ανάφλεξης (K)	418-426	490-595
Θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού απώλειας βάρους κατά την καύση (K)	560-575	-
Ευθραυστότητα	μικρή	μεγάλη
Θερμογόνος Ικανότητα (επί ξηρής βάσης) MJ/kg	14-21	23-28

Πίνακας 1-3 Σύγκριση φυσικών, χημικών ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών καύσης βιομάζας και γαιανθράκων [4]

Με βάση τα στοιχεία αυτά εξάγεται το συμπέρασμα ότι η βιομάζα παρουσιάζει σημαντικές διαφορές από τους γαιάνθρακες ως προς τη σύσταση σε οργανικά και ανόργανα συστατικά, το θερμικό περιεχόμενο και τις φυσικές ιδιότητες. Συγκριτικά με τους γαιάνθρακες, η περιεκτικότητα ορισμένων βιοκαυσίμων σε χλώριο και αλκάλια είναι αρκετά υψηλή με αποτέλεσμα να δημιουργούνται προβλήματα διάβρωσης στα συστήματα ενεργειακής αξιοποίησης. Εξάλλου, η χαμηλή θερμοκρασία τήξης της τέφρας που προέρχεται από βιομάζα αποτελεί περιοριστικό παράγοντα στη χρήση τέτοιων καυσίμων σε διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών, καθώς ελλοχεύει ο κίνδυνος εκδήλωσης φαινομένων επικαθίσεων σε επιφάνειες εναλλαγής. [1]

Επιπροσθέτως, η βιομάζα παρουσιάζει μικρότερη πυκνότητα και ευθραυστότητα. Θα πρέπει, επίσης, να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται ο μέγιστος ρυθμός απώλειας βάρους κατά την καύση (αποδίδεται στην ξένη βιβλιογραφία με τον όρο *peak temperature*) είναι για τη βιομάζα από 560-575 K. [5] Λαμβάνοντας υπόψη ότι η ιδιότητα αυτή χρησιμοποιείται ως μέτρο για τη δραστηριότητα ενός καυσίμου εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι γαιάνθρακες είναι γενικά λιγότερο δραστικοί από τη βιομάζα.

1.4 Χειρισμός, ξήρανση και αποθήκευση της βιομάζας

Τα υπολείμματα της βιομάζας παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία σε διάφορα χαρακτηριστικά τους. Πριν τη χρήση αυτών σε θερμοχημικές διεργασίες απαιτούνται διάφορες διεργασίες προετοιμασίας τους ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης και την τεχνολογία ηλεκτροπαραγωγής. Οι διεργασίες προετοιμασίας της βιομάζας εξαρτώνται κυρίως από τις τρεις ακόλουθες παραμέτρους του πρωτογενούς καυσίμου:

- Υγρασία
- Περιεκτικότητα ανόργανων
- Κατανομή μεγέθους σωματιδίων

1.4.1 Χειρισμός και αποκομιδή της βιομάζας

Η συλλογή της βιομάζας πραγματοποιείται συνήθως με αγροτικά τρακτέρ τα οποία είναι εφοδιασμένα με κατάλληλο εξοπλισμό. Τα υλικά που συλλέγονται αρκετές φορές ξηραίνονται με φυσικά μέσα (ήλιος, αέρας), πριν από τη μεταφορά τους. Με αυτό τον τρόπο η διαθέσιμη θερμογόνος ικανότητα κατά βάρος αυξάνεται, ενώ ταυτόχρονα μειώνεται το κόστος μεταφοράς. Τα υπολείμματα που αποτελούνται από κομμάτια διαφορετικών μεγεθών μπορούν να μετατραπούν σε ομοιόμορφη μάζα με σύνθλιψη και κοπή στο χώρο συλλογής. Μηχανήματα τα οποία είναι κατάλληλα για τη σύνθλιψη και την κοπή της βιομάζας σε μικρότερα κομμάτια είναι σήμερα εμπορικά διαθέσιμα στην Ευρώπη .

1.4.2 Αποθήκευση

Η αποθήκευση της βιομάζας πρέπει να γίνει βάσει σχεδιασμού που να λαμβάνει υπ' όψη το μέγεθος της μονάδας παραγωγής ενέργειας και την εποχιακή διαθεσιμότητα της πρώτης ύλης: Πρέπει να υπάρχει αρκετή ποσότητα βιομάζας αποθηκευμένη ώστε να μη διακόπτεται η παραγωγή ενέργειας.

Απαιτείται η ελαχιστοποίηση των απωλειών καυσίμου από την κύρια γραμμή ηλεκτροπαραγωγής. Το σύστημα παραλαβής της πρώτης ύλης από την αποθήκη προς την μονάδα ηλεκτροπαραγωγής πρέπει να είναι κατάλληλα σχεδιασμένο ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης.

Οι τεχνικές αποθήκευσης εξαρτώνται κυρίως από την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων καθώς και από το ποσοστό υγρασίας της πρώτης ύλης. Συγκεκριμένα ακολουθούνται οι παρακάτω κανόνες κατά την αποθήκευση της βιομάζας:

- Πρώτες ύλες που αποτελούνται από σωματίδια διαφορετικών μεγεθών (κυλινδρικά τμήματα, μεγάλα κομμάτια ή φέτες ξύλου κλπ.) μπορούν να αποθηκευτούν εξωτερικά σε στοίβες. Οι εργασίες μπορούν να γίνονται χειρωνακτικά ή με την βοήθεια ειδικών μηχανημάτων.
- Τα αγροτικά και αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα συχνά αποθηκεύονται σε μπάλες εξωτερικά οι οποίες μπορούν να σκεπαστούν με πλαστικό κάλυμμα για την αποφυγή προσθήκης υγρασίας από βροχές. Η αποθήκευση σε μπάλες προϋποθέτει ότι το αρχικό ποσοστό υγρασίας δεν είναι υψηλό, αλλιώς ξεκινάει η αποσυνθετική ζύμωση του υλικού). Εναλλακτικά οι μπάλες μπορούν να αποθηκευτούν σε ειδικά διαμορφωμένα κτήρια.
- Υλικά τα οποία αποτελούνται από μικρά σωματίδια, όπως το πριονίδι ή το πυρηνόξυλο, πρέπει να αποθηκεύονται με τέτοιο τρόπο ώστε να προστατεύονται από τη βροχή. Τέτοια υλικά αποθηκεύονται συνήθως σε μεταλλικά σιλό ή σε ειδικά κτίρια. Εάν περιέχουν υψηλό ποσοστό υγρασίας είναι συχνά απαραίτητο να ξηραίνονται προτού αποθηκευτούν.

Τα σιλό και οι διάφορες αποθηκευτικές εγκαταστάσεις είναι εφοδιασμένα με μεταφορικά συστήματα. Η τροφοδότηση των θερμοχημικών συστημάτων (καύση , αεριοποίηση κτλ) επιλέγεται συνήθως να είναι αυτοματοποιημένη. Εάν η βιομάζα αποτελείται από σχετικά μικρά και όμοια κομμάτια, τότε για τη μεταφορά της μπορούν να χρησιμοποιηθούν ελαστικές ταινίες, Τα προηγούμενα μεταφορικά συστήματα είναι ιδανικά και για τη μεταφορά βιομάζας με σχετικά υψηλό ποσοστό υγρασίας. Εάν η βιομάζα είναι ξηρή και αποτελείται από λεπτά σωματίδια τότε

μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μεταφορά της και συστήματα αερομεταφοράς. Σε αυτή την περίπτωση πρέπει να ληφθούν μέτρα αποφυγής αυτανάφλεξης της βιομάζας .

1.4.2.1 Ξήρανση

Η μείωση του ποσοστού υγρασίας της βιομάζας έχει δύο σημαντικά πλεονεκτήματα. Με αυτό τον τρόπο αυξάνεται η θερμογόνος ικανότητα των υπολειμμάτων ανά μονάδα βάρους ενώ ταυτόχρονα βελτιώνεται η ποιότητα της θερμοχημικής διεργασίας. Παράλληλα περιορίζονται οι απώλειες λόγω αποσύνθεσης κατά την αποθήκευση.

Εάν τα υπολείμματα αποτελούνται από τμήματα μεγάλου μεγέθους τότε η ξήρανση μπορεί να επιτευχθεί με την επίδραση των ατμοσφαιρικών συνθηκών. Με αυτό τον τρόπο όμως απαιτείται μεγάλο χρονικό διάστημα για μια σχετικά μικρή μείωση του ποσοστού υγρασίας. Αυτή η μέθοδος έχει ένα επιπλέον μειονέκτημα, ότι η αποτελεσματικότητά της εξαρτάται από τις καιρικές συνθήκες.

Από την άλλη, η ξήρανση με τεχνητούς τρόπους απαιτεί ακριβό εξοπλισμό και κατανάλωση ενέργειας. Σήμερα είναι διαθέσιμα αρκετά συστήματα ξήρανσης. Τα συστήματα αυτά μπορούν να χωριστούν σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με τα πιο κάτω χαρακτηριστικά:

1. Ξήρανση σε παρτίδες ή συνεχής
2. Ξήρανση με αγωγή, ακτινοβολία (IR ή ηλιακή) ή με διηλεκτρική μέθοδο (μικροκύματα, ραδιοκύματα).
3. Ξήρανση σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης ή υπό κενό.
4. Η ροή των αερίων μπορεί να είναι εγκάρσια στη ροή της βιομάζας, παράλληλη, κατ'αντιροή ή σύνθετη.
5. Η ανάμειξη και μεταφορά της βιομάζας μπορεί να γίνει με μηχανική ανάδευση, με περιστροφή ή πνευματικά.

Οι κύριες μέθοδοι ξήρανσης της βιομάζας

1. Ξηραντήρια επεξεργασίας σε παρτίδες: Στα συστήματα αυτά η ξήρανση πραγματοποιείται σε σιλό ή ειδικά διαμορφωμένους χώρους. Οι χώροι είναι εφοδιασμένοι με διάτρητο πάτωμα.
2. Ξηραντήρια συνεχούς επεξεργασίας: Τα ξηραντήρια αυτά χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες.

1. Πιο συχνά χρησιμοποιούνται τα ξηραντήρια τα οποία αποτελούνται από μια μεταφορική ταινία.
2. Τα περιστροφικά ξηραντήρια με κανάλια. Τα ξηραντήρια αυτά αποτελούνται από ένα μακρύ αγωγό ο οποίος είναι με μικρή κλίση ως προς το οριζόντιο επίπεδο
3. Εναλλακτικά των περιστροφικών ξηραντήριων με κανάλια, η ξήρανση με ροή διαμέσου του υλικού προς ξήρανση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διατάξεις ξηραντήριων ρευστοποιημένης κλίσης. Τα ξηραντήρια αυτά χρησιμοποιούνται κυρίως για κοκκώδη υλικά τα οποία ρέουν ελεύθερα και απαιτείται σύντομο χρονικό διάστημα για την ξήρανση τους

1.4.2.2 Μείωση του μεγέθους των σωματιδίων της βιομάζας

Για τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων της βιομάζας διατίθεται στην αγορά ένας μεγάλος αριθμός κατάλληλων μηχανημάτων . Οι δύο σημαντικότερες κατηγορίες αυτών είναι:

1. Σφυρόμυλοι: Οι σφυρόμυλοι χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία. Αποτελούνται από ένα άξονα (συνήθως οριζόντιο), ο οποίος φέρει σφυριά.
2. Περιστροφικοί κοπτήρες και τεμαχιστείς λεπτών φετών: Οι συσκευές αυτές χρησιμοποιούνται συνήθως για την κοπή κυλινδρικών ξύλων ή μεγάλων κομματιών ξύλων

1.4.2.3 Συμπύκνωση

Η συμπύκνωση της βιομάζας έχει σαν στόχο τη μείωση του όγκου της καθώς και την αλλαγή της σύνθεσής της. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα της αύξηση του ενεργειακού περιεχομένου ανά μονάδα όγκου. Υπάρχουν δύο σημαντικές διαδικασίες συμπύκνωσης: η μπρικετοποίηση και η θερμική εκβολή (δημιουργία πελετών).

1. Μπρικετοποίηση: Το προϊόν που προκύπτει από αυτή την επεξεργασία είναι κυλινδρικής ή ορθογώνιας διατομής καύσιμο πάχους 6-9 CM και μήκους 15-20 cm. Για να επιτευχθεί αυτό χρησιμοποιούνται εκβολείς (extruders) ή κάθετες υδραυλικές πρέσες η πίεση των οποίων φτάνει τα 1500 και 1000 bar αντίστοιχα.
2. Πελετοποίηση: Το προϊόντα αυτής της διαδικασίας είναι κύλινδροι, η διάμετρος των

οποίων είναι από 5 έως 20 mm και το μήκος τους από 30 έως 40 mm. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα συνήθως σε πίεση γύρω στα 3500 bar. Η θερμοκρασία κυμαίνεται από 140 έως 160 °C.

1.5 Σύντομη περιγραφή της διεργασίας της καύσης της βιομάζας

Η μετατροπή της βιομάζας σε θερμότητα ή ηλεκτρισμό παραδοσιακά πραγματοποιείται με καύση. Η θερμότητα της καύσης μεταφέρεται σε νερό. Με αυτό τον τρόπο παράγεται ζεστό νερό ή ατμός για χρήσεις θέρμανσης ή ατμός για την παραγωγή ηλεκτρισμού με τη βοήθεια κύκλου Rankine. Τα συστήματα αυτά ποικίλουν στην τάξη μεγέθους. Έτσι υπάρχουν μικρά συστήματα θέρμανσης από 75– 200 kW_{th}, μεσαία συστήματα από 1 – 2 MW_{th} και μεγάλα συστήματα (>10MW_e). Στις ΗΠΑ μέχρι το 1989 τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα είχαν συνολική ισχύ γύρω στα 6 GW_e. Τα μεγαλύτερα εργοστάσια ηλεκτροπαραγωγής που έχουν κατασκευαστεί είναι γύρω στα 50MW_e.

Τα κύρια τμήματα των συστημάτων καύσης βιομάζας είναι ο καυστήρας, τα συστήματα αέρα και καυσαερίων, συστήματα ελέγχου ρύπανσης, διάφορα βοηθητικά συστήματα (όπως το σύστημα επεξεργασίας του νερού), ο εναλλάκτη ανάκτησης της θερμότητας καύσης και το γενικότερο κύκλωμα ατμού / νερού, ο αμοστρόβιλος (για συστήματα παραγωγή ισχύος) με την ηλεκτρική γεννήτρια, και τέλος ο συμπυκνωτής (πύργος ψύξης).

Στη παράγραφο αυτή γίνεται μια περιγραφή της διεργασίας της καύσης ενός σωματιδίου βιομάζας εντός καυστήρα. Κατά την καύση της βιομάζας μπορεί να διακρίνει κανείς τέσσερα βασικά στάδια:

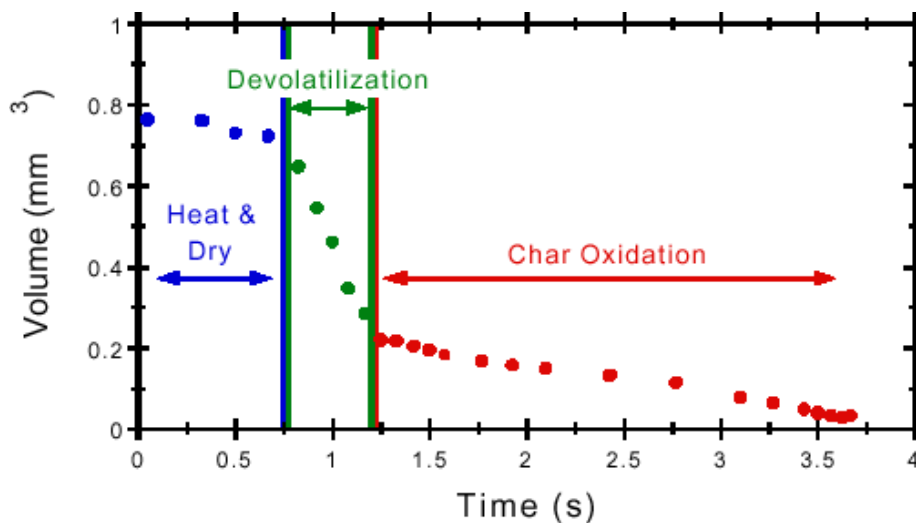
1. Στη διάρκεια του πρώτου σταδίου από την επιφάνεια του σωματιδίου βιομάζας απελευθερώνονται ατμοί και αέρια, κάποια από τα οποία είναι καύσιμα. Αυτό το στάδιο της καύσης υπάρχει μέχρι τους 200°C.
2. Κατά τη διάρκεια του δεύτερου σταδίου, το οποίο εμφανίζεται από 200 - 280 °C, η πλειονότητα των συστατικών (υδρατμό, διοξείδιο του άνθρακα, μυρμηκικό οξύ, οξικό οξύ και μικρές ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα) [6], τα οποία αποδίδουν το 60%-80% του θερμικού περιεχομένου της βιομάζας, απομακρύνονται και καίγονται με αντιδράσεις που απελευθερώνουν θερμότητα. Παρά την απελευθέρωση θερμότητας σε αυτές τις θερμοκρασίες δεν παρουσιάζεται εμφάνιση φλόγας. Ο ρυθμός της διαδικασίας αυτής είναι άμεσα συνδεδεμένος με την επιφάνεια των σωματιδίων του καυσίμου και επομένως με το αντίστοιχο μέγεθος αυτών.

3. Κατά τη διάρκεια του τρίτου σταδίου, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από 280 °C στους 500 °C, τα αέρια τα οποία έχουν απελευθερωθεί υπόκεινται σε δευτερογενείς αντιδράσεις και με αυτό τον τρόπο γίνονται αναφλέξιμα και παράγουν φλόγες. Στην φάση αυτή λαμβάνει χώρα το κύριο στάδιο της πυρόλυσης. Οι αντιδράσεις είναι εξώθερμες. Με αυτό τον τρόπο η θερμοκρασία αυξάνεται απότομα και απελευθερώνονται μονοξειδίο του άνθρακα, μεθάνιο, φορμαλδεΐδη, μυρμηκικό οξύ, οξικό οξύ, μμεθανόλη και υδρογόνο [6]. Όταν τα αέρια έχουν απελευθερωθεί παραμένει εξανθράκωμα, το οποίο καίγεται κατά τη διάρκεια του τέταρτου σταδίου.

4. Το τέταρτο στάδιο, που είναι και το τελευταίο, λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες πάνω από 500 °C και σε πολύ αργότερους ρυθμούς σε σχέση με τα προηγούμενα. Η διαδικασία της πυρόλυσης συνεχίζεται και παράγεται επιπλέον εξανθράκωμα [6]. Διάφορες δευτερογενείς αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα με τον γαιάνθρακα που σχηματίζεται ο οποίος ταυτόχρονα συμμετέχει στις ετερογενείς αντιδράσεις οξειδωσής του από το περιβάλλον του .

Χρονικά η καύση τυπικών σωματιδίων βιομάζας εμφανίζεται στο σχήμα 1.2. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της καύσης, ο χρόνος παραμονής των σωματιδίων στη ζώνη καύσης είναι σημαντικός, επειδή όσο περισσότερο τα πτητικά και ενδιάμεσα παραπροϊόντα του καυσίμου εκτίθενται σε οξείδωση τόσο πιο πλήρης είναι η καύση [7].

Η θεωρητική μέγιστη θερμοκρασία της στοιχειομετρικής καύσης είναι αυτή που επιτυγχάνεται όταν τα προϊόντα της καύσης σχηματίζονται κάτω από αδιαβατικές και στοιχειομετρικές συνθήκες. Οι πραγματικές θερμοκρασίες της στοιχειομετρικής φλόγας είναι σημαντικά χαμηλότερες εξαιτίας του μεγάλου ποσοστού υγρασίας και των υψηλών επιπέδων της περισσειας του αέρα κατά τη διάρκεια της καύσης [8]. Σε συνθήκες περιβάλλοντος η μετατροπή του νερού σε ατμό απαιτεί 2.26 MJ/kg. Εξαιτίας αυτού το υψηλό ποσοστό της υγρασίας στο καύσιμο περιορίζει την απόδοση της καύσης, επειδή ένα ποσοστό της παραγόμενης ενέργειας της καύσης χρησιμοποιείται για την ξήρανση του καυσίμου στο θάλαμο καύσης προτού αυτό καεί. Συνήθως είναι απαραίτητο το καύσιμο να έχει μερικώς προξηρανθεί ώστε να επιτευχθεί το απαιτούμενο χαμηλό ποσοστό υγρασίας το οποίο είναι συνήθως κάτω από 15% .



Σχήμα 1-2 Η πορεία της καύσης ενός τυπικού σωματιδίου βιομάζας [7]

1.6 Αεριοποίηση βιομάζας

1.6.1 Αεριοποίηση-Γενικά

Αεριοποίηση καλείται η σύνθετη θερμική διεργασία μετατροπής ενός στερεού καυσίμου σε σταθερά αέρια τα οποία αποτελούνται από υδρογόνο, νερό, μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, καθώς και μικρά ποσά ή ίχνη από άλλες ενώσεις και τέφρα. Το πολύπλοκο σύστημα αντιδράσεων που οδηγεί στην αεριοποίηση επιτυγχάνεται σε υψηλές θερμοκρασίες 750 – 900 °C για την περίπτωση της βιομάζας ενώ για την αεριοποίηση γαιανθράκων οι θερμοκρασίες ανέρχονται και έως 1600 °C. Οι αντιδράσεις αυτές λαμβάνουν χώρα με την παρουσία ελεγχόμενης ποσότητας οξειδωτικών μέσων όπως αέρα, οξυγόνου, ατμού ή και μειγμάτων αυτών. Η αεριοποίηση μπορεί να θεωρηθεί πλήρης (100%μετατροπήάνθρακα) όταν όλα τα προϊόντα εκτός των ανόργανων στοιχείων είναι στην αέρια φάση.

Η συνολική διαδικασία της αεριοποίησης ενός σωματιδίου στερεού καυσίμου βιομάζας είναι παραπλήσια με αυτή της καύσης. Στην αεριοποίηση όμως δεν υπάρχει περίσσεια οξειδωτικού μέσου με αποτέλεσμα να οδηγείται το χημικό σύστημα προς σχηματισμό λιγότερο οξειδωμένων μορφών. Έτσι ενώ στην καύση σχεδόν όλος ο περιεχόμενος στοιχειακός άνθρακας οδηγείται προς CO₂, στην περίπτωση της αεριοποίησης ο άνθρακας στα προϊόντα βρίσκεται κατά μεγάλο ποσοστό υπό μορφή CO, CH₄, και άλλων μεγαλύτερων οργανικών μορίων. Επιπλέον το

περιεχόμενο στο καύσιμο υδρογόνο εμφανίζεται ως μοριακό H_2 , ενώ στην καύση σχεδόν αποκλειστικά ως H_2O .

Η ανώτερη θερμογόνος ικανότητα των παραγόμενων αερίων, όταν η αεριοποίηση πραγματοποιείται με οξειδωτικό μέσο αέρα κυμαίνεται από 4.0 έως 6.0 MJ/Νm³. Όταν για την αεριοποίηση χρησιμοποιείται σαν μέσο οξυγόνο ή ατμός τα παραγόμενα αέρια έχουν ανώτερη θερμογόνος ικανότητα από 10 έως και 20 MJ/Νm³. Εξαιτίας της χαμηλής θερμογόνου ικανότητας, τα αέρια που παράγονται δεν είναι κατάλληλα ώστε να μεταφερθούν με δίκτυο σωληνώσεως καθώς το έργο συμπίεσης είναι μεγάλο σε σχέση με τη μεταφερόμενη ενέργεια υπό μορφή αερίου καυσίμου. Σε κάθε περίπτωση όμως δεν πρέπει να αγνοηθεί ότι, εξαιτίας της παρουσίας CO τα παραγόμενα αέρια είναι τοξικά. Στην περίπτωση που σαν οξειδωτικό μέσο χρησιμοποιείται ατμός η απαιτούμενη θερμότητα παρέχεται από διαφορετικά μέσα και όχι από την καύση και καλείται αλλοθερμική. [6]

Σε κάθε περίπτωση οι διεργασίες της αεριοποίησης μετατρέπουν το αρχικό στερεό καύσιμο σε ένα αέριο καύσιμο «καταναλώνοντας» μέρος της χημικής ενέργειας του αρχικού καυσίμου ή κάποια άλλη εξωτερική πηγή ενέργειας. Οι ενεργειακές απώλειες αυτές κατά την αεριοποίηση υπερκαλύπτονται από δύο παράγοντες όταν η αεριοποίηση ενσωματωθεί σε ένα ολοκληρωμένο ενεργειακό σύστημα επειδή:

- Ένα αέριο καύσιμο μπορεί να χρησιμοποιηθεί πολύ περισσότερο αποδοτικά σε συνδυασμένους κύκλους, στοιχεία καυσίμου κτλ. σε αντίθεση με ένα στερεό καύσιμο που μπορεί να αξιοποιηθεί συνήθως μέσω κύκλου Rankine με περιορισμένη απόδοση.
- Ο καθαρισμός από ανεπιθύμητα για το περιβάλλον συστατικά του αερίου προϊόντος της αεριοποίησης είναι περισσότερο αποδοτικός από την περίπτωση του καθαρισμού καυσαερίων. Το αέριο προϊόν έχει πολύ μικρότερο όγκο καθώς δεν έχει αναμιχθεί με αέρα ενώ μπορεί να βρίσκεται και υπό πίεση. Όλα αυτά οδηγούν σε αποδοτικότερο καθαρισμό όπως επίσης και σε ελαχιστοποίηση του κόστους εγκατάστασης των συστημάτων καθαρισμού.

Υπάρχουν δύο κύριοι τύποι αντιδραστήρων αεριοποίησης βιομάζας:

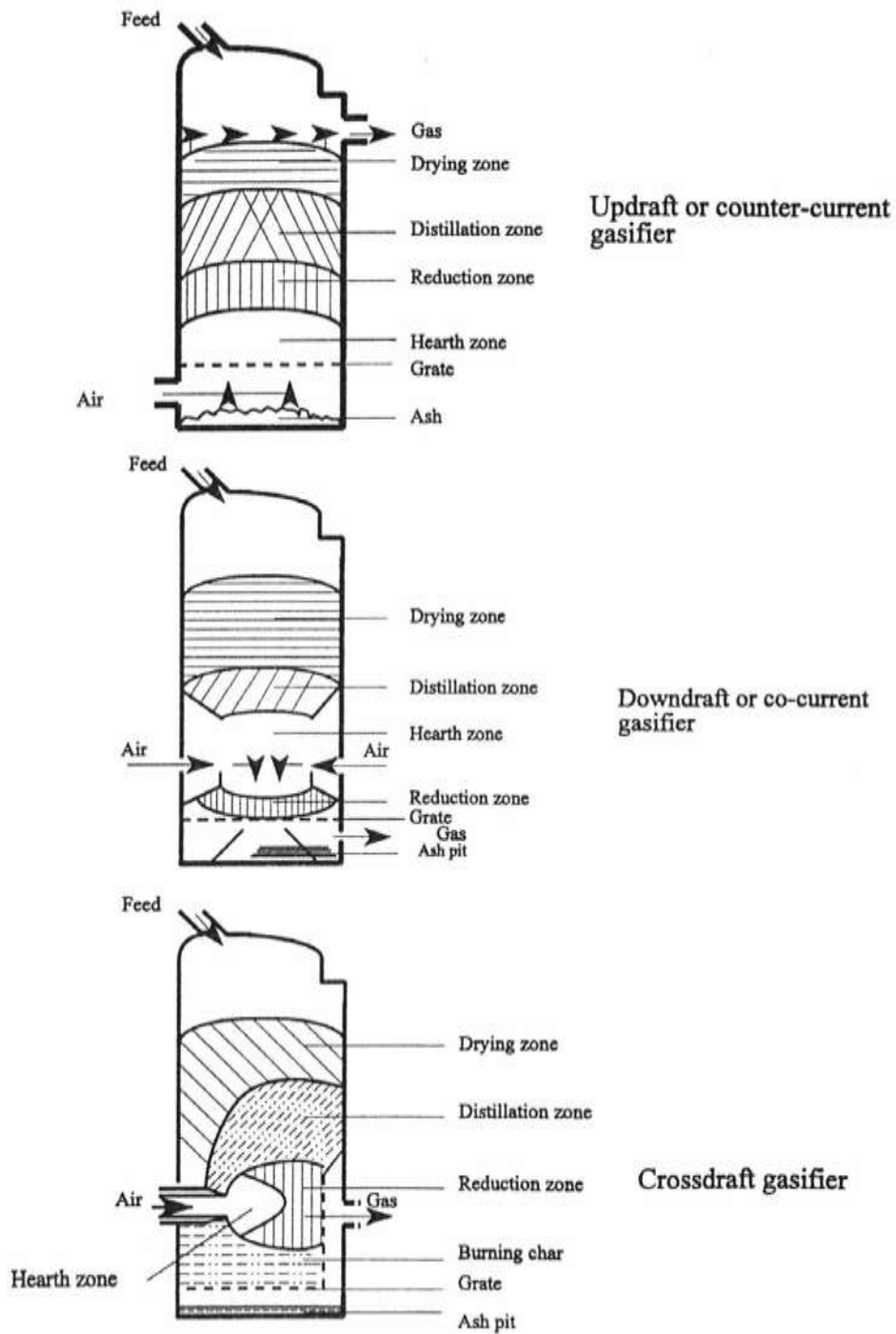
1. αεριοποιητές σταθερής κλίνης (fix bed gasifiers) και
2. αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης (fluidized bedgasifiers).

1.6.2 Αεριοποιητές σταθερής κλίνης

Οι αεριοποιητές αυτού τύπου χρησιμοποιούνται σε συστήματα αεριοποίησης μικρής κλίμακας, συνήθως περίπου 500 kW_{th} και σπανιότερα έως 5.0 MW_{th}. Οι αντιδραστήρες αυτοί χαρακτηρίζονται από τη κατεύθυνση της ροής των αερίων μέσα στον αντιδραστήρα (προς τα πάνω, προς τα κάτω ή οριζόντια) ή από τις σχετικές κατευθύνσεις της ροής των στερεών σωματιδίων και του ρεύματος των αερίων (ομορορή, αντιροή, εγκάρσια ροή). Σε όλες τις περιπτώσεις η βιομάζα τροφοδοτείται στο πάνω τμήμα και κινείται προς τα κάτω με τη βοήθεια της βαρύτητας. Το αέριο αντιδραστήριο παρέχεται από την κατάθλιψη ενός φυσητήρα. Στις σταθερές κλίνες μπορεί κανείς να διακρίνει τμήματα του στερεού εντός αυτών όπου κάποιες από τις πραγματοποιούμενες αντιδράσεις επικρατούν περισσότερο. Έτσι σχηματίζονται οι ζώνες οξείδωσης, αναγωγής, πυρόλυσης ενώ η υπολειπόμενη τέφρα αφαιρείται από τον πυθμένα του αντιδραστήρα.

1.6.3 Αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης

Αυτή η μέθοδος αεριοποίησης έχει εξαιρετικά χαρακτηριστικά ανάμιξης και οι ταχύτητες των αντιδράσεων είναι πολύ υψηλές. Το υλικό της ρευστοποιημένης κλίνης είναι συνήθως άμμος από πυρίτιο. Επιπλέον μπορούν να χρησιμοποιηθούν καταλυτικά υλικά ώστε να περιορισθούν ανεπιθύμητα προϊόντα και να οδηγηθούν στην επιθυμητή σύνθεση τα παραγόμενα αέρια [9]. Εντός της ρευστοποιημένης κλίνης το σύστημα είναι σχεδόν ισοθερμοκρασιακό. Μία τυπική θερμοκρασία λειτουργίας για την αεριοποίηση βιομάζας είναι από 800 έως 850°C. Το μεγαλύτερο ποσοστό της μετατροπής της πρώτης ύλης σε αέρια λαμβάνει χώρα εντός της κλίνης. Παρόλα αυτά ένα ποσοστό μετατροπής σε αέρια συνεχίζεται και στο τμήμα απεμπλοκής της ροής (freeboard) εξαιτίας ετερογενών αντιδράσεων των μικρότερων σωματιδίων που συμπαρασύρονται όπως επίσης και στις ομογενείς αντιδράσεις που συνεχίζονται εφόσον η θερμοκρασία είναι υψηλή και η κινητική τους το επιτρέπει [10]. Συνολικά, η μετατροπή του άνθρακα από στερεό σε αέρια προϊόντα πλησιάζει το 100%, εκτός και εάν λαμβάνει χώρα υπερβολική μεταφορά σωματιδίων εξανθρακώματος. Αυτό μπορεί να συμβεί όταν η βιομάζα τροφοδοτείται από το πάνω μέρος του αντιδραστήρα και όχι εντός της ρευστοποιημένης κλίνης σωματιδίων.



