

739
M/X



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΕΙΡΑΙΑ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΗΠΙΩΝ ΜΟΡΦΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ &
ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΓΡΑΜΜ. ΜΗΧ/ΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΣΣΕΙΑΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΤΑΘΜΩΝ ΑΠΕ ΣΕ
ΑΥΤΟΝΟΜΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΔΙΚΤΥΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ
ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ



ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ:
Ανδρέαδης Δημήτρης
Α.Μ. 36995

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΤΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Καθ. Εφαρμογών Κοσμάς Καβαδίας



ΠΕΙΡΑΙΑΣ
ΜΑΡΤΙΟΣ 2013

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το υδρογόνου συχνά παρουσιάζεται ως το καύσιμο που πρόκειται να οδηγήσει στην επίλυση τόσο της υπερθέρμανσης του πλανήτη όσο και της εξάντλησης των ορυκτών ενεργειακών πόρων. Ωστόσο, οι τεχνολογίες του υδρογόνου βρίσκονται ακόμα σε πρώιμη κατάσταση, με απογοητευτικές αποδόσεις σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα. Η προσομοίωση των τεχνολογιών του έχει οδηγήσει στη βελτίωση του βαθμού απόδοσης.

Για το σκοπό αυτό, στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται οι εμπορικά αναπτυγμένες τεχνολογίες υδρογόνου καθώς επίσης και τα μαθηματικά υπολογιστικά μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί με σκοπό την προσομοίωση τους. Στη συνέχεια αναπτύσσεται μια εφαρμογή σε Microsoft Excel με σκοπό την προσομοίωση ενός συστήματος υδρογόνου. Συγκεκριμένα το σύστημα αυτό αποτελείται από μια αλκαλική μονάδα ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή υδρογόνου όπου στη συνέχεια θα αποθηκεύεται σε δεξαμενές μεταλλουδριδίων. Το παραγόμενο υδρογόνο χρησιμοποιείται σε κυψέλη καυσίμου PEM για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τέλος, γίνεται προσομοίωση ενός αντίστοιχου συστήματος όπου εφαρμόζονται περικοπές αιολικής ενέργειας τριών ετών.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Παραγωγή υδρογόνου, Μονάδα ηλεκτρόλυσης, Αποθήκευση υδρογόνου, Δεξαμενές μεταλλουδριδίων, Κυψέλη καυσίμου, Παραγωγή ηλεκτρική ενέργειας.

ABSTRACT

The hydrogen is often presented as the fuel which is going to solve both global warming and the depletion of fossil energy resources. However, hydrogen technology is at an early state, with disappointing yields compared to conventional systems. But simulation is going to improve the efficiency.

For this purpose, in this thesis we present the recent commercially hydrogen technologies as well as the mathematical models that have been developed to simulate them. Then we developed an application in Microsoft Excel to simulate a hydrogen system. Specifically this system consists of an alkaline electrolyzer to produce hydrogen which then will be stored in metal hydride tanks. The produced hydrogen is used in PEM fuel cell to generate electricity. Finally, we apply a three year excess wind energy in a corresponding simulation system.

KEYWORDS: Hydrogen production, Electrolyzer, Hydrogen storage, Metal hydride tanks, Fuel cells, Electric energy generation.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	σελ 9
1.1 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	σελ 10
1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	σελ 10
1.3 ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	σελ 13
2. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	σελ 16
2.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	σελ 16
2.1.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΟΡΥΚΤΑ ΚΑΥΣΙΜΑ	σελ 17
2.1.1.1. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ	σελ 17
2.1.1.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΑΝΘΡΑΚΑ	σελ 19
2.1.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ	σελ 19
2.1.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕΣΩ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ	σελ 20
2.1.3.1. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΝΕΡΟΥ	σελ 20
I. ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ	σελ 22
II. ΜΟΝΑΔΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ PEM	σελ 27
2.1.3.2. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΥΨΗΛΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ	σελ 29
2.2 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	σελ 30
2.2.1 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΑΕΡΙΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΔΕΞΑΜΕΝΗ ΥΠΟ ΠΙΕΣΗ	σελ 31
2.2.2 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΥΓΡΗ ΜΟΡΦΗ	σελ 31
2.2.3 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΕ ΔΕΞΑΜΕΝΗ ΜΕΤΑΛΛΟ-ΥΔΡΙΔΙΩΝ	σελ 34
2.3 ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	σελ 38
2.3.1 ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	σελ 40
2.3.2 ΤΥΠΟΙ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	σελ 42
I. ΑΛΚΑΛΙΚΕΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	σελ 43
II. ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ PEM	σελ 44

3. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ	σελ 46
3.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ	σελ 47
3.1.1 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ	σελ 47
3.1.2 ΗΛΕΚΤΡΟ-ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ	σελ 50
3.1.3 ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ	σελ 51
3.2 ΜΟΝΑΔΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ	σελ 52
3.2.1 ΓΕΝΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	σελ 52
3.2.2 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ	σελ 53
3.2.2.1 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ	σελ 54
3.2.2.2 ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ	σελ 55
3.2.2.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	σελ 57
3.2.2.4 ΘΕΡΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ	σελ 59
3.2.2.5 ΥΔΡΑΥΛΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ	σελ 62
3.3 ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	σελ 63
3.3.1 ΜΟΝΤΕΛΟ ΠΡΟΣΩΡΙΝΗΣ ΔΕΞΑΜΕΝΗΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ (buffer storage)	σελ 63
3.3.2 ΓΕΝΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΕΞΑΜΕΝΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟ- ΥΔΡΙΔΙΩΝ	σελ 64
3.3.3 ΜΟΝΤΕΛΟ ΜΕΤΑΛΛΟ – ΥΔΡΙΔΙΩΝ	σελ 67
3.4 ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	σελ 69
3.4.1 ΓΕΝΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	σελ 69
3.4.2 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	σελ 71
3.4.2.1 ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ – ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ	σελ 74
3.4.2.2 ΘΕΡΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ	σελ 76
4. ΑΝΑΛΥΣΗ & ΕΛΕΓΧΟΣ ΜΟΝΤΕΛΩΝ	σελ 79
4.1 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΙ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΜΟΝΑΔΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ	σελ 79
4.2 ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ ΚΑΙ ΑΠΛΟΠΟΙΗΣΕΙΣ	σελ 81

5. ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ	σελ 83
5.1 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ	σελ 83
5.1.1 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΟΝΑΔΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ	σελ 84
5.1.2 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΕΞΑΜΕΝΗΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	σελ 93
5.1.3 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	σελ 98
5.2 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΠΕΡΙΚΟΠΩΝ ΠΕΡΙΣΣΕΙΑΣ ΑΙΟΛΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ ΣΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ	σελ 105
6. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	σελ 112
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	σελ 114

Λίστα Σχημάτων:

Σχήμα 1.1 Διάγραμμα φάσεων υδρογόνου	σελ 14
Σχήμα 2.1 Αλκαλικό ηλεκτρολυτικό κελί	σελ 23
Σχήμα 2.2 Σχηματική απεικόνιση μονοπολικού συγκροτήματος κελιών	σελ 25
Σχήμα 2.3 Απεικόνιση διπολικής συστοιχίας	σελ 25
Σχήμα 2.4 Το σχηματική απεικόνιση της καρδιά ενός PEM ηλεκτρολύτη	σελ 28
Σχήμα 2.5 Δεξαμενή αποθήκευσης αέριου υδρογόνου υπό πίεση	σελ 31
Σχήμα 2.6 Δεξαμενή αποθήκευσης υγρού υδρογόνου	σελ 33
Σχήμα 2.7 Διαγράμματος φάσεων απορρόφησης υδρογόνου σε μεταλλικά υδρίδια	σελ 35
Σχήμα 2.8 Απεικόνιση λειτουργίας κυψέλης καυσίμου	σελ 40
Σχήμα 2.9 Δομή μιας κυψέλης καυσίμου. Οι δύο διπολικές πλάκες, περιέχουν την άνοδο, τον ηλεκτρολύτη και την κάθοδο.	σελ 42
Σχήμα 2.10 Αλκαλική κυψέλη καυσίμου	σελ 43
Σχήμα 2.11 Κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων	σελ 45
Σχήμα 3.1 Σχηματική απεικόνιση συστήματος υδρογόνου με δεξαμενή αποθήκευσης μέταλλουυδριδίων.	σελ 47
Σχήμα 3.2 Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες της αποσύνθεσης του νερού για πίεση $p = 1 \text{ bar}$	σελ 50
Σχήμα 3.3 Η επιρροή της πίεσης στις θερμοδυναμικές ιδιότητες της αποσύνθεσης του νερού	σελ 51
Σχήμα 3.4 Αλκαλικό ηλεκτρολυτικό κελί	σελ 54
Σχήμα 3.5 Χαρακτηριστικές καμπύλες $I - U$	σελ 57
Σχήμα 3.6 Σχηματική απεικόνιση ισόθερμης καμπύλης πίεσης-συγκέντρωσης	σελ 65
Σχήμα 3.7 Διάγραμμα πίεσης-συγκέντρωσης του υδρογόνου κατά την αποθήκευσή του σε μεταλλικό υδρίδιο.	σελ 66
Σχήμα 3.8 Αρχή λειτουργίας μιας PEM κυψέλης καυσίμου	σελ 71
Σχήμα 3.9 Χαρακτηριστική τάσης – ρεύματος μίας κυψέλης καυσίμου	σελ 74
Σχήμα 5.1 Λογικό διάγραμμα εντολών για τον έλεγχο της απορροφόμενης ισχύος	σελ 85
Σχήμα 5.2 Λογικό διάγραμμα εντολών για τη παραγωγή υδρογόνου	σελ 86
Σχήμα 5.3 Λογικό διάγραμμα εντολών για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας της μονάδας ηλεκτρόλυσης	σελ 86
Σχήμα 5.4 Λογικό διάγραμμα εντολών για την αποθήκευση στη προσωρινή δεξαμενή buffer	σελ 94
Σχήμα 5.5 Λογικό διάγραμμα εντολών για τη κυψέλη καυσίμου	σελ 100
Σχήμα 5.6 Λογικό διάγραμμα εντολών για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας της κυψέλης καυσίμου	σελ 101

Λίστα Πινάκων:

Πίνακας 1.1 Ενεργειακό περιεχόμενο διαφόρων καυσίμων	σελ 15
Πίνακας 2.1 Παγκόσμια παραγωγή υδρογόνου	σελ 18
Πίνακας 2.2 Σύγκριση των τεχνολογιών για την παραγωγή H_2 από φυσικό αέριο	σελ 21
Πίνακας 2.3 Τα ηλεκτρολυτικά κελιά και οι ιδιότητες τους	σελ 21
Πίνακας 2.4 Οι αντιδράσεις για διαφορετικούς τύπους ηλεκτρολυτών	σελ 36
Πίνακας 2.5 Βασικότεροι τύποι μεταλλικών υδριδίων, πρότυπων ενώσεων και κρυσταλλικών δομών	σελ 38
Πίνακας 2.6 Ενεργειακές πυκνότητες των κυριότερων σημερινών συμβατικών μεθόδων αποθήκευσης του υδρογόνου	σελ 43
Πίνακας 2.7 Συνοπτικός πίνακας των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται σε κάθε τύπο κυψέλης καυσίμου	σελ 44
Πίνακας 3.1 Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο αλκαλικούς και	

