

**ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΙΣΧΥΟΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΑΥΤΟΘΕΡΜΗΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ
ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ**

Δημήτρης Ιψάκης^{1,2}, Σημίρα Παπαδοπούλου^{1,3}, Σπύρος Βουτετάκης¹

¹ Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (Ε.Κ.Ε.Τ.Α.), Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών (Ι.Τ.ΧΗ.Δ.), Τ.Θ. 60361, 57001 Θέρμη, Θεσσαλονίκη.

² Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (Α.Π.Θ.), Τ.Θ. 1517, 54124, Θεσσαλονίκη

³ Τμήμα Αυτοματισμού, Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης (Α.Τ.Ε.Ι.Θ.), Τ.Θ. 14561, 54101, Θεσσαλονίκη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία, μελετάται θεωρητικά μία ολοκληρωμένη μονάδα παραγωγής ισχύος, με χρήση υδρογόνου που παράγεται κατά την αυτόθερμη αναμόρφωση της μεθανόλης. Ειδικότερα, μεθανόλη, νερό και αέρας τροφοδοτούνται στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης σε συγκεκριμένη αναλογία, για την παραγωγή υδρογόνου σε αδιαβατικές συνθήκες. Το παραγόμενο υδρογόνο, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας σε CO (>5000ppm), οδηγείται στον αντιδραστήρα εκλεκτικής οξειδωσης για την μείωση του CO σε αποδεκτά όρια (<50ppm). Έπειτα, η άνοδος της κυψέλης καυσίμου τύπου πολυμερικής μεμβράνης (Polymer Electrolyte Membrane, PEM) τροφοδοτείται με το πλούσιο σε υδρογόνο αέριο μίγμα.

Στην συγκεκριμένη εργασία, θα πραγματοποιηθεί η μαθηματική ανάλυση των κύριων υποσυστημάτων της ολοκληρωμένης μονάδας. Το σύστημα επεξεργασίας καυσίμου (αντιδραστήρας αναμόρφωσης και αντιδραστήρας εκλεκτικής οξειδωσης) προσομοιώνεται μέσω ενός συστήματος μερικών διαφορικών εξισώσεων και οι ροές των συστατικών καθώς και η θερμοκρασία των αντιδραστήρων αναλύονται χωρικά και χρονικά. Παράλληλα, η χαρακτηριστική τάσης-έντασης της κυψέλης καυσίμου προσομοιώνεται μέσω ενός συστήματος μη-γραμμικών σχέσεων που εξαρτώνται από τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας εντός της κυψέλης καυσίμου (κανονικές διαφορικές εξισώσεις). Επιπλέον, θα παρατεθεί και σύντομη ανάλυση επί του σημαντικού θέματος του ελέγχου της όλης μονάδας με στόχο την ανάπτυξη ενός εύρωστου και αξιόπιστου συστήματος ρύθμισης με βάση το αναπτυγμένο μαθηματικό μοντέλο (model-based control).

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Εναλλακτικές μέθοδοι για την παραγωγή “καθαρής” προς το περιβάλλον ενέργειας, απαιτούν την αξιοποίηση ανανεώσιμων και εναλλακτικών μορφών ενέργειας. Για αυτόνομα εγκατεστημένα συστήματα, η αξιοποίηση ηλιακής και αιολικής ενέργειας αποτελεί την κύρια πηγή παραγωγής ενέργειας [1, 2], ενώ για φορητές εφαρμογές (π.χ. μέσα μεταφοράς) χρησιμοποιούνται συνήθως συστήματα επεξεργασίας εναλλακτικών καυσίμων με κύριο χαρακτηριστικό την παρουσία του υδρογόνου [3]. Η μεθανόλη αποτελεί ένα καύσιμο που είναι εύκολα διαθέσιμο στο εμπόριο, δεν απαιτεί ιδιαίτερες συνθήκες αποθήκευσης, ενώ η διαδικασία αναμόρφωσης της για την παραγωγή υδρογόνου, δεν συνοδεύεται από υψηλές θερμοκρασίες και οξείδια θείου που συνήθως συναντώνται κατά την χρήση μεθανίου.

Για την παραγωγή υδρογόνου μέσω μεθανόλης υπάρχουν τρεις μέθοδοι: α) αναμόρφωση με ατμό, β) μερική οξείδωση και γ) συνδυασμός των δύο ανωτέρω μεθόδων (αυτόθερμη αναμόρφωση με ατμό). Όπως έχει παρατηρηθεί [4], η πρώτη μέθοδος είναι μία ενδόθερμη διεργασία που απαιτεί την παρουσία ενός συστήματος συνεχούς θέρμανσης, η δεύτερη μέθοδος αφορά την ισχυρά εξώθερμη αντίδραση της μερικής οξείδωσης που προκαλεί υψηλές θερμοκρασίες και ενδεχόμενα προβλήματα στον καταλύτη με τη λεγόμενη εμφάνιση των “hot spots”, ενώ αντίθετως η τρίτη μέθοδος αφορά τη συντροφοδοσία μεθανόλης, νερού και αέρα σε συγκεκριμένη αναλογία, ώστε η όλη διεργασία στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης να

θεωρείται αδιαβατική. Επομένως, η συνδυασμένη μέθοδος συγκεντρώνει τα περισσότερα πλεονεκτήματα των δύο πρώτων μεθόδων, αποφεύγει τα μειονεκτήματα τους και αποτελεί την πιο αξιόπιστη λύση για την παραγωγή υδρογόνου μέσω μεθανόλης [4].