Σχήμα 1-3 Αεριοποιητές σταθερής κλίνης [11]

Ένα από τα πιο συνηθισμένα προβλήματα, που εξαρτάται από τα θερμικά χαρακτηριστικά της τέφρας του καυσίμου, είναι η απώλεια της ρευστοποίησης λόγω μερικής τήξης των ανόργανων συστατικών του καυσίμου (τέφρα). Αυτό πολλές φορές μπορεί να συμβεί με τον

συνδυασμό της σύστασης του ανόργανου υλικού της κλίνης (πυριτικά υλικά) και των σχετικά αυξημένων ποσοστών αλκαλίων στην τέφρα της βιομάζας προς ευτηκτικές φάσεις.

Οι ευτηκτικές φάσεις αυτές έχουν κολλώδη υαλώδη μορφή και σταδιακά συσσωρεύονται και συμπυκνώνονται πάνω στα υπάρχοντα σωματίδια της κλίνης, δρουν ως συγκολλητικό μέσο μεταξύ τους και σταδιακά μεγαλύτερα σωματίδια εμφανίζονται και τελικά το μέσο αεριοποίησης/ ρευστοποίησης δεν είναι ικανό να τα κρατήσει σε αιώρηση οπότε και οδηγείται το σύστημα σε απώλεια ρευστοποίησης, δηλαδή σε μια σταθερή κλίνη με σχηματισμένα μακροσκοπικά κανάλια από τα οποία διαφεύγει το αέριο. Παρόλα αυτά οι χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας της ρευστοποιημένης κλίνης και ο καλύτερος έλεγχος της θερμοκρασίας της την καθιστούν ιδανική για πολλά υλικά βιομάζας. [12]

Οι αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης έχουν το πλεονέκτημα ότι εύκολα μπορεί να αυξηθεί σχεδιαστικά η δυναμικότητάς τους σε σχέση με τους αεριοποιητές σταθερής κλίνης. Ο καταμερισμός του καυσίμου καθίσταται προβληματικός σε μεγάλες ρευστοποιημένες κλίνες, αλλά το πρόβλημα αυτό μπορεί να λυθεί με τροφοδοσία πολλαπλών σημείων. Στους αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης σε σχέση με τους αεριοποιητές σταθερής κλίνης οι ταχύτητες των αντιδράσεων είναι μεγαλύτερες. Αυτό συμβαίνει επειδή στους αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης η μεταφορά μάζας και θερμότητας πραγματοποιείται με μεγαλύτερους ρυθμούς και η ανάμιξη των στερεών είναι καλύτερη. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα των αεριοποιητών ρευστοποιημένης κλίνης αποτελεί το γεγονός ότι η βιομάζα μπορεί να τροφοδοτείται σε ένα μεγάλο εύρος μεγέθους σωματιδίων. Επιπλέον λόγω της ταχύτητας μεταφοράς θερμότητας και της ισοθερμοκρασιακής λειτουργίας, μια ρευστοποιημένη κλίνη μπορεί να δεχτεί παρτίδες καυσίμου οι οποίες να διαφέρουν σημαντικά στο ποσοστό υγρασίας χωρίς αυτό να δημιουργεί ιδιαίτερο πρόβλημα.

Σε αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης που λειτουργούν σε ανακύκλωση η ταχύτητα ρευστοποίησης μέσα στην κλίνη είναι αρκετά υψηλή με αποτέλεσμα να συμπαρασύρονται μαζί με τα παραγόμενα αέρια μεγάλες ποσότητες σωματιδίων τόσο εξανθρακώματος όσο και αδρανούς υλικού της κλίνης. Αυτού του τύπου οι αεριοποιητές έχουν αναπτυχθεί ώστε τα υλικά που συμπαρασύρονται με τα παραγόμενα αέρια να ανακυκλώνονται πίσω στην κλίνη και κατά αυτό τον τρόπο η απόδοση της μετατροπής του άνθρακα σε αέρια να είναι υψηλότερη σε σχέση με τους απλούς αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης αναβρασμού.

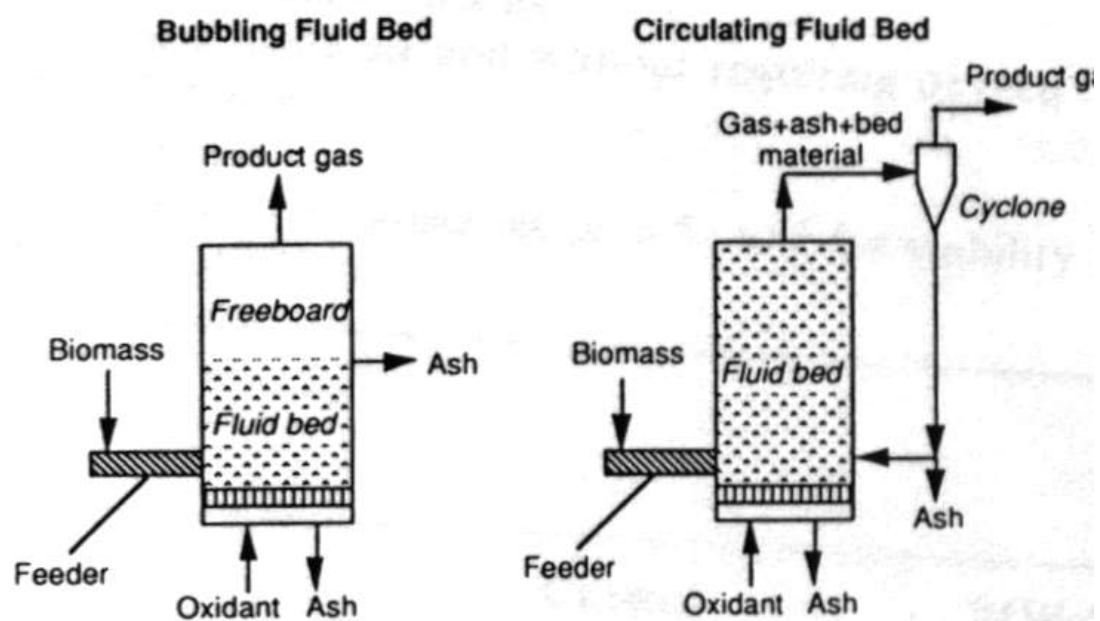
Το σύστημα αεριοποίησης με δίδυμους αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης χρησιμοποιείται για την αλλοθερμική αεριοποίηση με ατμό για την παραγωγή αερίου το οποίο

έχει υψηλότερη θερμογόνο ικανότητα από αυτό που παράγεται από ένα απλό αεριοποιητή που λειτουργεί με αέρα. Στον πρώτο αντιδραστήρα πραγματοποιείται η πυρόλυση και αεριοποίηση με ατμό. Ο αντιδραστήρας αυτός θερμαίνεται με θερμό αδρανές υλικό το οποίο παρέχεται από τη δεύτερη ρευστοποιημένη κλίνη.

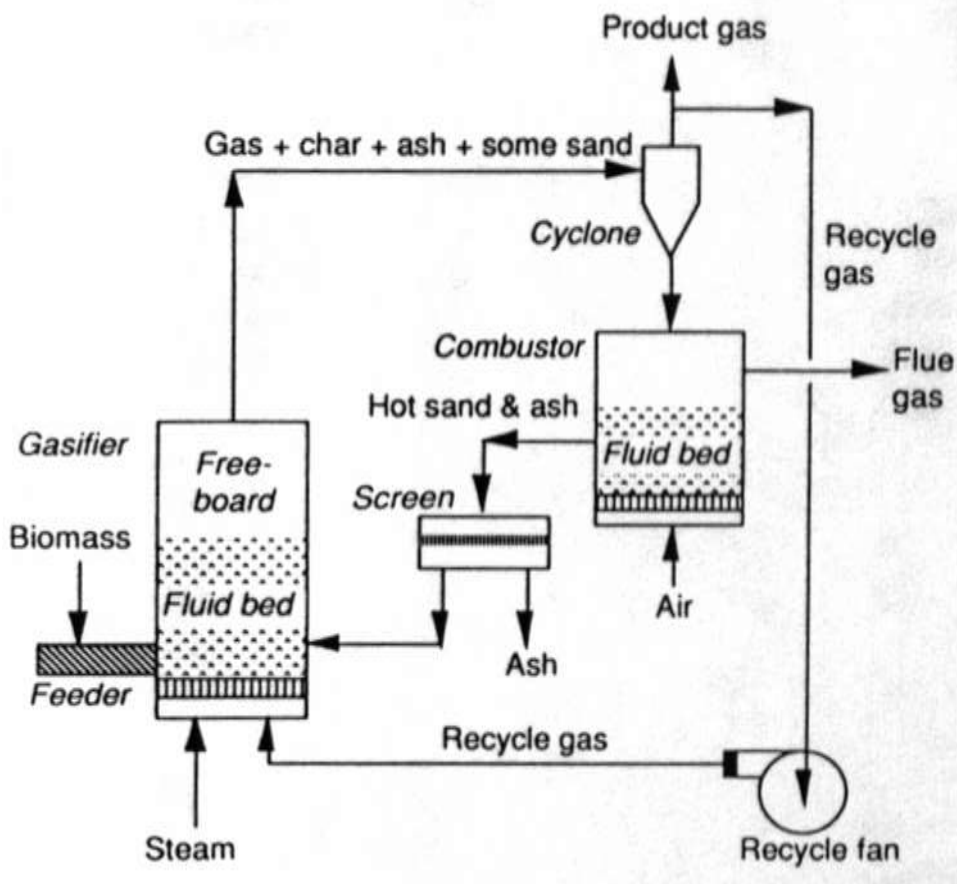
Στη δεύτερη αυτή ρευστοποιημένη κλίνη πραγματοποιείται η καύση του παραγόμενου εξανθρακώματος από τον πρώτο αντιδραστήρα. Το παραγόμενο αέριο δεν περιέχει το N_2 του αέρα, πράγμα που συμβαίνει όταν τόσο οι αντιδράσεις καύσης όσο και αεριοποίησης πραγματοποιούνται εντός του ίδιου αντιδραστήρα.

Η αεριοποίηση βιομάζας μπορεί να πραγματοποιηθεί σε πιέσεις κοντά στην ατμοσφαιρική ή σε αυξημένες πιέσεις μέχρι και 20 bar. Οι αεριοποιητές που λειτουργούν σε πίεση μεγαλύτερη από την ατμοσφαιρική έχουν τα πιο κάτω χαρακτηριστικά: [12], [13]

- Η τροφοδοσία με στερεό καύσιμο είναι πολύπλοκη, έχει υψηλό κόστος λόγω των προβλημάτων στεγανοποίησης που πρέπει να ξεπεραστούν.
- Το κόστος κατασκευής του δοχείου πίεσης σε υψηλές θερμοκρασίες είναι αυξημένο.



Σχήμα 1-4 Αρχή λειτουργίας απλής και με ανακύκλωση ρευστοποιημένης κλίνης [12]



Σχήμα 1-5 Αρχή λειτουργίας των δίδυμων ρευστοποιημένων κλινών για αλλοθερμική αεριοποίηση [12]

- Τα παραγόμενα αέρια μπορούν να οδηγηθούν σε αεριοστρόβιλο υπό πίεση χωρίς να απαιτείται συμπίεση. Σε αντίθεση με τα ατμοσφαιρικά συστήματα, δεν απαιτείται να ψυχθεί το αέριο ώστε να συμπιεστεί. Στα ατμοσφαιρικά συστήματα οι απαιτήσεις του συμπιεστή του αερίου καυσίμου σε καθαρότητα του αερίου είναι αυστηρές και οδηγούν σε υπερβολικά κόστη που σχετίζονται με τον αέριοκαθαρισμό.
- Ο απαιτούμενος αέρας για τη λειτουργία του αεριοποιητή μπορεί να προέλθει από ένα ξεχωριστό συμπιεστή ή σαν μέρος από τον αέρα που συμπιέζεται στον αεριοστρόβιλο.
- Η σύνθεση των παραγόμενων αερίων και η θερμογόνος ικανότητά τους δεν διαφέρει σημαντικά είτε πρόκειται για αεριοποιητές που λειτουργούν σε ατμοσφαιρική πίεση είτε σε πίεση μεγαλύτερη από την ατμοσφαιρική.

1.6.4 Σύσταση του παραγόμενου αερίου

Τα προϊόντα της αεριοποίησης ποικίλουν ανάλογα με τη διαμόρφωση του αεριοποιητή και το οξειδωτικό μέσο που χρησιμοποιείται. Στον **Πίνακα 1-4** φαίνονται τυπικές συνθέσεις παραγόμενων αερίων .

Διαδικασία	% v/v dry					Ανώτερη Θερμογόνος Ικανότητα (MJ/m ³)	Ποιότητα αερίου	
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂		Πίσσεις	Σκόνη
Ρευστοποιημένη κλίνη- αέρας	9	14	20	7	50	5,4	Μέτρια	Φτωχή
Ανοδικό ρεύμα – αέρας	11	24	9	3	53	5,5	Φτωχή	Καλή
Καθοδικό ρεύμα – αέρας	17	21	13	1	48	5,7	Καλή	Μέτρια
Καθοδικό ρεύμα – οξυγόνο	32	48	15	2	3	10,4	Καλή	Καλή
Δίδυμη ρευστοποιημένη κλίνη	31	48	0	21	0	17,4	Μέτρια	Φτωχή
Πυρόλυση (για σύγκριση)	40	20	18	21	1	13,4	Φτωχή	Καλή

Πίνακας 1-4 Σύνθεση των παραγόμενων αερίων από αεριοποίηση βιομάζας [12]

Επιπλέον πρέπει να προστεθεί ένα μέσο αεριοποίησης που να περιέχει οξυγόνο (αέρας, ατμός, μίγματα οξυγόνου και ατμού κτλ) για να οδηγήσει την ισορροπία προς την πλήρη μετατροπή του άνθρακα σε αέρια καύσιμα επιτρεπτά για το SOFC. Είναι συνήθης πρακτική να εκφράζεται η προσθήκη ατμού ως αναλογία ατμού προς βιομάζα (steam to biomass ratio: *STBR*):

$$STBR = \frac{Steam + Fuelmoisture(kgs - 1)}{DryBiomass(kgs - 1)}$$

1-1

Η χημική θερμοδυναμική ισορροπία προβλέπει ότι η ελάχιστη τιμή λόγου ατμού προς βιομάζα, προκειμένου να μετατραπεί όλος ο άνθρακας είναι $STBR_{min} \approx 0.4$ για τη δεδομένη πίεση, θερμοκρασία και τη στοιχειακή ανάλυση της βιομάζας.

Η κινητική των αντιδράσεων στο σύνηθες εύρος θερμοκρασιών 973-1173 Κ πραγματοποίησης της αεριοποίησης βιομάζας και οι χρόνοι παραμονής στις συνθήκες αυτές επιτρέπουν υψηλότερες συγκεντρώσεις του CH₄ και άλλων υδρογονανθράκων στην έξοδο των αεριοποιητών, σε αντίθεση με ότι προβλέπει η χημική ισορροπία [14], όπως επίσης και σε ποσότητα εξανθρακώματος "να δραπετεύσει" από τον αντιδραστήρα πριν αντιδράσει πλήρως, παρόλο που μπορεί να χρησιμοποιείται $STBR > STBR_{min}$. Τα περισσότερα από τα μη-θερμοδυναμικώς προβλεπόμενα προϊόντα στο παραγόμενο αέριο προέρχονται από μερικώς αντιδρώντα συστατικά

1.6.5 Ανεπιθύμητες προσμίξεις στο αέριο από αεριοποίηση βιομάζας

Τα αέρια που παράγονται από αεριοποίηση βιομάζας περιέχουν διάφορες ανεπιθύμητες προσμίξεις. Οι προσμίξεις αυτές, αν και σε μικρές συγκεντρώσεις στο αέριο, μπορούν να δημιουργήσουν δύο ειδών προβλήματα:

1. Προβλήματα στα συστήματα παραγωγής ενέργειας
2. Περιβαλλοντικά προβλήματα μετά τη χρήση του αερίου.

Οι προσμίξεις του αερίου από την αεριοποίηση βιομάζας είναι οι ακόλουθες:

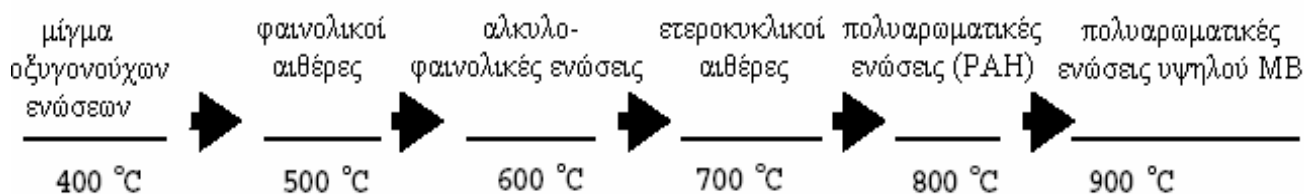
Στερεά Σωματίδια: Τα στερεά σωματίδια που εξέρχονται από ένα αεριοποιητή αποτελούνται από τέφρα, εξανθράκωμα και αδρανές υλικό ρευστοποιημένης κλίνης. Τα σωματίδια μπορούν να προκαλέσουν επικαθίσεις και μηχανική διάβρωση των συστημάτων.

Αλκαλικά μέταλλα (ενώσεις νατρίου και καλίου): Το νάτριο και το κάλιο που περιέχεται στην τέφρα του στερεού καυσίμου μετέχει σε σχετικά πτητικές ενώσεις στην αέρια φάση με αποτέλεσμα να προκαλούν θερμή διάβρωση μεταλλικών επιφανειών. Το πρόβλημα της διάβρωσης είναι ιδιαίτερα σημαντικό όταν πρόκειται για τα πρώτα θερμά στάδια των πτερυγίων αεριοστροβίλων που χρησιμοποιούν το αέριο.

Ενώσεις αζώτου: Η παρουσία ενώσεων αζώτου, όπως NH₃ και HCN συνεισφέρουν κατά τη χρήση/ καύση του αερίου στο σχηματισμό NO_x.

Ενώσεις αλογόνων και θείου: Οι κυριότερες ενώσεις των στοιχείων αυτών είναι όξινου χαρακτήρα όπως το H₂S και HCl με αποτέλεσμα να προκαλούν κυρίως προβλήματα διάβρωσης αλλά και εκπομπών ρύπων κατά τη χρησιμοποίηση του αερίου.

Πίσσα: Οι συμπυκνώσιμοι υδρογονάνθρακες (πίσσα) είναι ένα πολύπλοκο μίγμα οξυγονούχων οργανικών ενώσεων που παράγονται κατά το στάδιο της πυρόλυσης της βιομάζας, καθώς και κατά τη μερική αντίδραση της πρώτης ύλης με το μέσο αεριοποίησης. Στις υψηλές θερμοκρασίες οι πίσσες βρίσκονται στην αέρια φάση, ενώ σε χαμηλότερα θερμοκρασιακά επίπεδα συμπυκνώνονται σχηματίζοντας αερολύματα. Πιο συγκεκριμένα, οι πίσσες συμπυκνώνονται στις ψυχρές επιφάνειες που βρίσκονται μετά τον αντιδραστήρα αεριοποίησης με αποτέλεσμα να δημιουργούν αποθέσεις και να φράσσουν τις σωληνώσεις και τα υπόλοιπα στοιχεία εξοπλισμού. Μάλιστα σε θερμοκρασιακές περιοχές πάνω από τους 400°C, οι πίσσες υπόκεινται σε αντιδράσεις αφυδάτωσης σχηματίζοντας στερεό εξανθράκωμα και κωκ, τα οποία συμβάλλουν στα φαινόμενα απόφραξης. Εάν πίσσα υγροποιηθεί στο αέριο τότε σχηματίζει ένα κολλώδες υλικό αποφράσσοντας σταδιακά σωληνώσεις, εναλλάκτες και γενικότερα συσκευές κατάντι του αεριοποιητή. Στην περίπτωση που το αέριο αεριοποίησης πρέπει να συμπιεστεί προκειμένου να τροφοδοτηθεί στην πίεση λειτουργίας βιομηχανικών αεριοστροβίλων, είναι απαραίτητο να προηγηθεί ψύξη του. Με τη μείωση της θερμοκρασίας σχηματίζονται αερολύματα των πισσών, των οποίων η παρουσία μπορεί να καταστρέψει τον συμπιεστή. Όπως προαναφέρθηκε, λύση στο πρόβλημα αυτό μπορεί να αποτελέσει η διατήρηση της πίεσης λειτουργίας του αεριοποιητή σε υψηλότερα επίπεδα από αυτή του αεριοστροβίλου. Με τον τρόπο αυτό γίνεται εφικτή η τροφοδοσία του αερίου στον αεριοστροβίλο σε υψηλότερες θερμοκρασίες με αποτέλεσμα οι πίσσες να παραμένουν στην αέρια φάση και να καίγονται πλήρως χωρίς να δημιουργούν προβλήματα. [12]. Σύμφωνα με ένα γενικά αποδεκτό ορισμό πίσσες είναι το σύνολο των οργανικών μορίων με μοριακά βάρη μεγαλύτερα από αυτό του βενζολίου ($MB_{\text{βενζολίου}}=78$) [9]. Γενικότερα η αναλυτική σύσταση των πισσών είναι πολύπλοκη και εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες στις οποίες λαμβάνει χώρα η αεριοποίηση όπως η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής του αερίου στον αντιδραστήρα [15]. Οι μηχανισμοί που διέπουν το σχηματισμό τους έχουν μελετηθεί εκτενώς χωρίς όμως να υπάρχει δυνατότητα πλήρους περιγραφής του φαινομένου. Σε συνθήκες έντονης θέρμανσης η βιομάζα διασπάται και λαμβάνει χώρα αφυδάτωση και απομάκρυνση των πτητικών της. Οι ενώσεις που περνούν στην αέρια φάση είτε υπόκεινται σε περαιτέρω διάσπαση για το σχηματισμό μόνιμων αερίων είτε συμμετέχουν σε μια σειρά αντιδράσεων που οδηγεί στην παραγωγή των πισσών. Στο σχήμα 1.6 φαίνεται η πορεία μετατροπής των αρχικών προϊόντων σε φαινολικές ενώσεις και, έπειτα, σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 1-6 Ωρίμανση» πισσών στην αεριοποίηση [17]

Κατανοώντας την αδυναμία σύγκρισης προϊόντων πυρόλυσης και αεριοποίησης που προέρχονται από διαφορετικούς αντιδραστήρες, οι μελετητές Evans και Milne πρότειναν το 1987 την ταξινόμηση των πισσών σε τρεις κατηγορίες: τις πρωτογενείς, τις δευτερογενείς και τις τριτογενείς πίσσες. Σύμφωνα με την προσέγγιση αυτή, τα προϊόντα των θερμικών αντιδράσεων διάσπασης που λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση ομαδοποιήθηκαν ως εξής:

1. **Πρωτογενή προϊόντα:** αποτελούνται από σχετικά απλά οργανικά μόρια που προέρχονται από τη θερμική διάσπαση της κυτταρίνης (γλυκοζαμίνη, υδροξυ-ακεταλδεΰδη, φουρφουράλες), των ημικυτταρινών και της λιγνίνης(μεθοξυ-φαινόλες).
2. **Δευτερογενή προϊόντα:** χαρακτηρίζονται ως φαινολικά, δηλαδή αλκοόλες, στις οποίες η ομάδα υδροξυλίου είναι απευθείας συνδεδεμένη με αρωματικό δακτύλιο (βενζόλιο) ή ως ολεφίνες, δηλαδή υδρογονάνθρακες με διπλούς δεσμούς άνθρακα.
3. **Αλκυλο-τριτογενή προϊόντα:** περιλαμβάνουν τα κυριότερα μεθυλο-παράγωγα των αρωματικών, όπως μεθυλοναφθαλένιο, τολουένιο και ινδένιο.
4. **Συμποκνωμένα τριτογενή προϊόντα:** πρόκειται για πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες χωρίς υποκαταστάτες (βενζόλιο, ναφθαλένιο, ανθρακένιο/φαινανθρένιο, πυρένιο).

Τα πρωτογενή προϊόντα καταστρέφονται προτού σχηματιστούν τα τριτογενή, γεγονός που υποδηλώνει πως δεν είναι δυνατή η συνύπαρξή τους [16]. Ωστόσο, είναι πιθανό να διαπιστωθεί πειραματικά η συνύπαρξη πρωτογενών και τριτογενών προϊόντων στο ίδιο δείγμα πισσών. Αυτό μπορεί να οφείλεται για παράδειγμα στην ανομοιομορφία των συνθηκών μέσα στον αντιδραστήρα. Είναι προφανές, λοιπόν, ότι η κατανόηση της πορείας «ωρίμανσης» των πισσών μπορεί να συμβάλλει στη βελτιστοποίηση της λειτουργίας ενός συστήματος αεριοποίησης [17].

Τύπος αντιδραστήρα	Συγκέντρωση πυσών (g/nm ³)		
	Μέγιστη	Ελάχιστη	Εύρος
Καθοδικού ρεύματος	6	0,04	0,1-1,2
Ανοδικού ρεύματος	150	1	20-100
Ρευστοποιημένη κλίνη	23	<0,1	1-15
Ρευστοποιημένη κλίνη με ανακυκλοφορία	30	<1	1-15

Πίνακας 1-5 Συγκεντρώσεις παραγόμενων πυσών για διάφορους τύπους αντιδραστήρων [18]

1.6.6 Απαιτήσεις καθαρότητας του αερίου για τη χρήση του για ηλεκτροπαραγωγή

Τα παραγόμενα αέρια της αεριοποίησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε μηχανές εσωτερικής καύσης, αεριοστρόβιλους, ή ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου. Οι ανοχές των συστημάτων αυτών στις προσμίξεις που προαναφέρθηκαν βελτιώνονται σταδιακά καθώς μεγαλύτερη εμπειρία αποκτάται από την εφαρμογή τέτοιων συστημάτων. Οι προδιαγραφές των μηχανών εσωτερικής καύσης (**Πίνακας 1-6**) ως προς τα επιτρεπτά επίπεδα προσμίξεων στο αέριο αεριοποίησης είναι πιο ελαστικές από τις αντίστοιχες προδιαγραφές που ισχύουν για τους αεριοστρόβιλους. Ο **Πίνακας 1-7** παρουσιάζει τις τυπικές προδιαγραφές του αερίου που χρησιμοποιείται σε αεριοστρόβιλους. Επιπλέον, **Πίνακας 1-8** παρουσιάζει κάποιες προδιαγραφές ανοχής στις προσμίξεις για τις κυψέλες καυσίμου SOFC.

Ειδικότερα για τις πίσσες, ο **Πίνακας 1-9** παρουσιάζει τιμές συγκέντρωσής τους στο αέριο αεριοποίησης ανά είδος τελικής εφαρμογής. Οι τιμές αποτελούν ενδεικτικά όρια ασφαλείας για ομαλή λειτουργία άρα δεν αποτελούν προδιαγραφές, αλλά εκτιμήσεις.

Σωματίδια (mg/Nm ³)	<50
Μέγεθος Σωματιδίων (μm)	<10
Πίσσες (mg/Nm ³)	<100
Αλκαλικά Μέταλλα (mg/Nm ³)	-

Πίνακας 1-6 Οριακές τιμές συγκεντρώσεων προσμίξεων σε αέριο καύσιμο για χρήση σε μηχανή εσωτερικής [19]

Κατώτερη Θερμογόνος Ικανότητα του αερίου (MJ/m ³)	4-6
Ελάχιστο ποσοστό υδρογόνου (% κ.ο.)	10-20
Μέγιστη συγκέντρωση αλκαλίων (ppm)	20-1000
Μέγιστη θερμοκρασία (°C)	450-600
Πίσσα	Σε μορφή ατμών ή καθόλου
NH ₃	Δεν υπάρχει περιορισμός
HCl (ppm)	<0,5
S (H ₂ S + SO ₂ κτλ) (ppm)	<1
Σύνολο μετάλλων (ppm)	<1
Αλκαλικά μέταλλα + θείο (ppm)	<0,1
Μέγιστη συγκέντρωση σωματιδίων	
Διάμετρος σωματιδίων >20 (μm)	<0,1(ppm)
Διάμετρος σωματιδίων 10-20 (μm)	<1,0(ppm)
Διάμετρος σωματιδίων 4-10 (μm)	<10 (ppm)

Πίνακας 1-7 Τυπικές προδιαγραφές αερίων βιομάζας για χρήση σε αεριοστροβίλους [12] [20]

Ακαθαρσία	Ανώτερο Όριο	Σχόλια	[Ref.]
Σωματίδια (ppmw)	0,1	-	[21]
NH ₃ (ppmv)	5000	-	[21] [22]
H ₂ S (ppmv)	3000	Λειτουργία άνω 1273 K	[22]
	1	Μη μόνιμη δηλητηρίαση	[22]
	0,1	Εμπορικός στόχος	[21]
Αλογόνα (ppmv)	1	-	[21] [22]
Ατμοί αλκαλίων	-	Δεν βρέθηκαν στοιχεία	-
Ενώσεις πισσών	-	Δεν βρέθηκαν στοιχεία	-

Πίνακας 1-8 Επιτρεπτά όρια καθαρότητας αερίου για χρήση σε SOFC [18]

ΕΦΑΡΜΟΓΗ / ΤΕΛΙΚΗ ΧΡΗΣΗ	ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΠΙΣΣΩΝ
Καυστήρες	Μικρές απαιτήσεις καθαριότητας
Μηχανές εσωτερικής καύσης	<100 mg/Nm ³
Αεριοστρόβιλοι	<0,5 mg/Nm ³
Συμπιεστές	50-500 mg/Nm ³
Στοιχεία καυσίμου	
Τηγμένου άλατος (MCFC)	<0,2% κ. ο. (ολεφίνες C ₂ -C ₆) <0,5% κ. ο. (αρωματικές ενώσεις) <0,5% κ. ο. (κυκλικές ενώσεις)
Στερεού οξέος (SOFC)	Αντίστοιχη με τα MCFC
Φωσφορικού οξέος (PAFC)	<0,5% (ολεφίνες C ₂ -C ₆)

Πίνακας 1-9 Προτεινόμενα όρια συγκέντρωσης πισσών [17]

2 Θεωρία κυψελών Καυσίμου

2.1 Εισαγωγή

Παρά το γεγονός ότι οι κυψέλες καυσίμου ανακαλύφθηκαν κατά τα μέσα της βιομηχανικής επανάστασης, εντούτοις ο ρόλος τους άρχισε να ξεκαθαρίζει περίπου 150 χρόνια αργότερα. Αρχικά, οι προβλέψεις σε σχέση με την ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου ήταν σχεδόν απαισιόδοξες, εξαιτίας της ελλιπούς γνώσης σε θέματα που άπτονται της επιστήμης της ηλεκτροχημείας, αλλά και λόγω των περιορισμών από τη μη ύπαρξη κατάλληλων ηλεκτρολυτών (κυρίως στερεού τύπου) και ηλεκτροδίων, για τις εξειδικευμένες και υψηλών απαιτήσεων χρήσεις μιας κυψέλης καυσίμου.

Σήμερα, ωστόσο το μέλλον των κυψελών καυσίμου είναι αρκετά πιο ευοίωνα με τις προβλέψεις για τη μετέπειτα πορεία τους να είναι αισιόδοξες. Λόγω του δομοστοιχειωτού (modular) σχεδιασμού τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, από μεγάλους σταθμούς παραγωγής ενέργειας μέχρι και σε μικρές φορητές συσκευές ισχύος που θα έχουν ως στόχο την αντικατάσταση των μπαταριών. Σήμερα, μονάδες παραγωγής ενέργειας που βασίζονται στη χρήση κυψελών καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC) βρίσκονται σε συνεχή παραγωγική διαδικασία, αλκαλικά κελιά καυσίμου (AFC) χρησιμοποιούνται ως συστήματα παραγωγής ενέργειας σε διαστημικές πτήσεις, ενώ έντονη είναι η δραστηριότητα στους τομείς των μεταφορών και των συγκοινωνιών με τη χρήση κυψελών μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC). Τεράστιες εταιρίες έχουν συνδέσει άμεσα τις δραστηριότητες τους στην ανάπτυξη και την βιομηχανοποίηση των κυψελών καυσίμου.