	στους PEM ηλεκτρολύτες κάθε τύπο κυψέλης καυσίμου	σελ 52
Πίνακας 3.2	Οι αντιδράσεις ανόδου και καθόδου λαμβάνουν χώρα σε μια αλκαλική και μια PEM κυψέλη καυσίμου	σελ 69
Πίνακας 5.1	Δεδομένα εισόδου εφαρμογής	σελ 83
Πίνακας 5.2	Φυσικές σταθερές εφαρμογής	σελ 83
Πίνακας 5.3	Στοιχεία και παράμετροι εισαγωγής της δεξαμενής Μεταλλουδριδίων	σελ 95
Πίνακας 5.4	Παράμετροι καθ στοιχείου κυψέλης καυσίμου	σελ 98
Πίνακας 5.5	Παράμετροι και φυσικές σταθερές	σελ 98
Πίνακας 5.6	Αποτελέσματα προσομοίωσης Ροζακέα	σελ 107
Πίνακας 5.7	Αποτελέσματα προσομοίωσης περικοπών αιολικής ισχύος	σελ 107

Λίστα Εικόνων:

Εικόνα 2.1	Σταθμός παραγωγής υδρογόνου από αναμόρφωση του φυσικού αερίου	σελ 18
Εικόνα 2.2	Εμπορική PEM μονάδα ηλεκτρόλυσης	σελ 27
Εικόνα 2.3	Αλκαλική μονάδα ηλεκτρόλυσης	σελ 29
Εικόνα 2.4	Οι βασικότερες μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου	σελ 30
Εικόνα 2.5	Αποθηκευτής LH ₂ χωρητικότητας 3800 m ³ στο διαστημικό κέντρο απογείωσης Kennedy στη Φλόριδα	σελ 33
Εικόνα 2.6	Δομή τύπου AB ₅	σελ 37
Εικόνα 2.7	Δομή τύπου AB	σελ 37
Εικόνα 2.8	Δομή τύπου AB ₃	σελ 37

Λίστα Γραφημάτων:

Γράφημα 5.1	Χαρακτηριστική τάσης – ρεύματος	σελ 84
Γράφημα 5.2	Χρονοδιάγραμμα περίσσειας ισχύος	σελ 88
Γράφημα 5.3	Χρονοδιάγραμμα ισχύος	σελ 88
Γράφημα 5.4	Παραγωγή υδρογόνου	σελ 89
Γράφημα 5.5	Παραγόμενη θερμική ενέργεια	σελ 89
Γράφημα 5.6	Ισοζύγιο θερμικής ενέργειας	σελ 90
Γράφημα 5.7	Θερμοκρασία λειτουργίας °C	σελ 90
Γράφημα 5.8	Βαθμοί απόδοσης μονάδας ηλεκτρόλυσης	σελ 92
Γράφημα 5.9	Χρονοδιάγραμμα κατάστασης αποθηκευμένου όγκου H ₂ εντός της δεξαμενής	σελ 93
Γράφημα 5.10	Χρονοδιάγραμμα κατάστασης πίεσης εντός της δεξαμενής	σελ 94
Γράφημα 5.11	Καμπύλη απορρόφησης υδρογόνου	σελ 96
Γράφημα 5.12	Χρονοδιάγραμμα παροχής υδρογόνου	σελ 101
Γράφημα 5.13	Ενεργειακό ισοζύγιο κυψέλης καυσίμου	σελ 102
Γράφημα 5.14	Χρονοδιάγραμμα παραγόμενης ισχύος	σελ 102
Γράφημα 5.15	Βαθμοί απόδοσης Κυψέλης καυσίμου	σελ 103
Γράφημα 5.16	Διαχρονική εξέλιξη περίσσειας αιολικής ισχύος	σελ 106
Γράφημα 5.17	Παραγόμενο υδρογόνο ανά ονομαστική ισχύς μον. Ηλεκτρόλυσης	σελ 108
Γράφημα 5.18	Απορροφόμενη ενέργεια ανά ονομαστική ισχύς μον. Ηλεκτρόλυσης	σελ 109
Γράφημα 5.19	Απορριπτόμενη ενέργεια ανά ονομαστική ισχύς μον. Ηλεκτρόλυσης	σελ 109
Γράφημα 5.20	Απαιτούμενη ενέργεια απ' το δίκτυο ανά ισχύς μον. Ηλεκτρόλυσης	σελ 110
Γράφημα 5.21	Παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια από τη κυψέλη καυσίμου ανά ονομαστική ισχύς μον. Ηλεκτρόλυσης	σελ 110

Κεφάλαιο 1^ο . Εισαγωγή. Σ' αυτό το κεφάλαιο γίνεται μια εισαγωγική αναφορά στο υδρογόνο όπου παραθέτεται η ιστορική αναδρομή του υδρογόνου καθώς επίσης και κάποια γενικά χαρακτηριστικά (φυσικές και χημικές ιδιότητες) του υδρογόνου.

Κεφάλαιο 2^ο . Τεχνολογική ανασκόπηση υδρογόνου. Εδώ παρουσιάζονται οι υφιστάμενες τεχνολογίες παραγωγής, αποθήκευσης και κατανάλωσης του υδρογόνου.

Κεφάλαιο 3^ο . Μοντελοποίηση. Παραθέτονται τα μαθηματικά μοντέλα τα οποία διέπουν τις συσκευές που χρησιμοποιούνται για το σκοπό της προσομοίωσης.

Κεφάλαιο 4^ο . Ανάλυση και έλεγχος μοντέλων. Παραθέτονται κάποιοι περιορισμοί καθώς και παραδοχές που έγιναν στην παρούσα εργασία.

Κεφάλαιο 5^ο . Προσομοίωση συστημάτων. Στο τελευταίο κεφάλαιο αυτής της εργασίας παρουσιάζεται μια εφαρμογή που δημιουργήθηκε σε MS excel με σκοπό την προσομοίωσης ενός συστήματος υδρογόνου όπου αναλύεται σε μια μονάδα ηλεκτρόλυσης, το σύστημα αποθήκευσης και σε μια κυψέλη καυσίμου PEM. Έπειτα στο δεύτερο μέρος αυτού του κεφαλαίου γίνεται εφαρμογή περικοπών περίσσειας αιολικής ενέργειας, οι οποίες λαμβάνονται από μια παλαιότερη εργασία ενός συνάδελφου με σκοπό την ανάλυση και την σύγκριση των αποτελεσμάτων.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αποτελεί όνειρο για πάνω από έναν αιώνα, ένα σύστημα μηδενικών εκπομπών στο οποίο η ενέργεια για τα αυτοκίνητα και τα κτίρια θα παράγεται από τη μετατροπή του υδρογόνου σε κυψέλες καυσίμου που παράγουν τίποτε περισσότερο από ηλεκτρική ενέργεια, θερμότητα και νερό. Παρά το γεγονός ότι το υδρογόνο έχει χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο κατά καιρούς, μεγάλο ενδιαφέρον για το υδρογόνο και τη τεχνολογία του έχει δημιουργηθεί τα τελευταία χρόνια. Με γνώμονα διάφορα ζητήματα, όπως η εξάντληση των πετρελαϊκών πόρων, η κλιματική αλλαγή, η αστική ατμοσφαιρική ρύπανση καθώς και η ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού, κινούν αρκετές χώρες να ψάχνουν εναλλακτικές λύσεις στα συμβατικά καύσιμα. Η ευρείας κλίμακας εφαρμογή της τεχνολογίας του υδρογόνου συνεπάγεται σημαντικές αλλαγές στο ενεργειακό σύστημα.

Το μεγαλύτερο μέρος του υδρογόνου που παράγεται παγκοσμίως σήμερα είναι από τα ορυκτά καύσιμα, κυρίως μέσω της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου και αυτό διότι αποτελεί οικονομικά αποδοτικότερο. Δυστυχώς, τα ορυκτά καύσιμα με βάση το υδρογόνο δεν είναι φιλικά προς το περιβάλλον και δε συμβάλλουν στη μείωση των αερίων του θερμοκηπίου. Το υδρογόνο είναι αναγκαίο να παράγεται από το νερό, προκειμένου να αποφεύγονται τα προβλήματα αυτά. Αυτός ο διαχωρισμός του νερού μπορεί να επιτευχθεί μέσω της άμεσης ηλεκτρόλυσης ή μέσω ενός εκ των πολλών θερμοχημικών κύκλων όπου η καθαρή αντίδραση είναι η διάσπαση του νερού. Οι θερμοχημικοί κύκλοι μπορεί να είναι πολύ αποδοτικοί όμως προϋποθέτει την παρεχόμενη ενέργεια ως θερμότητα σε πολύ υψηλή θερμοκρασία.

Η παραγωγή του υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού είναι πολύ απλή. Το βασικό κελί ηλεκτρόλυσης αποτελείται από ένα ζεύγος ηλεκτροδίων που είναι βυθισμένα σε ένα αγώγιμο ηλεκτρολύτη διαλυμένο σε νερό. Ένα συνεχές ρεύμα διέρχεται διαμέσου του στοιχείου από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο. Υδρογόνο εκλύεται στο ένα ηλεκτρόδιο, το οξυγόνο στο άλλο, ενώ το νερό καταναλώνεται από το διάλυμα.

Εν κατακλείδι, ο πρωταρχικός στόχος είναι η παραγωγή υδρογόνου από τη διάσπαση του νερού. Αν και υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός διαφόρων μεθόδων για την διάσπαση του νερού, η μόνη ρεαλιστική τεχνική για αυτή τη διαδικασία είναι η ηλεκτρόλυση του νερού.

[1]

1.1 Γενικά χαρακτηριστικά του υδρογόνου

Το υδρογόνο είναι ένα χημικό στοιχείο που συμβολίζουμε με το αγγλικό γράμμα Η. Στο περιοδικό σύστημα βρίσκεται στην πρώτη περίοδο, και στην πρώτη ομάδα.

Το υδρογόνο είναι το στοιχείο με τη μεγαλύτερη αφθονία στο σύμπαν. Στη γη, η ποσότητα του υδρογόνου είναι πολύ μικρότερη από αυτήν του σύμπαντος. Σε σχέση με το συνολικό βάρος της γης, είναι περίπου σε αναλογία 0.12% προς όλο τον όγκο της γης και σε σχέση μόνο με την γήινη επιφάνεια σε ποσοστό 1.02%. Παρόλα αυτά κάθε έκτο άτομο στην γήινη επιφάνεια είναι άτομο υδρογόνου.

Είναι συστατικό στοιχείο του νερού σε αναλογία με τη μάζα του νερού 11.19% και σχεδόν όλων των οργανικών ενώσεων, οπότε υδρογόνο βρίσκουμε σε χημικές ενώσεις σχεδόν σε όλους τους ζωτικούς οργανισμούς. Παρόλα αυτά σε καθαρή μορφή δεν εμφανίζεται πάνω στη γη.

Το υδρογόνο είναι το ελαφρύτερο εκ των χημικών στοιχείων. Το συνηθέστερο ισότοπο, αποτελείται από ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο και ονομάζεται πρώτιο. Το πρώτιο έχει ατομική μάζα 1.008, το δευτέριο με ατομική μάζα 2.014 έχει ένα επιπρόσθετο νετρόνιο και το τρίτιο με ατομική μάζα 3.016, έχει δύο νετρόνια επιπλέον στον πυρήνα. [2]



Σε κανονικές συνθήκες, δηλαδή συνθήκες όπως εμφανίζονται στη γη, δεν παρουσιάζεται το ατομικό υδρογόνο. Παρά ταύτα, εμφανίζεται ως διαατομικό μόριο H_2 σε μορφή άοσμου και άχρωμου αερίου.