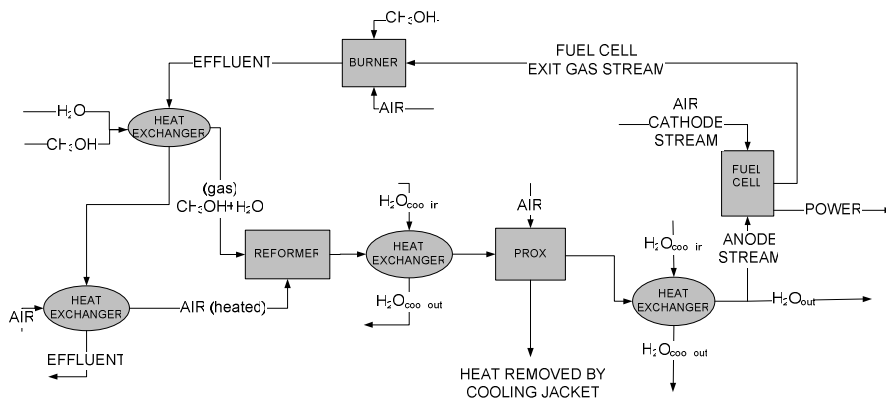
Για την ομαλή όμως λειτουργία της κυψέλης καυσίμου τύπου PEM, η παρουσία του CO πρέπει να είναι αρκετά χαμηλή, καθώς υψηλές συγκεντρώσεις δηλητηριάζουν την άνοδο της, δυσχεραίνοντας με αυτόν τον τρόπο τη διαδικασία παραγωγής ισχύος. Ανάμεσα στις πολλές μεθόδους απομάκρυνσης του CO (διεργασία με μεμβράνες, οξείδωση, απορρόφηση με χρήση υψηλής πίεσης κ.α.), έχει διαπιστωθεί πως η εκλεκτική οξείδωση συγκεντρώνει τα περισσότερα πλεονεκτήματα [5].

Κατά την ανασκόπηση στη βιβλιογραφία, διαπιστώθηκε η έλλειψη ολοκληρωμένων μελετών που να λαμβάνουν υπόψη και να αναλύουν όλα τα συνδεδεμένα υποσυστήματα ταυτόχρονα. Οι περισσότερες μελέτες αναφέρονται στην ξεχωριστή ανάλυση των αντιδραστήρων αναμόρφωσης [6] και εκλεκτικής οξείδωσης [7]. Σε μία από τις ελάχιστες εργασίες, οι Stamps A. T. και Gatzke E.P. [8] ανέπτυξαν μαθηματικά μοντέλα για τα διάφορα υποσυστήματα επεξεργασίας μεθανόλης, χωρίς όμως να δώσουν λεπτομέρειες επί των αποτελεσμάτων της δυναμικής λειτουργίας της ολοκληρωμένης μονάδας ή επί της σύνδεσης των υποσυστημάτων της.

Στόχος της συγκεκριμένης μελέτης αποτελεί η προσομοίωση της δυναμικής λειτουργίας των δύο αντιδραστήρων και της κυψέλης καυσίμου. Για το λόγο αυτό θα δοθούν οι μαθηματικές εξισώσεις που περιγράφουν τη λειτουργία αυτών των υποσυστημάτων και θα αναλυθούν τα αποτελέσματά τους. Τέλος, θα γίνει ανάλυση του συστήματος ρύθμισης και θα δοθεί έμφαση στις μεταβλητές που πρέπει να ελέγχονται συνεχώς.

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΙΣΧΥΟΣ

Η υπό μελέτη μονάδα είναι σχεδιασμένη για παραγωγή ισχύος 10kW με βάση το παραγόμενο υδρογόνο και τα βασικά της μέρη περιγράφονται στο σχήμα 1. Μεθανόλη και νερό εξατμίζονται και προθερμαίνονται με τη χρήση των απαερίων ενός φούρνου και εισάγονται στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης. Παράλληλα, αέρας προθερμαίνεται και επίσης εισάγεται στον αντιδραστήρα. Ο λόγος των αντιδρώντων επιλέγεται έτσι ώστε να επιτευχθούν αδιαβατικές συνθήκες εντός του αντιδραστήρα. Μέσω προσομοιώσεων με χρήση του προγράμματος Aspen Plus[®], οι τιμές για τους λόγους H_2O/CH_3OH και O_2/CH_3OH είναι μεταξύ 1.5-1.7 και 0.1-0.15, αντίστοιχα. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται, παρατίθενται στον πίνακα 1.