Το ενδιαφέρον στις κυψέλες έχει αυξηθεί κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας εξαιτίας του γεγονότος ότι τα ορυκτά καύσιμα έχουν επιφέρει πολλές αρνητικές συνέπειες. Μερικές από αυτές περιλαμβάνουν σοβαρή μόλυνση του περιβάλλοντος, εκτενή εξόρυξη των παγκόσμιων αποθεμάτων, και πολιτικό έλεγχο και κυριαρχία των χωρών που έχουν μεγάλα αποθέματα. Οι κυψέλες καυσίμου αποτελούν «καθαρή» τεχνολογία, αφού δεν παράγουν καθόλου ρύπους κατά την ηλεκτροχημική μετατροπή της ενέργειας. Τα συστήματα για αυτή τη μετατροπή αντλούν την πρωτογενή ενέργεια κυρίως από αποθηκευμένο υδρογόνο ή υδρογονάνθρακες και μέσω κατάλληλης ηλεκτροχημικής διεργασίας παράγεται ηλεκτρική ενέργεια. Ταυτόχρονα, παρουσιάζουν υψηλή ενεργειακή απόδοση, υψηλή πυκνότητα ισχύος και είναι αθόρυβα, αφού δεν διαθέτουν κινούμενα μέρη.

Σπουδαίο ρόλο για τη διάθεση της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας αλλά και για την περαιτέρω εφαρμογή των κυψελών καυσίμου, παίζουν οι διατάξεις ηλεκτρονικών ισχύος. Η συνεχής τάση που παίρνουμε στην έξοδο μιας κυψέλης καυσίμου, μετατρέπεται σε συνεχή τάση άλλης στάθμης ή σε εναλλασσόμενη τάση μεταβαλλόμενου πλάτους και συχνότητας, μέσω της παρεμβολής διατάξεων ανύψωσης τάσης (boost converters) και αντιστροφέων (inverters). Αποτελεί ερευνητική πρόκληση ο σχεδιασμός και η κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων οι οποίες θα μετατρέπουν με βέλτιστο τρόπο την ενέργεια που προέρχεται από τις κυψέλες καυσίμου με προσαρμογή στις εκάστοτε λειτουργικές συνθήκες, όπως θερμοκρασιακές μεταβολές ή αλλαγές στο επίπεδο της τάσης εξαιτίας μεταβολών στο φορτίο. [23]

2.2 Ιστορική Αναδρομή

Η απαρχή της έρευνας γύρω από τη λειτουργία και τη συμπεριφορά των κυψελών καυσίμου τοποθετείται στις αρχές του 19^{ου} αιώνα, με τον Ουαλό δικαστή και εφευρέτη Sir William Grove να είναι εκείνος που ανακάλυψε την αρχή λειτουργίας τους το 1837. Συγκεκριμένα ο Grove διαπίστωσε ότι η ηλεκτρόλυση (η διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο με τη χρήση ηλεκτρισμού) μπορεί να ακολουθήσει και την αντίθετη πορεία, χρησιμοποιώντας τον κατάλληλο καταλύτη, με τελικό αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρισμού. Η πρώτη κυψέλη καυσίμου που δημιουργήθηκε χρησιμοποιούσε υδρογόνο και οξυγόνο σαν αντιδρώντα, πάνω σε ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από λευκόχρυσο και με θειικό οξύ σαν ηλεκτρολύτη. Το 1842 ο Grove δημιούργησε την πρώτη συστοιχία κυψελών καυσίμου αποτελούμενη από 50 κυψέλες.

Τα επόμενα χρόνια οι Mond και Langer διαβλέποντας τις κυψέλες καυσίμου σαν μια αποτελεσματική μέθοδο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, έστρεψαν την προσοχή τους στη χρήση του άνθρακα ως καύσιμο. Παρά τις επιμέρους προσπάθειες ωστόσο, για πολλά χρόνια η ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου ήταν βραδεία, ως συνέπεια του γεγονότος ότι η τεχνολογία τους απαιτούσε πολύ εξειδικευμένα υλικά (ηλεκτρολύτες υψηλής απόδοσης, καταλύτες κ.λπ.).

Το 1937 ο Francis T. Bacon ξεκίνησε την έρευνα του πάνω στις κυψέλες καυσίμου με στόχο οι διατάξεις αυτές να αποκτήσουν μια πιο πρακτική εφαρμογή και συγκεκριμένα να χρησιμοποιηθούν σε υποβρύχια. Η συμβολή του ήταν αποτελεσματική κυρίως στην ανάπτυξη πιο αποτελεσματικών ηλεκτροδίων. Στη συνέχεια η General Electric ανέπτυξε κυψέλες καυσίμου οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στο διαστημικό πρόγραμμα Gemini στις αρχές της δεκαετίας του 60, ενώ αργότερα βρήκαν εφαρμογή και στο πρόγραμμα Apollo με στόχο την κάλυψη των ανθρώπινων και των τηλεπικοινωνιακών αναγκών στο δορυφόρο. Το ενδιαφέρον της Nasa για τις

κυψέλες καυσίμου παρέμεινε αρκετά υψηλό στο πέρασμα των χρόνων και ο κύριος λόγος ήταν ότι αποτελούσε την πηγή ισχύος με την καλύτερη πυκνότητα ενέργειας, γεγονός εξαιρετικά σημαντικό για τις διαστημικές εφαρμογές όπου ο κύριος περιοριστικός παράγοντας είναι το βάρος.

Παρά ταύτα, η εξάπλωση τους στις επίγειες και εμπορικές εφαρμογές ήταν περιορισμένη, λόγω του γεγονότος ότι η τεχνολογία των μηχανών εσωτερικής καύσης για την παραγωγή ενέργειας ήταν καλά εδραιωμένη και περισσότερο ανταγωνιστική από πλευράς κόστους. Ωστόσο, εξαιτίας της ενεργειακής κρίσης που ξέσπασε το 1973 άρχισαν οι πρώτες επιχορηγήσεις για την ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου σε πιλοτική κλίμακα, ως μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Η πρώτη μονάδα με ονομαστική ισχύ 1 MW δημιουργήθηκε το 1976, ενώ μέχρι το 1992 είχε δημιουργηθεί η πρώτη βιομηχανική πλέον μονάδα. Ταυτόχρονα, έντονο ήταν το ενδιαφέρον και στον τομέα των μεταφορών, αφού το 1993 η εταιρία Ballard παρουσίασε αστικά λεωφορεία που τροφοδοτούνταν από κυψέλες καυσίμου, ενώ λίγα χρόνια νωρίτερα, το 1989, η ίδια εταιρία σε συνεργασία με την Perry Energy Systems, κατασκεύασαν ένα υποβρύχιο που τροφοδοτούνταν από συστοιχία κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM). Το 1993 η εταιρία Ballard Power System παρουσιάζει αστικά λεωφορεία που χρησιμοποιούσαν κυψέλες καυσίμου, καθώς και η Energy Partners τον επόμενο χρόνο παρουσιάζει αυτοκίνητο που λειτουργεί με κυψέλες καυσίμου. Μέχρι το τέλος της δεκαετίας οι περισσότερες αυτοκινητοβιομηχανίες είχαν παρουσιάσει αυτοκίνητα που λειτουργούσαν με κυψέλες καυσίμου.

Το 1996 παρουσιάζεται η τεχνολογία κυψελών καυσίμου σε σταθερή εφαρμογή, σε έναν υβριδικό σταθμό παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας 2MW στην Καλιφόρνια των ΗΠΑ από την Energy Research Corp., καθώς και το 2000 παρουσιάζεται υβριδικό σύστημα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας SOFC-αεριοστρόβιλο από το εθνικό ερευνητικό κέντρο κυψελών καυσίμου του πανεπιστημίου της Καλιφόρνιας των ΗΠΑ. Η κατασκευή ήταν των εταιρειών Southern California Edison και Westinghouse Powering Corp., με ισχύ 220kW.

Το 2007 αρχίζουν να πωλούνται ως βοηθητικές και εφεδρικές μονάδες ισχύος, ενώ το 2009 η Ιαπωνία καθιστά εμπορικά διαθέσιμες μικρές μονάδες συμπαραγωγής με κυψέλες καυσίμου. [24]

2.3 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα Κυψελών καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία, η οποία τα τελευταία χρόνια αργά αλλά σταθερά κερδίζει έδαφος.

Πιο συγκεκριμένα παρουσιάζουν ένα σύνολο από επιθυμητές ιδιότητες όπως:

1. Μεγάλη ευελιξία στην επιλογή καυσίμου (υδρογόνο, φυσικό αέριο, προπάνιο, μεθανόληκ.α.).
2. Χαμηλότερες εκπομπές CO₂ και NO_x ανά KW παραγόμενης ισχύος.
3. Απουσία κινούμενων μερών, κάτι που οδηγεί σε στιβαρή κατασκευή με μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και μικρότερη ανάγκη για συντήρηση. Ακόμη και τα βοηθητικά συστήματα (ανεμιστήρες, αντλίες, έλεγχοι, κλπ) σε μια ολοκληρωμένη μονάδα κυψελών καυσίμου, είναι σχετικά ώριμες και απλές τεχνολογίες που αποδεικνύονται πραγματικά αξιόπιστες.
4. Δεν παράγουν ρύπους. Ιδιαίτερα αν το υδρογόνο που χρησιμοποιείται προέρχεται από ηλεκτρόλυση οδηγούμενη από Α.Π.Ε, τότε έχουμε μηδενικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου σε ολόκληρο τον κύκλο λειτουργίας
5. Δεν χρειάζονται συμβατικά καύσιμα όπως το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, μειώνοντας έτσι την εξάρτηση από τις χώρες που παράγουν πετρέλαιο και δημιουργώντας μεγαλύτερη ενεργειακή ασφάλεια. Δεδομένου ότι το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί οπουδήποτε, υπό την προϋπόθεση ότι υπάρχει νερό και διαθέσιμη πηγή ενέργειας, η παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας μπορεί να γίνει σε αποκεντρωμένη βάση. Αυτή η κίνηση μπορεί να αποφέρει σημαντική μείωση στο κόστος μεταφοράς της ηλεκτρικής ενέργειας, αλλά και στις ενεργειακές απώλειες στο δίκτυο διανομής.

Επιπλέον και το ίδιο το υδρογόνο σαν στοιχείο έχει κάποια σημαντικά πλεονεκτήματα.

Πρώτα απ' όλα είναι το πιο άφθονο στοιχείο στο Σύμπαν, αποτελώντας περίπου το 3/4 όλης της ύλης. Οπουδήποτε υπάρχει νερό υπάρχει το υδρογόνο και το οξυγόνο. Ταυτόχρονα, το υδρογόνο έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους από οποιαδήποτε άλλο καύσιμο στη φύση.

Οι κυψέλες καυσίμου συνήθως συγκρίνονται με τις μπαταρίες και τις μηχανές εσωτερικής καύσης, δυο τεχνολογίες οι οποίες κυριαρχούν η κάθε μια στον τομέα της. Παρόλα αυτά, οι κυψέλες καυσίμου παρουσιάζουν ένα σύνολο από συγκριτικά πλεονεκτήματα:

1. Έχουν υψηλότερο βαθμό θερμοδυναμικής απόδοσης σε σχέση με τις θερμικές μηχανές. Οι θερμικές μηχανές, όπως οι μηχανές εσωτερικής καύσης, οι αμοστροβίλοι και οι αεριοστροβίλοι, μετατρέπουν τη χημική ενέργεια σε θερμότητα και στη συνέχεια σε μηχανικό έργο. Ο βέλτιστος θερμοδυναμικός βαθμός απόδοσης (Carnot) μιας θερμικής μηχανής υπολογίζεται από τη σχέση:

$$Efficiency_{max}=1 - T_2/T_1$$

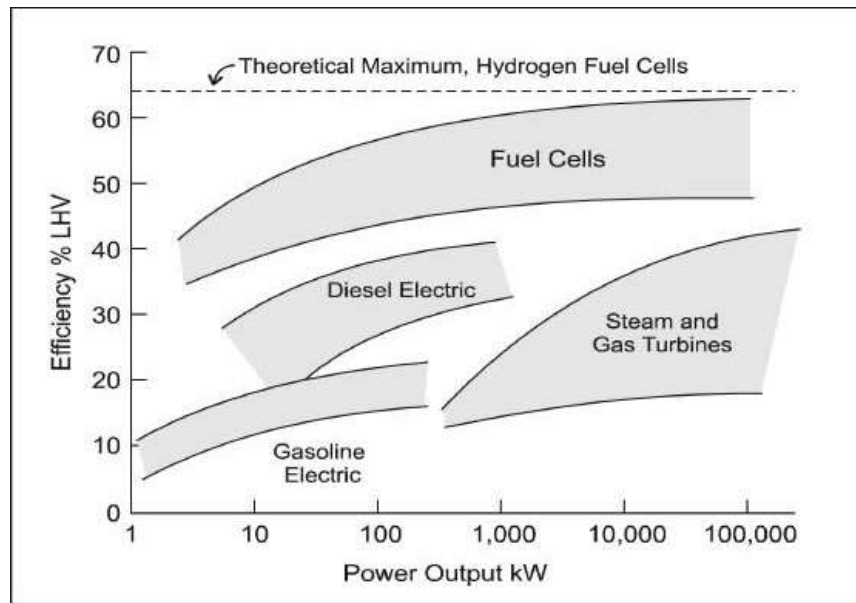
2-1

Όπου

T_1 = Απόλυτη θερμοκρασία εισερχόμενου (θερμού) αέρα

T_2 = Απόλυτη θερμοκρασία εξερχόμενου (ψυχρού) αέρα

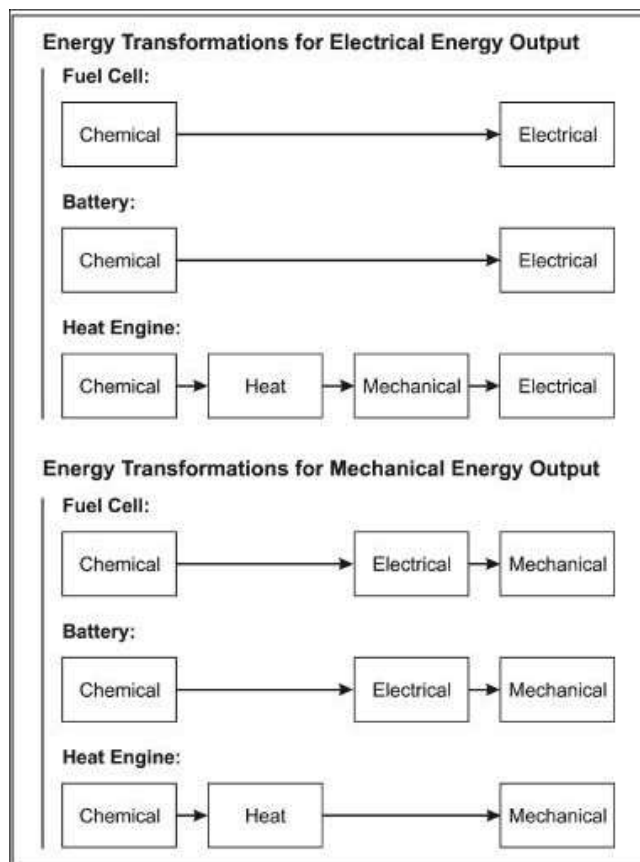
Από την παραπάνω σχέση είναι φανερό ότι η απόδοση μιας μηχανής αυξάνεται όσο μειώνεται ο λόγος T_2/T_1 . Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία του εισερχόμενου αερίου και όσο μειώνεται η θερμοκρασία του εξερχόμενου αερίου, τόσο μειώνεται ο λόγος T_2/T_1 και άρα αυξάνεται ο βαθμός απόδοσης. Ωστόσο, επειδή η θερμοκρασία του εξερχόμενου αερίου δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερη από εκείνη του περιβάλλοντος, ο μόνος τρόπος για μεγιστοποίηση της απόδοσης είναι η αύξηση του θερμού αέρα στην είσοδο. Παρόλα αυτά, σε πραγματικές μηχανές εσωτερικής καύσης, υπάρχουν σοβαροί περιορισμοί καθώς, η θερμοκρασία εισόδου της μηχανής είναι η θερμοκρασία λειτουργίας της μηχανής, η οποία είναι πολύ μικρότερη από τη θερμοκρασία ανάφλεξης. Στις κυψέλες καυσίμου ωστόσο, δεν πραγματοποιείται καύση, αλλά ηλεκτροχημική αντίδραση, οπότε η απόδοση τους δεν σχετίζεται με τη θερμοκρασία λειτουργίας. Συνεπώς, ο βαθμός απόδοσης των κυψελών καυσίμου εξαρτάται αποκλειστικά από την απόδοση της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, η οποία και είναι καλύτερη από μια πιθανή καύση. Το γεγονός αυτό καταδεικνύεται και από το **Σχήμα 2-1** στο οποίο συγκρίνεται η απόδοση των κυψελών καυσίμου με τις υπόλοιπες συμβατικές **μηχανές** (μηχανές diesel, αεριοστροβίλους κ.λπ.).



Σχήμα 2-1 Συγκριτικό διάγραμμα απόδοσης συστημάτων παραγωγής ισχύος [23]

2. Οι παραδοσιακοί σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας πρέπει να είναι μεγάλοι σε μέγεθος προκειμένου να αποκτήσουν την απαραίτητη αποτελεσματικότητα. Από την άλλη, οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να επιτύχουν υψηλότερες αποδόσεις σε οποιαδήποτε κλίμακα, καθιστώντας τες ιδανικές για μικρές φορητές συσκευές, κατοικίες και τη μεταφορά.
3. Οι κυψέλες καυσίμου, σε αντίθεση με τις συμβατικές γεννήτριες, έχουν πολύ χαμηλά επίπεδα θορύβου, συνεπώς αποτελούν ιδανικούς υποψήφιους για χρήση σε δημόσια κτήρια όπως νοσοκομεία, σε στρατιωτικές εφαρμογές και σε εφεδρικά συστήματα παροχής ηλεκτρικής ενέργειας.
4. Η απόδοση των μηχανών εσωτερικής καύσης μειώνεται δραματικά αν εργάζονται σε φορτίο πολύ μικρότερο του ονομαστικού. Αντίθετα, οι κυψέλες καυσίμου επηρεάζονται πολύ λιγότερο από τυχόν μεταβολές του φορτίου, αποτελώντας καλύτερη λύση για λειτουργία με μερικό φορτίο.
5. Οι κυψέλες καυσίμου αποτελούν την ιδανική επιλογή για εφαρμογές που απαιτούν την ηλεκτρική ενέργεια ως τελικό προϊόν και αυτό γιατί απαιτούνται λιγότερες μετατροπές ενέργειας, σε σύγκριση με τις μηχανές εσωτερικής καύσης και τις μπαταρίες, όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 2-2**. Αυτός είναι άλλωστε, ακόμα ένας λόγος για τον οποίο

επιτυγχάνουν καλύτερη απόδοση.



Σχήμα 2-2 Στάδια μετατροπής της ενέργειας [23]

6. Σε αντίθεση με τις μπαταρίες όπου καθίστανται άχρηστες όταν τα χημικά τους εξαντληθούν, η λειτουργία των κυψελών καυσίμου δεν υποβαθμίζεται με την πάροδο του χρόνου. Οι κυψέλες καυσίμου είναι σε θέση να λειτουργούν απρόσκοπτα για όσο χρονικό διάστημα υπάρχουν διαθέσιμα αντιδρώντα.
7. Ο χρόνος λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου είναι πολύ μεγαλύτερος συγκριτικά με μια μπαταρία, καθώς για να διπλασιαστεί ο χρόνος απαιτείται απλά να διπλασιαστεί η ποσότητα του παρεχόμενου καύσιμου. Αντίθετα, στις μπαταρίες πρέπει να διπλασιαστεί η χωρητικότητα της ίδιας της μονάδας.
8. Σε αντίθεση με τις μπαταρίες, οι κυψέλες καυσίμου δεν παρουσιάζουν το «φαινόμενο μνήμης» (memory effect) όταν ανεφοδιάζονται. Ο όρος memory ή battery effect παρουσιάζεται κατά τη συχνή επαναφόρτιση των μπαταριών (ιδιαίτερα αν έχουν εκφορτιστεί μερικώς), κυρίως σε μπαταρίες τύπου Νικελίου Καδμίου (Ni-Cd), και οδηγεί

στο να διαρκεί η φόρτιση της μπαταρίας λιγότερο χρόνο.

Ωστόσο, παρά τα πολλά θετικά στοιχεία που παρουσιάζουν, υπάρχουν κάποια σημεία ακόμα που πρέπει να ξεπεραστούν προκειμένου οι κυψέλες καυσίμου να αποκτήσουν ευρεία εφαρμογή. Το υδρογόνο σήμερα είναι πολύ ακριβό, όχι επειδή είναι σπάνιο, αποτελεί άλλωστε το πιο κοινό στοιχείο στο σύμπαν, αλλά επειδή είναι δύσκολο να παραχθεί, να αξιοποιηθεί κατάλληλα και να αποθηκευτεί, αφού απαιτεί τεράστιες δεξαμενές για να αποθηκευτεί ως συμπιεσμένο φυσικό αέριο (CNG) ή ειδικές μπουκάλες κατάλληλες για υγροποιημένο φυσικό αέριο (LNG). Επίσης επί του παρόντος δεν υπάρχει κάποια υποδομή, κάποιο οργανωμένο δίκτυο διανομής των καυσίμων, όπως για παράδειγμα του υδρογόνου. Αλλά όπως συνέβη και στο παρελθόν με τους πρώτους υπολογιστές, το κόστος των κυψελών καυσίμου θα μειωθεί σημαντικά εφόσον οδηγηθούμε σε μαζική παραγωγή. Αυτή τη στιγμή βρισκόμαστε σε μια μεταβατική περίοδο, όπου πολλές εταιρείες κυψελών καυσίμου επενδύουν κυριολεκτικά εκατοντάδες εκατομμύρια δολάρια για να φτάσουμε στη μαζική παραγωγή, προσπαθώντας παράλληλα να αναπτύξουν τις αγορές εκείνες στις οποίες θα απορροφηθούν τα προϊόντα τους.

Ταυτόχρονα, παρά τα τεχνολογικά άλματα των τελευταίων ετών, συνεχίζουν να έχουν υψηλούς χρόνους εκκίνησης, ενώ απαιτούν ακριβά κατασκευαστικά υλικά, ικανά να αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες. Περιλαμβάνουν ακριβούς καταλύτες των οποίων οι ιδιότητες μπορεί να αλλοιωθούν από τις θεικές ενώσεις του καυσίμου. Παράλληλα, το παραγόμενο CO μπορεί να μειώσει την απόδοση της μεμβράνης της κυψέλης καυσίμου (PEMFC).

2.4 Τύποι κυψελών καυσίμου

Οι καθοριστικοί παράγοντες για την ταξινόμηση των κυψελών καυσίμου είναι κυρίως η θερμοκρασία τους και ο τύπος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν. Ο λόγος είναι ότι οι δυο αυτοί παράγοντες καθορίζουν κατά ένα μεγάλο ποσοστό τόσο την καταλληλότητα μιας κυψέλης για μια συγκεκριμένη εφαρμογή, όσο φυσικά και το κόστος της, στο οποίο ο ηλεκτρολύτης συνεισφέρει σημαντικά. Για παράδειγμα, δεν ενδείκνυται η χρήση μια κυψέλης υψηλής θερμοκρασίας (≈ 1000 °C) για εφαρμογές αυτοκίνησης. Σε αυτή την περίπτωση θα ήταν απαραίτητη η χρήση στερεών ηλεκτρολυτών με ιδιαίτερα υψηλή αντοχή και αγωγιμότητα στις υψηλές θερμοκρασίες.

Σε γενικές γραμμές η επιλογή του ηλεκτρολύτη καθορίζει και το εύρος της θερμοκρασίας λειτουργίας, το οποίο ανάλογα με το είδος του, μπορεί να διαφέρει σημαντικά. Η θερμοκρασία λειτουργίας και η ωφέλιμη διάρκεια ζωής μιας κυψέλης, υπαγορεύουν τις φυσικοχημικές και θερμομηχανικές ιδιότητες των υλικών που χρησιμοποιούνται (ηλεκτρόδια, ηλεκτρολύτης κ.λπ.). Για παράδειγμα, οι ηλεκτρολύτες που βρίσκονται σε υγρή μορφή περιορίζονται σε θερμοκρασίες κάτω των 200 °C, εξαιτίας της υψηλής πίεσης των ατμών τους και της ταχείας αποδόμησης που υφίστανται σε υψηλότερη θερμοκρασία. Επίσης, η θερμοκρασία λειτουργίας υπαγορεύει και τον απαιτούμενο βαθμό επεξεργασίας των καυσίμων. Πιο συγκεκριμένα, στις χαμηλές θερμοκρασίες είναι απαραίτητη η μετατροπή του καυσίμου σε υδρογόνο πριν την εισαγωγή του στο εσωτερικό της κυψέλης, κάτι που δεν ισχύει για τις υψηλές θερμοκρασίες, όπου το μονοξείδιο του άνθρακα ή το μεθάνιο μπορούν να μετατραπούν εσωτερικά σε υδρογόνο ή ακόμα και να οξειδωθούν απευθείας ηλεκτροχημικά. Συνεπώς, ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες:

1. Κυψέλες καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων(PEMFC)
2. Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου(AFC)
3. Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος(PAFC)
4. Κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης(DMFC)
5. Κυψέλες καυσίμου τηγμένου ανθρακικού άλατος(MCFC)
6. Κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOF)

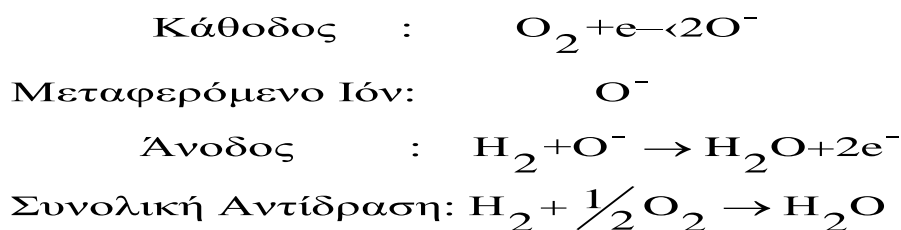
ΤΥΠΟΙ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΚΑΙ ΤΑ ΚΥΡΙΟΤΕΡΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥΣ						
	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Ηλεκτρολύτης	Υδροξείδιο του καλίου	Πολυμερές	Πολυμερές	Φωσφορικό οξύ	Μίγμα ανθρακικών αλκαλίων	Σταθεροποιημένο ζirkόνιο
Κατάσταση Ηλεκτρολύτη	Υγρός	Στερεός	Στερεός	Ακίνητοποιημένο υγρό	Ακίνητοποιημένο υγρό	Στερεός
Θερμοκρασία Λειτουργίας (°C)	60 – 90	70 – 100	90	150 – 220	600 – 700	650 – 1000
Βαθμός Απόδοσης	50 – 70%	40 – 50%	25 – 40%	40 – 45%	50 – 60%	50 – 60%
Δυναμική Απόριση	Γρήγορη	Γρήγορη	Γρήγορη	Αργή	Αργή	Γρήγορη (όταν είναι ζεστή)
Χρόνος Εκκίνησης	Άμεσος	Άμεσος	Άμεσος	Μετά από 30 λεπτά	Αρκετές ώρες	Αρκετές ώρες
Ισχύς	<20kW	<250kW	<10kW	>50kW	>1MW	>200kW

Άνοδος	Νικέλιο (Ni) ή Λευκόχρυσος (Pt)	Λευκόχρυσος (Pt)	Λευκόχρυσος (Pt) ή Ρουθίνιο (Ru)	Λευκόχρυσος (Pt)	Οξειδίου του Νικελίου (NiO) ή του χρωμίου	Στερεός
Κάθοδος	Λευκόχρυσος ή οξείδιο του Νικελίου	Λευκόχρυσος (Pt)	Λευκόχρυσος (Pt) ή Ρουθίνιο (Ru)	Λευκόχρυσος (Pt)	Οξείδιο του Νικελίου (NiO)	Σταθεροποιημένο ζιρκόνιο
Καύσιμο	H ₂	H ₂ , CH ₄ , CH ₃ OH	Διάλυμα H ₂ O/CH ₃ OH	H ₂ , CH ₄	CH ₄	H ₂ , CH ₄
Ανταλλάξιμο Φορτίο	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Θερμότητα Συμπαγωγής	Καθόλου	Μη αποδεκτή	Καθόλου	Αποδεκτή για αρκετές εφαρμογές	Υψηλή	Υψηλή
Πλεονεκτήματα	Γρήγορη αντίδραση καθόδου	Απλή δομή, χαμηλή θερμοκρασία	Απλή δομή, χαμηλή θερμοκρασία	Μεγάλος βαθμός απόδοσης	Ευελιξία καυσίμου, υψηλή θερμοκρασία	Ευελιξία καυσίμου, υψηλή θερμοκρασία
Μειονεκτήματα	Πολύπλοκη απομάκρυνση του CO ₂	Ακριβός καταλύτης	Ακριβός καταλύτης	Μικρή ισχύς, ογκώδες και βαρύ	Μικρή βιωσιμότητα	Μικρή βιωσιμότητα
Εφαρμογές	Οχήματα, υποβρύχια, διαστημική τεχνολογία	Οχήματα, υποβρύχια, διαστημική τεχνολογία, κινητές εφαρμογές	Οχήματα, κινητές εφαρμογές, ηλεκτρονικά	Συμπαγωγή, παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας	Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, συμπαγωγή θερμότητας	Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, συμπαγωγή θερμότητας

Πίνακας 2-1 Λειτουργικά χαρακτηριστικά κυψελών καυσίμου [23]

2.4.1 Κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου(SOFC)

Η SOFC χρησιμοποιεί ως ηλεκτρολύτη ένα στερεό κεραμικό ανόργανο στοιχείο, συνήθως ζirkονία σταθεροποιημένο με ύττρια (yttrium) και έχει πολύ υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, που πολλές φορές φτάνει και στους 1000 °C, και πίεση ατμοσφαιρική, επιτρέποντας έτσι τη χρήση ενός πλήθους διαφορετικών καυσίμων. Συνήθως λειτουργεί με ένα μείγμα H και CO, που παράγεται με εσωτερική αναμόρφωση κάποιου καύσιμου υδρογονάνθρακα και χρησιμοποιεί αέρα για οξειδωτικό. Η εσωτερική αναμόρφωση του καυσίμου, αυξάνει την απόδοση, απλοποιεί την κατασκευή και ελαττώνει τα κόστη. Κατά τη λειτουργία της κυψέλης το οξειδωτικό ενώνεται με τα ηλεκτρόνια στην κάθοδο και τα ιόντα οξυγόνου μέσω του ηλεκτρολύτη περνούν στην άνοδο, όπου οξειδώνουν το υδρογόνο. Για να επιτρέψει τη λειτουργία σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από ένα λεπτό στερεό κεραμικό υλικό (στερεό οξείδιο), το οποίο άγει τα ιόντα οξυγόνου. Αποτελεί την πιο απλή διάταξη κυψελών καυσίμου. Η παραγόμενη πυκνότητα ισχύος είναι 0.24 – 0.3 W/cm², η προβλεπόμενη διάρκεια ζωής ξεπενά τις 40000 ώρες και το κόστος ανέρχεται στα 1200 €/kW.