1.2 Ιστορικά Στοιχεία

Το υδρογόνο ανακαλύφθηκε από τον Άγγλο χημικό και φυσικό Henry Cavendish το έτος 1766, όταν πειραματιζόταν με υδράργυρο και με διάφορα οξέα. Όταν ένωσε τα δύο αυτά στοιχεία, εμφανίστηκαν στο μείγμα μικρές φουσκάλες αερίου. Σε περαιτέρω ανάλυση του παραγόμενου αερίου, δεν μπόρεσε να το αναγνωρίσει ως κάποια από τις δύο ουσίες

(υδράργυρος, οξέα). Παρότι υπέθεσε λάθος ότι το υδρογόνο ήταν συστατικό του υδράργυρου, μπόρεσε να περιγράψει καλά τις ιδιότητες του.



Henry Cavendish

Μια πιο λεπτομερής ανάλυση πραγματοποιήθηκε από τον Antoine Lavoisier. Ο Γάλλος χημικός ανακάλυψε το αέριο στα 1787, παράλληλα με τον Cavendish, όταν ήθελε σε ένα πείραμά του να δείξει ότι σε χημικές αντιδράσεις δεν παράγεται ή χάνεται ποσότητα μάζας. Θέρμανε νερό σε ένα κλειστό δοχείο κι άφησε τον ατμό σε άλλο σημείο να υγροποιηθεί. Με αυτόν τον τρόπο διαπίστωσε ότι η μάζα του υγροποιημένου ατμού ήταν λίγο μικρότερη από την αρχική μάζα. Όμως δημιουργήθηκε ένα αέριο του οποίου η μάζα, αντιστοιχούσε στην εκλιπούσα μάζα. Έτσι ανακάλυψε ένα νέο αέριο και ταυτόχρονα απέδειξε και τη θεωρία του για την αρχή διατήρησης της μάζας.



Antoine Lavoisier

Ο Lavoisier προχώρησε σε περαιτέρω εξέταση του αερίου με μια διαδικασία στην οποία έκαψε το αέριο. Το ονόμασε αρχικά «εύφλεκτο αέρα». Σε επόμενα πειράματα που

έκανε, έδειξε ότι από το αέριο μπορεί και αντίστροφα να παραχθεί νερό. Το ονόμασε έτσι hydro-gene (υδρο-γόνο).

Το 1839 ο Sir William Grove έδειξε τη λειτουργικότητα μιας κυψέλης καυσίμου που χρησιμοποιούσε υδρογόνο. Η κυψέλη καυσίμου αποτελούνταν από θειικό οξύ και ηλεκτρόδιο πλατίνας.



Sir William Grove

Με την ανακάλυψη της δυναμοηλεκτρικής αρχής από τον Werner von Siemens στα 1866 και την περαιτέρω εξέλιξη των συμβατικών γαλβανικών στοιχείων, η κυψέλη καυσίμου έχασε αρχικά τη σημαντικότητα του στο τέλος του 19ου αιώνα.[2]

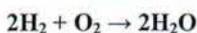
ΧΡΟΝΟΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΑΝΑΚΑΛΥΨΕΩΝ

1766	Ανακάλυψη του «εύφλεκτου αερίου» (Cavendish)
1785	Βάφτιση «υδρογόνου» (Lavoisier)
1800	Πρώτη παραγωγή από ηλεκτρόλυση (Nicholson and Carlyle)
1839	Κυψέλη καυσίμου (Grove)
1898	Πρώτη υγροποίηση (Dewar)
1929	Παραγωγή καθαρού παρά-υδρογόνου
1931	Ανακάλυψη του δευτέρου (Urey)
1935	Σύνθεση του τρίτιου (Rutherford).

1.3 Φυσικές και χημικές ιδιότητες του υδρογόνου

Το μόριο του υδρογόνου όπως και στα περισσότερα αέρια είναι διατομικό. Το υδρογόνο στους 0 °C έχει πυκνότητα 0,0899 kg/m³ περίπου, δηλαδή δέκα φορές μικρότερη από αυτή του αέρα. Για το λόγο αυτό δε βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στην ατμόσφαιρα. Στη φύση συναντώνται τρία διαφορετικά ισότοπα, το πρώτιο που αποτελείται από ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο, το δευτέριο που αποτελείται από ένα πρωτόνιο, ένα νετρόνιο και ένα ηλεκτρόνιο και τέλος το τρίτιο που αποτελείται από ένα πρωτόνιο δύο νετρόνια και ένα ηλεκτρόνιο.

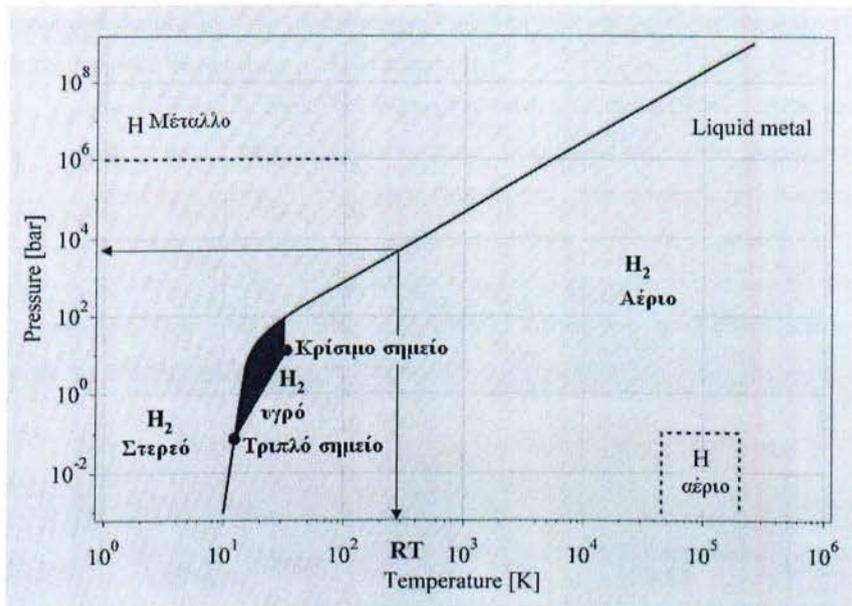
Το αέριο υδρογόνο συνήθως δεν αντιδρά με άλλα χημικά στοιχεία σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτό διότι ο δεσμός μεταξύ των ατόμων του είναι εξαιρετικά δυνατός και απαιτεί μεγάλες ποσότητες ενέργειας για να διασπαστεί ώστε τα ξεχωριστά πια άτομα να αντιδράσουν με άλλα στοιχεία ή ενώσεις. Ωστόσο θερμαινόμενο με φλόγα αντιδρά βίαια με το οξυγόνο του αέρα ώστε να δώσει νερό σύμφωνα με την αντίδραση:



Τα άτομα του υδρογόνου σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ τους ή με άλλα στοιχεία, οι οποίοι όμως δεν είναι τόσο ισχυροί όπως στην περίπτωση των οξέων. Επίσης, σχηματίζει ιοντικούς δεσμούς με το χλώριο σχηματίζοντας την ένωση του υδροχλωρίου (HCl).

Τέλος, το υδρογόνο μπορεί να σχηματίσει το λεγόμενο δεσμό υδρογόνου (hydrogen bond). Ο δεσμός αυτός γίνεται μόνο μεταξύ υδρογόνου και ενός από τα στοιχεία O, S, N, F ή Cl. Η ενέργεια του δεσμού αυτού είναι μικρή. [3]

Το υδρογόνο μπορεί να βρεθεί σε διάφορες καταστάσεις ανάλογα με την θερμοκρασία και την πίεση, όπως φαίνεται στο διάγραμμα το φάσεων:



Σχήμα 1.1
Διάγραμμα φάσεων υδρογόνου [4]

Σε χαμηλές θερμοκρασίες το υδρογόνο είναι στερεό με πυκνότητα $70.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ στους $-262 \text{ }^\circ\text{C}$ και είναι αέριο σε υψηλότερες θερμοκρασίες με πυκνότητα $0.089886 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ στους 0°C και πίεση 1 bar . Ανάμεσα στο τριπλό σημείο και στο κρίσιμο το υγρό υδρογόνο έχει πυκνότητα $70.8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ στους -253°C . Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (298.15K) το υδρογόνο είναι αέριο και ακολουθεί την εξίσωση Van der Waals:

$$P(V) = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

Όπου: ``P`` είναι η πίεση του αέριου υδρογόνου, ``V`` ο όγκος, ``T`` η απόλυτη θερμοκρασία, ``n`` ο αριθμός των mol, ``R`` η σταθερά των αερίων ($R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), ``a`` σταθερά λόγω των διπολικών δυνάμεων που αναπτύσσονται στα μόρια του υδρογόνου ($a=2.476\cdot 10^{-2}\text{m}^6\cdot\text{Pa}\cdot\text{mol}^{-2}$) και ``b`` είναι ο όγκος που καταλαμβάνουν τα μόρια του υδρογόνου ($b = 2.661\cdot 10^{-5}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$). Η μάζα του μορίου του υδρογόνου είναι η μισή από αυτή του ηλίου και ως εκ τούτου και το μέσο πλάτος των θερμικών ταλαντώσεων είναι μεγαλύτερο από αυτό του ηλίου. Ωστόσο, το σχήμα του δεν είναι τόσο σφαιρικό δημιουργώντας έτσι πιο ισχυρούς δεσμούς Van der Waals μεταξύ των ατόμων του. Οι

ισχυροί αυτοί δεσμοί έχουν ως αποτέλεσμα τη μεγάλη τιμή της κρίσιμης θερμοκρασίας, η οποία είναι χαμηλή σε σύγκριση με άλλα αέρια. [4]

Το υδρογόνο παίζει σημαντικό ρόλο στην οικονομία της ενέργειας, αλλά αυτός ο ρόλος περιορίζεται αποκλειστικά σχεδόν στη χημική βιομηχανία και σπάνια χρησιμοποιείται ως καύσιμο. Γίνονται σημαντικές προσπάθειες, κυρίως στα ιδιαίτερα ανεπτυγμένα κράτη, για τη μετατροπή της προσαρμοσμένης στα συμβατικά καύσιμα υποδομής σε υποδομή με βάση το υδρογόνο. Το υδρογόνο έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους από οποιοδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο, 33,3kWh/kg και περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο από αυτό της συμβατικής βενζίνης.

Καύσιμο	Ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα όγκου (kWh/lit)	Ενεργειακό πυκνότητα ανά μονάδα βάρους (kWh/kg)
Υδρογόνο	0,53	33,3
Φυσικό αέριο	2,6	13,9
Πετρέλαιο (αργό)	10,8	12,1
Προπάνιο (LPG)	7,5	12,9
Βενζίνη	8,7	12,7
Μεθανόλη	4,4	5,6

Πίνακας 1.1

Ενεργειακό περιεχόμενο διαφόρων καυσίμων [5]

Τέλος, το υδρογόνο μπορεί να παρασκευαστεί με πάρα πολλές μεθόδους σε οποιαδήποτε χώρα και σε οποιοδήποτε μέρος κι επομένως μπορεί να βοηθήσει στην ανάπτυξη αποκεντρωμένων συστημάτων παραγωγής ενέργειας. Αυτό θα ωφελήσει φτωχότερα και λιγότερο ανεπτυγμένα κράτη τα οποία σήμερα εξαρτώνται ενεργειακά από άλλα ισχυρότερα. [6]

2. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Σ' αυτή την ενότητα γίνεται μια ανασκόπηση των υφιστάμενων και μελλοντικών τεχνολογιών υδρογόνου. Ο κύριος στόχος αυτής της ενότητας αυτής είναι η εξοικείωση με τις διάφορες τεχνολογικές επιλογές που διατίθενται στην αγορά υδρογόνου.