Σχήμα 1. Διάγραμμα ροής για την παραγωγή ισχύος με χρήση υδρογόνου μέσω της αυτόθερμης αναμόρφωσης της μεθανόλης.

Το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα αναμόρφωσης, αφού ψυχθεί στην επιθυμητή θερμοκρασία, εισάγεται στον αντιδραστήρα εκλεκτικής οξείδωσης, όπου με τη χρήση αέρα λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις οξείδωσης (πίνακας 1). Ο λόγος O_2/CO επιλέγεται έτσι ώστε να επιτύχουμε >98% μετατροπή του CO. Μέσω προσομοιώσεων με χρήση του Aspen Plus[®] έχει βρεθεί πως λόγοι μεγαλύτεροι του 1 ικανοποιούν την απαίτηση αυτή.

Πίνακας 1. Αντιδράσεις στους δύο αντιδραστήρες

Αντιδραστήρας Αναμόρφωσης	Αντιδραστήρας εκλεκτικής οξειδωσης
$\text{CH}_3\text{OH} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$	$\text{CO} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	$\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	

Στην συνέχεια, το ρεύμα εξόδου από τον αντιδραστήρα εκλεκτικής οξειδωσης ψύχεται, απομακρύνεται το νερό και το πλούσιο σε υδρογόνο ρεύμα εισάγεται στην άνοδο της κυψέλης καυσίμου, όπου μόνη αντίδραση αποτελεί η παραγωγή νερού. Στη συνέχεια, το ρεύμα των απαερίων που δεν αντέδρασε, οδηγείται σε φούρνο για την καύση τους με στόχο την παραγωγή θερμότητας που θα χρησιμοποιηθεί για την εξάτμιση και προθέρμανση των αντιδρώντων του αντιδραστήρα αναμόρφωσης. Παράλληλα, στον φούρνο υπάρχει και η δυνατότητα χρήσης επιπλέον ποσότητας μεθανόλης εφόσον κριθεί απαραίτητη για τις θερμικές ανάγκες της μονάδας.

Τονίζεται πως για τις παραπάνω αντιδράσεις, επιλέχθηκαν κινητικές εκφράσεις τύπου Arrhenius [3], που θεωρούνται ικανοποιητικές για το σκοπό της συγκεκριμένης μελέτης καθώς επιτυγχάνεται η απαιτούμενη ακρίβεια στην περιγραφή των βασικών φαινομένων της διεργασίας.

ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΥΠΟΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

A. Αντιδραστήρες αναμόρφωσης και εκλεκτικής οξειδωσης

Οι βασικές εξισώσεις που περιγράφουν τη λειτουργία των δύο καταλυτικών αντιδραστήρων βασίζονται στα ισοζύγια μάζας και ενέργειας για ένα ψευδο-ομογενές σύστημα τύπου σταθερής κλίνης (packed-bed). Η διακριτοποίηση της αξονικής και ακτινικής διάστασης πραγματοποιήθηκε με 50 και 5 διαστήματα αντίστοιχα. Παράλληλα, δίδονται και οι σχέσεις που συνδέουν την ροή των αντιδρώντων και την ταχύτητα του ρευστού με την ογκομετρική ροή.

Ισοζύγιο Μάζας

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial(u \cdot C_i)}{\partial z} - \varepsilon_{\text{cat}} \cdot D_z \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \varepsilon_{\text{cat}} \cdot D_r \cdot \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = \sum_{j=1}^{\infty} v_{i,j} \cdot R_j \quad (1)$$

Ισοζύγιο Ενέργειας

$$\frac{\partial(\sum_{i=1}^N \rho_i \cdot C_{p,i} \cdot T)}{\partial t} + \frac{\partial(u \cdot \sum_{i=1}^N \rho_i \cdot C_{p,i} \cdot T)}{\partial z} - k_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - k_r \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) = - \sum_{j=1}^{\infty} R_j \cdot (\Delta H_{R,T}) - \frac{4 \cdot U}{2 \cdot r} (T - T_c) \quad (2)$$

Ισοζύγιο Ψυκτικού Μέσου στον Αντιδραστήρα Εκλεκτικής Οξειδωσης

$$\rho_c \cdot V_c \cdot C_{p,c} \cdot \frac{dT_c}{dt} = F_c \cdot C_{p,c} \cdot (T_{c,in} - T_c) + Q_{th} \quad (3)$$