2-2

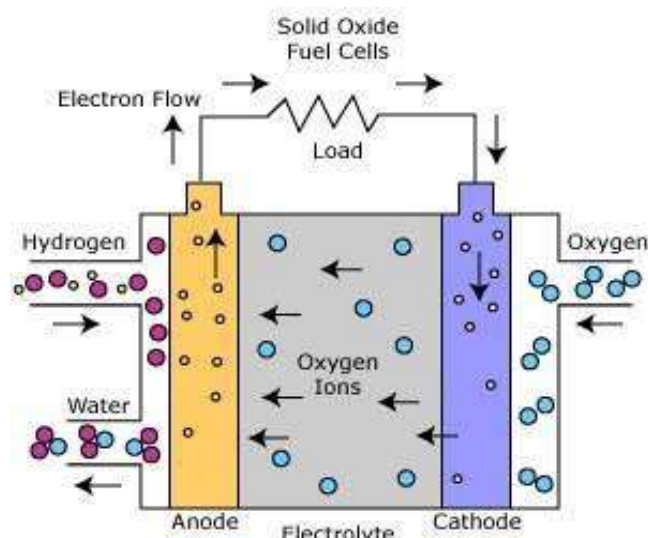
Βασίζόμενος στην υπόθεση ότι η ηλεκτροχημική οξείδωση του CO και του CH₄ και ελάχιστων ποσοτήτων ανώτερων υδρογονοανθράκων είναι πολύ πιο αργή από τις αντιδράσεις μετατόπισης (shift) και αναμόρφωσης (reforming) που παράγουν H₂, το οποίο αντιδρά γρηγορότερα μέσω της εξίσωσης

2.4.1.1 Αρχή λειτουργίας SOFC Κυψέλης Καυσίμου

Όντας στερεός ο ηλεκτρολύτης δεν επιτρέπει την κίνηση αερίων από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο. Το ανταλλάξιμο φορτίο είναι το ανιόν οξυγόνου. Στην κάθοδο τα μόρια οξυγόνου του αέρα διασπώνται σε ιόντα οξυγόνου με την προσθήκη τεσσάρων ηλεκτρονίων.

Τα ιόντα οξυγόνου οδηγούνται μέσω του ηλεκτρολύτη και συνδυάζονται με υδρογόνο στην άνοδο απελευθερώνοντας τα τέσσερα ηλεκτρόνια. Αυτά κινούνται μέσω εξωτερικού κυκλώματος παρέχοντας ηλεκτρική ισχύ και παράγοντας πλεονάζουσα θερμότητα..

Η δομή της κυψέλης καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC) φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 2-3 Σχηματικό διάγραμμα SOFC [25]

2.4.1.2 Περιγραφή της κυψέλης

Οι κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων αναπτύσσονται από το τέλος της δεκαετίας του 1950 και έχουν δύο γεωμετρίες οι οποίες ερευνούνται: την επίπεδη και την κυλινδρική. Η λειτουργία τους είναι παρόμοια με αυτή των κυψελών καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων, δηλαδή τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα οξυγόνου μεταφέρονται από την κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη στην άνοδο. Έτσι το παραγόμενο νερό σχηματίζεται στην άνοδο.

Οι κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων αναπτύσσονται από το 1899, όταν ο Nerst πρώτος περιέγραψε τη ζirkονία (ZrO_2) σαν αγωγό των ανιόντων του οξυγόνου. Όλες οι SOFC βασίζονται στον ηλεκτρολύτη από ζirkονία, με προσθήκη μικρού ποσοστού υτρίας (Y_2O_3). Σε θερμοκρασίες κοντά στους 800 °C, η ζirkονία γίνεται αγωγός των ανιόντων του οξυγόνου. Στην κάθοδο χρησιμοποιείται μαγγανίτης λανθανίου ποτισμένος με στρόντιο. Η άνοδος είναι κεραμικό μείγμα

ζιρκονίου. Η επιλογή του νικελίου γίνεται λόγω της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της σταθερότητάς του κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων. Η χρησιμοποίηση του νικελίου και ως καταλύτη αναμόρφωσης σε συνδυασμό με την υψηλή θερμοκρασία, δίνει το πλεονέκτημα της εσωτερικής αναμόρφωσης μέσα στην κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων, κατευθείαν στην άνοδο.

Η αποδοτικότητα της λειτουργίας των SOFC στην παραγωγή ηλεκτρισμού είναι ανάμεσα στις υψηλότερες για κυψέλες καυσίμου και κυμαίνεται στο 60%. Ακόμη, η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας επιτρέπει εφαρμογές συμπαραγωγής για τη δημιουργία ατμού υψηλής πίεσεως που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές. Ο συνδυασμός κυψέλης υψηλής θερμοκρασίας με αεριοστρόβιλο σε υβριδικής κυψέλης καυσίμου, αυξάνει περαιτέρω τη συνολική απόδοση παραγωγής ηλεκτρισμού με την προοπτική για αποδόσεις πάνω από 70%. [26]

Οι κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων απαιτούν σημαντικό χρόνο για να φθάσουν τη θερμοκρασία λειτουργίας τους και ανταποκρίνονται αργά σε μεταβολές της ζήτησης ηλεκτρικής ισχύος.

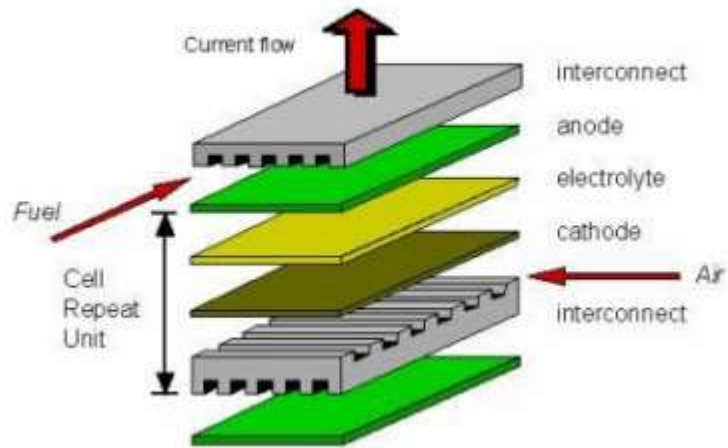
Επομένως, θεωρούνται υποψήφιες για εφαρμογές υψηλής ισχύος, συμπεριλαμβανομένων βιομηχανικών σταθμών και κεντρικών – υψηλής κλίμακας – σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

Οι βασικοί σχεδιασμοί της SOFC είναι δύο, είτε με βάση τον ηλεκτρολύτη είτε με βάση τα ηλεκτρόδια. Στην πρώτη περίπτωση ο ηλεκτρολύτης είναι μεγάλο εξάρτημα και αποτελεί τη βάση της κατασκευής. Αυτές οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούνται μόνο στις υψηλές θερμοκρασίες, όπου οι μεγάλες ωμικές απώλειες μπορούν να μειωθούν.

Στη δεύτερη περίπτωση, οι κυψέλες κατασκευάζονται με σκοπό τη μείωση των ωμικών απωλειών στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Σε αυτές τις κυψέλες ένα από τα δύο ηλεκτρόδια είναι το μεγαλύτερο εξάρτημα και στηρίζει την κατασκευή, ενώ ο ηλεκτρολύτης πρέπει να έχει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και να είναι λεπτός.

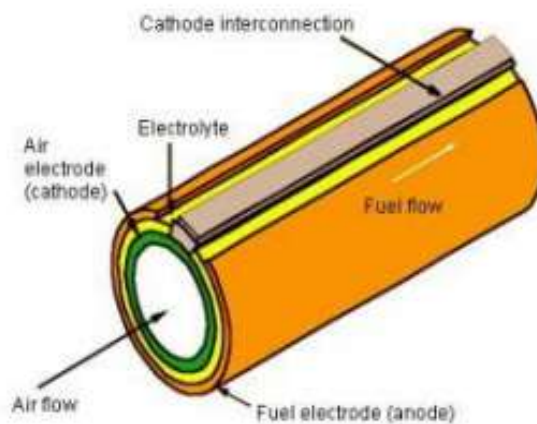
Επίσης η κατασκευή τους διακρίνεται και ανάλογα με τη γεωμετρία της κυψελίδας. Υπάρχουν τα επίπεδα SOFC και τα κυλινδρικά SOFC. Στην συγκεκριμένη εργασία ερευνήθηκε μία συστοιχία από κυλινδρικές κυψελίδες καυσίμου. Ο στερεός ηλεκτρολύτης που αποτελείται η κυψελίδα επιτρέπει την κατασκευή διαφορετικών σχημάτων της κυψελίδας. [22]

Παρακάτω παρουσιάζεται ένα παραλληλόγραμμο SOFC με την αντίστοιχη ροή των καναλιών που το απαρτίζουν.



Σχήμα 2-4 Επίπεδη Κυψέλη Καυσίμου SOFC [27]

Επιπλέον, αναφέρεται και το κυλινδρικό SOFC



Σχήμα 2-5 Κυλινδρική Κυψέλη Καυσίμου SOFC [27]

Η κατασκευή επίπεδων SOFC βρίσκονται σε προγενέστερο στάδιο ανάπτυξης από ότι τα κυλινδρικά επειδή είναι απλούστερα στην κατασκευή και αποτελούνται από επίπεδες πλάκες που συγκολλούνται μεταξύ τους για να σχηματίσουν τα συγκροτήματα ηλεκτροδίων-ηλεκτρολύτη. Η

επίπεδη σχεδίαση προσφέρει μικρότερη ωμική αντίσταση και υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος σε σχέση με το κυλινδρικό σχεδιασμό, αλλά τυπικά απαιτεί καλύμματα προστασίας από υψηλή θερμοκρασία και δεν είναι τόσο ισχυρά (ειδικά κάτω από πίεση συνθήκες). Οι εταιρείες που επιδιώκουν αυτές τις έννοιες στις ΗΠΑ είναι GE, Ceramatec, Inc., TechnologyManagement, Inc., SOFCo, Ztek, Inc. and Versa Power Systems. Υπάρχουν τουλάχιστον επτά εταιρείες στην Ιαπωνία, οκτώ στην Ευρώπη, και δύο στην Αυστραλία ανάπτυξη αυτής της τεχνολογίας SOFC. Tubular SOFC τα οποία είναι πιο κοντά στην εμπορευματοποίηση και παράγονται από τη Siemens Westinghouse Επιχείρηση Ηλεκτρισμού (SWPC), και μερικές ιαπωνικές εταιρείες. Ο κυλινδρικός σχεδιασμός SOFC κατασκευάζει τη στοίβα ως δέσμη κυλινδρικών συγκροτημάτων ηλεκτροδίων-ηλεκτρολύτη. Ο αέρας εισάγεται στο εσωτερικό του κάθε σωλήνα και καύσιμο ρέει γύρω από το εξωτερικό των σωλήνων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Το κύριο πλεονέκτημα του κυλινδρικού σχεδιασμού είναι ότι δεν απαιτεί υψηλής θερμοκρασίας καλύμματα προστασίας. Οι συστοιχίες και τα συστήματα του κυλινδρικού σχεδιασμού έχουν λειτουργήσει επί του συνόλου των 100.000 ώρες και παρουσίασαν πολύ μικρή υποβάθμιση [28]

Αν και η έννοια της λειτουργίας SOFC είναι μάλλον απλή, η επιλογή των υλικών για τα μεμονωμένα συστατικά παρουσιάζει τεράστιες προκλήσεις. Κάθε υλικό πρέπει να έχει τις ηλεκτρικές και καταλυτικές ιδιότητες που απαιτούνται για να επιτελεί τη λειτουργία της στη κυψέλη καυσίμου και πρέπει να υπάρχει αρκετή χημική και δομική σταθερότητα να υπομείνουν την κατασκευή και τη λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες.

Τα υλικά των επιμέρους στοιχείων παρουσιάστηκαν παραπάνω. Οι παράμετροι των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν θα παρουσιαστούν στο επόμενο κεφάλαιο αφού είναι απαραίτητα για την ενεργειακή μελέτη του συστήματος.

2.4.1.3 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα SOFC Κυψελών Καυσίμου

Τα βασικά πλεονεκτήματα της κυψέλης στερεού οξειδίου συνοψίζονται στη μεγάλη ευελιξία στην επιλογή καυσίμου, στην ικανότητα απευθείας χρήσης καυσίμων υδρογονανθράκων και στη μεγάλη συνολική απόδοση. Οι κυψέλες αυτού του τύπου μπορούν να χρησιμοποιήσουν απευθείας φυσικό αέριο ως καύσιμο χωρίς την ύπαρξη κάποιου άλλου συστήματος, ενώ η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας τους δίνει τη δυνατότητα για αναμόρφωση του καυσίμου ή για τροφοδοσία στροβίλου με σκοπό την επιπλέον παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η SOFC όταν συνεργάζεται με αεριοστρόβιλο επιτυγχάνει απόδοση περίπου 75 %, τη μεγαλύτερη από οποιαδήποτε άλλη κυψέλη καυσίμου. Ταυτόχρονα, έχουν και αρκετά μεγάλο χρόνο ζωής, δυο έως τέσσερις φορές μεγαλύτερο από τα υπόλοιπα είδη κυψελών. Τέλος, λόγω του γεγονότος ότι

χρησιμοποιούν στερεό ηλεκτρολύτη, δεν αντιμετωπίζουν προβλήματα διάβρωσης και ειδικής διαχείρισης του ηλεκτρολύτη.

Ωστόσο, η πολύ υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας αποτελεί την πηγή για το μεγαλύτερο μειονέκτημα της, που δεν είναι άλλο από το κόστος. Για την κατασκευή βασικών μερών της απαιτούνται ασυνήθιστα κεραμικά και σύνθετες ενώσεις μετάλλων-κεραμικών, που απαιτούν ειδικές τεχνικές για την παρασκευή τους, αυξάνοντας έτσι σημαντικά το τελικό κόστος.

2.4.1.4 Εμπορικές προοπτικές

Οι κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων, έχουν εύρος ισχύος από 1 kW έως 1 MW. Οι εφαρμογές τους εστιάζονται, σε μεγάλες μονάδες συμπαραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας, δεδομένου ότι οι κυψέλες αυτού του τύπου έχουν τη μεγαλύτερη θερμοκρασία λειτουργίας από όλους τους τύπους κυψελών καυσίμου.



Σχήμα 2-6 Κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων 5kW της εταιρείας VVT [25]

Η μεγαλύτερη κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων έχει κατασκευαστεί από την Siemens Westinghouse και είναι ισχύος 250 kW. Παραπάνω φαίνεται μία SOFC ισχύος 5 kW της εταιρείας VVT, Τεχνικό Ερευνητικό Κέντρο της Φινλανδίας, σύμφωνα με το με το μοντέλο APROS δυναμικής προσομοίωσης η οποία έχει εγκατασταθεί στο κέντρο τεχνολογικών ερευνών της Φινλανδίας και μέχρι το 2007 όπου και τερματίστηκε η λειτουργία της είχε συμπληρώσει 7000 ώρες λειτουργίας

Κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων για οικιακή χρήση κατασκευάζει η Γερμανική εταιρεία Sulzer για ισχύ έως 2 kW και δυνατότητα χρήσης σε συστήματα συνδυασμένου κύκλου.



Σχήμα 2-7 Κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων της Sulzer [25]

Τα κύρια εμπόδια για την SOFC εμπορευματοποίηση είναι υψηλού κόστους που οφείλεται σε ακριβά υλικά / κατασκευής και χαμηλή πυκνότητα ισχύος. Χαμηλού κόστους συμβατικές τεχνικές κατασκευής όπως μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή επίπεδων SOFC Φθηνότερη κατασκευής και υψηλότερη πυκνότητα ισχύος (σε σύγκριση με την τεχνολογία των κυλινδρικών) εξηγεί γιατί οι περισσότεροι κατασκευαστές επικεντρώνονται στην ανάπτυξη των επίπεδων κυψελών καυσίμου. Μια πρόσφατη έρευνα σχετικά με την κατάσταση της ανάπτυξης SOFC επιβεβαιώνει την τάση αυτή. Εταιρείες όπως η Bloom Energy, Delphi, Versa Power Systems, DelphiamicFuelCells Limited και πολλοί άλλοι που εργάζονται για την εμπορική επίπεδη κυψέλη καυσίμου SOFC. Σε αντίθεση, μόνο ένας μικρός αριθμός εταιρειών αναπτύσσουν τον κυλινδρικό σχεδιασμό, π.χ. Mitsubishi Heavy Industries (κατά διαστήματα κυλινδρικά SOFC), συστήματα κυττάρων LG καυσίμου (πεπλατυσμένο κατά διαστήματα κυλινδρικά SOFC) και TOTO Ltd. (κυλινδρικά SOFC παρόμοια με SPGI σχεδιασμό). Mitsubishi Heavy Industries έχουν σημειώσει μεγάλη πρόοδο? μια μονάδα 200 kWe SOFC-GT έχει αποδειχθεί για πάνω από 3.000 ώρες χωρίς υποβάθμιση της απόδοσης Η δοκιμή είναι σε εξέλιξη σε μια μονάδα 250 kWe (3,000 ώρες λειτουργίας από τον Ιούλιο 2013) και εμπορευματοποίηση προγραμματίζεται για το 2015. Το US Department of Energy είναι το κύριο πρόγραμμα ανάπτυξης SOFC. κατασκευαστές κυψελών καυσίμου όπως SPGI συμμετέχουν σε μεγάλο βαθμό και ένας από τους κύριους στόχους

είναι να μειωθεί το κόστος παραγωγής SOFC έως 400 \$ / kWe [180]. Μια νέα πεπλατυσμένη σχεδίαση σωλήνα ερευνήθηκε. Παρουσίασε υψηλότερη πυκνότητα ισχύος επειδή η ροή ρεύματος γίνεται από μικρότερη διαδρομή και μειώνονται οι ωμικές απώλειες (Το 2008 SPGI άρχισε να εργάζεται για την επόμενη γενιά των υψηλής πυκνότητας ισχύος κυλινδρικών SOFC, το Δ (τριγωνικό σωλήνα) SOFC.

2.4.1.5 CO₂ Συγκράτηση και Αποθήκευση

Με τις αυξανόμενες ανησυχίες σχετικά με τις επιπτώσεις των εκπομπών CO₂ για την υπερθέρμανση του πλανήτη, όπου ο υπ' αριθμόν ένα παραγωγός CO₂, ο κλάδος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας έχει ραγδαία αυξανόμενο ενδιαφέρον στον τομέα της μείωσης των εκπομπών CO₂. Σε γενικές γραμμές, εφόσον τα ορυκτά καύσιμα χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, μόνο δύο επιλογές είναι διαθέσιμες για να επιτευχθεί μείωση του CO₂ ή να βελτιωθεί η αποδοτικότητα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ή δέσμευση του CO₂ που παράγεται από τους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας για τη μόνιμη δέσμευση του να μειώσει τις κυρώσεις της δέσμευσης CO₂ στην απόδοση του συστήματος και το κόστος, προτείνονται νέες ιδέες. Μεταξύ αυτών, η τεχνολογία SOFC θεωρείται ως μία από τις πλέον υποσχόμενες τεχνολογίες για τη μείωση των εκπομπών CO₂ στο μέλλον. Ένας λόγος είναι ότι SOFC έχει μεγαλύτερες πιθανότητες να επιτύχουν υψηλότερη ηλεκτρική απόδοση από ό, τι οποιαδήποτε άλλη τεχνολογία παραγωγής ενέργειας. Το πιο σημαντικό, ένα σύστημα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας SOFC έχει ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό που λαμβάνει χώρα η μετατροπή του καυσίμου χωρίς την αραίωση του CO₂ με άζωτο, το οποίο προσφέρει την προοπτική μείωσης της ποινής δέσμευσης CO₂ όσον αφορά την αποτελεσματικότητα και το κόστος. Προηγούμενες μελέτες έχουν επιβεβαιώσει ότι οι κύκλοι παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας SOFC- μπορούν να επιτύχουν πολύ υψηλή απόδοση ηλεκτρική γενιάς. Ωστόσο, ο τελικός στόχος αυτής της μελέτης είναι να διερευνήσει τις δυνατότητες των SOFC στην απομάκρυνση του CO₂ και να ερευνήσει τις διαδικασίες παραγωγής ισχύος με στερεά καύσιμα οξειδίου που βασίζεται σε κύτταρα που μπορούν να επιτύχουν ταυτόχρονα αποδόσεις παραγωγής υψηλής ηλεκτρικής ενέργειας και παράγει ένα συμπυκνωμένο ρεύμα CO₂ για επακόλουθη παγίδευση. Πολλές μελέτες των SOFC με δέσμευση του CO₂ έχουν πραγματοποιηθεί νωρίτερα από αρκετούς ερευνητές. Μια επισκόπηση των διαφόρων εννοιών δίνεται από Dijkstra και Jansen (2004), το οποίο παρουσιάζει μια κατάταξη διαίρεση των διαφορετικών συστημάτων δέσμευσης CO₂:

- πριν από την καύση,
- μετά την καύση με δέσμευση του CO₂ καύσης και επεξεργασίας

- ο μετά την καύση απαερίων.

Για να διατηρηθεί η ηλεκτροχημική αντίδραση στο SOFC σε λογικό ρυθμό, απαιτείται να διατηρηθεί ένας λογικός ρυθμός του άκαυστου καυσίμου. και η χρησιμοποίηση καυσίμου σε ένα SOFC διατηρείται κανονικά στην περιοχή από 80-90%. Για την επίτευξη διαχωρισμού CO₂ στο ρεύμα των καυσαερίων, είναι απαραίτητο να κάνει το αχρησιμοποίητο καύσιμο χωρίς άμεση ανάμιξη με τον αέρα που θα εισαγάγει αζώτου [29]. Στο επόμενο κεφάλαιο μελετώνται μεμονωμένα οι περιπτώσεις δέσμευσης του CO₂ μετά την συστοιχία του SOFC και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης μέσω του Software ASPENPLUS, καθώς προηγείται και περιγραφή της μοντελοποίησης με τις αντίστοιχες παραμέτρους που χρησιμοποιήθηκαν.

3 Διαμόρφωση, Μοντελοποίηση και Ανάλυση SOFC

3.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται όλοι οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για την διαδικασία μοντελοποίησης της συστοιχίας κυψέλης καυσίμου SOFC, όπως θερμοκρασία λειτουργίας, πίεση λειτουργίας, χαρακτηριστικά των υλικών της κυψέλης καυσίμου κλπ., τα οποία θα αναφερθούν στην συνέχεια του κεφαλαίου λεπτομερέστερα.

Η μοντελοποίηση αφορά μία συστοιχία SOFC με ενεργό επιφάνεια $96,0768\text{m}^2$ (1152 κελιά) σε θερμοκρασία 1183,15 K και σε ατμοσφαιρική πίεση λειτουργίας. Έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων της μοντελοποίησης με αποτελέσματα που δίνει η βιβλιογραφία για την ορθότητα της μοντελοποίησης. Πραγματοποιήθηκε ενεργειακός έλεγχος του συστήματος για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας της τάξεως των 120-127 kW

Τέλος έγινε ενεργειακός έλεγχος για ένα σύστημα κυψέλης καυσίμου SOFC παραγωγής ηλεκτρικής ενέργεια 1MW καθώς και τις επιπτώσεις στο σύστημα προσθέτοντας διεργασίες δέσμευσης CO₂ καθώς και αποθήκευσης συμπίεζοντάς το σε συγκεκριμένη πίεση,

Αξίζει να σημειωθεί ότι η αύξηση παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας υπολογίστηκε με βάση της αύξησης των κελιών στην συστοιχία, άρα την αύξηση της ενεργής επιφάνειας της συστοιχίας. Υπολογίστηκε περίπου 800m^2 είναι ικανά να παράγουν 1MW_{el.}

Αξίζει να αναφερθεί ότι το καύσιμο που χρησιμοποιήθηκε ήταν απόρροια διαδικασίας αεριοποίησης, σε H₂, CO, CO₂ CH₄, καθώς και με μικρές προσμίξεις ανώτερων υδρογονανθράκων, κάτι που δεν αποτελεί πρόβλημα για ένα SOFC, όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας και της δυνατότητας εσωτερικής αναμόρφωσης στην κυψέλη καυσίμου SOFC.

3.2 Διαμόρφωση του συστήματος SOFC.

Για τη μελέτη του ολοκληρωμένου συστήματος επιλέχτηκε μια τυπική συστοιχία παρόμοια με αυτή της Siemens Westinghouse, όπου τα μεμονωμένα στοιχεία είναι κυλινδρικού τύπου υποστηριζόμενα στο υλικό της καθόδου (cathode supported). Επιλέχθηκε μια τυπική θερμοκρασία λειτουργίας ενός τέτοιου συστήματος SOFC, T_{SOFC}= 1183.15 K.

Το καύσιμο και ο αέρας που δεν αντέδρασαν ηλεκτροχημικά εισέρχονται σε έναν μετακαυστήρα. Η πίεση λειτουργίας επιλέγεται $P_{SOFC} = 1.094 \text{ bar}$. Ωστόσο, το καύσιμο συμπιέζεται σε έναν βαθμό, $P_{\text{syngas}}/P_{SOFC}=3$, προκειμένου να γίνει η ανακυκλοφορία. Επιλέγεται η τοποθέτηση προ-αναμορφωτή, όπως γίνεται συνήθως σε κυψέλες καυσίμου με καύσιμο το φυσικό αέριο. Επιπλέον, στο παρόν σύστημα υπάρχει ανακύκλωση αερίων της εξόδου της ανόδου (πλούσιων σε υδρατμό) προκειμένου να οδηγήσει στην αναμόρφωση και στην αποφυγή επικαθίσεων πίσσας. Η πρόσθετη ποσότητα ατμού προσδιορίζεται έτσι ώστε ο λόγος ατμού προς άνθρακα (STCR) στο αέριο της εισόδου στην άνοδο σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$STCR = \frac{nH_2O}{nCH_4 + nCO + nCO_2 + 2 * nC_2H_6 + ..}$$

3-1

όπου το n_i είναι οι παροχές των H_2O , CH_4 , CO και CO_2 που εισάγονται στην άνοδο σε (kmol/h).

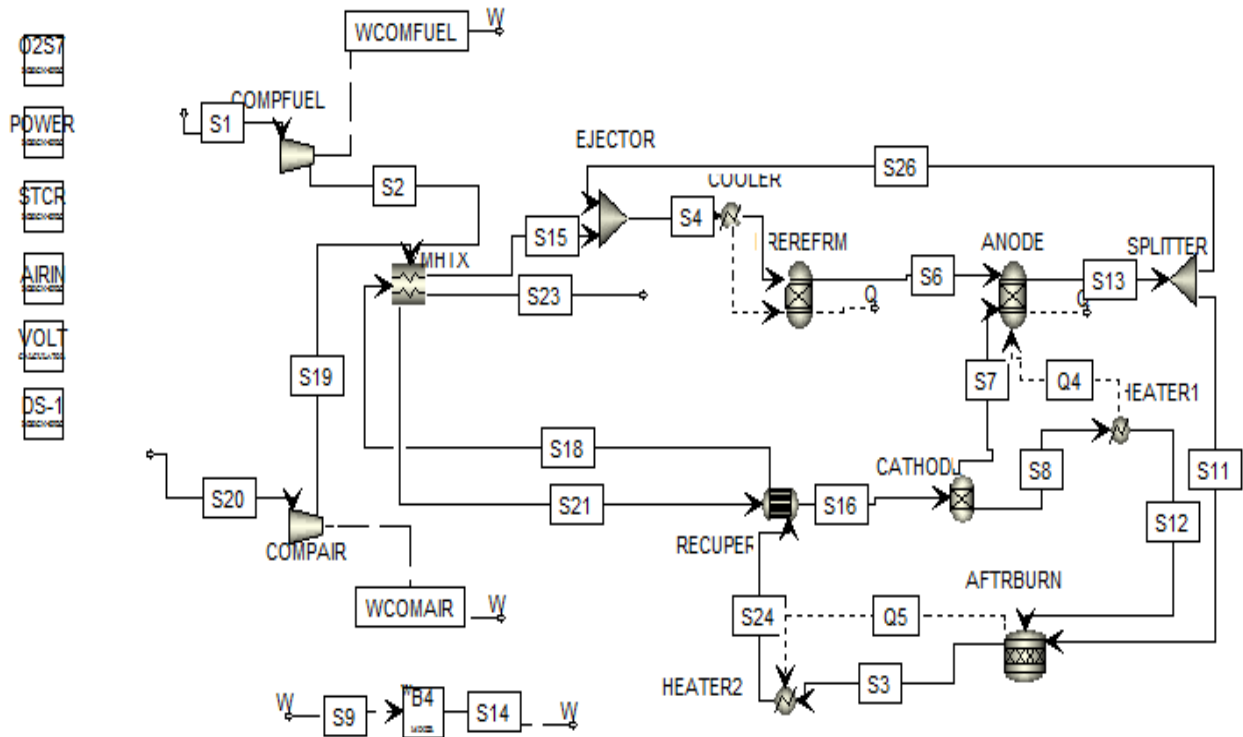
Το καύσιμο εμπλουτισμένο με υδρατμό και ο αέρας παρέχονται στην συστοιχία στους $\sim 1183.15 \text{ K}$ και 900 K αντίστοιχα. Ο αέρας προθερμαίνεται εντός του συστήματος της συστοιχίας πολύ κοντά στη θερμοκρασία λειτουργίας πριν φθάσει στην κάθοδο μέσω ενός εναλλάκτη από την θερμοκρασία των προϊόντων της κάυσης στον μετα καυστήρα. Στον μετακαυστήρα πραγματοποιείται η καύση του καυσίμου που δεν έχει αντιδράσει στην άνοδο με το O_2 που ξεφεύγει από την κάθοδο. Η θερμότητα αυτή, είναι εξώθερμες αντιδράσεις, προσφέρεται για την προθέρμανση του ρεύματος του αέρα.

3.3 Μοντελοποίηση του συστήματος SOFC

3.3.1 Περιγραφή του μοντέλου SOFC στο ASPEN PLUS

Τα χαρακτηριστικά του καυσίμου που τροφοδοτεί τη συστοιχία κυλινδρικών κυψελίδων SOFC εφαρμόζονται στο AspenPlus. Το πρόγραμμα προσφέρει τη δυνατότητα έτοιμων προτύπων και συναρτήσεων για την μοντελοποίηση των διεργασιών. Η προσομοίωση του διαγράμματος ροής παρουσιάζεται στο σχήμα 3.1 Εμπεριέχει όλα τα στοιχεία και τις λειτουργίες που περιλαμβάνονται στη συστοιχία και οδήγησαν στην προσομοίωση των διεργασιών. Η ροή που τροφοδοτεί το **Mixer block** (“EJECTOR”) αντιπροσωπεύει το καύσιμο που τροφοδοτείται στο SOFC. Το ανακυκλώμενο αέριο χωρίζεται από την έξοδο της ανόδου χρησιμοποιώντας το

Fsplitter block (“**SPLITTER**”). Το κλάσμα της διάσπασης υπολογίζεται για να πλησιάσει την επιθυμητή τιμή του **STCR** φτιάχνοντας την AspenPlus™ *Design-spec* συνάρτηση. Ακόμα μία *Design-spec* συνάρτηση χρησιμοποιείται για να υπολογίσει την απαιτητή πίεση εισόδου του καυσίμου P_{syngas} για να οδηγήσει στην ανακύκλωση του αερίου της ανόδου. Στο συγκεκριμένο μοντέλο, ο υπολογισμός βασίζεται σε έναν υποτιθέμενο λόγο πίεσης καυσίμου στον **EJECTOR** $P_{\text{syngas}}/P_{\text{SOFC}}=3$ [30]



Σχήμα 3-1 Διάγραμμα Ροής του συστήματος στο περιβάλλον ASPEN PLUS

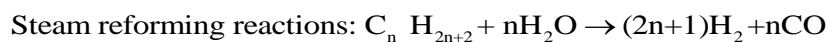
Αρχικά το καύσιμο συμπιέζεται στην παραπάνω πίεση μέσω ενός συμπιεστή **COMPFUEL** προκειμένου να φθάσει στην επιθυμητή πίεση ώστε να πραγματοποιείται η ανακυκλοφορία. Ομοίως ο εισερχόμενος αέρας συμπιέζεται στην πίεση λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου **COMPAIR**, λίγο πιο πάνω από την ατμοσφαιρική πίεση. Έπειτα τα δύο ρεύματα προθερμαίνονται σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία μέσω του block **MHTX**.

Παρακάτω παρουσιάζεται ο **Πίνακας 3-1** με τα block του προγράμματος ASPEN PLUS, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την επίτευξη της μοντελοποίησης του συστήματος στο περιβάλλον αυτό.