Οι κύριες τεχνολογίες του υδρογόνου που αναλύονται αφορούν τη παραγωγή, τη αποθήκευσή και τη κατανάλωση του. Πράγματι, προκειμένου να γίνει αποδεκτή ως μια ρεαλιστική και βιώσιμη λύση για το σύστημα ενέργειας του μέλλοντος, το υδρογόνο θα πρέπει να γίνει ένας καθαρός, αποδοτικός και αξιόπιστος φορέας ενέργειας, σε θέση να παράγει ηλεκτρική ενέργεια. Έτσι, το υδρογόνο θα πρέπει να παραχθεί από έναν καθαρό και βιώσιμο τρόπο. Αποθήκευση του υδρογόνου πρέπει επίσης να επιτρέπει αυξημένη ευελιξία για την αντιμετώπιση των διακυμάνσεων της παραγωγής και της ζήτησης ενέργειας σε βραχυπρόθεσμη ή εποχιακή βάση.

2.1 Παραγωγή υδρογόνου

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί, χρησιμοποιώντας μια ποικιλία τεχνολογιών. Περιέχεται στα ορυκτά καύσιμα, στο νερό καθώς και στη βιομάζα. Οι θερμό-χημικές διεργασίες μπορούν να παράγουν υδρογόνο από τη βιομάζα και τα ορυκτά καύσιμα. Ενώ η ενέργεια που παράγεται από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας ή από τη πυρηνική ενέργεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης. Το φως του ήλιου μπορεί να οδηγήσει επίσης σε φωτολυτική παραγωγή υδρογόνου από το νερό, με τη χρήση προηγμένων φώτο-ηλεκτροχημικών και φώτο-βιολογικών διαδικασιών. Κάθε τεχνολογία βρίσκεται σε διαφορετικό στάδιο ανάπτυξης και παρουσιάζει διαφορετικά πλεονεκτήματα και προκλήσεις.

Η αναμόρφωση του φυσικού αερίου, η αεριοποίηση του άνθρακα και της βιομάζας, ηλεκτρόλυση του νερού και η ηλεκτρόλυση υψηλής θερμοκρασίας είναι οι τεχνολογίες που παρουσιάζονται παρακάτω. Αυτές οι τεχνολογίες απαιτούν βέβαια σημαντικές βελτιώσεις στην απόδοση ώστε να μειωθεί το κόστος και να βελτιωθεί η αξιοπιστίας τους.

Κάθε χρόνο παράγονται παγκοσμίως τεράστιες ποσότητες υδρογόνου και μάλιστα με αυξανόμενη τάση (10%) από χρόνο σε χρόνο. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι διάφορες ποσότητες υδρογόνου που παράγονται κατά μέσο όρο παγκοσμίως (έτος 2003) από τα διάφορα ορυκτά καύσιμα, καθώς και μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού.

Παγκόσμια παραγωγή υδρογόνου ανά μέσο παραγωγής (Έτος αναφοράς: 2003).

(Πηγή: "Η οικονομία του υδρογόνου, διαθέσιμο στην ιστοσελίδα www.ccs-net.gr/PDM/marnellos1.pdf)

Μέσο	Δισεκατομμύρια m ³ /έτος	Ποσοστό
Φυσικό Αέριο	240	48%
Πετρέλαιο	150	30%
Άνθρακας	90	18%
Ηλεκτρόλυση	20	4%
Συνολική Ποσότητα	500	100%

Πίνακας 2.1

2.1.1 Παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από αρκετά ορυκτά καύσιμα, όπως το φυσικό αέριο και τον άνθρακα.

2.1.1.1 Παραγωγή υδρογόνου από φυσικό αέριο

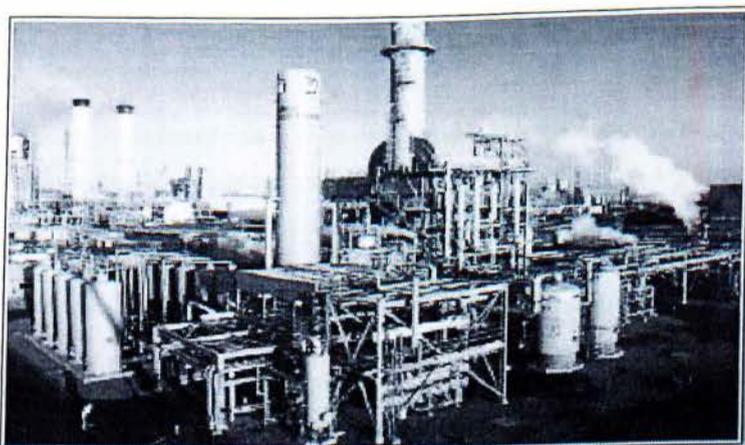
Υπάρχουν τρεις διαφορετικές χημικές διεργασίες που επιτρέπουν την παραγωγή υδρογόνου από φυσικό αέριο: η αναμόρφωση φυσικού αερίου, η μερική οξείδωση και η αυτοθερμική αναμόρφωση.

Η διαδικασία της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου είναι μια κορυφαία τεχνολογία σήμερα (περίπου 95% του υδρογόνου που παράγεται σήμερα στις ΗΠΑ γίνεται μέσω της αναμόρφωσης του μεθανίου [2]). Σ' αυτή τη διεργασία το μεθάνιο αντιδρά μαζί με τους υδρατμούς και παράγει υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα με μία ενδόθερμη αντίδραση:



Η απαιτούμενη θερμότητα παρέχεται από την καύση ποσοτήτων μεθανίου. Η θερμοκρασία λειτουργίας κυμαίνεται από 700 έως 850 ° C ενώ η πίεση από 3 έως 25 bar. Σε περαιτέρω ανάλυση το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) που παράγεται ως προϊόν μπορεί να μετατραπεί σε διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και υδρογόνο μέσω της αντίδρασης του με υδρατμούς:





Εικόνα 2.1: Σταθμός παραγωγής υδρογόνου από αναμόρφωση του φυσικού αερίου (SMR – Steam Methane reforming)

Κατά τη διαδικασία της μερικής οξειδωσης του φυσικού αερίου, το υδρογόνο παράγεται μέσω της μερικής καύσης του μεθανίου (προπάνιο και μεθανόλη μπορούν να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικά) με οξυγόνο.



Η αντίδραση είναι εξώθερμη, οπότε καμία εξωτερική θέρμανση του αντιδραστήρα δεν απαιτείται. Το παραγόμενο μονοξείδιο του άνθρακα (CO) μετατρέπεται περαιτέρω σε υδρογόνο, όπως περιγράφηκε προηγουμένως (Εξ. 2).

Τέλος, η αυτοθερμική αναμόρφωση είναι ένας συνδυασμός των δύο παραπάνω διεργασιών. Η θερμοκρασία λειτουργίας κυμαίνεται στην περιοχή των 950 έως 1100 °C, ενώ η πίεση του αερίου μπορεί να φθάσει 100 bar. Παρόμοια, το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) που παράγεται μετατρέπεται σε υδρογόνο διαμέσου της αντίδραση του με υδρατμούς. [6]

	Αναμόρφωση φυσικού αερίου	Αυτοθερμική αναμόρφωση και μερική οξειδωση
Πλεονεκτήματα	Υψηλή αποδοτικότητα. Χαμηλές εκπομπές ρύπων. Κόστος για μεγάλες μονάδες.	Μικρότερο μέγεθος. Κόστος για μικρές μονάδες. Απλό σύστημα.
Προκλήσεις	Σύνθετο σύστημα. Ενδιαφέρον για την ποιότητα του φυσικού αερίου.	Χαμηλή απόδοση. Καθαρισμός H ₂ . Υψηλές εκπομπές.

Πίνακας 2.2

Σύγκριση των τεχνολογιών για την παραγωγή H₂ από φυσικό αέριο [7]

2.1.1.2 Παραγωγή Υδρογόνου από τον άνθρακα

Μολονότι ο άνθρακας θεωρείται ως ένα βλαβερό καύσιμο λόγω των υψηλών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή καθαρού υδρογόνου.

Μία τυπική αντίδραση για την παραγωγή υδρογόνου από άνθρακα περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση, στην οποία ο άνθρακας μετατρέπεται σε μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο:



Η αντίδραση είναι ενδόθερμη. Το παραγόμενο μονοξείδιο του άνθρακα (CO) μετατρέπεται περαιτέρω σε διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και υδρογόνο μέσω της αντίδρασης του με υδρατμούς (Εξ. 2).

Παραγωγή υδρογόνου από άνθρακα είναι μια εμπορικά προηγμένη διαδικασία. Το κόστος είναι ως εκ τούτου υψηλό (σχεδόν διπλάσιο [8]), αλλά δεδομένου ότι ο άνθρακας υπάρχει σε μεγάλες ποσότητες σε πολλά μέρη του κόσμου, αξίζει τον κόπο να αναπτυχθούν καθαρές τεχνολογίες για αυτό.

2.1.2 Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα

Η αεριοποίηση και η πυρόλυση είναι οι πιο ελπιδοφόρες μεσοπρόθεσμες τεχνολογίες που τείνουν να προσεγγίσουν εμπορευματοποίηση.

Η αεριοποίηση βασίζεται στη θέρμανση της βιομάζας παρουσία περιορισμένων ποσοτήτων οξυγόνου, κατά την οποία προκύπτουν άμεσα CO και H₂, καθώς και κάποια άλλα αέρια προϊόντα. Το μίγμα, συνολικά, των αερίων που προκύπτει κατά την αεριοποίηση της βιομάζας αναφέρεται συνήθως ως αέριο σύνθεσης (synthesis gas).

Η πυρόλυση βασίζεται στη θέρμανση της βιομάζας απουσία οξυγόνου και κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Κατά την πυρόλυση της βιομάζας ανάλογα και με τις ακριβείς συνθήκες διεξαγωγής της (πίεση και θερμοκρασία), προκύπτει ένα πλήθος από προϊόντα αέριας, υγρής ή και στερεάς μορφής. Τα υγρής μορφής προϊόντα στην ουσία είναι ένα είδος λαδιού, το οποίο όπως και το πετρέλαιο, περιέχει ένα ευρύ φάσμα από συστατικά, τα οποία μέσω κατάλληλης επεξεργασίας τους μπορούν να διαχωριστούν σε χρήσιμες χημικές ουσίες και καύσιμα συμπεριλαμβανομένου και του υδρογόνου.

2.1.3 Παραγωγή υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης

Για οικονομικούς λόγους, ευνοούνται οι διαδικασίες παραγωγής υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα. Αλλά το ενδιαφέρον για εναλλακτικές βιώσιμες τεχνικές από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, οι οποίες συχνά συνδέονται με τη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα αυξάνεται.

2.1.3.1 Ηλεκτρόλυση νερού

Στη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης του νερού, το νερό χωρίζεται σε υδρογόνο και οξυγόνο με την εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος.



Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι σχετικά αποτελεσματική (> 70%), αλλά επειδή χρειάζεται ηλεκτρική ενέργεια για να παραχθεί το υδρογόνο είναι ακριβή (4 φορές υψηλότερη από αναμόρφωσης του φυσικού για μεγάλες μονάδες [7]).

Από όλες τις τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου, η ηλεκτρόλυση του νερού που βασίζεται σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι η ιδανική για μια βιώσιμη και καθαρή παραγωγή υδρογόνου.

Πολλοί διαφορετικοί τύποι ηλεκτροχημικών κελιών έχουν προταθεί και κατασκευασθεί. Τα διαφορετικά ηλεκτρολυτικά κελιά μπορούν να χωριστούν σε ομάδες με βάση τον ηλεκτρολύτη. Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει μία ανασκόπηση των διαφόρων τύπων ηλεκτρολυτικών κελιών. Όλα τα ηλεκτρολυτικά κελιά που παρουσιάζονται στον πίνακα είναι ικανά να χρησιμοποιούν H_2O σαν αντιδρών για την παραγωγή H_2 .