Σχέσεις ροής αντιδρώντων, συνολικής ογκομετρικής ροής και ταχύτητας ρευστού

$$F_i = Q \cdot C_i \quad (4)$$

$$Q = \frac{\sum_{i=1}^R F_i \cdot R \cdot T}{P_{\text{reactor}}} \quad (5)$$

$$u = Q / S \quad (6)$$

Οι οριακές συνθήκες που απαιτούνται για την ολοκλήρωση των παραπάνω εξισώσεων στα άκρα των αντιδραστήρων καθώς και στην περιφέρεια και στο κέντρο τους, είναι τύπου Dirichlet και Neumann. Με στόχο την απλοποίηση του πολύπλοκου προβλήματος επίλυσης του ολοκληρωμένου συστήματος γίνονται ορισμένες παραδοχές [8]: 1) Ισχύει ο νόμος των ιδανικών αερίων για τα συστατικά της αέριας φάσης, 2) ομοιόμορφη θερμοκρασία στην επιφάνεια του καταλύτη, 3) σταθερή πίεση αντιδραστήρα, 4) αμελητέες διαφορές μεταξύ στερεής και ρευστής φάσης, 5) σταθερές φυσικές ιδιότητες σε όλο το φάσμα λειτουργίας των υποσυστημάτων, 6) η θερμοκρασία του μανδύα ψύξης στον αντιδραστήρα εκλεκτικής οξειδωσης είναι ομοιόμορφη, ενώ η αντίσταση στη μεταφορά θερμότητας υφίσταται μεταξύ του τείχους του αντιδραστήρα (βρίσκεται στην θερμοκρασία του ψυκτικού μέσου) και των συστατικών του και 7) σταθερή ταχύτητα ρευστού. Με βάση τις παραπάνω παραδοχές, οι αντιδραστήρες μπορούν να περιγραφούν με ένα ψευδο-ομογενές, δύο διαστάσεων μαθηματικό μοντέλο. Εμπειρικές συσχετίσεις χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των D_z , D_r , k_z και k_r [8].

B. Κυψέλη Καυσίμου τύπου PEM

Η θερμοδυναμική τάση ανά κελλί (E , Volt) για την κυψέλη καυσίμου δίδεται από την εξ. (7), όπου η τάση είναι ίση με την ελεύθερη ενέργεια Gibbs (ΔG_f , J/mol), διαιρούμενη με τη ροή του φορτίου των δύο ηλεκτρονίων (n_e), [9]:

$$E = \frac{-\Delta G_f}{n_e \cdot F} \quad (7)$$

Όμως, η πραγματική τάση (V_{fc} , Volt) είναι μικρότερη λόγω απωλειών ενεργοποίησης (V_{act}), ωμικών απωλειών (V_{ohmic}) και απωλειών συγκέντρωσης (V_{conc}). Έτσι, η τάση της κυψέλης καυσίμου δίδεται ως [9]:

$$V_{fc} = E - V_{act} - V_{ohmic} - V_{conc} \quad (8)$$

Οι απώλειες τάσεων εξαρτώνται από τις μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και από τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου. Το ισοζύγιο μάζας για την άνοδο και την κάθοδο, δίδεται από την εξ. (9), όπου ο τελευταίος όρος της είναι θετικός όταν λαμβάνεται υπόψη η παραγωγή νερού. Αντίστοιχα, το θερμικό μοντέλο δίδεται από την εξ. (10) [10].

$$\frac{d(V_{an/cat} \cdot C_i)}{dt} = Q_{an/cat} \cdot (C_{i,in} - C_i) - \frac{n_c \cdot I}{n_e \cdot F} \cdot n_F \quad (9)$$

$$C_i \cdot \frac{dT_{fc}}{dt} = n_c \cdot I^2 \cdot (R_a + R_{int}) - (T_{fc} - T_{amb}) / R_t \quad (10)$$

Οι αντιστάσεις R_a (Ω) and R_{int} (Ω) σχετίζονται με τις απώλειες ενεργοποίησης και τις ωμικές απώλειες και δίδονται από μη γραμμικές σχέσεις [10].

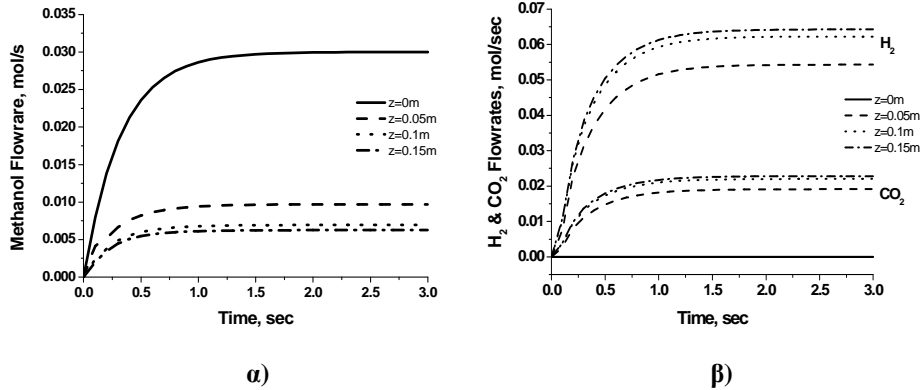
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ

Οι αντιδραστήρες αναμόρφωσης και εκλεκτικής οξειδωσης έχουν διάμετρο 0.1m και μήκος 0.15m και 0.12m, αντιστοίχως.