Aspen Plus name	Block ID	Description
Compr	COMPFUEL	Αυξάνει την πίεση του εισερχόμενου καυσίμου ώστε να επιτευχθεί η ανακυκλοφορία
	COMPAIR	Αυξάνει την πίεση του εισερχόμενου αέρα λίγο πιο πάνω από την ατμοσφαιρική πίεση
Heater	COOLER1	Μειώνει την θερμοκρασία του μίγματος καυσίμου στην θερμοκρασία την προ-αναμόρφωσης
	HEATER1	Αυξάνει την θερμοκρασία της εξόδου της καθόδου στην θερμοκρασία της ανόδου
	HEATER2	Αυξάνει την θερμοκρασία των προϊόντων της καύσης στον μετακαυστήρα.
Mixer	EJECTOR	Προσομοιώνει την μίξη του νέου καυσίμου με την ανακυκλοφορία
RGibbs	PREREFOR	Gibbs free energy reactor – προσομοιώνει την αναμόρφωση των υψηλών υδρογονανθράκων και του CH ₄ και τη μετατόπιση of CO σε H ₂
	ANODE	Gibbs free energy reactor – προσομοιώνει τις αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος στην άνοδο
FSplit	SPLITTER	Διαχωρίζει το ποσοστό ανακυκλοφορίας του καυσίμου και αυτού που καίγεται στον μετακαυστήρα
RStoic	AFTRBURN	Στοιχειομετρική αντίδραση καύσης του καυσίμου με το εναπομείναντα O ₂ στο ρεύμα της εξόδου της καθόδου
HeatX	RECUPER	Προσομοιώνει την προθέρμανση του εισερχόμενου αέρα πριν μπει στην κάθοδο
Sep	CATHODE	Διαχωρίζει το ποσοστό οξυγόνου που απαιτείται για την ηλεκτροχημική αντίδραση
MHEATX	MHTX	Προσομοιώνει την αρχική προθέρμανση του καυσίμου και του εισερχόμενου αέρα από τα καυσαέρια.

Πίνακας 3-1 Περιγραφή των Block ID του περιβάλλοντος του ASPEN PLUS

Ένας αναμορφωτής πρέπει να συμπεριληφθεί στο σχεδιασμό SOFC. Οι ανώτεροι υδρογονάνθρακες και μια μικρή ποσότητα του μεθανίου στο καύσιμο αέριο μετατρέπονται στο αδιαβατικό αναμορφωτή με αντιδράσεις αναμόρφωσης με ατμό, που έχουν ως αποτέλεσμα μία μείωση της θερμοκρασίας του αερίου καυσίμου. Ένας **Rgibbs** αντιδραστήρας (που ονομάζεται **REFORMER**) επιλέγεται για την προσομοίωση των αντιδράσεων αναμόρφωσης που συμβαίνουν στο εσωτερικό του προ-αναμορφωτή. Ένα στοιχείο AspenPlusTM θερμαντήρα (που ονομάζεται **COOLER**) χρησιμοποιείται για την προσομοίωση της μείωσης της θερμοκρασίας λόγω της συνολικής ενδόθερμης αντίδρασης ώστε να δώσει την θερμοκρασία του καυσίμου στην έξοδο του προ-αναμορφωτή. Οι χημικές αντιδράσεις που ορίζονται στο προ-αναμορφωτή είναι:



3-2



3-3

Η είσοδος του καυσίμου **COOLER** (ρεύμα 4) αντιπροσωπεύει το καύσιμο που εισέρχεται στο προ-αναμορφωτή. Η θερμοκρασία του ρεύματος αφήνοντας τον **COOLER** (ρεύμα 5) αντιπροσωπεύει την θερμοκρασία του καυσίμου στην έξοδο της προ-αναμορφωτή. Ο **REFORMER** προδιαγράφεται σε λειτουργία σε αυτή τη θερμοκρασία. Όλες οι αντιδράσεις καθορίζονται επίσης για να φτάσει σε θερμοδυναμική ισορροπία σε αυτή την θερμοκρασία. Με την εισαγωγή ενός ρεύματος θερμότητας (**Q1**) από **COOLER** στο **REFORMER**, αυτή η θερμοκρασία μπορεί να υπολογιστεί με τη χρήση ενός AspenPlus™ Design-spec όπου μπορεί να διευκρινισθεί ότι ο **REFORMER** λειτουργεί αδιαβατικά (**Q2=0**). Έτσι, η θερμότητα που απορροφάται από τις αντιδράσεις χρησιμοποιείται για την ψύξη του αερίου καυσίμου. Το καύσιμο αφήνοντας τον **REFORMER** (ρεύμα 6) εισέρχεται στην άνοδο σε θερμοκρασία ίση με τη θερμοκρασία λειτουργίας του προ-αναμορφωτή, η οποία είναι γενικά πάνω από 500 °C για την αποφυγή μεγάλων υποβαθμίσεων θερμοκρασίας στη συστοιχία

. Στους 910 °C, η άμεση οξείδωση του CO και CH₄ που περιέχεται στην προ-αναμορφωμένο καύσιμο (ρεύμα 6) είναι εφικτή στο SOFC χωρίς καταλύτη, αλλά είναι μειονεκτική από την μετατόπιση ύδατος-αερίου του CO προς H₂ και αναμόρφωση του CH₄ σε H₂ (EG & G, 2002). Είναι κοινή πρακτική το σύστημα ανάλυσης να υποθέσουμε ότι η οξείδωση του H₂, είναι η μόνη ηλεκτροχημική αντίδραση στο SOFC. Το γεγονός ότι μετατόπιση CO προς H₂ και αναμόρφωση CH₄ προς H₂ μέσα στην κυψέλη απλοποιεί την ανάλυση, ενώ προβλέπεται με ακρίβεια η ηλεκτροχημική συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου (EG & G, 2002). Για την προσομοίωση των αντιδράσεων στο εσωτερικό της κυψέλης, χρησιμοποιείται ένα στοιχείο αντιδραστήρα ισορροπίας **Rgibbs** (που ονομάζεται **ANODE**). Η στοιχειομετρία της

ηλεκτροχημικής αντίδρασης βασίζεται στην αντίδραση του υδρογόνου με το οξυγόνο. Οι αντιδράσεις που θεωρούνται στο block είναι οι εξής:



3-4

Καθώς και οι αντιδράσεις 3.2 και 3.3. Εσωτερική αναμόρφωση του CH₄ καθώς και η μετατόπιση ύδατος του CO.

Οι αντιδράσεις ανωτέρω διευκρινίζονται ώστε να φτάσει σε θερμοδυναμική ισορροπία σε μία δεδομένη θερμοκρασία για να απλοποιηθεί η προσομοίωση. Εντός του μοντέλου, η θερμοκρασία ισορροπίας και εξαγωγής έχουν καθοριστεί σε 910 °C. Η αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό βρίσκεται να είναι σχεδόν πλήρης σε αυτή τη θερμοκρασία. Το υδρογόνο που συμμετέχει στην ηλεκτροχημική αντίδραση (3.4) αποτελείται από το υδρογόνο που παράγεται από τις αντιδράσεις (3-2) και (3-3) μαζί με οποιοδήποτε υδρογόνο στο ρεύμα. (ήδη υπάρχον υδρογόνο στο καύσιμο)

Η συστοιχία SOFC αέρα εισόδου (ρεύμα 20) προθερμαίνεται από το θερμό καυσαερίων από τον μετακαυστήρα (ρεύμα 24), και στη συνέχεια εισέρχεται στην πλευρά της καθόδου για την παροχή οξυγόνου για την ηλεκτροχημική αντίδραση. Μέσα στο SOFC, το ρεύμα αέρα θερμαίνεται περαιτέρω από τη θερμότητα που εκλύεται από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Αυτή η διαδικασία εφαρμόζεται σε AspenPlusTM χρησιμοποιώντας έναν εναλλάκτη θερμότητας Heatx (που ονομάζεται **RECUPER**), τη μονάδα διαχωρισμού (που ονομάζεται **CATHODE**) και τη θερμοκρασία του θερμαντήρα της μονάδας εναλλαγής (που ονομάζεται **HEATER1**). Το ρεύμα αέρα εισόδου θα ανταλλάσσει θερμότητα με το ρεύμα των καυσαερίων στον «**RECUPER**» και μετά εισάγεται στο **CATHODE**. Μια ορισμένη ποσότητα του οξυγόνου (ρεύμα 7) διαχωρίζεται στη **CATHODE** και εισέρχεται στην **ANODE** για την οξείδωση του καυσίμου. Αυτό το βήμα προσομοιώνει τη διάσπαση οξυγόνου σε ιόντα, και στη συνέχεια τη διέλευση των ιόντων οξυγόνου πάνω στην πλευρά της ανόδου. Ένα **Design Spec NO2S7** του AspenPlusTM χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της γραμμομοριακής ταχύτητας ροής του ρεύματος 7 ($n_{O_2\text{required}}$) με βάση το ρυθμό ροής του γραμμομοριακού ισοδύναμου υδρογόνου της ανόδου ($n_{H_2\text{equivalent}}$) και είναι γνωστό ως συντελεστή χρήσης καυσίμου (Uf) :

$$nO_{2required} = 0.5 * (Uf) * (nH_{2equivalent})$$

3-5

Το $nH_{2equivalent}$ είναι το υδρογόνο που περιέχεται στο ρεύμα του καυσίμου και μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω σχέση, λαμβάνοντας υπόψιν το υδρογόνο που προέρχεται από την αναμόρφωση των υδρογονανθράκων και την μετατόπιση ύδατος του CO.

$$nH_{2,equivalent} = nH_{2,in} + nCO_{in} + 4 * nCH_{4,in} + 7 * nC_2H_{6,in} + \dots$$

3-6

όπου nH_2 , είναι η ροή του υδρογόνου στο καύσιμο, nCO , είναι η ροή του H_2 που θα μπορούσε να παραχθεί από το CO που περιέχονται στο φρέσκο καύσιμο με αντίδραση μετατόπισης (3.3), nCH_4 , είναι η ροή H_2 που θα μπορούσε να παραχθεί από CH_4 που περιέχεται στο φρέσκο καύσιμο (κάθε mole CH_4 παράγει 4 moles H_2 , **3** από την αναμόρφωση με ατμό (αντίδραση 3.2) και **1** από την αντίδραση μετατόπισης ύδατος για το CO (αντίδραση 3.2). Ομοίως και τους για ανώτερους υδρογονάνθρακες που μπορεί να περιέχονται στο καύσιμο. Οπότε συντελεστής αξιοποίησης, Uf ορίζεται ως:

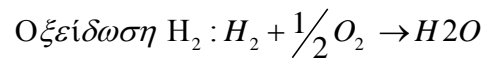
$$Uf = \frac{nH_{2react}}{nH_{2equivalent}}$$

3-7

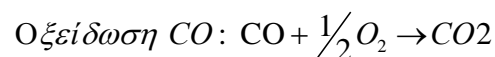
Όπου nH_{2React} , είναι το υδρογόνο που καταναλώνεται κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση (3.4). Η θερμότητα που παρέχεται στο ρεύμα αέρα από την ηλεκτροχημική αντίδραση θεωρείται με τη λήψη ενός ρεύματος θερμότητας (Q4) από το block «**HEATER1**» στο **ANODE** block. Η θερμότητα (Q4) υπολογίζεται καθορίζοντας την θερμοκρασία του ρεύματος εξόδου αέρα (ρεύμα 12) να είναι ίση με τη θερμοκρασία της εξόδου **ANODE**.

Αφού υποβληθούν στις ηλεκτροχημικές και χημικές αντιδράσεις, μέρος από τα αέρια καύσιμα εξόδου της ανόδου ανακυκλώνεται και αναμειγνύεται με το φρέσκο καύσιμο ώστε να παρέχεται ατμός για τις αντιδράσεις αναμόρφωσης. Το υπόλοιπο από τα αέρια καύσιμα εξόδου της ανόδου εισέρχεται στο θάλαμο καύσης. Το υπόλοιπο H_2 και CO στο καύσιμο (ρεύμα 11) θα αντιδράσει με το O_2 που έχει απομείνει στην έξοδο της καθόδου (ρεύμα 8) μέσα στο θάλαμο καύσεως. Οι αντιδράσεις είναι εξώθερμες και απελευθερώνουν θερμότητα, η οποία θα μεταφερθεί

στα καυσαέρια και εισερχόμενο ρεύμα αέρα. Ένα στοιχείο αντιδραστήρας AspenPlus™ Rstoic (που ονομάζεται **AFTERBURN** επιλέγεται για την προσομοίωση της καύσης. Οι αντιδράσεις που προσδιορίζονται στο block **AFTERBURN** θεωρείται ότι πραγματοποιείται 100% μετατροπή των αντιδρώντων. Παρακάτω παρουσιάζονται οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στον μετακαυστήρα:



3-8



3-9

Το **RECUPER** block και ο θερμαντήρας (που ονομάζεται **HEATER2**) χρησιμοποιούνται για να προσομοιώσουν την διαδικασία ανταλλαγής θερμότητας στον θάλαμο καύσης. Η θερμότητα που παράγεται από τις αντιδράσεις οξείδωσης του H_2 και CO υπολογίζεται από το block **AFTERBURN** και να τεθεί σε ρεύμα **Q5**. Η θερμότητα τοποθετείται στη συνέχεια στα καυσαέρια στο block **HEATER 2**.

Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι η ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την ηλεκτροχημική αντίδραση στην άνοδο του στοιχείου προσδιορίζεται χρησιμοποιώντας ένα Design Spec **O2S7** όπου χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις 3.5, 3.6, 3.7 υπολογίστηκε η ποσότητα του οξυγόνου που αντιδράει nO_{2react} γνωρίζοντας την σύσταση του φρέσκου καυσίμου καθώς και τον συντελεστή αξιοποίησης του καυσίμου, τυπική τιμή είναι $U_f=0,85$. Αξιοποιώντας το Design Spec **AIRIN** και γνωρίζοντας τον συντελεστή αξιοποίησης του οξυγόνου, U_a , με εύρος τιμών 16,5%-20% και την σύσταση του αέρα, 78,2% N_2 και 21,8% O_2 , υπολογίστηκε η ροή εισόδου του αέρα (ρεύμα 20) από την παρακάτω σχέση:

$$O_{2split} = \frac{nO_{2react}}{nO_{2in}}$$

3-10

Τέλος, για την διαδικασία ανακυκλοφορίας του καυσίμου ώστε να παρέχεται η δυνατή ποσότητα ατμού για την αναμόρφωση των υδρογονανθράκων και την μετατόπιση του CO το

Design Spec **STCR** όπου μεταβλητή ήταν το ποσοστό διαχωρισμού του **SPLITTER** μέχρι να φθάσει την ιδανική ποσότητα H₂O. Εδώ χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση 3.1 που αναφέρθηκε παραπάνω.

3.3.2 Υπολογισμός της Τάσης Εξόδου του SOFC

Η τάση υπολογίστηκε εφαρμόζοντας πρώτα την ευρέως γνωστή εξίσωση Nernst (Εξίσωση 3.11) για να προσδιοριστεί η τάση ανοιχτού κυκλώματος κατά Nernst και, στη συνέχεια, αφαιρώντας τις διάφορες απώλειες, συμπεριλαμβανομένων ωμικές, ενεργοποίησης και απώλειες συγκέντρωσης να υπολογιστεί η τάση εξόδου της κυψέλης. Στην Εξίσωση (3.11) Δ_{gf} είναι η μοριακή ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού (J / mol) σε κανονική πίεση (1 bar), ο όρος n αντιπροσωπεύει τον αριθμό των ηλεκτρονίων που παράγονται ανά γραμμομόριο H₂ καυσίμου που αντέδρασε, F είναι η σταθερά Faraday (96485 C / mol) , T_{SOFC} είναι θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης, το R_g είναι η μοριακή σταθερά αερίου (8,314 J / mol K) και P_i είναι η μερική πίεση (σε bar) του αερίου συστατικού i. Οι μερικές πιέσεις ελήφθησαν ως μέσες τιμές των ρευμάτων εισόδου και εξόδου της ανόδου και της καθόδου της κυψέλης.

$$V_{OC} = \frac{\Delta_{gf}}{n * f} + \frac{R_g * T_{SOFC}}{n * f} * \ln \frac{P_{H_2} * P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}}$$

3-11

Επιπλέον, η τάση ανοιχτού κυκλώματος μπορεί να υπολογιστεί από τον παρακάτω τύπο:

$$V_{OC} = E^o + \frac{R_g * T_{SOFC}}{n * f} * \ln \frac{P_{H_2} * P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}}$$

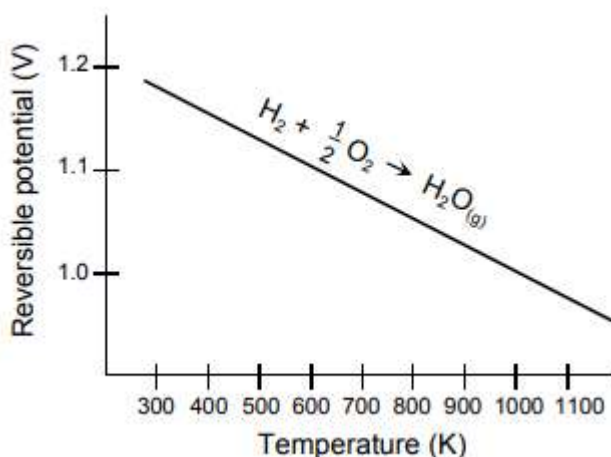
3-12

Με E⁰ να υπολογίζεται βάση του διαγράμματος από [22, pp. 2-6], όπου χρησιμοποιεί μία εμπειρική σχέση για τον υπολογισμό της τάσης ανοιχτού κυκλώματος, η οποία προκύπτει από την εμπειρική καμπύλη της τάσης εξόδου, δείχνοντας την επίπτωση της αύξησης της θερμοκρασίας στην ιδανική τάση εξόδου (T_a=1183.15K, P=1bar, φάση H₂O: αέρια).

Η ιδανική τάση ανοιχτού κυκλώματος σε μία κυψέλη καυσίμου όπου αντιδρά H₂ και O₂ είναι 1,18V για την αέρια φάση του προϊόντος νερού. Παρακάτω παρουσιάζεται η καμπύλη της τάσης εξόδου σε συσχέτιση με την θερμοκρασία της κυψέλης καυσίμου.

Temperature	25°C (298K)	80°C (353K)	100°C (373K)	205°C (478K)	650°C (923K)	800°C (1073K)	1100°C (1373K)
Cell Type		PEFC	AFC	PAFC	MCFC	ITSOFC	TSOFC
Ideal Voltage	1.18	1.17	1.16	1.14	1.03	0.99	0.91

Πίνακας 3-2 Τάση Εξόδου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας [22]



Σχήμα 3-2 H₂/O₂ Τάση εξόδου σε συσχέτιση με την θερμοκρασία λειτουργίας Fuel Cell [22]

Από την οποία προκύπτει η συνάρτηση υπολογισμού της τάσης:

$$E^0 = -2.5116 \cdot 10^{-4} + 1.25485$$

3-13

Η ιδανική τάση ανοιχτοκύκλωσης μειώνεται στις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας λόγω απωλειών τάσης. Οι απώλειες τάσης που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου είναι τριών ειδών: Ωμικές απώλειες, απώλειες λόγω ενεργοποίησης και απώλειες λόγω συγκέντρωσης.

1. **Ωμικές απώλειες:** Είναι οι απώλειες που παρουσιάζονται στην άνοδο, την κάθοδο, τα σημεία σύνδεσης και τον ηλεκτρολύτη λόγω της πεπερασμένης τιμής της αγωγιμότητας των υλικών των τριών πρώτων στην αγωγή ηλεκτρονίων και του υλικού του ηλεκτρολύτη στην αγωγή ιόντων οξυγόνου.

Ο **Πίνακας 3-3** δίνει μια σύντομη περιγραφή των υλικών των επιμέρους στοιχείων της κυψέλης καυσίμου και παρουσιάζονται οι εξισώσεις υπολογισμού αυτών των ωμικών αντιστάσεων. Για την κυλινδρική διαμόρφωση των SOFC όλες οι επιφάνειες της συστοιχίας του SOFC, S_i , λαμβάνονται ίσες με τη συνολική ενεργό επιφάνεια των στοιχείων, εκτός από την επιφάνεια διασύνδεσης, που λαμβάνεται 10 φορές μικρότερη (λόγω κυλινδρικής διαμόρφωσης των στοιχείων)

Οι ωμικές απώλειες τάσης υπολογίζονται ως:

$$\text{Αντίσταση Υλικού: } R_i = \rho_i * \frac{l_i}{S_i} (\Omega)$$

3-14

$$\text{Ειδική Αντίσταση Υλικού: } \rho_i = A_i * e^{\frac{-B_i}{T_{op}}} (\Omega * m)$$

3-15

$$\text{Συνολική Αντίσταση: } R_{ohm} = R_a + R_c + R_{int} + R_{el} (\Omega)$$

3-16

	Materials	li	Ai	Bi
		(m) x 10 ⁻⁶	(Ohm × m) x 10 ⁶⁶	(K)
Electrolyte	YSZ	40	2,94	-10350
Anode	Ni/YSZ	150	2,98	1392
Cathode	LSM - YSZ	2000	8,114	-600
Inter-cell	Doped LaCrO3	100	1256	-4690

Πίνακας 3-3 Σταθερές για τον υπολογισμό των ωμικών απωλειών [31]

Από όπου προκύπτει η πτώση τάσης λόγω των ωμικών απωλειών

$$V_{OHM} = R_{OHM} * I (V)$$

3-17

όπου I (A) η συνολική ένταση του ρεύματος που διαρρέει τη συστοιχία που δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

$$: I = 2 * F * n H_{2REACT} (A)$$

3-18

2. **β. Απώλειες λόγω ενεργοποίησης:** Οι απώλειες λόγω ενεργοποίησης (activation polarization) οφείλονται στα αργά βήματα δέσμευσης ή απελευθέρωσης ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη. Η αντίδραση καθυστερεί γιατί τα φορτία πρέπει να υπερβούν υψηλά ενεργειακά φράγματα (δηλαδή υψηλές ενέργειες ενεργοποίησης). Οι απώλειες αυτές μειώνονται σημαντικά με την επιλογή κατάλληλου πορώδους ηλεκτροκαταλύτη στα ηλεκτρόδια. Οι απώλειες λόγω ενεργοποίησης υπολογίζονται ως ειδικές ωμικές αντιστάσεις επιφάνειας, R_{ACT} (Ohm m²). Παρακάτω παρουσιάζονται οι εξισώσεις υπολογισμού των απωλειών λόγω ενεργοποίησης:

$$\frac{1}{R_{act,A}} = D_1 * \frac{2 * F}{R_g * T_{SOFC}} * k_A * \left(\frac{PH_2}{P^O} \right)^{m_A} * \exp \frac{-E_A}{R_g * T_{SOFC}} (\Omega^{-1} m^2)$$

3-19

$$\frac{1}{R_{act,C}} = D_1 * \frac{2 * F}{R_g * T_{SOFC}} * k_C * \left(\frac{PO_2}{P^O} \right)^{m_C} * \exp \frac{-E_C}{R_g * T_{SOFC}} (\Omega^{-1} m^2)$$

3-20

Όπου στον **Πίνακα 3-4** φαίνονται οι σταθερές που χρησιμοποιήθηκαν

Properties	D_i	m_i	P^O	E_i
	(A/m ²)		(atm)	(J/mol)
Anode	$2,13 \cdot 10^8$	0,25	1	110000
Cathode	$1,49 \cdot 10^8$	0,25	1	110000

Πίνακας 3-4 Ιδιότητες ηλεκτροδίων κυψέλης καυσίμου [31]

Οι απώλειες τάσης ενεργοποίησης υπολογίζονται ως

$$V_{ACT} = (R_{ACT} * J)(V)$$

3-21

όπου το J είναι η πυκνότητα ρεύματος (A m⁻²) δηλαδή

$$J = I / S_{SOFC} (A / m^2)$$

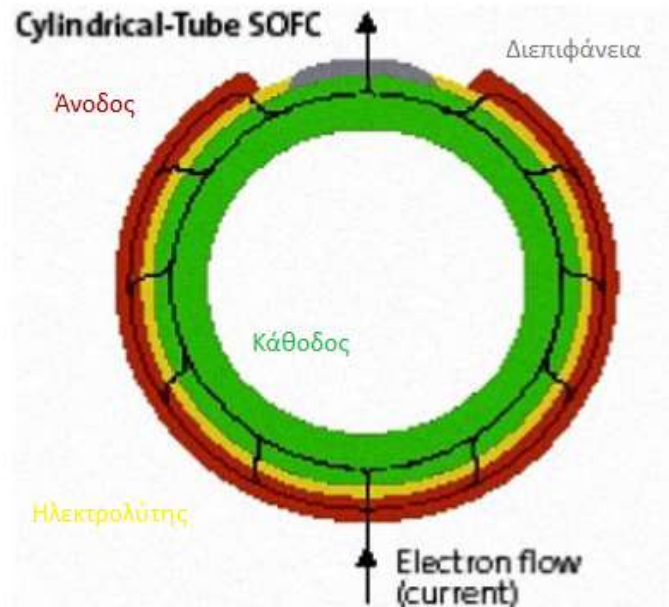
3-22

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί η γεωμετρία του στοιχείου καυσίμου. Είναι ένα κυλινδρικό στοιχείο καυσίμου με

1. Μήκος: 1,5 m
2. Διάμετρο: 0,022m

Οπότε προκύπτει επιφάνεια του ενός στοιχείου καυσίμου $S=0,1032\text{m}^2$

Ωστόσο λόγω της κυλινδρικής διάταξης του στοιχείου θεωρείται $S=0,0834\text{m}^2$



Σχήμα 3-3 Τομή της κυλινδρικής διαμόρφωσης του SOFC [32]

Στο παραπάνω σχήμα φαίνεται ότι η ενεργός επιφάνεια της κυψέλης δεν είναι όλη η επιφάνεια της κυλινδρικής διατομής. Για την άνοδο, την κάθοδο και τον ηλεκτρολύτη ορίζεται ως ενεργός επιφάνεια το $0,804S_{\text{cell}}$ και για την διεπιφάνεια ορίζεται το $0,1S_{\text{cell}}$. [33]. Πληροφορία που χρησιμοποιήθηκε για να υπολογιστεί το σύνολο των αντίστοιχων κελιών καυσίμου που απαρτίζουν την συστοιχία που μελετήθηκε.

3. **Απώλειες λόγω συγκέντρωσης:** Οι απώλειες λόγω συγκέντρωσης (concentration polarization) οφείλονται στην αργή μεταφορά μάζας λόγω διάχυσης των αέριων αντιδρώντων και προϊόντων μέσα από τα πορώδη ηλεκτρόδια του στοιχείου. Για τις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας των στοιχείων καυσίμου στερεού οξειδίου η διάχυση θεωρείται πολύ γρήγορη διεργασία και συνήθως οι απώλειες αυτού του είδους θεωρούνται αμελητέες. Οι απώλειες συγκέντρωσης είναι μικρές εκτός αν εφαρμοστούν πολύ μεγάλες τιμές συντελεστή χρησιμοποίησης οξυγόνου

Στην συγκεκριμένη εργασία ο συντελεστής αξιοποίησης ήταν μικρός, της τάξεως

16,5%-20%, και σε συσχέτιση με τις πολύ υψηλές θερμοκρασίες στην κυψέλη καυσίμου SOFC, οι απώλειες λόγω συγκέντρωσης θεωρήθηκαν αμελητέες.

Σαν αποτέλεσμα είναι να υπολογιστεί η ενεργός τάση της κυψέλης καυσίμου, αφαιρώντας από την τάση του Nerst, τις απώλειες που υπολογίστηκαν σύμφωνα με τις παραπάνω εξισώσεις.

$$V = V_{OC} - (V_{Ohm} + V_{Act} + V_{Conc})(V)$$

3-23

Η παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος στο SOFC είναι:

$$P_{SOFC} = V * I (kW)$$

3-24

Τέλος, η ηλεκτρική απόδοση του SOFC, σχετικά με το εισερχόμενο καύσιμο, υπολογίζεται, σύμφωνα με τη 3-25 και 3-27:

$$\eta_{el.gross} = \frac{P_{el,AC}}{n_{Fuelin} \times LHV_{Fuel}}$$

3-25

$$\eta_{el.net} = \frac{P_{el,AC} - P_{comp}}{n_{Fuelin} \times LHV_{Fuel}}$$

3-26

Όπου LHV_{Fuel} είναι η κατώτερη θερμογόνος δύναμη του εισερχόμενου καυσίμου (ρεύμα 1) και P_{comp} είναι η απαιτήσις σε ηλεκτρική ενέργεια των συμπιεστών του αέρα και του καυσίμου. Στο **Παράρτημα 1** παρουσιάζονται λεπτομερώς οι ακολουθίες των υπολογισμών των ωμικών απωλειών, των απωλειών ενεργοποίησης, της ηλεκτρικής απόδοσης του SOFC καθώς και οι παράμετροι για τους υπολογισμούς.

Οι υπολογισμοί που αναφέρθηκαν παραπάνω χρησιμοποιούνται σε ένα DesignSpec του προγράμματος **POWER**, όπου μεταβάλλεται η ροή του εισερχόμενου καυσίμου(ρεύμα I) μέχρι να υπολογιστεί η συγκεκριμένη τιμή της ισχύς που έχει ζητηθεί. Αυτός είναι και ο τρόπος που μοντελοποιήθηκε το σύστημα.

Επίσης, οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν μέσω ενός calculator, συνάρτηση του προγράμματος ASPEN PLUS, **VOLT**, όπου προσδιορίζει και υπολογίζει την ηλεκτρική ισχύ του συστήματος καθώς και τον ηλεκτρικό βαθμό απόδοσης του συστήματος. Τόσο τον συνολικό βαθμό, όσο και τον βαθμό απόδοσης αφαιρώντας τις απώλειες του συστήματος. Οι υπολογισμοί έγιναν σε αρχείο EXCEL, το οποίο αρχείο συνδέθηκε με το πρόγραμμα προκειμένου να εξάγονται τα αποτελέσματα που έχουμε ζητήσει. Στο **Παράρτημα 1** παρουσιάζονται οι υπολογισμοί καθώς και διάγραμμα ροής των υπολογισμών.

Ωστόσο μπορεί να θεωρηθεί και να υπολογιστεί η τάση εξόδου και η ισχύς δίνοντας συγκεκριμένη τιμή στην πυκνότητα ρεύματος $J(A/m^2)$. Επιπλέον μπορούν με αυτό τον τρόπο να γίνουν υπολογισμοί που δείχνουν πως η μεταβολή του U_f , της πυκνότητας ρεύματος και του συντελεστή STCR επηρεάζουν την απόδοση του συστήματος. Σε αυτή τη περίπτωση μπορεί να υπολογιστεί η γραμμομοριακή ροή του $nH_{2equivalent}$ σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$nH_{2equivalent} (mol / h) = \frac{nH_{2react}}{Uf} = \left(\frac{I(A)}{2 * Uf * F(C / mol)} \right) * \left(\frac{3600s}{h} \right)$$

3-27

ή

$$nH_{2equivalent} (mol / h) = \frac{0.018655 * I(A)}{Uf}$$

3-28

Η ποσότητα του φρέσκου καυσίμου που απαιτείται υπολογίζεται από την $nH_{2equivalent}$ και την γνωστή σύσταση του εισερχόμενου καυσίμου σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$nH_{freshfuel} (mol / h) = \frac{nH_{2equivalent} (mol / h)}{C_{H_2} + C_{CO} + 4 * C_{CH_4} + \dots +}$$

3-29

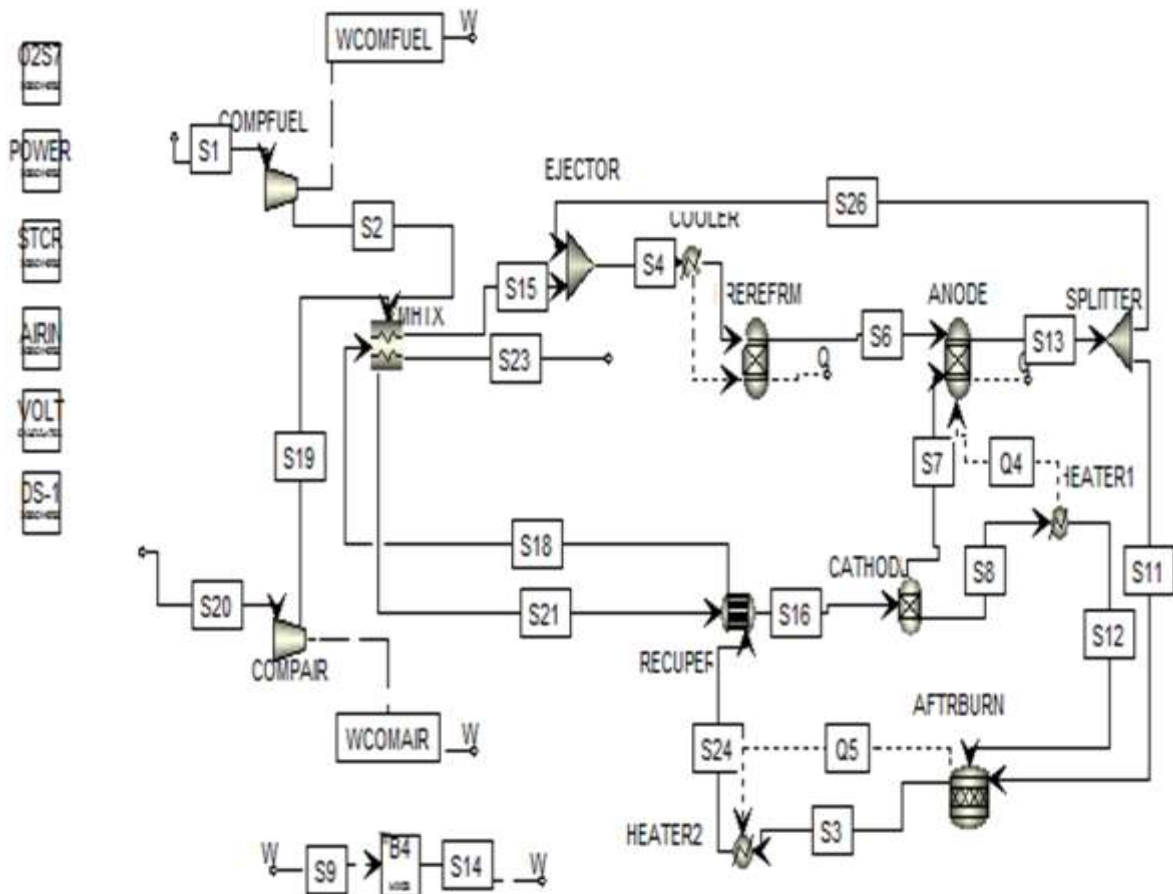
Τέλος, μπορεί να υπολογιστεί και η απόδοση ολόκληρου του συστήματος αφού έχει γίνει προϋπόθεση ότι τα καυσαέρια από τον **AFTRBURN** αξιοποιούνται για την προθέρμανση του εισερχόμενου αέρα στην κάθοδο της κυψέλης καυσίμου.