<i>Type</i>	<i>Alkaline</i>	<i>Acid</i>	<i>Polymer electrolyte</i>	<i>Solid oxide</i>
Charge carrier	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	O ²⁻
Reactant	Water	Water	Water	Water, CO ₂
Electrolyte	Sodium or Potassium hydroxide	Sulphuric or Phosphoric acid	Polymer	Ceramic
Electrodes	Nickel	Graphite with Pt, polymer	Graphite with Pt, polymer	Nickel, ceramics
Temperature	80 °C	150°C	80°C	850°C

Πίνακας 2.3

Τα ηλεκτρολυτικά κελιά και οι ιδιότητες τους [9]

Σε γενικές γραμμές, το κελί ηλεκτρολύσεως αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια και έναν ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι υγρός (αλκαλικός) ή στερεός (πολυμερής ηλεκτρολύτης ή στερεό οξείδιο), και χρησιμεύει για τη κίνηση των ιόντων που παράγονται από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο. Παρακάτω ο πίνακας παρουσιάζει τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και την κάθοδο.

<i>Type</i>	<i>Alkaline</i>	<i>Acid</i>	<i>Polymer electrolyte</i>	<i>Solid oxide</i>
Charge carrier	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	O ²⁻
Cathode reaction	2H ₂ O + 2e ⁻ → H ₂ + 2OH ⁻	2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	H ₂ O + 2e ⁻ → H ₂ + O ²⁻ or CO ₂ + 2e ⁻ → CO + O ²⁻
Anode reaction	2OH ⁻ → H ₂ O + ½O ₂ + 2e ⁻	H ₂ O → ½O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻	H ₂ O → ½O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻	O ²⁻ → ½O ₂ + 2e ⁻

Πίνακας 2.4

Οι αντιδράσεις για διαφορετικούς τύπους ηλεκτρολυτών [9]

Οι πιο τεχνολογικά εξελιγμένοι ηλεκτρολύτες είναι οι αλκαλικοί ηλεκτρολύτες και οι πολυμερούς μεμβράνης ηλεκτρολύτες

I. Αλκαλικές μονάδες ηλεκτρόλυσης

Οι αλκαλικοί ηλεκτρολύτες αντιπροσωπεύουν μια πολύ ώριμη τεχνολογία. Τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου σε αυτά τα συστήματα κατασκευάζονται τυπικά από επινικελωμένο χάλυβα. Ο ηλεκτρολύτης σε αυτά τα συστήματα είναι ένα υγρό βασισμένο σε ένα πολύ καυστικό διάλυμα (συνήθως υδροξείδιο του καλίου ΚΟΗ). Ο ιονικός φορέας φορτίου είναι το ιόν υδροξυλίου, ΟΗ⁻. Τέλος μία μεμβράνη πορώδης σε ιόντα υδροξυλίου παρέχει τον διαχωρισμό των αερίων.

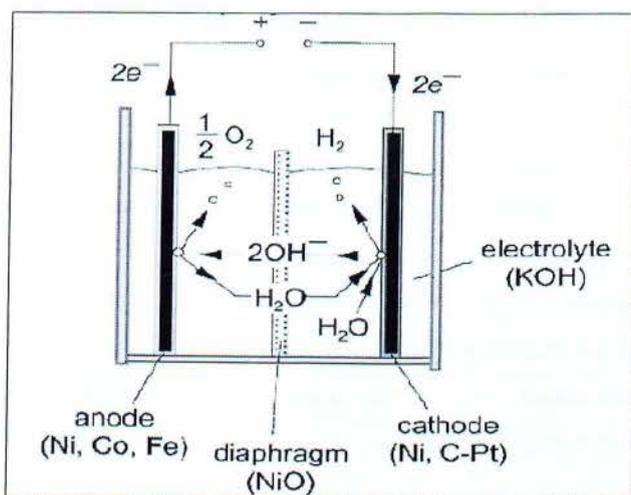
Στα βασικά πλεονεκτήματα αυτής της τεχνολογίας συμπεριλαμβάνεται η προηγμένη τεχνολογική ανάπτυξη και η αντοχή της.

Βασικά μειονεκτήματα είναι η χρήση ενός πολύ καυστικού ηλεκτρολύτη και η αδυναμία του να παράγει υδρογόνο σε υψηλές πιέσεις. Αυτή η ανικανότητα να παράγει υψηλής πίεσης υδρογόνο έχει σαν αποτέλεσμα την απαίτηση εξωτερικής ενέργειας για τη συμπίεση του υδρογόνου.

Ηλεκτρολυτικό κελί

Το βασικό σχέδιο ενός κελιού ηλεκτρόλυσης είναι αρκετά απλό. Αποτελείται ουσιαστικά από την άνοδο και την κάθοδο που απομονώνεται το ένα από το άλλο με μία ημι-διαπερατή μεμβράνη ή ένα διαχωριστή, συνήθως αμιάντου, όλα βυθισμένα στον ηλεκτρολύτη, που συνήθως είναι ΚΟΗ (υδροξείδιο του καλίου). Συνεχές ρεύμα διέρχεται διαμέσου του κελιού και το νερό αποσυντίθεται για την παραγωγή υδρογόνου στη κάθοδο και του οξυγόνου στην άνοδο.

Τα δύο αέρια διατηρούνται μακριά το ένα από το άλλο, από τους διαχωριστές. Η πτώση τάσης κατά μήκος του κελιού είναι ένα μέτρο της ενεργειακής αποδοτικότητας του.



Σχήμα 2.1
Αλκαλικό ηλεκτρολυτικό κελί

Τα μόρια υδρογόνου συσσωρεύονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μέχρι να σχηματιστεί φυσαλίδα, η οποία σπάει, και ανέρχεται στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη. Στο ηλεκτρόδιο οξυγόνου, μια παρόμοια διαδικασία λαμβάνει χώρα κατά την οποία ιόντα υδροξυλίου αποβάλλουν τα ηλεκτρόνια τους προς το ηλεκτρόδιο και αντιδρώντας σχηματίζεται νερό και οξυγόνο. Τα μόρια του οξυγόνου συσσωρεύονται σε φυσαλίδες αερίου και ανέρχονται στην επιφάνεια.

Και οι δύο αυτές αντιδράσεις ηλεκτροδίων απαιτούν κάποια ενδιάμεσα καταλυτική αντίδραση με μια μεταλλική επιφάνεια. Ένα βασικό ηλεκτρολυτικό κελί αποτελείται από τα ακόλουθα στοιχεία:

- **Τον ηλεκτρολύτη**, ο οποίος είναι ένα διάλυμα, νερού με ανάμιξη μιας ένωσης άλατος. Η επιλογή του ηλεκτρολύτη είναι σημαντική επειδή απαιτεί τα ακόλουθα χαρακτηριστικά: Να εμφανίζει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Δεν πρέπει να είναι πτητικό ώστε να αφαιρείται με το εκλυόμενο αέριο. Ο ηλεκτρολύτης θα πρέπει να έχει ισχυρή αντίσταση σε μεταβολές του pH, δηλαδή θα πρέπει να είναι ένα ρυθμιστικό διάλυμα. Στις περισσότερες πρακτικές εφαρμογές, τα κριτήρια αυτά πληρούνται με τη χρήση ενός ισχυρού οξέος, όπως το θειικό οξύ, ή ενός ισχυρού αλκαλικού οξέως, όπως υδροξείδιο του καλίου (KOH). Η μέγιστη αγωγιμότητα εμφανίζεται σε διαλύματα υδροξειδίου του καλίου (KOH) συγκέντρωσης 30%.
- **Τα ηλεκτρόδια**, θα πρέπει να διαθέτουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά: Θα πρέπει να είναι αγωγίμα, να έχουν την κατάλληλη καταλυτική επιφάνεια και να διαθέτουν επαρκείς χώρους για τη δημιουργία φυσαλίδων αερίου.

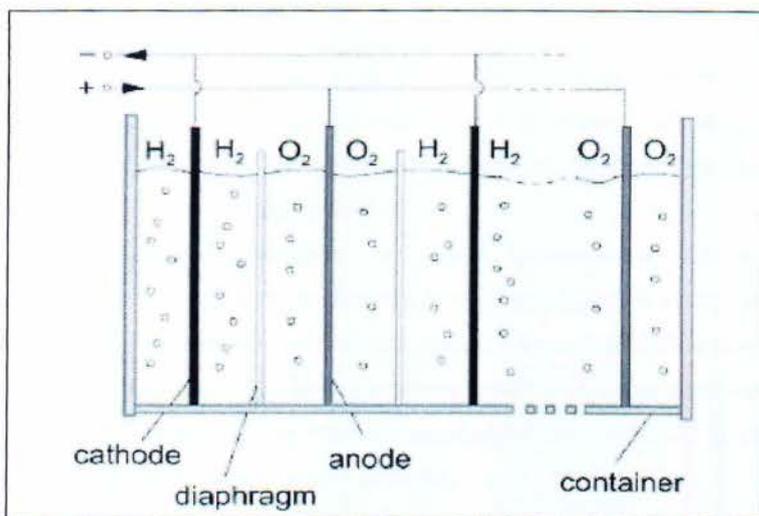
- **Έναν διαχωριστή:** που απαιτείται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Αυτός εξυπηρετεί τους ακόλουθους σκοπούς: Εμποδίζει τα ηλεκτρόδια να έρχονται σε επαφή το ένα με το άλλο καθώς και τη βραχυκυκλωσή τους, επίσης αποτρέπει την ανάμειξη του υδρογόνου και του οξυγόνου στο εσωτερικό του κελιού. Για να παρέχει αυτή τη λειτουργία σωστά, ο διαχωριστής πρέπει να αποτελείται από ένα πορώδες διάφραγμα ή πλέγμα διαμέσου του οποίου το διάλυμα ηλεκτρολύτη μπορεί να περάσει, αποδίδοντας ένα ιοντικό διάδρομο αγωγής από τη μία πλευρά του κελιού στην άλλη. Επιπλέον, το υλικό διαχωρισμού θα πρέπει να διαθέτει αντοχή στη διάβρωση, και θα πρέπει να παραμένει δομικά σταθερό για όλη τη διάρκεια ζωής λειτουργίας του κελιού, έτσι ώστε οι πόροι να μην καταρρέυσουν.

Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται στους συμβατικούς αλκαλικούς ηλεκτρολύτες νερού είναι ανέκαθεν υδάτινο διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (ΚΟΗ), ως επί το πλείστον σε συγκεντρώσεις 20 - 30% κ.β., λόγω της βέλτιστης αγωγιμότητα και αξιοσημείωτης αντίστασης στη διάβρωση του ανοξείδωτου χάλυβα σε αυτό το εύρος συγκέντρωσης [12].

Οι τυπικές θερμοκρασίες λειτουργίας και πιέσεις αυτών των ηλεκτρολυτών είναι από 70 έως 100°C και 1-30bar, αντιστοίχως.