A. Αντιδραστήρας Αναμόρφωσης

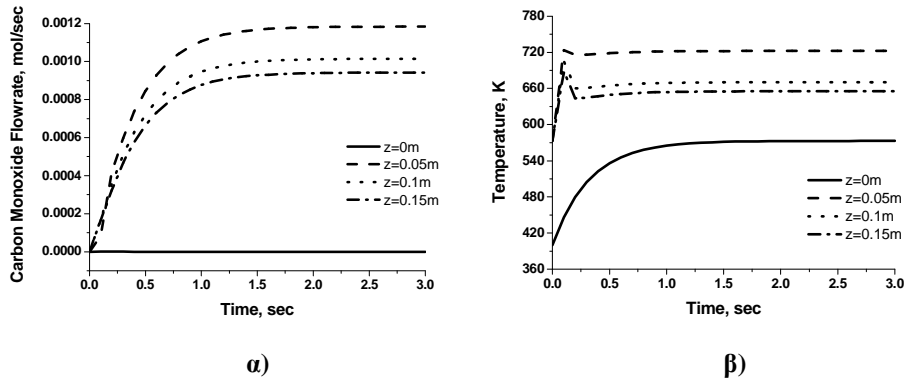
Στο σχήμα 2α, παρουσιάζεται η μεταβολή της ροής της μεθανόλης χρονικά και χωρικά. Όπως είναι αναμενόμενο, η μετατροπή της αυξάνει κατά μήκος του αντιδραστήρα (μείωση της ροής) και η τελική μετατροπή στην έξοδο του, εμφανίζεται να είναι ~80%. Η μόνιμη κατάσταση

επιτυγχάνεται σε περίπου 3sec και ο χρόνος επίτευξης της αυξάνει με μείωση της ροής εισόδου των αντιδρώντων (αύξηση του χρόνου παραμονής του ρευστού στον αντιδραστήρα). Αντίστοιχα, στο σχήμα 2β, οι ροές του υδρογόνου και του διοξειδίου του άνθρακα αυξάνονται κατά μήκος του αντιδραστήρα, λόγω της κατανάλωσης της μεθανόλης. Ο λόγος H_2/CO_2 είναι κοντά στην τιμή του 3 που υπολογρεύεται από τις αντιδράσεις του πίνακα 1.



Σχήμα 2. α) Ροή μεθανόλης ως συνάρτηση του χρόνου, β) ροή υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα ως συνάρτηση του χρόνου.

Στο σχήμα 3α, παρατηρείται η αύξηση του CO στην αρχή του αντιδραστήρα που ακολουθείται από μείωση, λόγω της αντίστροφης αντίδρασης water-gas-shift (πίνακας 1). Τέλος, το σχήμα 3β παρουσιάζει το προφίλ της θερμοκρασίας, όπου και παρατηρείται ο συνδυασμός των εξώθερμων και ενδόθερμων αντιδράσεων. Στην αρχή του αντιδραστήρα (z=0.05m) παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας λόγω της εξώθερμης μερικής οξειδωσης και στη συνέχεια ακολουθεί μείωση της θερμοκρασίας καθώς υπερτερούν οι ενδόθερμες.

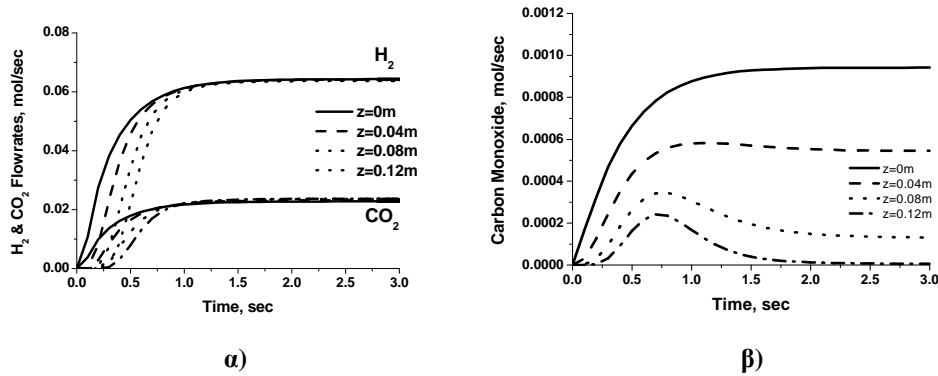


Σχήμα 3. α) Ροή μονοξειδίου του άνθρακα ως συνάρτηση του χρόνου, β) θερμοκρασιακό προφίλ ως συνάρτηση του χρόνου.