3.4 Μοντελοποίηση SOFC κυψέλης καυσίμου

3.4.1 Μοντελοποίηση SOFC κυψέλης καυσίμου φυσικού αερίου

Η προσομοίωση βασίστηκε σε μία συστοιχία 1152 κυψελών καυσίμου και παραγωγή 100kW με δεδομένα που παρουσιάζονται παρακάτω και έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων με δεδομένα που αναφέρονται στη δημοσιευμένη βιβλιογραφία καθώς και από ήδη εγκατεστημένα συστήματα, όπως της εταιρείας SPGI.

1. Μοριακή Σύσταση αερίου: CH₄ 0.813, C₂H₆ 0.029, C₃H₈ 0.004, C₄H₁₀ 0.002, N₂ 0.143, CO₂ 0.009.
2. Πίεση λειτουργίας (P_{SOFC}) / ejector pressure ratio: 109431 Pa / 3.
3. Ενεργός επιφάνεια (S): 96.0768 m² (1152 κυψέλες).
4. Θερμοκρασία λειτουργίας/ εξόδου των ηλεκτροδίων: 1183.15 K.
5. Είσοδος αέρα/ είσοδος καυσίμου: 630 / 200 °C.
6. $U_f / U_a / STCR$: 0.85 / 0.19 / 1, 8.
7. Προσέγγιση θερμοκρασίας Κρύο και ζεστό ρεύμα εξόδου. (**Recuper**): 10 °C.
8. DC power ($P_{el, DC}$): 120 kW.
9. DC to AC inverter efficiency: 92%

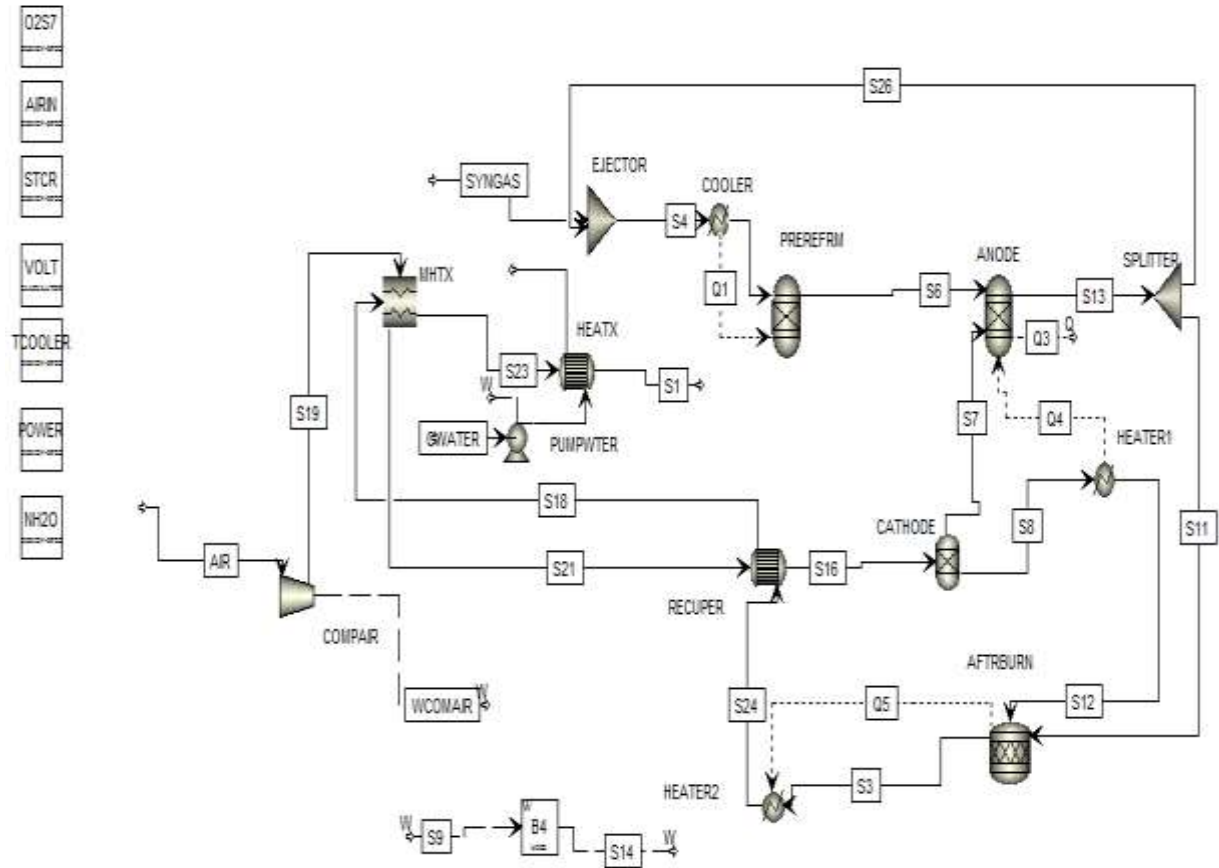


Σχήμα 3-4 Διάγραμμα Ροής Προσομοίωσης SOFC 120kW DC

Ο υπολογισμός της τάσης έγινε σύμφωνα με την περιγραφή στην υπό-ενότητα 3.3.2. Ωστόσο υπάρχει και ένας άλλος τρόπος υπολογισμού της τάσης εξόδου της κυψέλης, μέσω εμπειρικών σχέσεων που έχουν αναπτυχθεί [34]. Η μέθοδος υπολογισμού τάσης που εφαρμόζεται σε αυτή την εργασία χρησιμοποιεί εξισώσεις που εξετάζουν τις αλλαγές στη θερμοκρασία, την πίεση, μοριακή αερίου κλάσματα, γεωμετρία των κυψελών και οι ιδιότητες των υλικών και ως εκ τούτου μπορούν να εφαρμοστούν σε ποικίλα καύσιμα. Επιπλέον προσομοιώνοντας τις συμπίεσεις των ρευμάτων καθίσταται δυνατό ο υπολογισμός της συνολικής απόδοσης ηλεκτρικής ενέργειας αφαιρώντας τις ιδιοκαταναλώσεις της συστοιχίας(συμπίεση καυσίμου – αέρα, μετατροπή DC/AC).

3.4.2 Μοντελοποίηση SOFC κυψέλης καυσίμου Syngas με παραγωγή ζεστού νερού

Στο σχήμα φαίνεται το διάγραμμα ροής της προσομοίωσης του SOFC για την παραγωγή ισχύος 1MW DC.



Σχήμα 3-5 Διάγραμμα Ροής Προσομοίωσης 1MW SOFC με παραγωγή ζεστού νερού

Για την προσομοίωση χρησιμοποιήθηκαν οι υποθέσεις των παραμέτρων που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-5

Performance Parameters	Value
Σύσταση του αέριου καυσίμου (syngas): 26.15% H ₂ , 15.89% CO, 2.64% CH ₄ , 6.02% CO ₂ , 49.1% H ₂ O	
Πίεση Λειτουργίας , bar	1,5
Συντελεστής χρησιμοποίησης Αέρα, %	19
Συντελεστής Χρησιμοποίησης Καυσίμου, %	70
Θερμοκρασία Λειτουργίας SOFC(K)	1173
STCR	2
Ισεντροπικός βαθμός Απόδοσης Αντλίας, %	70
Παραγόμενη Ισχύς SOFC, kW DC	1000
DC/AC	0,92
S _{SOFC} (m ²)	714

Πίνακας 3-5 Υπόθεση Βασικών Παραμέτρων για το σύστημα SOFC

Στην συγκεκριμένη διεργασία θα παραχθεί ζεστό νερό από την απαγωγή θερμοκρασίας των απαερίων της εξόδου της συστοιχίας του SOFC. Επιπλέον, το εισερχόμενο νερό έρχεται σε θερμοκρασία T=291K και σε πίεση P=1.013 bar. Η αντλία έχει απόδοση $\eta_{is}=70\%$.

Η προσομοίωση έγινε προσθέτοντας ένα ρεύμα νερού με τις παραπάνω ιδιότητες, το οποίο περνώντας μέσα από την αντλία αποκτά, πίεση ικανή για ανακυκλοφορία. Επιπλέον, η απαγωγή θερμότητας στο κρύο ρεύμα νερού έγινε με την προσθήκη ενός εναλλάκτη θερμότητας **HEATX**, ο οποίος αποδίδει θερμότητα στο κρύο ρεύμα μέσω της θερμότητας των καυσαερίων της υπολογίστηκε θέτοντας την θερμοκρασία εξόδου του ρεύματος των καυσαερίων περίπου στους 343 K.

Επιπλέον, στις 3-30 και 3-31 παρουσιάζονται οι θερμικός βαθμός απόδοσης του συστήματος καθώς και ο συνολικός βαθμός απόδοσης συνδυασμού θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας (η_{CHP}) του συστήματος.

$$\eta_{th} = \frac{\dot{Q}_{water}}{n_{Fuelin} \times LHV_{Fuel}}$$

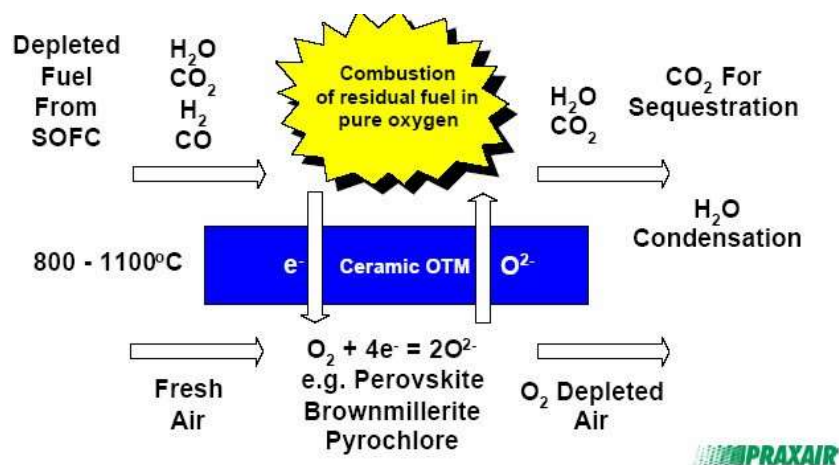
$$\eta_{CHP} = \frac{P_{el,AC} - P_{comp} + \dot{Q}}{n_{Fuelin} \times LHV_{Fuel}} = \eta_{el.net} + \eta_{th}$$

3.5 Μοντελοποίηση Δέσμευσης CO₂ και αποθήκευσης

3.5.1 Μοντελοποίηση με OTM μεμβράνη με μετακαυστήρα

Αντί της χρήσης καθαρού οξυγόνου, μια νέα ιδέα για τη μετάκαυση του υπόλοιπου καυσίμου στην άνοδο SOFC είναι η χρήση OTM μεμβράνης. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης ενός κύκλου με ενσωμάτωση του CO₂ διαχωρισμού από τη συστοιχία SOFC και του OTM παρουσιάζονται παρακάτω. Το διάγραμμα ροής αυτής της περίπτωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.5. Οι ιδιότητες ροής της παρούσας περίπτωσης τεκμηριώνονται στο επόμενο κεφάλαιο. Έχοντας αφήσει τη συστοιχία SOFC, η άνοδος και η κάθοδος του αερίου εισέρχονται στο OTM ως δύο ξεχωριστά ρεύματα, τα απαέρια καυσίμου (ρεύμα 11) από την άνοδο και ο υπόλοιπος αέρας (ρεύμα 12) από την κάθοδο. Η OTM προσομοιώνεται σε χρήση του στοιχείου Sep (που ονομάζεται «O2SEP») και RStoic (που ονομάζεται «AFTERBURN»).

Η τεχνολογία της μεμβράνης για διαχωρισμό αερίων ουσιαστικά αποφεύγει την διαδικασία διαχωρισμού του αέρα για την παραγωγή καθαρού οξυγόνου, μία πολύ ακριβή διεργασία. Οπότε αποτελεί μία υποσχόμενη διαδικασία για την δέσμευση του CO₂. Στερεάς κατάστασης ηλεκτροχημικά στοιχεία υψηλής θερμοκρασίας μεταφέρουν ιόντα O₂ προς την μεριά του καυσίμου. Ως εκ τούτου τα συστήματα αυτά μπορούν να δράσουν ως φίλτρα για το μοριακό οξυγόνο είτε για την παραγωγή ή τον διαχωρισμό του αερίου οξυγόνου. Η OTM προτείνει επίσης μία ευνοϊκή τεχνολογία για διαδικασίες οξυγόνου-καυσίμου και τη δέσμευση CO₂ για μονάδες ηλεκτροπαραγωγής. Ένα τέτοιο σύστημα παρουσιάζεται παρακάτω, όπου τα απαέρια μίας συστοιχίας SOFC οδηγούνται στην μεμβράνη για την οξείδωσή τους και την δέσμευση και συμπίεση του CO₂. Παρακάτω παρουσιάζεται ένα σχήμα με την διεργασία που πραγματοποιείται μέσα στην μεμβράνη μεταφοράς οξυγόνου (OTM).



Σχήμα 3-6 Αρχή λειτουργίας OTM κεραμικής μεμβράνης [35]

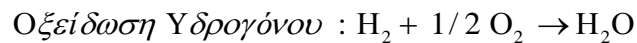
Ο μετακαυστήρας OTM είναι μια τεχνολογία που αναπτύχθηκε από Praxair Inc. που θα μεταφέρει επιλεκτικά οξυγόνο κατά μήκος της μεμβράνης για να οξειδώσει το υπόλοιπο H₂ και CO στο ανόδου. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6, το ρεύμα εξαγωγής από SOFC κατευθύνεται προς τη μία πλευρά ενός OTM και αέρας τροφοδοτείται στην αντίθετη πλευρά της μεμβράνης. Η χημική διαφορά δυναμικού μεταξύ της υψηλής SOFC θερμοκρασίας στα απαέρια της ανόδου και παρεχόμενου αέρα παρέχει την κινητήρια δύναμη για τη μεταφορά οξυγόνου. Καθαρό οξυγόνο στη συνέχεια μεταφέρεται ως ιόντα O₂ μέσα στο πυκνό τοίχωμα των κεραμικών και οξειδώνει τα CO και H₂ που έχουν απομένει στα καυσαέρια του SOFC.

Εργαστηριακές δοκιμές και επίδειξη σχεδίων που εκτελούνται από Praxair και Siemens απέδειξαν ότι το ρεύμα καυσίμου από την άνοδο του SOFC θα μπορούσε να οξειδωθεί πλήρως τη χρήση μη τροποποιημένων πυκνών μεμβρανών χωρίς την ανάγκη για επιπλέον καταλύτες οξείδωσης μεμβράνης. Η σύνθεση η σύνθεση των καυσαερίων έχει βρεθεί ότι είναι σταθερή σε 97% -99,5% CO₂, 0-1% N₂, και 0-2% O₂ (Christie et al., 2003), βέβαια κάτι που εξαρτάται και από το εισερχόμενο καύσιμο, εάν είναι πλούσιο σε άζωτο ή όχι.

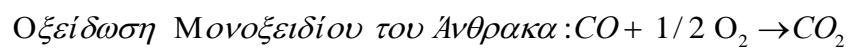
Παρακάτω παρουσιάζεται μία τυπική διάταξη και ροή διεργασιών σε μία μεμβράνη μετάκαυσης μεταφοράς οξυγόνου.

Μια ορισμένη ποσότητα του οξυγόνου (ρεύμα 16) διαχωρίζεται στην πλευρά αέρα του OTM και εισέρχεται στην πλευρά καυσίμου του OTM (**AFTERBURN**) για να οξειδώσει το εξαντλημένο καύσιμο από τη SOFC συστοιχία (ρεύμα 11).

Αυτό το βήμα προσομοιώνει τη διέλευση των ιόντων οξυγόνου από την πλευρά αέρα της μεμβράνης προς την πλευρά των καυσίμων. Το στοιχείο **Design-spec** χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της μοριακής ταχύτητας ροής του ρεύματος O₂ για να ικανοποιήσει την σύνθεση O₂ (2%) στο τελικό ρεύμα CO₂. Οι οξειδώσεις που συμβαίνουν στην πλευρά καυσίμου της μεμβράνης θεωρείται ότι ολοκληρώνονται 100% στους 900 ° C με τις παρακάτω αντιδράσεις:



3-32



3-33

Υποτίθεται ότι η θερμότητα της αντίδρασης των οξειδώσεων είναι επαρκής για να διατηρήσει την διαδικασία διαχωρισμού OTM και τις απώλειες θερμότητας. Έτσι, το ρεύμα αέρα (ρεύμα 17) και το οξειδωμένο καύσιμο (ρεύμα 3) εγκαταλείπουν το OTM στους 900 ° C. Αυτά τα δύο ρεύματα κατόπιν εισάγονται στον «**MXTX**» για την προθέρμανση του εισερχόμενου αέρα και του καυσίμου.

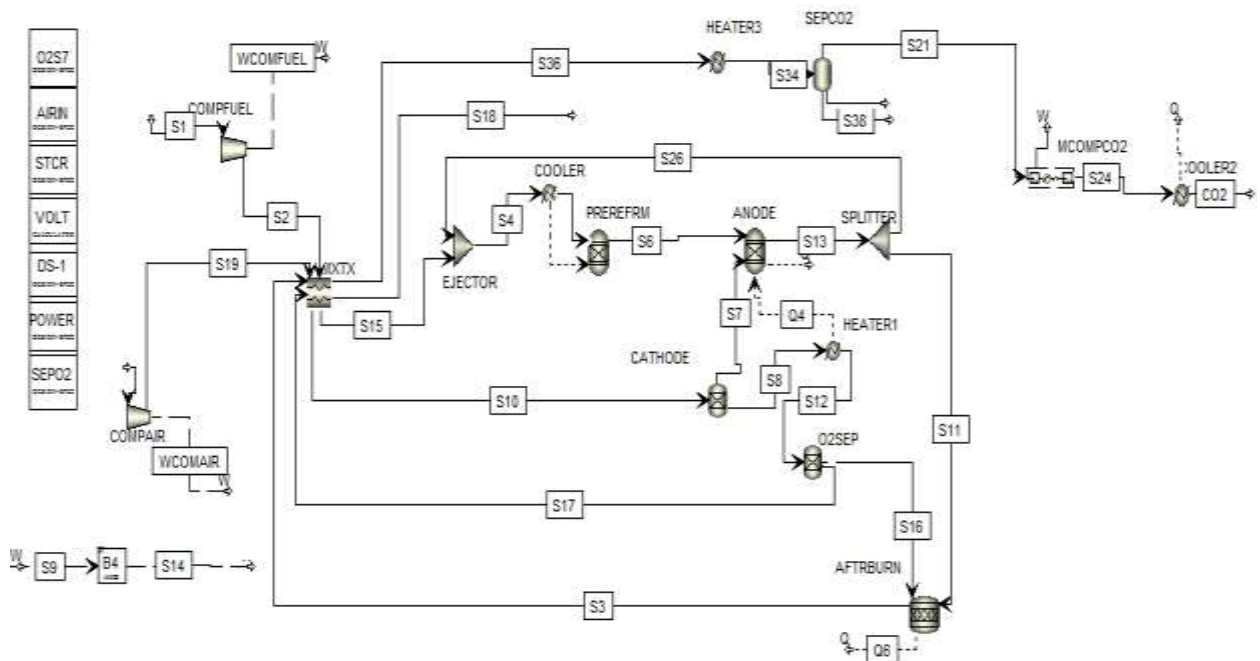
Μετά την μεμβράνη, το ρεύμα αποτελείται κυρίως από νερό και CO₂ το οποίο συμπυκνώνεται, συμπιέζεται και αποθηκεύεται. Πριν από την δέσμευση, το υγρό ρεύμα CO₂ πρέπει να ξηραθεί για να απομακρυνθεί το νερό που περιέχεται σε αυτό. Ένας εναλλάκτης θερμότητας αερίου-νερού μπορεί να εκτελέσει αυτή τη λειτουργία. Αυτή η διαδικασία συμπύκνωσης νερού προσομοιώνεται με τη χρήση της ενότητας **HEATER3** (που ονομάζεται «συμπύκνωση») και **SEPCO2**. Η «συμπύκνωση» προσδιορίζεται σε 298K θερμοκρασία εξόδου. Το ρεύμα 37 αντιπροσωπεύει την απομάκρυνση του νερού από την εξάτμιση και το ρεύμα 21 αντιπροσωπεύει το αποξηραμένο CO₂

Το στοιχείο **MCOMPCO2**, που χρησιμοποιείται για την προσομοίωση σταδίων ψύξης του CO₂ στον συμπιεστή Διακρίνεται από 7 στάδια και τελική πίεση 120 bar. Επιλέον στο block εμπεριέχεται ένας εναλλάκτης θερμοκρασίας 318K και πολυτροπικής απόδοσης 0,85 που χρησιμοποιείται σαν intercooler. Η ροή CO₂ αντιπροσωπεύει το αποξηραμένο και συμπιεσμένο CO₂ ρεύμα έχοντας αφήσει το συμπιεστή. Αυτό το ρεύμα στη συνέχεια συμπυκνώνεται και είναι

έτοιμο για αποθήκευση. Η διαδικασία συμπύκνωσης προσομοιώνεται χρησιμοποιώντας ένα στοιχείο που ονομάζεται **COOLER2**» με μία καθορισμένη θερμοκρασία εξόδου 298K. Το ρεύμα CO₂ αντιπροσωπεύει το αποξηραμένο, συμπιεσμένο, και υγροποιημένο CO₂ ρεύμα έτοιμο για αποθήκευση.

Η προσομοίωση του συστήματος που η συστοιχία καυσίμου SOFC θα παράγει 1MW ισχύ. ($P_{elDC}=1MW$) χρησιμοποιήθηκαν οι υποθέσεις των παραμέτρων της ενότητας 4.2.1. Στην συγκεκριμένη διεργασία με την προσθήκη μίας μεμβράνης μεταφοράς οξυγόνου πραγματοποιήθηκε η περαιτέρω οξείδωση των απαερίων της ανόδου , ώστε το πλούσιο σε CO₂ ρεύμα να συμπυκνωθεί για τον διαχωρισμό του νερού και στη συνέχεια να συμπιεστεί και να υγροποιηθεί στους 298K, κάτω από κρίσιμη θερμοκρασία του CO₂. Οπότε συμπιεσμένο και υγροποιημένο μπορεί να αποθηκευτεί ή να μεταφερθεί.

Οι ιδιότητες του ρεύματος για αυτόν τον κύκλο και η απόδοση παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο



Σχήμα 3-7 Διάγραμμα Ροής Δέσμευσης CO₂ με OTM μεμβράνη από SOFC

4 Αποτελέσματα

4.1 Εισαγωγή

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η διαδικασία μοντελοποίησης του συστήματος SOFC στο περιβάλλον ASPEN Plus αποτέλεσε την δυνατότητα να προσομοιωθεί το ίδιο μοντέλο αλλά δίνοντας διαφορετικές ισχύς εξόδου του SOFC. Συνήθως γίνεται λόγος για συστήματα SOFC που δεν ξεπερνούν σε ηλεκτρική ισχύ το 1MW, Συνήθως συνδυάζεται με κύκλο Rankine λόγω των υψηλών θερμοκρασιών των απαερίων τόσο της εξόδου της καθόδου όσο και της εξόδου της ανόδου της συστοιχίας αυξάνοντας έτσι τον συνολικό βαθμό απόδοσης του συστήματος.

Στην συγκεκριμένη εργασία μελετήθηκε η διαδικασία μοντελοποίησης ενός συστήματος SOFC στο περιβάλλον ASPEN PLUS, τόσο σε συγκεκριμένη ισχύ ώστε να μπορέσει να γίνει μία σύγκριση για την ορθότητα της προσομοίωσης, όπως παρουσιάστηκε σε προηγούμενη ενότητα, όσο και σε ισχύ 1MW. Στο σύστημα προστέθηκε η μελέτη δέσμευσης και συμπίεσης CO₂ καθώς και ο συνδυασμός του συστήματος για την παραγωγή ζεστού νερού χρήσης.

Παρακάτω θα παρουσιαστούν με λεπτομέρεια η διαδικασία προσομοίωσης του κάθε συστήματος καθώς και τα αποτελέσματα της ενεργειακής μελέτης των επιμέρους σεναρίων.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η μελέτη του SOFC πραγματοποιήθηκε με γνώμονα την χρήση αερίου από διαδικασία αεριοποίησης (syngas), όπου η σύσταση του αερίου που προσομοιώθηκε η διαδικασία προήλθε από την βιβλιογραφία. [31]

Εύλογο είναι το ερώτημα για τον συνδυασμό των δύο συστημάτων, μελέτη που θα μπορούσε να επιτευχθεί στο μέλλον και να αποφέρει υψηλές αποδόσεις λόγω της απαγωγής θερμότητας από την συστοιχία καυσίμου SOFC.

4.2 Εγκυρότητα Μοντέλου Προσομοίωσης

Πραγματοποιήθηκε προσομοίωση μοντέλου σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά που παρουσιάζονται στην υπό-ενότητα 3.4.1 προκειμένου να γίνει αξιολόγηση της προσομοίωσης σε σύγκριση με δημοσιευμένα στοιχεία.

Στον Πίνακα 4-1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης

Τάση Εξόδου (mV)	700	695
Πυκνότητα Ρεύματος (mA/cm ²)	178	179,7
Θερμοκρασία Προ-αναμορφωτή (K)	809.15	800,57
Μετατροπή CH ₄ (%)στον Προ-αναμορφωτή	15%	17,72%
Θερμοκρασία εισόδου στην Κάθοδο (K)	1094.47	1101,45
Θερμοκρασία εξόδου καυσαερίων μετάκαυσης (K)	1285.5	1293,86
Θερμοκρασία καυσαερίων μετά την προθέρμανση αέρα (K)	1107	1111,45
Σύσταση ρεύματος εξόδου της ανόδου (mole %)	H ₂ 11.6, CO 7.4, H ₂ O 50.9, CO ₂ 24.9, N ₂ 5.1	H ₂ 11.92, CO 7.58, H ₂ O 50.57, CO ₂ 24.8, N ₂ 5.1
Σύσταση ρεύματος εξόδου της Καθόδου (mole %)	O ₂ 17.7, N ₂ 82.3	O ₂ 18,4, N ₂ 81,6
Σύσταση καυσαερίων μετάκαυσης (mole %)	H ₂ O 4.5, CO ₂ 2.3, O ₂ 15.9, N ₂ 77.3	H ₂ O 4.7, CO ₂ 2.4, O ₂ 16,4, N ₂ 76,5
η_{gross} SOFC AC(LHV) (%)	52	51,8
η_{net} SOFC AC (LHV) (%)	-	49.77

Πίνακας 4-1 Αποτελέσματα προσομοίωσης και σύγκριση με βιβλιογραφία [33]

Στον Πίνακα 4-2 παρουσιάζονται οι ιδιότητες των ρευμάτων του συστήματος για τις παραπάνω παραμέτρους:

Stream s	Total Flow kmol/hr	Temperature K	Pressure bar	Mole Fraction(%)									
				H2O	CO	CO2	CH4	C2H6	C3H8	C4H10	N2	O2	H2
NG	1,08	288,15	1,01	-	-	0,90%	81,30%	2,90%	0,40%	0,20%	14,30%	-	-
AIR	38,93	298,15	1,01	-	-	-	-	-	-	-	78,20%	21,80%	-
26	3,45	1183,12	1,09	50,41%	7,68%	24,67%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	5,14%	0,00%	12,10%
2	1,08	410,60	3,28	-	-	0,90%	81,30%	2,90%	0,40%	0,20%	14,30%	-	-
3	40,04	1183,15	1,09	4,71%	-	2,44%	0,00%	-	-	-	76,42%	16,43%	0,00%
4	4,53	997,27	1,09	38,35%	5,84%	18,98%	19,45%	0,69%	0,10%	0,05%	7,33%	0,00%	9,20%
5	4,53	800,62	1,09	38,35%	5,84%	18,98%	19,45%	0,69%	0,10%	0,05%	7,33%	0,00%	9,20%

6	5,01	800,57	1,09	25,18 %	5,40 %	21,84 %	14,47 %	0,00 %	0,00 %	0,00%	6,63%	0,00%	26,48 %
7	1,61	1101,45	1,09	-	-	-	-	-	-	-	-	100,00 %	-
8	37,32	1101,45	1,09	-	-	-	-	-	-	-	81,57 %	18,43 %	-
11	3,02	1183,12	1,09	50,41 %	7,68 %	24,67 %	0,00%	0,00 %	0,00 %	0,00%	5,14%	0,00%	12,10 %
12	37,32	1183,15	1,09	-	-	-	-	-	-	-	81,57 %	18,43 %	-
13	6,46	1183,15	1,09	50,41 %	7,68 %	24,67 %	0,00%	0,00 %	0,00 %	0,00%	5,14%	0,00%	12,10 %
15	1,08	573,15	3,28	-	-	0,90%	81,30 %	2,90 %	0,40 %	0,20%	14,30 %	-	-
16	38,93	1101,45	1,09	-	-	-	-	-	-	-	78,20 %	21,80 %	-
19	38,93	307,59	1,09	-	-	-	-	-	-	-	78,20 %	21,80 %	-
21	38,93	903,15	1,09	-	-	-	-	-	-	-	78,20 %	21,80 %	-
23	40,04	564,29	1,09	4,71%	-	2,44%	0,00%	-	-	-	76,42 %	16,43 %	-
24	40,04	1293,86	1,09	4,71%	-	2,44%	0,00%	-	-	-	76,42 %	16,43 %	-
EXHAUST	40,04	1111,45	1,09	4,71%	-	2,44%	0,00%	-	-	-	76,42 %	16,43 %	-

Πίνακας 4-2 Παράμετροι ρευμάτων προσομοίωσης(Παροχή(kmol/h), Θερμοκρασία(K), Πίεση(bar), Γραμμομοριακή Σύσταση(%))

4.3 Προσομοίωση SOFC 1MW

4.3.1 Προσομοίωση SOFC συστοιχίας 1MW με παραγωγή ζεστού νερού.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι ιδιότητες των ρευμάτων της προσομοίωσης του συστήματος SOFC με παραγωγή ζεστού νερού.