Οι μονάδες ηλεκτρόλυσης νερού έχουν ομαδοποιηθεί σε δύο ταξινομήσεις στους μονοπολικούς και στους διπολικούς. [10, 11]

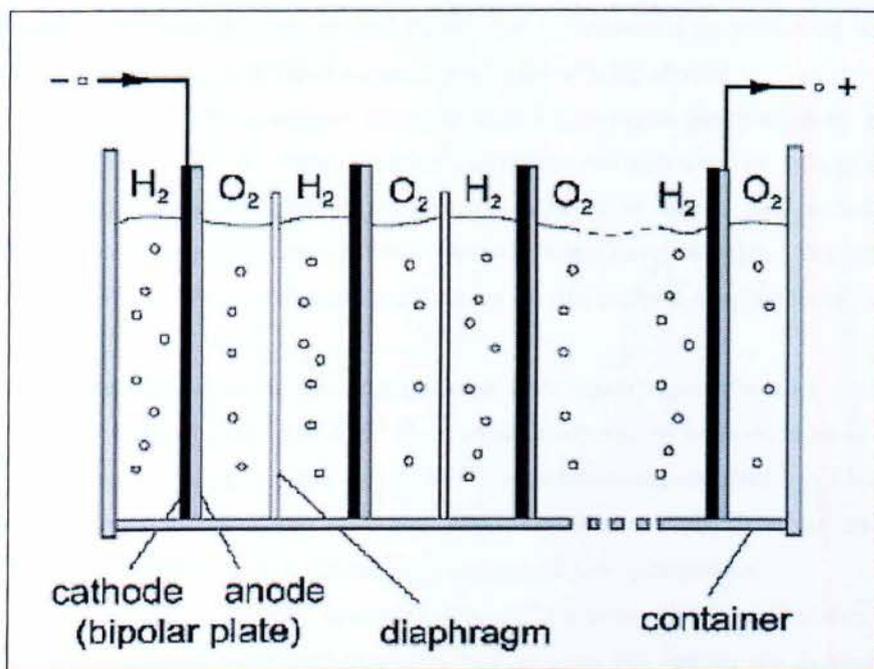
Η παλαιότερη μορφή της βιομηχανικής ηλεκτρόλυσης του νερού χρησιμοποιεί μια δεξαμενή ηλεκτρόλυσης στην οποία μία σειρά από ηλεκτρόδια ανόδων και καθόδων τοποθετούνται εναλλάξ, όπου αιωρούνται κάθετα και παράλληλα το ένα με το άλλο σε μία δεξαμενή μερικώς γεμάτη με ηλεκτρολύτη. Τα εναλλασσόμενα ηλεκτρόδια, περιβάλλονται από διαφράγματα που εμποδίζουν τη διέλευση του αερίου από το ένα διαμέρισμα στο άλλο. Το διάφραγμα είναι αδιαπέραστο σε αέριο, αλλά διαπερατό σε ηλεκτρολύτη. Το όλο συγκρότημα αναρτάται από μια σειρά συλλεκτών αερίων.



Σχήμα 2.2

Σχηματική απεικόνιση μονοπολικού συγκροτήματος κελιών

Η συσκευή ηλεκτρολύσεως διπολικού σχεδιασμού, από την άλλη πλευρά, μπορεί να αποτελείται από μία μαζική συναρμολόγηση ενός σχετικά μεγάλου αριθμού ηλεκτροδίων, καθένα από τα οποία είναι καθοδικό στη μία πλευρά και ανοδικό από την άλλη.



Σχήμα 2.3

Απεικόνιση διπολικής συστοιχίας

Δοχείο κελιών

Οι ιδιότητες του υλικού που απαιτούνται για τον δοχείο των κελιών είναι: υψηλή χημική αντίσταση, υψηλή μηχανική αντοχή, καλές ιδιότητες μόνωσης, καλή κατεργασιμότητα και χαμηλό κόστος. Ο χάλυβας (μαλακός χάλυβας) είναι το υλικό που συνήθως χρησιμοποιείται για τη κατασκευή του δοχείου.

Εκτός από τα βασικά εξαρτήματα του κελιού ηλεκτρόλυσης, ένα σύστημα ηλεκτρόλυσης απαιτεί κάποιες περαιτέρω βοηθητικές συσκευές όπως: Το μετατροπέα για τη μετατροπή εναλλασσόμενου ρεύματος σε συνεχές ρεύμα, τους αγωγοί εξόδου των αερίων υδρογόνου και οξυγόνου, τα συστήματα διαχωρισμού για το διαχωρισμό των αερίων από τον ηλεκτρολύτη, το σύστημα ψύξης για την αποφυγή υπερθερμάνσεων και τέλος το σύστημα ξήρανση του υδρογόνου και οξυγόνου που έχει παραχθεί.

Ισχύς τροφοδοσία: Για μια μεγάλης κλίμακας μονάδα ηλεκτρόλυσης, η ισχύς παρέχεται συνήθως από μια τριφασική γραμμή υψηλής τάσης. Για τη μετατροπή αυτής σε χαμηλή τάσης συνεχούς ρεύματος που απαιτείται για ένα ηλεκτρολυτικό κελί, συνήθως χρησιμοποιείται ένας συνδυασμός μετασχηματιστή και ανορθωτή.

Σύστημα ψύξη: Επειδή τα ηλεκτρολυτικά κελιά δεν είναι 100% αποτελεσματικά, μία σημαντική ποσότητα της θερμότητας που εκλύεται πρέπει να αφαιρείται. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για να γίνει αυτό: (α) δια κυκλοφορίας του ηλεκτρολύτη, (β) δια κυκλοφορίας του υδρογόνου, (γ) με νερό δικτύου που κυκλοφορεί εντός του κελιού, και (δ) με την κυκλοφορία ψυκτικού νερού διαμέσου ενός εναλλάκτη θερμότητας.

Συστήματα εξόδου αερίων: Μόλις το αέριο έχει παραχθεί στα ηλεκτρόδια, πρέπει να αφαιρείται. Υπάρχουν δύο τρόποι για την απομάκρυνση του αερίου από το κελί. Η πρώτη μέθοδος επιτρέπει να απομακρύνονται υδρατμοί μαζί με τα αέρια από το κελί και περνώντας μέσω ενός εξωτερικού διαχωριστήρα να καθαρίζονται τα αέρια.. Στη δεύτερη μέθοδος το αέριο να διαχωρίζεται εντός του κελιού και στη συνέχεια απομακρύνεται ως ένα ρεύμα αερίου.

Η ηλεκτρική ενέργεια που χρειάζεται για έναν ατμοσφαιρικό διτολικό αλκαλικό ηλεκτρολύτη, είναι από 4-4,5 kWh/Nm³ H₂, η οποία αντιστοιχεί σε απόδοση περίπου 80%. Τυπικές συνθήκες λειτουργίας είναι από 70-90 °C, τάση διάσπασης κυττάρου από 1,85-2,05 V και πυκνότητα ρεύματος από 2-3 kA/m². Τα ποσοστά παραγωγής είναι από 20-5000 Nm³/h. Για παραγωγής περίπου 500 Nm³/h, χρειάζονται 2 MW ηλεκτρισμού.

Οι μεγαλύτερες μονάδες δημιουργούνται συνδυάζοντας μικρότερες μονάδες. Μια απ' τις μεγαλύτερες εγκαταστάσεις βρίσκεται στην Αίγυπτο στο φράγμα του Ασσουνάν με παραγωγή 33.000 Nm³/h.



Εικόνα 2.2 Αλκαλική μονάδα ηλεκτρόλυσης

Για αξιόπιστη λειτουργία πρέπει να προσέξουμε τη συντήρηση και προστασία των ηλεκτροδίων, επειδή είναι ευαίσθητα σε πιθανές βλάβες. Ειδικά στην χρησιμοποίηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για την ηλεκτρόλυση του νερού είναι σημαντικό να αποφύγουμε την καταστροφή των ηλεκτροδίων λόγω των διαταραχών της εισερχόμενης ισχύς του δικτύου. Αντιθέτως η μηχανική σταθερότητα όπως και η αποδοτικότητα της διαδικασίας ηλεκτρόλυσης μειώνονται ραγδαία. Ο χρόνος ζωής απλών ηλεκτροδίων σε μεταβαλλόμενα δίκτυα είναι λίγων ωρών. Για το λόγο αυτό οι ηλεκτρολύτες δουλεύονται συνήθως σε ονομαστικά φορτία. Στην άλλη περίπτωση όταν οι ηλεκτρολύτες είναι απενεργοποιημένοι τα ηλεκτρόδια διαβρώνονται εάν δεν εφαρμόσουμε μια τάση προστασίας. Αυτό απαιτεί αυτόνομη τροφοδοσία ενέργειας κάτι το οποίο σημαίνει περαιτέρω δαπάνες ενέργειας.

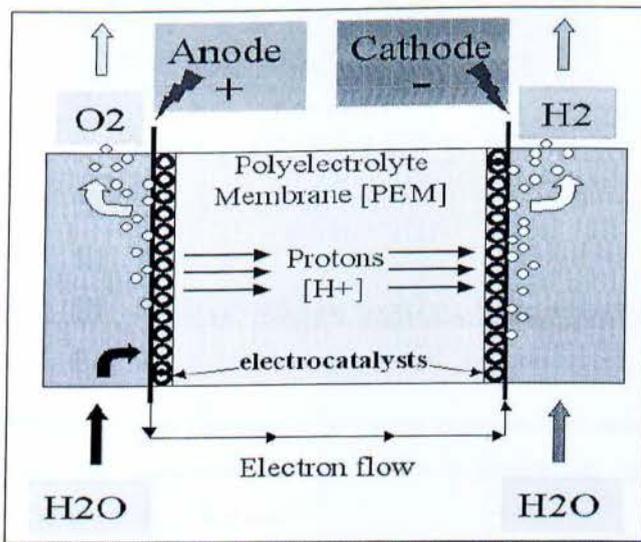
Με χρήση καταλυτών ιριδίου-διοξειδίου ως άνοδο, και πλατίνα ως κάθοδο, καθώς επίσης υπερφθοριομένων μεμβρανών οξειδίου ως ηλεκτρολύτη, επιτεύχθηκε πρόσφατα απόδοση 93%.

II. Μονάδα ηλεκτρόλυσης PEM

Η τεχνολογία ηλεκτρόλυσης PEM (μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων) παρουσιάζεται συχνά στη βιβλιογραφία ως μια πολύ ενδιαφέρουσα εναλλακτική λύση αντί του συμβατικού αλκαλικού ηλεκτρολύτη νερού.

Οι μονάδες ηλεκτρόλυσης PEM προσφέρουν πολλά πλεονεκτήματα όπως υψηλή ενεργειακή απόδοση και υψηλότερα ποσοστά παραγωγής [12]. Η σχηματική απεικόνιση ενός κελιού ηλεκτρόλυσης PEM παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.

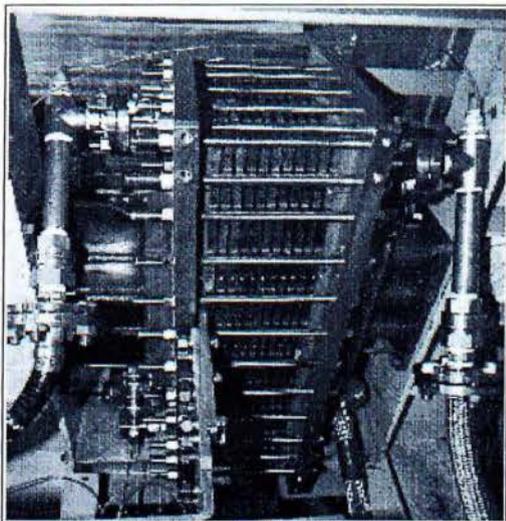
Οι μονάδες ηλεκτρόλυσης PEM χρησιμοποιούν στερεούς πολυμερούς ηλεκτρολύτες. Ο ηλεκτρολύτης είναι ακινητοποιημένο στη μορφή μιας ρητίνης ανταλλαγής ιόντων. Τα ηλεκτρόδια είναι ενσωματωμένα είτε στην επιφάνεια των φύλλων ρητίνης είτε πιεσμένα έναντι των δύο απέναντι φύλλων ρητίνης. Μία ραβδωτή ή αυλακωτή στερεά πλάκα παρεμβάλλεται μεταξύ των κελιών, παρέχοντας ηλεκτρική συνέχεια μεταξύ ενός κελιού και του επόμενου.