B. Αντιδραστήρας Εκλεκτικής Οξειδωσης

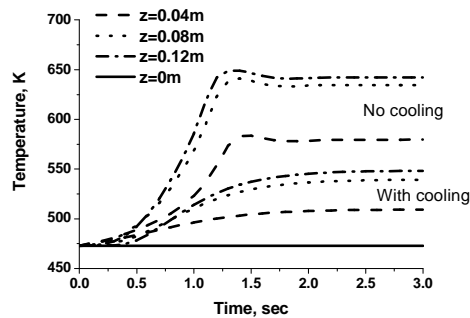
Οι ροές εισόδου του αντιδραστήρα εκλεκτικής οξειδωσης είναι ίσες με τις ροές εξόδου του αντιδραστήρα αναμόρφωσης. Υπενθυμίζεται όμως, πως το ρεύμα των αερίων ψύχεται προτού εισαχθεί στον αντιδραστήρα εκλεκτικής οξειδωσης (μείωση 200-250°C), αλλά για τη συγκεκριμένη μελέτη παραλείπεται η δυναμική προσομοίωση των εναλλακτών της μονάδας, καθώς εστιάζομαστε στα βασικά της τμήματα μόνο. Το σχήμα 4α, παρουσιάζει τις ροές του υδρογόνου και του διοξειδίου του άνθρακα στον αντιδραστήρα εκλεκτικής οξειδωσης. Όπως παρατηρείται, η μείωση στο υδρογόνο και η αύξηση του διοξειδίου του άνθρακα είναι αρκετά μικρές και για αυτό φαίνεται σαν να διατηρούνται σχεδόν σταθερές. Η μετατροπή του υδρογόνου είναι περίπου 1-3% που κρίνεται ικανοποιητική, καθώς δεν επιθυμούμε μεγαλύτερες απώλειες. Αντίστοιχα, στο σχήμα 4β, παρουσιάζεται η μείωση του CO με τη χρήση του αέρα κατά την εκλεκτική οξειδωση του, όπου στο τέλος του αντιδραστήρα και μετά

την επίτευξη της μόνιμης κατάστασης, επιτυγχάνονται τα επιθυμητά επίπεδα (<50ppm) που απαιτούνται για τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου.



Σχήμα 4. α) Ροή υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα ως συνάρτηση του χρόνου, β) ροή μονοξειδίου του άνθρακα ως συνάρτηση του χρόνου.

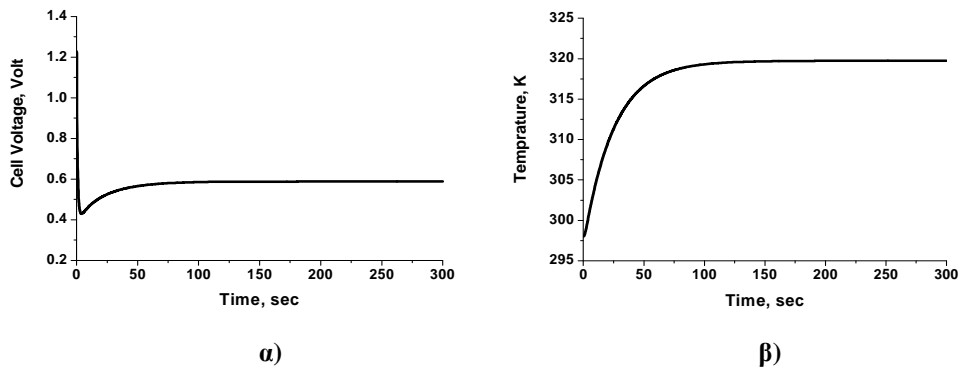
Τέλος, το θερμοκρασιακό προφίλ του αντιδραστήρα εκλεκτικής οξείδωσης, παρουσιάζεται στο σχήμα 5. Συγκεκριμένα, παρατηρείται η αύξηση της θερμοκρασίας λόγω των ισχυρά εξώθερων αντιδράσεων οξείδωσης και καθώς το ρευστό κινείται κατά μήκος του αντιδραστήρα η θερμοκρασία αυξάνει. Το σύστημα ψύξης όμως, διατηρεί την θερμοκρασία σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με την περίπτωση απουσίας του (εμφάνιση υψηλότερων επιπέδων θερμοκρασίας στο σχήμα 5).