Streams	Total Flow kmol/hr	Temperature K	Pressure bar	Mole Fraction(%)									
				H2O	CO	CO2	CH4	C2H6	C3H8	C4H10	N2	O2	H2
SYNGAS	74,41	573,00	2,00	49,10 %	15,89 %	6,02 %	2,84 %	-	-	-	-	-	26,15 %
AIR	336,00	298,15	1,01	-	-	-	-	-	-	-	78,20 %	21,80 %	-
26	42,54	1173,00	1,50	65,53 %	4,11 %	19,31 %	-	-	-	-	-	-	11,05 %
1	394,77	343,01	1,50	15,26 %	-	4,67 %	-	-	-	-	66,56 %	13,52 %	-
3	394,77	1173,00	1,50	15,26 %	-	4,67 %	-	-	-	-	66,56 %	13,52 %	-

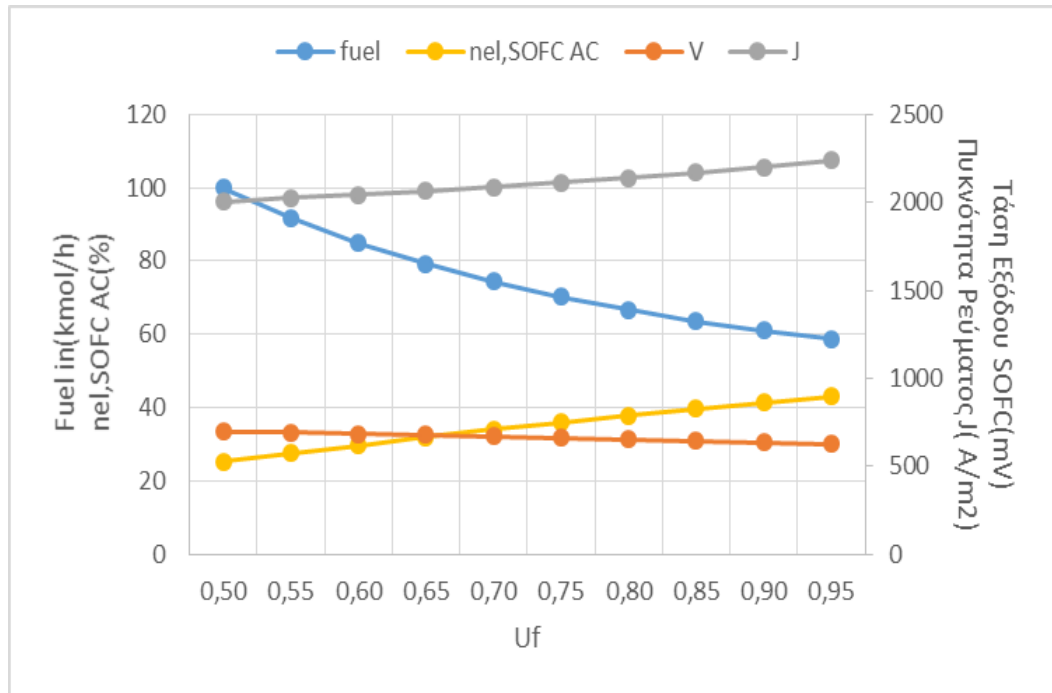
4	116,95	814,76	1,50	55,08 %	11,61 %	10,85 %	1,81 %	-	-	-	-	-	20,66 %
5	116,95	863,68	1,09	55,08 %	11,61 %	10,85 %	1,81 %	-	-	-	-	-	20,66 %
6	117,96	863,70	1,50	46,40 %	4,15 %	18,54 %	1,36 %	-	-	-	-	-	29,55 %
7	13,91	1169,40	1,50	-	-	-	-	-	-	-	-	100,0 0%	-
8	322,09	1169,40	1,50	-	-	-	-	-	-	-	81,58 %	18,42 %	-
11	78,64	1173,00	1,50	65,53 %	4,11 %	19,31 %	-	-	-	-	-	-	11,05 %
12	322,09	1173,00	1,50	-	-	-	-	-	-	-	81,58 %	18,42 %	-
13	121,18	1173,00	1,50	65,53 %	4,11 %	19,31 %	-	-	-	-	-	-	11,05 %
15	685,40	291,07	3,00	100,0 0%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	336,00	1169,36	1,50	-	-	-	-	-	-	-	78,20 %	21,80 %	-
18	394,77	1179,36	1,50	15,26 %	-	4,67 %	-	-	-	-	66,56 %	13,52 %	-
19	336,00	348,47	1,50	-	-	-	-	-	-	-	78,20 %	21,80 %	-
21	336,00	903,15	1,50	-	-	-	-	-	-	-	78,20 %	21,80 %	-
23	394,77	764,60	1,50	15,26 %	-	4,67 %	-	-	-	-	66,56 %	13,52 %	-
24	394,77	1383,63	1,50	15,26 %	-	4,67 %	-	-	-	-	66,56 %	13,52 %	-
CWAT ER	685,40	291,00	1,01	100,0 0%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HWAT ER	685,40	393,00	3,00	100,0 0%	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 4-3 Παράμετροι ρευμάτων προσομοίωσης(Παροχή(kmol/h), Θερμοκρασία(K), Πίεση(bar), Γραμμομοριακή Σύσταση(%))

Επιπλέον, η ροή νέου νερού καθορίστηκε από Design Spec του προγράμματος **NH₂O** όπου η ροή του νερού μεταβαλλόταν μέχρι το ρεύμα του κρύου νερού να φθάσει τη θερμοκρασία $T_w=393K$ και το ρεύμα των καυσαερίων να φθάσει περίπου στους 343 K..

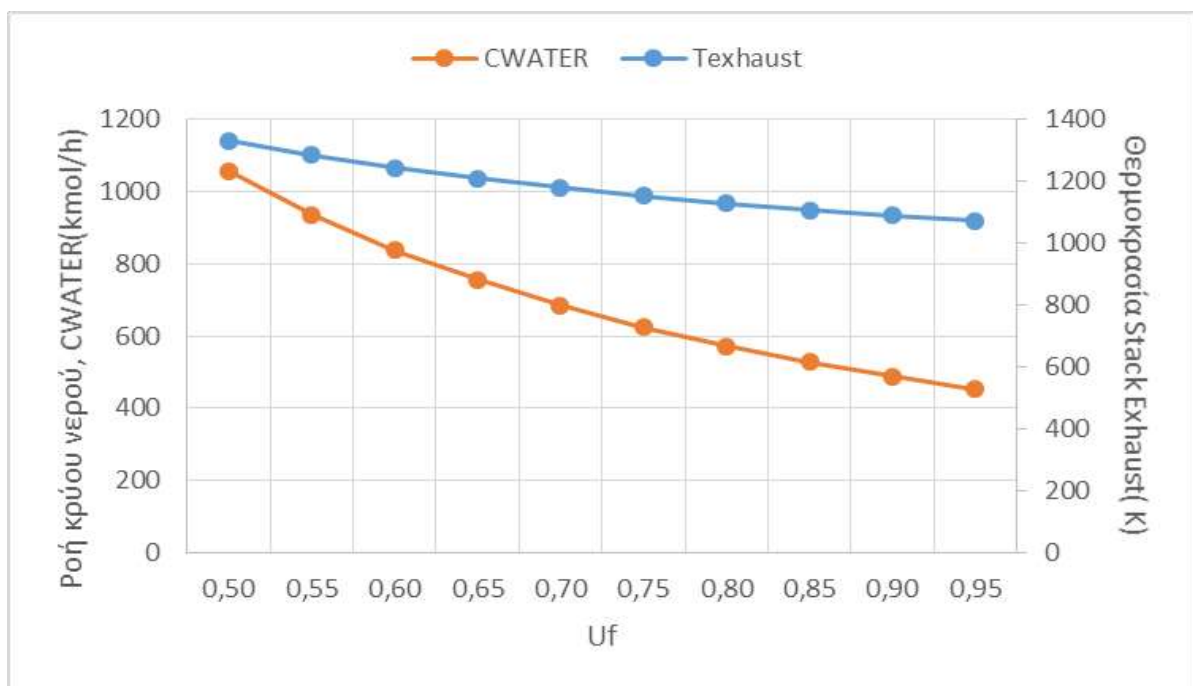
Η ηλεκτρική απόδοση του SOFC δεν επηρεάστηκε, $\eta_{el, gross}=34.00\%$ AC αλλά η συνολική ηλεκτρική απόδοση του συστήματος αφαιρώντας τις καταναλώσεις για τα βοηθητικά του συστήματα είναι $\eta_{el, net}=28,77\%$ AC και $V=0.671V$ και πυκνότητα ρεύματος $J=2088.3 A/m^2$..Επιπλέον, υπολογίζεται και ο βαθμός απόδοσης θερμότητας, αφού παράγεται ζεστό νερό από τα καυσαέρια. Προκύπτει $\eta_{th}= 54.44\%$. Επιπλέον, υπολογίστηκε και βαθμός απόδοσης $\eta_{CHP}=83.21\%$.

Στο **Σχήμα 4-1** παρουσιάζονται κάποιες παράμετροι της συστοιχίας εξαρτώμενοι από την μεταβολή του συντελεστή χρησιμοποίησης. Αρχικά παρουσιάζονται οι μεταβολές την ροής του φρέσκου καυσίμου, της τάσης εξόδου της κυψέλης καυσίμου, της πυκνότητας ρεύματος και της ηλεκτρικής απόδοσης της κυψέλης ρεύματος $\eta_{el, SOFC}$ AC.



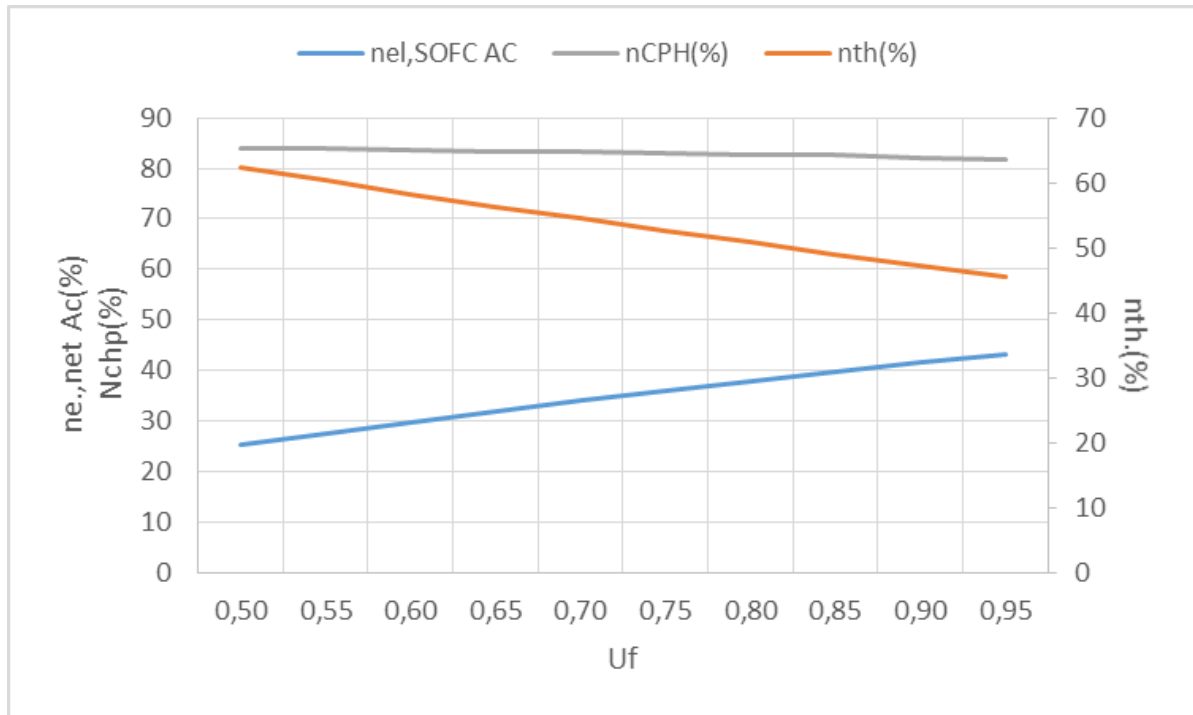
Σχήμα 4-1 Επιρροή της μεταβολής του U_f σε παραμέτρους της κυψέλης καυσίμου

Επιπλέον, στην προσομοίωση αυτή θεωρήθηκε και ανάκτηση θερμότητας από ρεύμα κρύου νερού, όπως έχει προαναφερθεί, οπότε παρουσιάζεται στο παρακάτω **Σχήμα 4-2** η επίδραση που έχει η μεταβολή του συντελεστή χρησιμοποίησης τόσο στη θερμοκρασία των καυσαερίων μετά την μετάκαυση, όσο και στην παροχή του νερού που απαιτείται για να επιτευχθεί συγκεκριμένη θερμοκρασία εξόδου των καυσαερίων στο περιβάλλον.



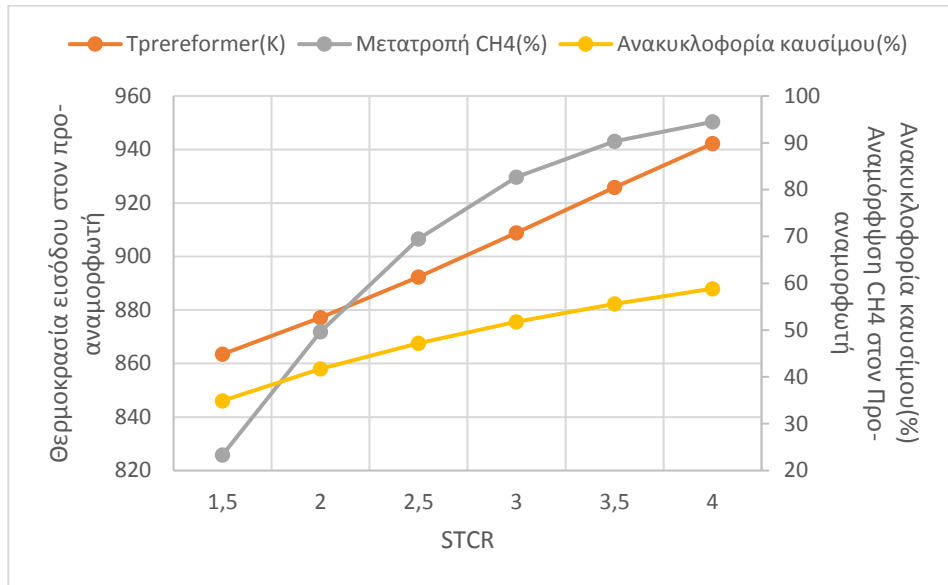
Σχήμα 4-2 Μεταβολή θερμοκρασίας καυσαερίων και παροχής κρύου νερού συναρτήσει U_f

Τέλος δίνεται τόσο ο συντελεστής της χρήσιμης θερμότητας από το σύστημα, χρήσιμη θερμότητα θεωρείται η ανάκτηση της θερμότητας των καυσαερίων μέσω ρεύματος κρύου νερού, όσο και ο συνολικός συντελεστής του συστήματος η_{CHP} καθώς και ο καθαρός συντελεστής ηλεκτρικής ενέργειας του συστήματος συναρτήσει του μεταβαλλόμενου συντελεστή χρησιμοποίησης καυσίμου U_f .

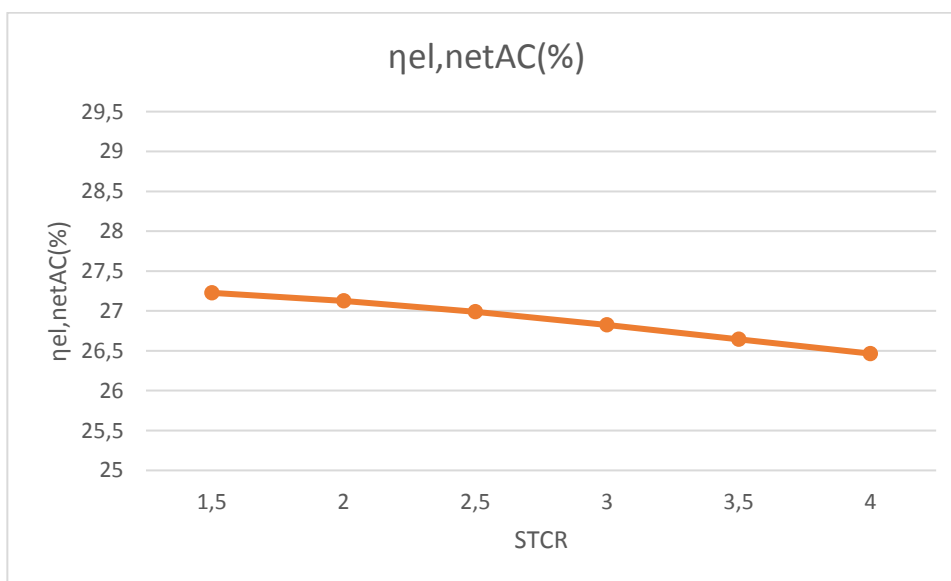


Σχήμα 4-3 η_{CHP} , $\eta_{el,net AC}$ και η_{th} συναρτήσει του συντελεστή χρησιμοποίησης U_f

Επιπλέον, φαίνεται η επίδραση που έχει ο συντελεστής STCR για την θερμοκρασία στον προ-αναμορφωτή, στο ποσοστό αναμόρφωσης του CH_4 και στην καθαρή ηλεκτρική απόδοση του συστήματος.



Σχήμα 4-4 Επίδραση STCR σε θερμοκρασία προ-αναμορφωτή, ανακυκλοφορία του καυσίμου και αναμόρφωση CH₄



Σχήμα 4-5 Επίδραση STCR στην συνολική ηλεκτρική απόδοση του συστήματος

Ωστόσο θα ήταν δυνατό η παραγωγή ατμού για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με αύξηση του συντελεστή ηλεκτρικής απόδοσης καθώς και παραγωγή ατμού για χρήση για άλλα συστήματα του ίδιου σταθμού.

4.4 Προσομοίωση SOFC συστοιχίας καυσίμου με δέσμευση CO₂

Όπως αναφέρεται και στο δεύτερο κεφάλαιο, η ανάγκη των σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας για δέσμευση CO₂ είναι μεγάλη, οπότε και η ανάπτυξη τεχνολογιών δέσμευσης και συγκράτησης CO₂ είναι επιτακτική, αναλογιζόμενη πάντα το κόστος των τεχνολογιών.

Στην παρούσα εργασία προσομοιώθηκε η διεργασία της μετάκαυσης του υπολειπόμενου καυσίμου από την έξοδο της ανόδου του SOFC χωρίς αυτό να αναμειγνύεται με τα απαέρια της καθόδου για την αποφυγή του CO₂ με το άζωτο. Υπάρχει η μετάκαυση με καθαρό O₂ που προέρχεται από τον αέρα δια της μεθόδου P.S.A. (Pressure Swing Adsorption) που υπό συνθήκες πίεσης διαχωρίζει το O₂ από τα υπόλοιπα στοιχεία του αέρα. Είναι όμως μία τεχνολογία που επιφέρει επιπλέον κόστος στο σταθμό, και μάλιστα μία πολύ ακριβή τεχνολογία.

Επιπλέον, έχει αναπτυχθεί και η προοπτική για δύο συστοιχίες καυσίμου στη σειρά όσον αφορά την μέθοδο δέσμευσης CO₂. Εμφανίστηκε για πρώτη φορά σαν ιδέα στο Norsky-Shell project [36] Σύμφωνα με αυτή την τεχνολογία η πρώτη συστοιχία λειτουργεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ενώ η δεύτερη συστοιχία δεν παράγει καθόλου ηλεκτρική ενέργεια, αλλά η χημική ενέργεια που απελευθερώνεται από τις αντιδράσεις λειτουργεί σαν απώλειες θερμότητας της συστοιχίας. Όλο το σύστημα φθάνει σε βαθμό χρησιμοποίησης καυσίμου, έως και 98%.

Στο μοντέλο που αναπτύχθηκε στο ASPEN PLUS, υιοθετήθηκε μία άλλη τεχνολογία, η μεμβράνη μεταφοράς οξυγόνου, που περιγράφεται στο κεφάλαιο 3. Αποτελεί μία τεχνολογία που λόγω της υψηλής θερμοκρασίας των καυσαερίων της συστοιχίας SOFC οδηγεί στη μεταφορά ιόντων O₂ στην μεριά του καυσίμου χωρίς να αναμειγνύονται τα καυσαέρια της ανόδου και της καθόδου. Έτσι το ρεύμα είναι πλούσιο σε CO₂ διαχωριστεί από το H₂O, να συμπιεστεί και να αποθηκευτεί.

Στον **Πίνακα 4-4** παρουσιάζονται τα δεδομένα των ρευμάτων του συστήματος που προσομοιώθηκε:

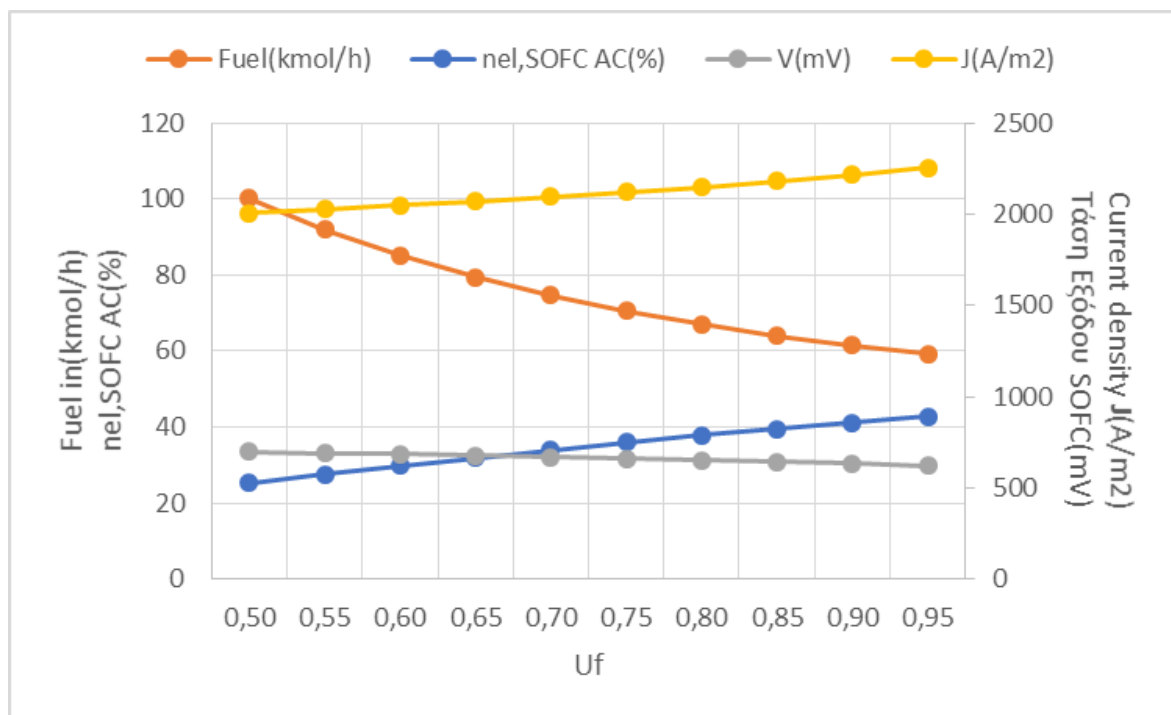
Streams	Total Flow kmol/hr	Temperature K	Pressure bar	Mole Fraction(%)									
				H2O	CO	CO2	CH4	C2H6	C3H8	C4H10	N2	O2	H2
SYNGAS	74,62	573,00	2,00	49,10 %	15,89 %	6,02 %	2,84 %	-	-	-	-	-	26,15 %
AIR	337,07	298,15	1,01	-	-	-	-	-	-	-	78,20 %	21,80 %	-
2	0,28	293,80	1,50	72,88 %	-	27,09 %	-	-	-	-	-	0,02%	-
3	78,98	1173,00	1,50	76,46 %	-	23,38 %	-	-	-	-	-	0,15%	-

4	131,00	856,02	1,50	56,17 %	10,82 %	11,74 %	1,62 %	-	-	-	-	-	19,66 %
5	131,00	877,10	1,50	56,17 %	10,82 %	11,74 %	1,62 %	-	-	-	-	-	19,66 %
6	133,10	877,10	1,50	47,36 %	4,31 %	18,69 %	0,80 %	-	-	-	-	-	28,84 %
7	13,95	900,00	1,50	-	-	-	-	-	-	-	-	100,0 0%	-
8	323,12	900,00	1,50	-	-	-	-	-	-	-	81,58 %	18,42 %	-
10	337,07	900,00	1,50	-	-	-	-	-	-	-	78,20 %	21,80 %	-
11	78,86	1173,00	1,50	65,52 %	4,10 %	19,32 %	-	-	-	-	-	-	11,06 %
12	323,12	1173,00	1,50	-	-	-	-	-	-	-	81,58 %	18,42 %	-
13	135,24	1173,00	1,50	65,52 %	4,10 %	19,32 %	-	-	-	-	-	-	11,06 %
16	6,10	1173,00	1,50	-	-	-	-	-	-	-	-	100,0 0%	-
17	317,02	1173,00	1,50	-	-	-	-	-	-	-	83,14 %	16,86 %	-
18	317,02	760,44	1,50	-	-	-	-	-	-	-	83,14 %	16,86 %	-
19	337,07	348,49	1,50	-	-	-	-	-	-	-	78,20 %	21,80 %	-
21	11,45	298,00	1,50	1,82 %	-	97,13 %	-	-	-	-	-	1,05%	-
24	11,17	381,00	120,00	0,04 %	-	98,88 %	-	-	-	-	-	1,08%	-
26	56,38	1173,00	1,50	65,52 %	4,10 %	19,32 %	-	-	-	-	-	-	11,06 %
34	78,98	298,00	1,50	76,46 %	-	23,38 %	-	-	-	-	-	0,15%	-
36	78,98	760,44	1,50	76,46 %	-	23,38 %	-	-	-	-	-	0,15%	-
CO2	11,17	298,00	120,00	0,04 %	-	98,88 %	-	-	-	-	-	1,08%	-
WATE R	67,53	298,00	1,50	89,12 %	-	10,88 %	-	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 4-4 Παράμετροι ρευμάτων προσομοίωσης(Παροχή(kmol/h), Θερμοκρασία(K), Πίεση(bar), Γραμμομοριακή Σύσταση(%))

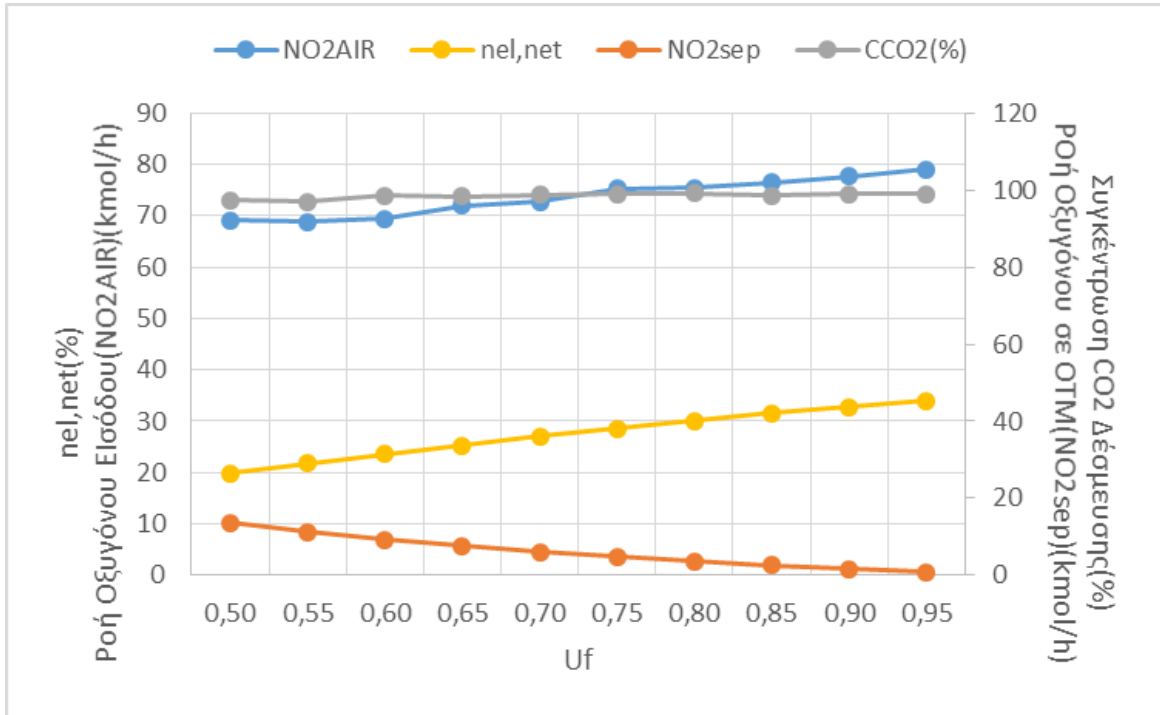
Από την προσομοίωση του συστήματος προέκυψε η απόδοση της συστοιχίας καυσίμου δεν μεταβλήθηκε (1MW DC, $\eta_{el, gross, AC}=33.9\%$), με τάση εξόδου $V=0.669V$ και πυκνότητα ρεύματος $J=2094 A/m^2$. Ωστόσο η καθαρή ηλεκτρική ενέργεια, έχοντας αφαιρέσει τις ιδιοκαταναλώσεις, προκύπτει εμφανώς χαμηλότερη. Η συνολική ηλεκτρική απόδοση του συστήματος είναι $\eta_{el, net.}=27.12\%$.

Ομοίως με την υπό-ενότητα 4.3 , παρουσιάζεται το παρακάτω **Σχήμα 4-6** που δείχνει πως μεταβάλλονται βασικές παράμετροι του συστήματος της κυψέλης καυσίμου, δίνοντας διαφορετικές τιμές στον συντελεστή χρησιμοποίησης.



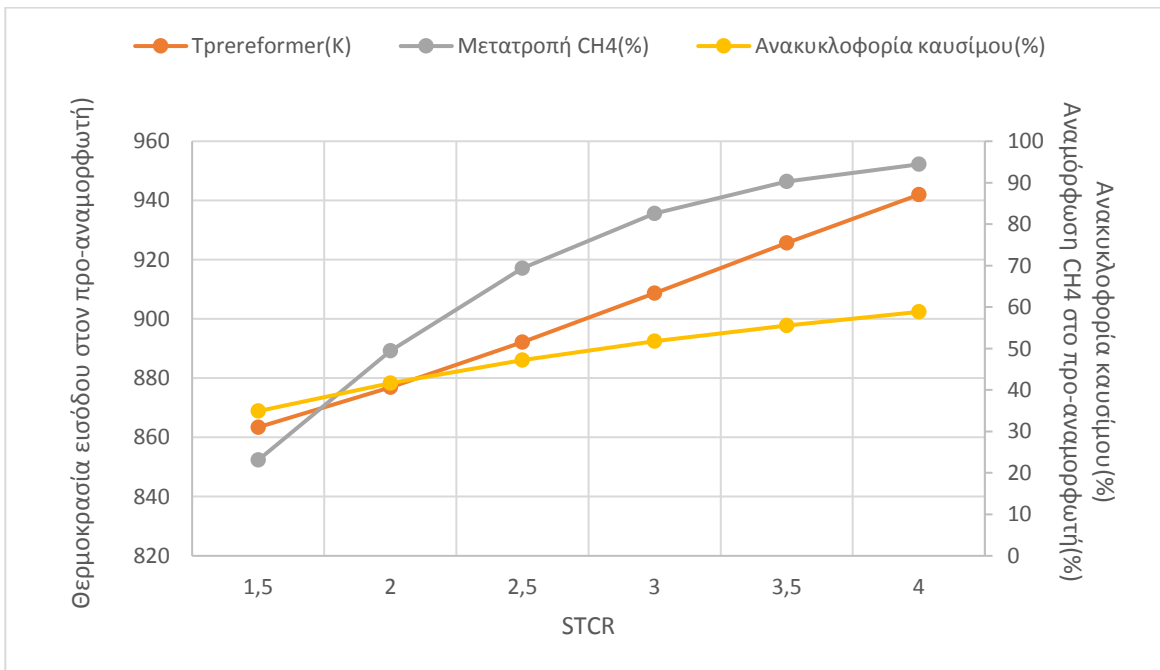
Σχήμα 4-6 Επιρροή της μεταβολής του U_f σε παραμέτρους της κυψέλης καυσίμου

Επιπλέον, πολύ σημαντικό παράγοντα σε αυτή την μοντελοποίηση αποτελεί η συγκέντρωση CO_2 . Όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω **Σχήμα 4-7**, η δέσμευση του CO_2 με τη χρήση της OTM μεμβράνης είναι σε πολύ καλά επίπεδα και δεν επηρεάζεται από τον συντελεστή χρησιμοποίησης του καυσίμου. Ακόμη, φαίνεται πως μεταβάλλονται η ροή οξυγόνου στην μεμβράνη, η είσοδος του αέρα και καθαρή απόδοση ηλεκτρικής ισχύς του συστήματος.