Σχήμα 2.4

Το σχηματική απεικόνιση της καρδιάς ενός PEM ηλεκτρολύτη

Τα PEM συστήματα ηλεκτρόλυσης προσφέρουν μια σειρά από χαρακτηριστικά, χρησιμοποιεί στερεάς καταστάσεως ηλεκτρολύτη και διαθέτει την ικανότητα για παραγωγή υδρογόνου σε υψηλή πίεση (ηλεκτροχημική συμπίεση).



Εικόνα 2.3
Εμπορική PEM μονάδα ηλεκτρόλυσης.

2.1.3.2 Ηλεκτρόλυση υψηλής θερμοκρασίας

Η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται για να διαχωρίσει το νερό μειώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες χάρη στη χαμηλότερη πόλωση των ηλεκτροδίων και της χαμηλότερης θεωρητικής τάσης αποσύνθεσης του νερού.

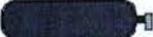
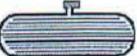
Μία τυπική τεχνολογία αυτής της κατηγορίας είναι η μονάδα ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου (SOFC), η οποία λειτουργεί σε θερμοκρασίες άνω των 700 ° C. Σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες, οι αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια είναι πιο αναστρέψιμες, πράγμα που σημαίνει ότι μια αντίδραση των κυψελών καυσίμου μπορεί εύκολα να αντιστραφεί σε μία αντίδραση ηλεκτρολύσεως.

Μια πιθανή εφαρμογή είναι η χρήση θερμότητας από ένα πυρηνικό αντιδραστήρα. Η θερμότητα θα μπορούσε να τροφοδοτείται σε μια μονάδα ηλεκτρόλυσης υψηλής θερμοκρασίας μέσω ενός ενδιάμεσου εναλλάκτη θερμότητας, παρέχοντας υψηλής απόδοσης.

2.2 Αποθήκευση υδρογόνου

Το υδρογόνο έχει μια πολύ υψηλή ενεργειακή περιεκτικότητα κατά βάρος (περίπου 3 φορές περισσότερη από τη βενζίνη), αλλά πολύ χαμηλή περιεκτικότητα ενέργειας κατά όγκο (περίπου 4 φορές λιγότερο από πετρελαίου), πράγμα που καθιστά ιδιαίτερη δύσκολη την αποθήκευση του.

Η αποθήκευση είναι βασικό στοιχείο σε ένα σύστημα ενέργειας υδρογόνου. Ανάπτυξη ασφαλών, αξιόπιστων και οικονομικά αποδοτικών τεχνολογιών αποθήκευσης υδρογόνου που πληρούν τις απαιτήσεις απόδοσης και κόστους είναι απαραίτητη για μια μελλοντική οικονομία του υδρογόνου. Είναι επίσης το κύριο εμπόδιο για την ευρεία χρήση του υδρογόνου. Οι υπάρχουσες μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου παρουσιάζονται στη παρακάτω εικόνα.

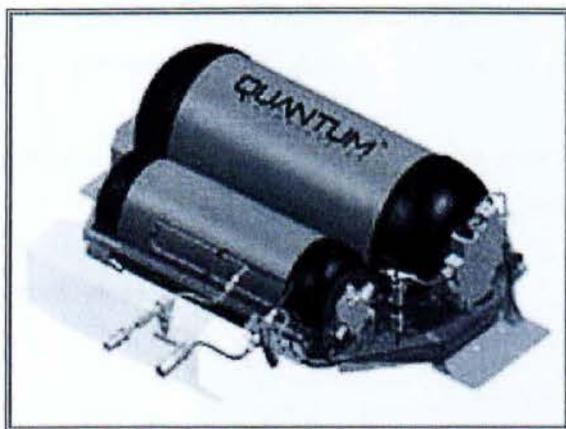
Storage Technique	Volume	Mass	Pressure	Temperature
Composite cylind. 	max. 33 kg H ₂ ·m ⁻³	13 mass%	800 bar	298 K <i>established</i>
Liquid hydrogen 	71 kg H ₂ ·m ⁻³	100 mass%	1 bar	21 K
Metalhydrides 	max. 150 kg H ₂ ·m ⁻³	2 mass%	1 bar	298 K
Physisorption 	20 kg H ₂ ·m ⁻³	4 mass%	70 bar	65 K
Complex hydrides 	150 kg H ₂ ·m ⁻³	18 mass%	1 bar	298 K <i>reversibility ?</i>
Alkalimetal + H ₂ O 	>100 kg H ₂ ·m ⁻³	14 mass%	1 bar	298 K

Εικόνα 2.4
Οι βασικότερες μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου

2.2.1 Αποθήκευση αέριου υδρογόνου σε δεξαμενή υπό πίεση

Σήμερα, το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο σύστημα για την αποθήκευση του υδρογόνου είναι οι φιάλες αερίου, οι οποίες αποθηκεύουν το υδρογόνο σε αρκετά υψηλές πιέσεις. Οι φιάλες αυτές ανάλογα με την κατασκευή τους, μπορούν να φθάσουν έως και 700bar πίεση. Η πιο διαδεδομένη πίεση στην οποία το υδρογόνο αποθηκεύεται στις συγκεκριμένες φιάλες είναι αυτή των 340bar, κάτω από την οποία το αποθηκευμένο υδρογόνο αποκτά ογκομετρική πυκνότητα ίση με 36kg/m^3

Οι συνηθισμένες φιάλες αερίου που χρησιμοποιούνται σήμερα στη βιομηχανία κατασκευάζονται από πολλαπλά ομο-κυλινδρικά μεταλλικά τοιχώματα. Για την επιπλέον ενίσχυση της ανθεκτικότητάς τους χρησιμοποιούνται εξωτερικά τοιχώματα κατασκευασμένα από νανοσωλήνες άνθρακα (αύξηση των πιέσεων συμπίεσης στα 700 bar). Ακολουθεί σχηματική απεικόνιση μιας τυπικής διάταξης φιαλών αποθήκευσης του αερίου υδρογόνου.



Σχήμα 2.5

Δεξαμενή αποθήκευσης αέριου υδρογόνου υπό πίεση

2.2.2 Αποθήκευση υδρογόνου υπό υγρή μορφή

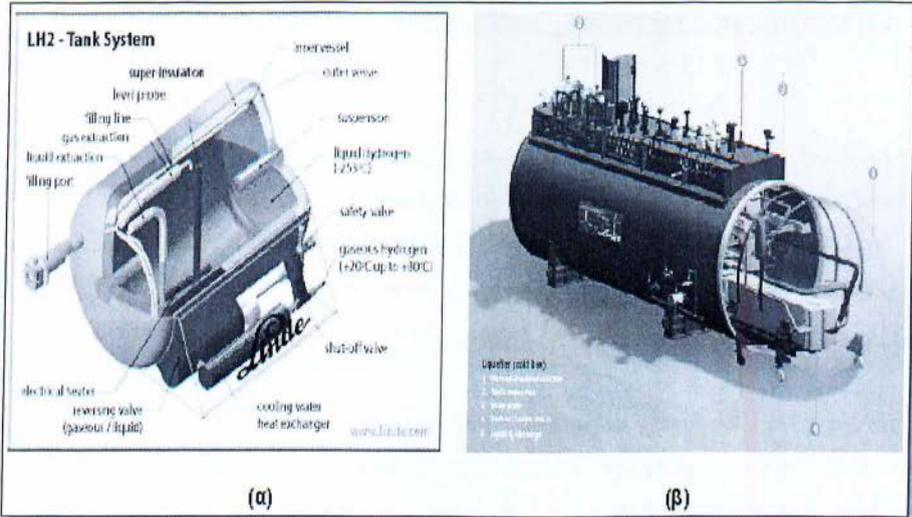
Ο συμβατικός τρόπος για την αποθήκευση υδρογόνου σαν υγρό είναι να ψυχθεί σε κρυογονική θερμοκρασία (κάτω από $-253\text{ }^\circ\text{C}$). Κρυογονικό υδρογόνο, που συνήθως αναφέρεται απλά σαν υγρή μορφή υδρογόνου LH_2 , έχει το πλεονέκτημα μιας ενεργειακής πυκνότητας πολύ υψηλότερης από αέριο υδρογόνο. Υψηλή πυκνότητα αποθήκευσης μπορεί

να επιτευχθεί σε σχετικά χαμηλή πίεση. Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι περίπου 30 έως 40% της ενέργειας χάνεται στη διαδικασία της υδροποίησης. Το άλλο κύριο μειονέκτημα της LH_2 δεξαμενής είναι οι σημαντικές απώλειες που παρουσιάζει κατά την αποθήκευση.

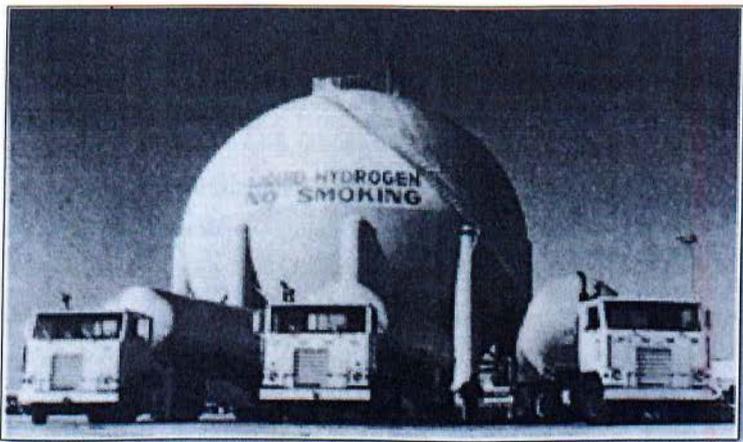
Όσον αφορά στο υδρογόνο, κατά την αποθήκευσή του σαν αέριο μέσα σε μία κρυογονική δεξαμενή, η πυκνότητα που αποκτά σαν υγρό ανέρχεται συνήθως σε $70,8 \text{ kg/m}^3$ περίπου (λίγο μεγαλύτερη από αυτή που χαρακτηρίζει τη στερεή του κατάσταση στο σημείο της τήξης του, η οποία ανέρχεται σε $70,6 \text{ kg/m}^3$). Η πυκνότητά του αυτή παραμένει σχεδόν σταθερή καθ' όλη την περιοχή των πιέσεων και των θερμοκρασιών που χαρακτηρίζουν την υγρή του κατάσταση μέσα στην κρυογονική δεξαμενή.

Αυτή τη στιγμή υπάρχουν λίγα συστήματα υδροποίησης υδρογόνου στον κόσμο. Το μεγαλύτερο σύστημα υδροποίησης με ικανότητα περίπου 60τόνους/μέρα λειτουργεί στις ΗΠΑ. Εξυπηρετεί κυρίως τις ανάγκες για τα καύσιμα των πυραύλων που χρησιμοποιούνται για τα διαστημικά ταξίδια. Μερικά μικρότερα συστήματα υδροποίησης υπάρχουν και στην Ευρώπη (πχ Ολλανδία), οι οποίες εξυπηρετούν την τροφοδοσία των βιομηχανιών υδρογόνου, την παραγωγή καυσίμων για τις μηχανές των πυραύλων. Το μεγαλύτερο σύστημα υδροποίησης στην Ευρώπη έχει ικανότητα παραγωγής 5τόνους/μέρα.

Τα μεγάλα συστήματα υδροποίησης του υδρογόνου χρησιμοποιούν τη διαδικασία Linde-Hampson, με την οποία στα ανώτερα επίπεδα το συμπιεσμένο υδρογόνο, εκτονώνεται σε τουρμπίνες. Τα μικρότερα συστήματα χρησιμοποιούν τη διαδικασία Linde με μικρότερα επίπεδα πίεσης.