Σχήμα 5. Θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος του αντιδραστήρα εκλεκτικής οξείδωσης

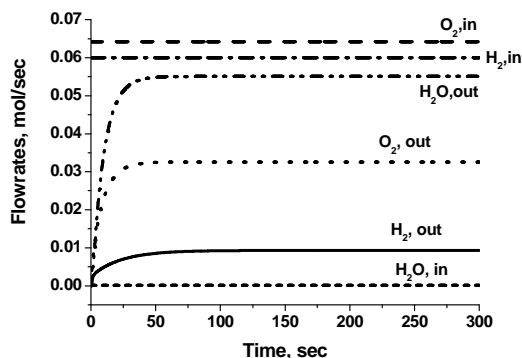
Γ. Κυψέλη Καυσίμου τύπου PEM

Η κυψέλη καυσίμου αποτελείται από 60 κελιά σε σειρά. Στο σχήμα 6α, παρουσιάζεται η τάση της κυψέλης (ανά κελί) συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 6. α) Τάση κυψέλης ως συνάρτηση του χρόνου, β) θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου ως συνάρτηση του χρόνου.

Το ρεύμα λειτουργίας ορίζεται στα 150A που θεωρούμε ότι φτάνει στη μόνιμη του κατάσταση πολύ γρήγορα. Στην αρχή του χρόνου, η τάση μειώνεται λόγω της αύξησης του ρεύματος (<10sec), αλλά καθώς η θερμοκρασία αυξάνει (εξ. 10), ευνοείται η αύξηση της τάσης [9]. Η μόνιμη κατάσταση επιτυγχάνεται περίπου μετά το πέρας των 300sec, όπου γίνεται αντιληπτό, πως η δυναμική της κυψέλης καυσίμου είναι αρκετά αργή σε σχέση με τη γρήγορη δυναμική των δύο αντιδραστήρων. Τέλος, το σχήμα 7, παρουσιάζει τις ροές υδρογόνου, οξυγόνου και νερού συναρτήσει του χρόνου. Όπως παρατηρείται, μία μετατροπή υδρογόνου της τάξης του 80-85% συντελείται στην κυψέλη καυσίμου για την παραγωγή της ισχύος που θα εξυπηρετήσει τις ανάγκες του φορτίου.



Σχήμα 7. Ροές υδρογόνου, οξυγόνου και νερού ως συνάρτηση του χρόνου στην κυψέλη καυσίμου.

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΕΠΙ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΡΥΘΜΙΣΗΣ ΤΗΣ ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ

Όπως μπορεί να διαπιστωθεί, η λειτουργία της ολοκληρωμένης μονάδας απαιτεί την ανάπτυξη ενός αξιόπιστου συστήματος ελέγχου. Οι μεταβλητές που απαιτούν συνεχή παρακολούθηση αφορούν τις θερμοκρασίες στους δύο αντιδραστήρες, το επίπεδο του CO στον αντιδραστήρα εκλεκτικής οξειδωσης και τέλος, την αποδιδόμενη στο φορτίο ισχύ. Στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης, η θερμοκρασία μπορεί να ελεγχθεί με τον λόγο O_2/CH_3OH και αντίστοιχα στον αντιδραστήρα εκλεκτικής οξειδωσης, με βάση τη ροή του ψυκτικού μέσου. Η συγκέντρωση του CO μπορεί να ελεγχθεί με βάση την επιλογή των λόγων H_2O/CH_3OH και O_2/CO , των οποίων η τιμή θα μπορεί να βελτιστοποιείται συνεχώς με βάση μία αντικειμενική συνάρτηση που θα λαμβάνει υπόψη τις εκάστοτε συνθήκες της μονάδας. Επιπλέον, αλλαγές στην ισχύ του φορτίου, θα αντιλαμβάνονται και θα τροποποιείται η παροχή της μεθανόλης στην είσοδο του αντιδραστήρα αναμόρφωσης με στόχο την παραγωγή της κατάλληλης ποσότητας υδρογόνου, το οποίο τροφοδοτούμενο στην κυψέλη καυσίμου θα δώσει την απαιτούμενη ισχύ.

Η θεωρία προβλεπτικού ελέγχου (model predictive control) αποτελεί την πιο κατάλληλη περίπτωση για την ανάπτυξη του συστήματος ελέγχου, καθώς η όλη μονάδα θα παρακολουθείται με βάση το αναπτυγμένο μαθηματικό μοντέλο. Παρόλα αυτά, ιδιαίτερη σημασία πρέπει να δοθεί στο γεγονός πως αργές και γρήγορες δυναμικές εμφανίζονται στο σύστημα (π.χ. η γρήγορη μερική οξειδωση και η αργή αναμόρφωση της μεθανόλης). Για αυτές τις περιπτώσεις, προτείνεται να εξετασθεί το πρόβλημα από την σκοπιά της θεωρίας διαταραχών, καθώς μπορεί να εξαλείψει τέτοιου είδους προβλήματα [11].