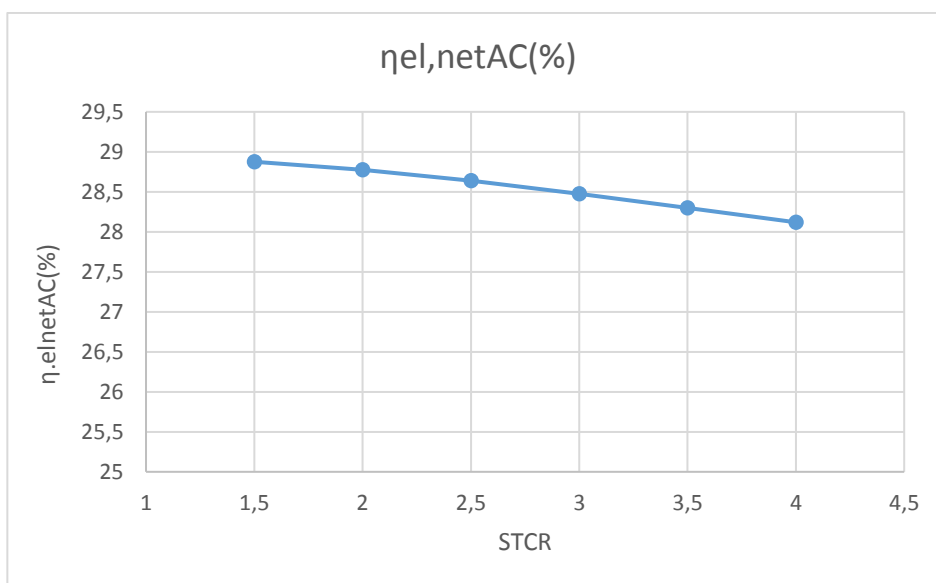


Σχήμα 4-7 Επίδραση U_f σε $\eta_{el,net}$, Συγκέντρωση C_{CO_2} , Εισαγωγή αέρα, Ροή O_2 σε OTM μεμβράνη

Σημαντική είναι και η επίδραση του συντελεστή STCR στην συνολική ηλεκτρική απόδοση του συστήματος, στην θερμοκρασία του προ-αναμορφωτή, στην ανακυκλοφορία του καυσίμου και στην αναμόρφωση του CH_4 και των υπόλοιπων βαριών υδρογονανθράκων, εάν υπάρχουν στη σύσταση του καυσίμου.



Σχήμα 4-8 Επίδραση STCR σε θερμοκρασία προ-αναμορφωτή, ανακυκλοφορία του καυσίμου και αναμόρφωση CH_4



Σχήμα 4-9 Επίδραση STCR στην συνολική ηλεκτρική απόδοση του συστήματος

Στο επόμενο κεφάλαιο σχολιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων που πραγματοποιήθηκαν στο περιβάλλον του λογισμικού ASPEN PLUS καθώς δίνονται κάποιες προτάσεις για μελλοντική εργασία.

5 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε προσομοίωση διεργασιών χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Aspen Plus για την διαδικασία της μοντελοποίησης. Βασικό αντικείμενο μελέτης είναι η προσομοίωση μίας συστοιχίας κυψελών καυσίμου SOFC (στερεού ηλεκτρολύτη κυψέλη καυσίμου). Παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα υπόλοιπα ήδη κυψελών καυσίμου που υπάρχουν, λόγω κυρίως της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας τους και της αντοχής των υλικών από τα οποία κατασκευάζονται. Η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου αποτελεί παγκόσμιο ενδιαφέρον διότι μπορεί να συνδυαστεί εύκολα με άλλες τεχνολογίες όπως με διεργασία αεριοποίησης, με αεριοστρόβιλο με πολύ καλό συνολικό βαθμό απόδοσης. Πολλές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στον συνδυασμό των κυψελών καυσίμου με κύκλο Rankine καθώς και με διαδικασία δέσμευσης CO₂ λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας, άρα υψηλή θερμοκρασία καυσαερίων καθώς και με την σύσταση των καυσαερίων να αποτελείται κυρίως από H₂O και CO₂.

Πραγματοποιήθηκε η μοντελοποίηση των διεργασιών που διέπουν μία κυψέλη καυσίμου. Έγινε διαπιστοποίηση της ορθότητας του μοντέλου και προσομοιώθηκαν τα παρακάτω σενάρια:

- Μοντελοποίηση συστοιχίας SOFC 714m² ενεργός επιφάνεια με χρήση καυσίμου προερχόμενου από αεριοποίηση και ανάκτηση θερμότητας για παραγωγή ζεστού νερού, και προέκυψε η τάση εξόδου V=0,671V και ο βαθμός ηλεκτρικής απόδοσης $\eta_{el.net.}=28,85\%$. και παραγόμενη ισχύ του SOFC P=1MW DC.
- Μοντελοποίηση συστοιχίας SOFC 714m² ενεργός επιφάνεια και προέκυψε η τάση εξόδου V=0,669 και ο βαθμός ηλεκτρικής απόδοσης $\eta_{el.net}=27,01\%$ και παραγόμενη ισχύς του SOFC P=1MW DC.

Η παραδοχή έγινε με το να κρατηθεί σταθερή η πυκνότητα του ρεύματος και να υπολογιστεί η επιφάνεια που απαιτείται ώστε η συστοιχία να παράγει 1MW και στις δύο περιπτώσεις.

Η μείωση του βαθμού απόδοσης έγκειται στο γεγονός ότι το σύστημα καλύπτει και τις ηλεκτρικές καταναλώσεις των βοηθητικών του συστημάτων. Ωστόσο στην πρώτη περίπτωση (Ενότητα 4.2.2) η θερμότητα των καυσαερίων, που είναι σε πολύ υψηλή θερμοκρασία απάγεται μέσω ενός εναλλάκτη από ένα κρύο ρεύμα νερού, ώστε να δημιουργεί ζεστό νερό για χρήση της κοινότητας γύρω από το σταθμό ή και για ιδιοκατανάλωση.

Επιπλέον θα μπορούσε λόγω της πολύ υψηλής θερμοκρασίας των καυσαερίων να συνδυαστεί με έναν κύκλο ατμού Rankine, που θα αύξανε τον ηλεκτρικό βαθμό απόδοσης του συστήματος διότι μια ατμογεννήτρια θα κάλυπτε τις ανάγκες των βοηθητικών για ηλεκτρισμό, καθώς και το συνολικό βαθμό απόδοσης του συστήματος. Ακόμη, αποτελεί μία πολύ καλή τεχνολογία για τη δέσμευση και συγκράτηση του CO₂ διότι δεν απαιτεί επιπλέον διαχωρισμό ποσότητας οξυγόνου προκειμένου να αντιδράσει με το υπολειπόμενο καύσιμο της ανόδου. Χρησιμοποιείται μια μεμβράνη μεταφοράς οξυγόνου(κεραμική μεμβράνη) όπου ιόντα οξυγόνου μεταφέρονται στη μεριά του καυσίμου και παράγεται CO₂. Οπότε πλούσιο πλέον το ρεύμα με CO₂ και νερό, αφού μειωθεί η θερμοκρασία του και απαλλαχθεί από το νερό, μπορεί να συμπιεστεί και να αποθηκευτεί. Επίσης μπορεί να συνδυαστεί με παραγωγή ατμού και επιπλέον ενέργειας, ώστε να βελτιώνεται η απόδοση του συστήματος. Η παράμετρος που πρέπει να μελετηθεί είναι ο συντελεστής χρησιμοποίησης του καυσίμου στην άνοδο διότι θα πρέπει να οδηγηθεί καύσιμο στην μεμβράνη προκειμένου να παραχθεί CO₂. Και η απόδοση του SOFC αλλάζει διότι είναι παράμετροι επηρεάζουν η μία την άλλη.

Γενικά από τις προσομοιώσεις προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Μεταβάλλοντας τον συντελεστή χρησιμοποίησης και αυξάνοντάς τον παρατηρήθηκε μια πτώση της τάσης της κυψέλης και αυτό γιατί οι απώλειες ενεργοποίησης της ανόδου είναι πιο μεγάλες.
- Επιπλέον παρατηρήθηκε αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος, έχοντας θεωρήσει ότι δίνει την ίδια ισχύ, κάτι που φαίνεται και από την αύξηση της παροχής του εισερχόμενου αέρα.
- Ακόμη παρατηρήθηκε η μείωση της παροχής του εισερχόμενου καυσίμου αυξάνοντας τον Uf. Στις πιο χαμηλές τιμές του η μείωση της τάσης δεν είναι τόσο εμφανείς οπότε απαιτείται λιγότερο καύσιμο.
- Η απόδοση της κυψέλης φαίνεται να αυξάνεται με την αύξηση του συντελεστή χρησιμοποίησης. Αρχικά μειώνεται όπως αναφέραμε η παροχή εισόδου του καυσίμου και οξειδώνεται περισσότερο καύσιμο στην κυψέλη. Ωστόσο οι πολύ μεγάλοι συντελεστές χρησιμοποίησης έχουν τον κίνδυνο της μείωσης της ανακυκλοφορίας(όταν η πρόσμιξη υδρατμών δεν γίνεται από εξωτερική πηγή) και να μην επιτευχθεί η αναμόρφωση των ανώτερων υδρογονανθράκων λόγω χαμηλής θερμοκρασίας και

έλλειψης υδρατμών.

- Η πυκνότητα ρεύματος είναι πολύ σημαντικός παράγοντας διότι αυξάνοντάς την μπορεί να παράγει περισσότερο αλλά μειώνει την απόδοση και την τάση, στοιχείο αρνητικό για μία γραμμή παραγωγής. Στις παραπάνω προσομοιώσεις έχει θεωρηθεί σταθερή παραγωγή ισχύς, όπως προαναφέρθηκε, για αυτό οι απόδοση της κυψέλης καυσίμου αυξάνεται. Ωστόσο παρατηρήθηκε μείωση της τάσης αυξάνοντας την πυκνότητα ρεύματος σαν αποτέλεσμα της αύξησης του U_f .
- Επιπλέον ο STCR είναι σημαντικός παράγοντας για το SOFC. Όσο πιο μεγάλος είναι αυξάνει την θερμοκρασία της κυψέλης διότι αυξάνεται η ανακυκλοφορία οπότε μεγαλύτερο ποσοστό καυσίμου αναμορφώνεται και μπαίνει στην άνοδο. Ωστόσο χρησιμοποιείται χαμηλός STCR (1,8-2,5) διότι αυξάνεται η ροή του H_2O και του CO_2 , και μειώνεται η απόδοση της κυψέλης. Μεγαλύτερες μερικές πιέσεις άρα και μεγαλύτερες απώλειες τάσης.
- Όσον αφορά την θερμοκρασία των καυσαερίων, παρατηρήθηκε μείωση με την αύξηση του U_f , διότι το λιγότερο καύσιμο φθάνει στον μετακαυστήρα για να καεί, οπότε λιγότερη απόδοση θερμότητας. Στην προσομοίωση με την ανάκτηση θερμότητας, παρατηρήθηκε και μείωση της παροχής του κρύου νερού αφού λιγότερη θερμότητα υπήρχε για να απαχθεί.
- Επίσης, όσον αφορά τη διαδικασία δέσμευσης παρατηρήθηκε ότι η σύσταση του τελικού ρεύματος ήταν σε όλες τις περιπτώσεις καθαρό περίπου CO_2 .(περίπου 98-99% CO_2). Ακόμη πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην διαδικασία δέσμευσης με μετάκαυση, κυρίως στον U_f , διότι πρέπει να φθάνει καύσιμο στον μετακαυστήρα ώστε να οξειδώνεται και να δίνει περισσότερο CO_2 .
- Η θερμοκρασία του ζεστού νερού είναι 393K. Θεωρείται υψηλή θερμοκρασία αλλά δικαιολογείται από την απαιτούμενη θερμοκρασία εξόδου των τελικών καυσαερίων στο περιβάλλον. Λόγω ότι η θερμοκρασία των καυσαερίων είναι πολύ υψηλή θα μπορούσε να συνδυαστεί με Λέβητα Απαγωγής Θερμότητας και ατμογεννήτρια που θα παράγει ηλεκτρική ενέργεια. Συνδυασμός που θα αυξήσει το ηλεκτρικό βαθμό απόδοσης του συστήματος αφού θα μπορεί η ατμογεννήτρια να καλύπτει τις ιδιοκαταναλώσεις του συστήματος.

Η κυψέλες καυσίμου όπως προαναφέρθηκε συνδυάζονται πολύ καλά με ρευστοποιημένες κλίνες για αλλόθερμική διεργασία αεριοποίησης όπου λόγω των υψηλών θερμοκρασιών των καυσαερίων μπορεί να προσδίδει θερμότητα για την διαδικασία της αεριοποίησης καθώς και λόγω του στερεού ηλεκτρολύτη και της υψηλής αντοχής και της εσωτερικής αναμόρφωσης μπορεί να χρησιμοποιήσει καύσιμο αέριο syngas και να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια. Οπότε μία προσομοίωση όλου του συστήματος αεριοποίηση-SOFC καθώς και οικονομική μελέτη του συστήματος θεωρούνται σημαντικό κομμάτι μελλοντική εργασίας. Αποτελούν μία πολύ υποσχόμενη τεχνολογία που απασχολεί έντονα τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω των αναγκών για δέσμευση CO₂, τόσο για περιβαλλοντικούς όσο και για οικονομικούς στόχους.

6 Βιβλιογραφία

- [1] Π. Κυριάκος, *ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΘΕΡΜΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2005.
- [2] Agroenergy, AGROENERGY A.E, 2019. [Online].
- [3] Ε. Κούκιος, *Συστήματα Ανανεώσιμων πηγών Ενέργειας : Βιομάζα*, ΕΜΠ, 2003.
- [4] A. Demirbas, "Combustion characteristics of different biomass fuels," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 30, pp. 219-230, 2004.
- [5] M. Stenseng, *Pyrolysis and combustion of biomass, Ph.D Thesis*, Department of Chemical Engineering, 2001.
- [6] G. I. S, *Organic Chemicals from Biomass*, CRC, 1979.
- [7] A. B. L. J. H. S. C. F. M. J. R. D. D. Robinson, *Fireside Issues Associated with Coal-Biomass Cofiring*, Energy Efficiency and Renewable Energy Network (EREN), National Renewable Energy Laboratory, 1998.
- [8] D. Greenhalgh, *Combustion, Lecture notes for MSc in Applied Energy*, School of Mechanical Engineering, Cranfield University, UK, 1998.
- [9] D. J. Stevens, "Hot Gas Conditioning: Recent Progress with Larger-Scale Biomass Gasification Systems, Update and Summary of Recent Progress," 2001.
- [10] J. T. N. P. P. C. S. a. C. E. Bilodeau, "The Canadian journal of chemical engineering," vol. 71, pp. 549-557, 1993.

- [11] H. Stassen, Small scale Biomass Gasifiers for heat and power: A global Review, Energy Series, World Bank., 1995.
- [12] A. V. Bridgwater, "The technical and economic feasibility of biomass gasification," pp. 631-653 , 1995.
- [13] K. a. M. M. Craig, "Cost and Performance Analysis of BiomassBased Integrated Gasification Combined Cycle (BIGCC) Power Systems," 1996.
- [14] M. V. D. B. Christopher Higman, Gasification, Gulf Publishing, 2003.
- [15] T. M. R.J. Evans, "Molecular characterization of the pyrolysis of biomass 1.Fundamentals," *Energy and Fuels 1*, pp. 123-138, 1987.
- [16] T. A. M. R. J. Evans, " Developments in Thermochemical Biomass Conversion".
- [17] N. A. R. J. E. T. A. Milne, "Biomass Gasifier " Tars ": Their Nature,Formation and Conversion," *National Renewable Energy Laboratory*, 1998.
- [18] Λ. -. Α. Φρυδά, *Ανάπτυξη προηγμένων συστημάτων ηλεκτροπαραγωγής με αξιοποίηση βιομάζας*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2006.
- [19] P. N. T. Hasler, "Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification," *Biomass & Bioenergy*, vol. 16, pp. 385-395.
- [20] L. a. J. D. Rabou, "De-centralised power production using low-calorific value gas from renewable energy resources in gas turbines," ECN internal report,, 2001.
- [21] T. L. R. S. O. A. K. P. F. L. J. A. B. W. D. L. R.A. Newby, *Novel Gas Cleaning/Conditioning for Integrated Gasification Combined Cycle*, National Energy Technology Lab, Technical Report, 2001.
- [22] I. EG&G Technical Services, Fuel Cell Handbook, 7th ed., Morgantown, West Virginia, 2004.

- [23] Κ. Σ. Μεταλληνός, *Κατανεμημένη πράσινη ηλεκτρική ενέργεια και οι προηγμένες δικτυακές υποδομές για τη διαχείριση και την οικονομία της*, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2017.
- [24] Σ. ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ, ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ, ΚΡΗΤΗ: ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ, 2014.
- [25] Α. Π.Εμμανουήλ, *Optimization study and simulation of a hydrogen generation and storage system combined with wind energy, using the homer energy software*, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Πειραιά, 2013.
- [26] L. W. Veyo S.E., Status of pressurized SOFC/gas turbine power system development at Siemens Westinghouse, 2002.
- [27] W. Zhang, *Simulation of Solid Oxide Fuel Cell-Based Power Generation Processes with CO2 Capture*, Waterloo, Ontario, Canada, 2006.
- [28] B. J., "Solid Oxide Fuel Cell Materials Aiming at Dramatic Cost Reduction," *Fuel Cell Catalyst*, vol. 2, 2002.
- [29] W. Zhang, *Simulation of Solid Oxide Fuel Cell-Based Power Generation Processes with CO2 Capture*, Waterloo, Ontario, Canada, 2006.
- [30] R. A. K. D. Doherty W, "The effect of air preheating in a biomass CFB gasifier using ASPEN," *Biomass and Bioenergy*, vol. 33, pp. 1158-1167, 2009.
- [31] L. F. J. K. S. P. E. K. K.D. Panopoulos, "High Temperature solid oxide fuel cell integrated with novel allothermal biomass gasification Part I : Modelling and feasibility study," *Journal of Power Sources*, vol. 159, pp. 570-585, 2006.
- [32] Α. Ε. Κ. Χρήστος, «FUEL CELLS(Αρχές Λειτουργίας, Υλικά και Διαδικασίες Παραγωγής)».

- [33] A. R. D. K. Wayne Doherty, "Computer Simulation of Biomass Gasification solid Oxide Fuel Cell Power System using Aspen Plus," *Dublin Institute of Technology*, pp. 1-32, 12 6 2010.
- [34] E. C. P. D. M. F. E. E. W. Zhang, "Simulation of a tubular solid oxide fuel cell stack using AspenPlus," *Energy Conversion and Management*, vol. 46, pp. 181-196, 2005.
- [35] W. Doherty, *Modelling of Biomass Gasification Integrated with a Solid Oxide Fuel Cell System*, Dublin Institute of Technology , 2014.
- [36] K. L. (. S. |. M. H. (. I. E. & P. |. W. K. H. (. I. E. & Production), «CO₂ Recovery for Sequestration from a Solid Oxide Fuel Cell Power Plant,» 2000.
- [37] K. J. K. E. Karellas S, "An innovative biomass gasification process and its coupling with microturbine," *Energy*, vol. 33, pp. 284-291, 2008.
- [38] S. Campanari, "Thermodynamic model and parametric analysis of a tubular SOFC module," *Journal of Power*, vol. 92, pp. 26-34, 2001.
- [39] S. J. K. J. K. T. R. S. S. K. Song TW, "Performance analysis of a tubular solid oxide fuel," *Journal of Power*, vol. 142, pp. 3-42, 2005.
- [40] D. d. A. M. V. L. v. S. M. Calise F, "Full load synthesis/design optimization of a," *Energy*, vol. 32, pp. 446-458, 2007.
- [41] C. H, "SOFC fuel cells and gas turbine: a marriage of efficiency".*Power*.
- [42] M. d. A. L. M. R. S. F. Calise, "Full load synthesis/design optimization of a hybrid SOFC–GT power plant," *Energy*, vol. 32, pp. 446-458, 2007.
- [43] C. L. O. D. S.H. Chan, "Energy and exergy analysis of simple solid-oxide fuel-cell power systems," *J. Power Sources*, vol. 103, pp. 188-200, 2002.

- [44] W. Zhang, *Simulation of Solid Oxide Fuel Cell-Based Power*, University of Waterloo, 2006.
- [45] Μ. Φ. Μαλαματής Μιχαλάκης, *Κυψέλες Καυσίμου τύπου SOFC χαμηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών λειτουργίας με τροφοδοσία υδρογόνου*, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ, 2006.
- [46] Bioguide, *Pan-European Good Practice Guidelines*, 1999.
- [47] D. G. f. e. Relations, *Industrial Heat and Power Generation From Biomass or Residues / European technologies / Selection Guide*, 1996.
- [48] C. a. R. A. Wilen, "Dust Explosion Risks and Spontaneous Ignition in Biomass-Fueled Integrated Combined Cycle Power Production," *Energy from*, 1992.
- [49] J. a. B. Brammer, "Drying technologies for an integrated gasification bio-energy plant," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*,, 1999.
- [50] H. a. G. D. Perry, *Perry's chemical engineers' handbook*, Mc Graw Hill. , 1984.
- [51] M. L. C. Slessor, *Biological Energy Resources*, E. & F. N. Spon Ltd, UK, 1979.
- [52] W. S. J. H. P. McCabe, "Βασικές Διεργασίες στη Χημική Μηχανική".
- [53] P. P. G. Inc, *Assessment of Hot Gas Cleanup Systems for IGCC and PFBC Advanced Power Systems*, office of Fossil, 1997.
- [54] W. R. Renzenbrink, *Rheinbraun's Experience in Hot Gas Cleaning*, E. Commission, 1997.
- [55] R. Z. & P. Kilpinen, *CONTROL OF POLLUTANTS IN FLUE GASES AND FUEL GASES*, Helsinki University of , 2001.

7 Παράρτημα 1

Παρακάτω παρουσιάζεται το αρχείο excel όπου στο πρόγραμμα ASPEN PLUS υπολογίστηκαν οι παράμετροι του SOFC:

Υπολογισμός τάσης ανοιχτού κυκλώματος Nernst													
F	96.485,3	C/mol											
ΔGo	-189,68	kJ/mol											
Eo	1,229	V for liquid water											
Eo	1,18	V for gaseous											
R	8,314	J/mol,K											
TSOFC	1173	K					Eisodos(S6) (kmol/hr)	Eksodos(S13) (kmol/hr)	Eisodos (bar)	Eksodos (bar)			
H2_S13	1,670693936	kmol/hr	H2_S6	24,0372481	kmol/hr	H2	24,0372481	H2	1,670693936	PH2	0,347012	PH2	0,027382
O2_S13	5,33007E-12	kmol/hr	O2_S6	3,68906E-23	kmol/hr	O2	14,90088114	O2	5,33007E-12	PO2	0,215115	PO2	8,74E-14
H2O_S13	68,41596905	kmol/hr	H2O_S6	43,53215328	kmol/hr	H2O	43,53215328	H2O	68,41596905	PH2O	0,628448	PH2O	1,121324
S_13	91,52033915	kmol/hr	O2_S16	148,4686363	kmol/hr	Flow inlet	103,9039562	Flow outlet	91,52033915				
S_7	14,90088114	kmol/hr											
S_6	89,00307505	kmol/hr											
PRES	1,5	bar											
							MO		P	bar			
							H2	12,85397102	H2	0,197324			
							O2	7,45044057	O2	0,114373			
							H2O	55,97406116	H2O	0,85927			
							FLOW	97,71214767					
Voc	0,878300464	V	βάσει τύπο γενικό $V_{oc} = -\frac{\Delta G^o}{2 \cdot F} + \frac{R \cdot T_{SOFC}}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{P_{H_2}^{out} (P_{O_2}^{out})^{1/2}}{P_{H_2O}^{out}}$										
V_OC (diagram)	0,855542457	V	βάση διαγράμματος από Fuel Cell Handbook										
			$E^o = 1,2548 - 2,5116 \cdot 10^{-4} T_S$										

Πίνακας 1-7-1 Υπολογισμός Τάσης Κατά Nernst

Υπολογισμός Ωμικών Απωλειών										
H2_S1	15,36203595		Component	Material	li (m)	Ai (Ohm m)	Bi (K)	ρ_i (Ω m)	Si (m2)	Ri (Ω)
CO_S1	9,33471324		Electrolyte	YSZ	0,00004	0,0000294	-10350	0,199690528	714	1,11871E-08
CO2_S1	3,536499289		Anode	Ni/YSZ	0,00015	0,0000298	1392	9,09575E-06	714	1,91087E-12
CH4_S1	1,668381724		Cathode	LSM-YSZ	0,002	0,00008114	-600	0,000135326	714	4,1697E-10
C2H6_S1	0		Inter-cell Conn	Doped LaCrO3	0,000085	0,001256	-4690	0,068458453	71,4	8,15E-08
C3H8_S1	0									
C4H10_S1	0		I (A)	1597462,483	1597521,162					
NCH4_6	1,258627061		SSOFC (m2)	714						
NCH4_13	7,93463E-09		ROHM (Ω)	9,31042E-08						
NCO2_6	17,1327818		VOHM(V)	0,148730441						
NCO2_13	20,79209627									
N_H2_EQUIVALENT	31,37027609									
N_H2_CONSUMED	29,80175728	29.801,8								
Uf	0,95									
N_Fresh_Fuel	58,74583537									

Πίνακας 2-7-2 Υπολογισμός Ωμικών απωλειών

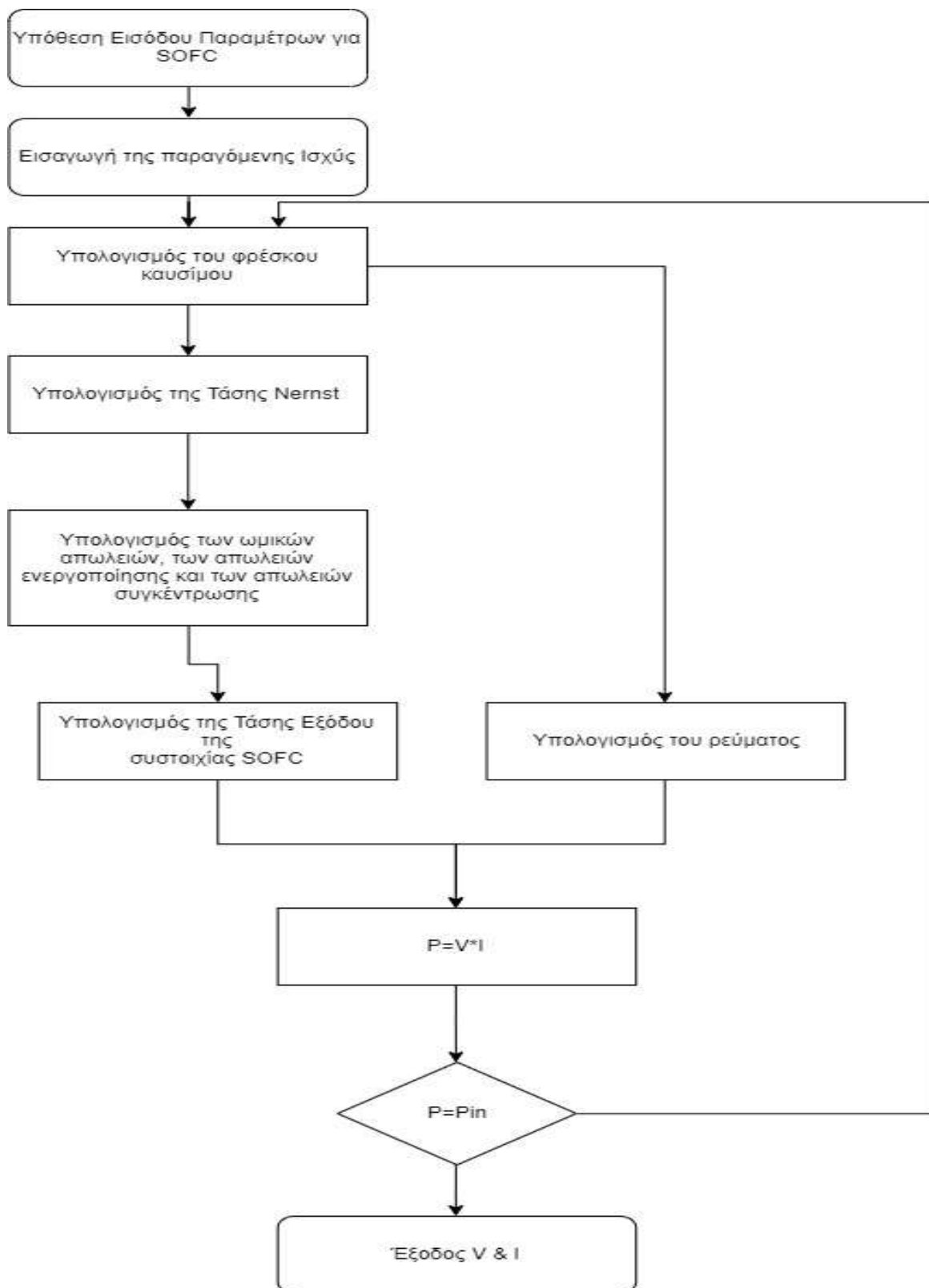
Υπολογισμός Απωλειών Ενεργοποίησης					
	Di (A/m2)	mi	Po (atm)	Ei (J/mol)	R_ACT_A/C (Ohm m2)
Anode	213000000	0,25	1	110000	2,81844E-05
Cathode	149000000	0,25	1	110000	1,81188E-05
R_ACT	4,63032E-05	Ohm m2	$R_{ACT} = R_{ACT,A} \cdot R_{ACT,C}$		
J	2.237	A/m2	$\frac{1}{R_{ACT,c}} = D_2 \cdot \frac{4 \cdot F}{R_g \cdot T_{SOFC}} \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^{m_2} \cdot e^{-\frac{E_A}{R_g \cdot T_{SOFC}}}$		
V_ACT	0,104	V	$V_{ACT} = R_{ACT,A} \cdot J$		
			$\frac{1}{R_{ACT,A}} = \frac{D_1 \cdot 2 \cdot F}{R_g \cdot T_{SOFC}} \cdot \left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)^{m_1} \cdot e^{-\frac{E_A}{R_g \cdot T_{SOFC}}}$		
			$R_{ACT,A} = \frac{1}{\frac{D_1 \cdot 2 \cdot F}{R_g \cdot T_{SOFC}} \cdot \left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)^{m_1} \cdot e^{-\frac{E_A}{R_g \cdot T_{SOFC}}}}$		

Πίνακας 3-7-3 Υπολογισμός απωλειών ενεργοποίησης

Τελικοί Υπολογισμοί							
V final	0,626	V					
P	999,970	kW					
			Pcompair	146,3666503	kW	Uf	0,95
	-1309844,604		Ppump	1,188412002	kW	fuel	58,74583537
	26,19689208		Pnet	772,4171765	kW	V	0,626
LHV	130943017,8		n _{el,net}	0,361488923		J	2.237
n (LHV)_DC	46,80%					n _{el,SOFC AC}	43,1%
nAC/DC	92%					n _{el,net}	0,361488923
n (LHV)_AC	43,1%					Texhaust	1071,203102
Ua	19,1%		PO2in(bar)	PO2out(bar)	MO	CWATER	452,207339
NO2S7	14,90088114		0,327	0,276078367	0,301539183	Q(hotwater)(kW)	972,1716999
NO2S16	78,0763912					n _{th}	0,454973441
NS16	358,1485835					n _{CPH}	0,816462365
NO2S8	63,17551006						
NS8	343,2477023						

Πίνακας 4-7-4 Ενεργειακός Υπολογισμός

Επιπλέον, παρουσιάζεται και ένα διάγραμμα ροή των υπολογισμών ώστε να γίνουν πιο κατανοητοί στο **Σχήμα 7-1**



Σχήμα 7-1 Διάγραμμα Ροής Υπολογισμού Παραμέτρων SOFC [I(A), V(V), P(kW)]