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη συγκεκριμένη εργασία, παρουσιάστηκε η λειτουργία ενός ολοκληρωμένου συστήματος παραγωγής ισχύος με χρήση μεθανόλης ως κύριο καύσιμο. Το αναπτυγμένο μαθηματικό μοντέλο βρέθηκε να περιγράφει με αρκετά ικανοποιητική ακρίβεια τα φαινόμενα που εμφανίζονται κατά τη συνδυασμένη λειτουργία των δύο αντιδραστήρων και της κυψέλης καυσίμου, όπου και αναλύθηκαν τα δυναμικά αποτελέσματα των υποσυστημάτων. Δυναμικές δύο διαφορετικών χρονικών σταθερών (αργές και γρήγορες) παρατηρήθηκαν στο

ολοκληρωμένο σύστημα που απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή κατά τη μελλοντική ανάπτυξη του συστήματος ελέγχου.

ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

C_i : συγκέντρωση του συστατικού i , mol/m ³	R : παγκόσμια σταθερά αερίων, bar m ³ /mol K
$C_{p,c}$: ειδική θερμότητα ψυκτικού, J/ K Kg	R_j : ρυθμός της αντίδρασης j , mol/m ³ s
$C_{p,i}$: ειδική θερμότητα του συστατικού i , J/K kg	R_i : θερμική αντίσταση, °C/W
C_i : θερμοχωρητικότητα, J/°C	t : χρόνος, sec
D_r : ακτινική διαχυτότητα, m ² /s	S : διατομή αντιδραστήρα, m ²
D_z : αξονική διαχυτότητα, m ² /s	T : θερμοκρασία, K
F : σταθερά Faraday, Cb/mol	T_c : θερμοκρασία ψυκτικού, K
F_c : ροή ψυκτικού, kg/s	T_{fc} : θερμοκρασία κυψέλης καυσίμου, °C
F_i : ροή του συστατικού i , mol/s	T_{amb} : θερμοκρασία περιβάλλοντος, °C
j : αριθμός αντιδράσεων στους αντιδραστήρες	U : συντελεστής μεταφοράς θερμότητας, J/ m ² s K
I : ρεύμα λειτουργίας, A	u : ταχύτητα ρευστού, m/s
i : συστατικό διεργασίας, CH ₃ OH, H ₂ O, O ₂ , H ₂ , CO ₂ , CO, N ₂	$V_{an/cat}$: όγκος ανόδου/καθόδου, m ³
k_r : ακτινική θερμική αγωγιμότητα, J/m s K	V_c : όγκος ψυκτικού μανδύα, m ³
k_z : αξονική θερμική αγωγιμότητα, J/m s K	z : μήκος αντιδραστήρα, m
n_c : αριθμός κελλιών	$\Delta H_{R,T,j}$: ενθαλπία αντίδρασης j σε θερμοκρασία T , J/mol
η_F : απόδοση Faraday, %	ϵ_{cat} : κλάσμα κενού όγκου στον καταλύτη
$P_{reactor}$: πίεση αντιδραστήρα, bar	ν_{ij} : στοιχειομετρικός συντελεστής συστατικού i για την αντίδραση j
Q : ογκομετρική ροή, m ³ /s	ρ_i : πυκνότητα συστατικού i , kg/m ³
Q_{th} : ρυθμός θερμότητας που παράγεται, W	ρ_c : πυκνότητα ψυκτικού, kg/m ³
$Q_{an/cat}$: ροή ανόδου/καθόδου, m ³ /s	
r : ακτίνα αντιδραστήρα, m	

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Ipsakis D., Voutetakis S., Seferlis P., Stergiopoulos F., and Elmasides C., International Journal of Hydrogen Energy, In Press, Corrected Proof, Available Online September 4 2008
- [2] Ipsakis D., Voutetakis S., Seferlis P., Stergiopoulos F., Papadopoulou S. and Elmasides C., Energy, vol. 33, 2008, pp. 1537-1550
- [3] Ouzounidou M., Ipsakis D., Voutetakis S., Papadopoulou S. and P. Seferlis, submitted in Energy (Special Issue for PRES08), unpublished
- [4] Lindström B. Petterson L.J., International Journal of Hydrogen Energy, vol. 26, 2001, pp. 923-933.
- [5] Amphlett J. C., Creber K. A. M., Davis J. M., Mann R. F., Peppley B. A. and Stokes D. M., International Journal of Hydrogen Energy, vol. 19, 1994, pp. 131-137
- [6] Suh J. S., Lee M. T., Greif R. and Grigoropoulos C.P., Journal of Power Sources, Vol. 173, 2007, pp. 458-466
- [7] Cipiti F., Pino L., Vita A., Laganà M. and Recupero V., International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, 2007, pp. 4040-4051
- [8] Iordanidis A.A., Phd Dissertation: Mathematical Modeling of catalytic fixed bed reactors, Twente University, 2002
- [9] Larminie J. and Dicks A., Fuel Cell Systems Explained, 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd, 2003
- [10] Khan M.J., and Iqbal M.T., Renewable Energy, Volume 30, 2005, Pages 421-439
- [11] Kumar A. and Daoutidis P., Control of nonlinear differential algebraic equation systems, Chapman & Hall/CRC, New York, Washington D.C., 1999