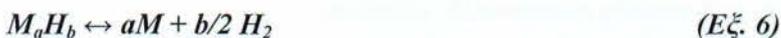
Σχήμα 2.6
Δεξαμενή αποθήκευσης υγρού υδρογόνου



Εικόνα 2.5
Αποθηκευτής LH₂ χωρητικότητας 3800 m³ στο διαστημικό κέντρο απογείωσης Kennedy στη Φλόριντα

2.2.3 Δεξαμενές αποθήκευσης υδρογόνου σε μεταλλικά υδρίδια

Πρόκειται για μια σχετικά πρόσφατη μέθοδο αποθήκευσης υδρογόνου. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, το υδρογόνο αποθηκεύεται στη μάζα διαφόρων «καθαρών» μετάλλων ή κραμάτων σχηματίζοντας σύνθετα μεταλλικά σώματα, τα λεγόμενα **υδρίδια μετάλλων**. Πολλά μέταλλα και δια-μεταλλικές ενώσεις αντιδρούν με το H_2 σχηματίζοντας στερεές ενώσεις μετάλλου-υδρογόνου, σύμφωνα με την αντίδραση [30] :



Τα υδρίδια μετάλλων έχουν την μοναδική ικανότητα να απορροφούν το υδρογόνο κάτω από χαμηλές πιέσεις (0,1-10 bar) και να το απελευθερώνουν αργότερα είτε με την μείωση της πίεσης είτε με την αύξηση της θερμοκρασίας η τιμή της οποίας είναι κάτω από $100^\circ C$ και μπορεί να φτάσει και την θερμοκρασία της ατμόσφαιρας. Το υδρογόνο διεισδύει στις ενδόθετες θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος των διμεταλλικών ενώσεων και ανάλογα με την πίεση και την θερμοκρασία παραμένει ή όχι σε αυτό. Η συνολική ποσότητα του υδρογόνου που απορροφάται είναι γενικά 1% - 2% του συνολικού βάρους του δοχείου. Μερικά μεταλλικά υδρίδια είναι σε θέση να αποθηκεύουν 7% - 10% του δικού τους βάρους αλλά μόνο όταν θερμαίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες. Το ποσοστό του αερίου που απορροφάται στον βαθμό του μετάλλου είναι ακόμη σχετικά χαμηλό αλλά τα υδρίδια προσφέρουν μια αξιόπιστη λύση για την αποθήκευση υδρογόνου.

Κατά την απορρόφηση του υδρογόνου εντός της δεξαμενής εκλύεται θερμότητα η οποία πρέπει να απορροφάται από ένα εξωτερικό σύστημα ψύξης. Ενώ για να ανακτηθεί το υδρογόνο από το μεταλλικό πλέγμα που έχει αποθηκευτεί, είναι απαραίτητη η προσφορά θερμότητας στη δεξαμενή αποθήκευσης. Η ταχύτητα της διαδικασίας αποθήκευσης του υδρογόνου σε «καθαρά» μέταλλα και κράματα μετάλλων εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες, όπως τη δομή του μετάλλου, την καθαρότητα, την παρουσία καταλυτών και την αργή απομάκρυνση της εκλυόμενης θερμότητας.

Τα υδρίδια μετάλλων προσφέρουν τα πλεονεκτήματα της ασφαλούς μεταφοράς υδρογόνου κάτω από συνεχή πίεση. Για παράδειγμα, ένα ατύχημα με δεξαμενή υδριδίων (π.χ. πρόσκρουση) δε θα προκαλέσει κίνδυνο πυρκαγιάς εφόσον το υδρογόνο παραμείνει στη μεταλλική δομή. Επίσης, η διάρκεια ζωής του δοχείου αποθήκευσης μεταλλικών υδριδίων είναι άμεσα συνδεδεμένη με την καθαρότητα του υδρογόνου όταν αποθηκεύεται. Τα κράματα δρουν σαν σφουγγάρι, τα οποία απορροφούν υδρογόνο, αλλά

το οποίο αποθηκεύτηκε στο μεταλλικό υδρίδιο. Στην φάση β η πίεση του υδρογόνου αυξάνεται απότομα σε σχέση με την συγκέντρωση. Η εναλλαγή των φάσεων είναι σταδιακή για όλες τις τιμές των θερμοκρασιών εκτός από την κρίσιμη θερμοκρασία που η εναλλαγή από την φάση α στην β γίνεται χωρίς ενδιάμεσες καταστάσεις. Η πίεση ισορροπίας p_{eq} εκφράζεται ως συνάρτηση της μεταβολής της ενθαλπίας και της εντροπίας στο σύστημα με τη παρακάτω εξίσωση, η οποία είναι γνωστή σαν εξίσωση Van't Hoff:

$$\ln P_{eq} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (Εξ. 7)$$

Τα μεταλλικά υδρίδια χωρίζονται στις εξής κατηγορίες: AB_2 , AB_5 , AB , A_2B . Συνήθως το Α είναι μια σπάνια γαία ή ένα μέταλλο αλκαλικής γαίας, που τείνει να δημιουργήσει ένα σταθερό υδρίδιο. Το Β είναι συνήθως ένα μέταλλο μετάβασης το οποίο σχηματίζει τα ασταθή υδρίδια. Κάποιες πολύ καλά καθορισμένες τιμές για τα Α και Β στις διμεταλλικές ενώσεις με $\chi = 0.5, 1, 2, 5$ που έχουν βρεθεί μπορούν να σχηματίσουν μεταλλικές ενώσεις με αναλογία υδρογόνου μετάλλου που μπορεί να φτάσει στο 2.

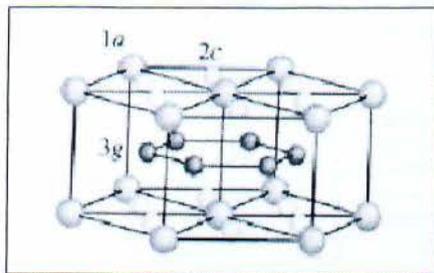
Διμεταλλικός τύπος υδριδίων	Πρότυπες ενώσεις	Κρυσταλλική δομή
AB_5	$LaNi_5$	Εξαγωνική
AB_2	ZrV_2 , $ZrMn_2$, $TiMn_2$	Εξαγωνική ή Κυβική
AB_3	$CeNi_3$, YFe_3	Εξαγωνική
A_2B_7	Y_2Ni_7 , Th_2Fe_7	Εξαγωνική
A_6B_{23}	Y_6Fe_{23}	Κυβική
AB	$TiFe$, $ZrNi$	Κυβική
A_2B	Mg_2Ni , Ti_2Ni	Κυβική

Πίνακας 2.5

Βασικότεροι τύποι μεταλλικών υδριδίων, πρότυπων ενώσεων και κρυσταλλικών Δομών [3]

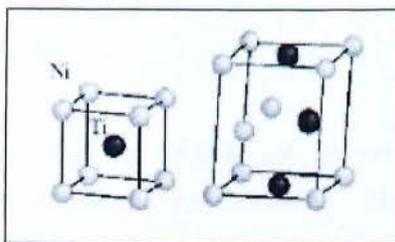
Οι βασικές δομές που κρυσταλλώνονται τα μεταλλικά υδρίδια είναι [3]:

- Σε μεταλλικά υδρίδια τύπου AB_5 με εξαγωνική κρυσταλλική δομή και χαρακτηριστική ένωση την $LaNi_5$.



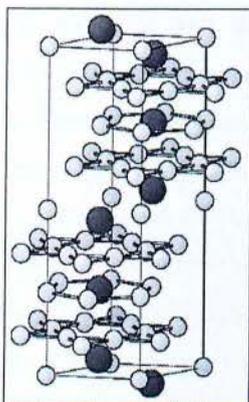
Εικόνα 2.6
Δομή τύπου AB_5

- Σε μεταλλικά υδρίδια Τύπου AB με κυβική κρυσταλλική δομή με χαρακτηριστικές ενώσεις τις $TiFe$ και $ZrNi$



Εικόνα 2.7
Δομή τύπου AB

- Σε μεταλλικά υδρίδια τύπου AB_3 με εξαγωνική κρυσταλλική δομή με χαρακτηριστικές ενώσεις $CeNi_3$ και YFe_3 .



Εικόνα 2.8
Δομή τύπου AB_3 [14]

Μέθοδος Αποθήκευσης του Υδρογόνου	Ενεργειακή Πυκνότητα ανά Μάζα (MJ/kg)	Ενεργειακή Πυκνότητα ανά Όγκο (MJ/L)	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Συμπιεσμένο υδρογόνο (200 bar)	2,00	2,60	Μικρή μάζα και χαμηλός όγκος	Δυσκολίες συμπίεσης, θέματα ασφάλειας
Συμπιεσμένο υδρογόνο (350 bar)	6,00	4,50		
Μεταλλικό υδρίδιο (LaNi ₅ , steel vessel)	0,86	2,00	Αρκετά χαμηλός όγκος (ειδικά σε μικρά μεγέθη), χαμηλές πιέσεις	Μεγάλο βάρος, διαχείριση θερμότητας αντίδρασης
Υγρό υδρογόνο	5,60	3,80	Ικανοποιητικός όγκος και βάρος	Υψηλό κόστος, απώλειες ατμοποίησης, απώλειες υγραποίησης

Πίνακας 2.6

Ενεργειακές πυκνότητες των κυριότερων σημερινών συμβατικών μεθόδων αποθήκευσης του υδρογόνου (Έτος αναφοράς 2007). (Πηγή: Μαρία Φούντη - Γιώργος Βουρλιωτάκης, “Οικονομία και Τεχνολογία Υδρογόνου”)

2.3 Κυψέλες καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου (fuel cells) είναι από τα πιο ελκυστικά και πολλά υποσχόμενα συστήματα στην τεχνολογία του υδρογόνου. Με τη χρήση αυτών, η αποθηκευμένη χημική ενέργεια του υδρογόνου μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρισμό και θερμότητα. [16]

Η βασική αρχή λειτουργίας των κυψελών καυσίμου, θα μπορούσαμε να πούμε ότι είναι το αντίθετο της ηλεκτρόλυσης. Ηλεκτρόλυση είναι η διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο, όταν μέσα από αυτό ρέει ηλεκτρικό ρεύμα. Στις κυψέλες καυσίμου, το υδρογόνο “ξαναενώνεται” με το οξυγόνο, παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα.

Δύο ηλεκτρόδια βρίσκονται μέσα σε έναν ηλεκτρολύτη και διαχωρίζονται από ένα φράγμα αερίων. Το καύσιμο, που είναι το υδρογόνο, ιονίζεται στην επιφάνεια του ενός ηλεκτροδίου, ενώ ταυτόχρονα το οξειδωτικό μέσο, που είναι το οξυγόνο, ιονίζεται στο άλλο ηλεκτρόδιο. Όταν τα ηλεκτρόδια ενώνονται αγώγιμα, μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος. Έτσι εντός της κυψέλης συμβαίνουν τα εξής:

- Το υδρογόνο διασπάται στην επιφάνεια του καταλύτη του ενός ηλεκτροδίου, σχηματίζοντας κατιόντα υδρογόνου (πρωτόνια) και ηλεκτρόνια.
- Τα πρωτόνια μετακινούνται μέσω του ηλεκτρολύτη (και του φράγματος των αερίων), στην καταλυτική επιφάνεια του ηλεκτροδίου στην πλευρά του οξυγόνου.

- Ταυτόχρονα, τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσα από το εξωτερικό κύκλωμα, στην ίδια καταλυτική επιφάνεια.
- Το οξυγόνο, τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια ενώνονται στην καταλυτική επιφάνεια του ηλεκτροδίου και σχηματίζουν νερό.

Η διαδικασία εξελίσσεται φυσικά και οφείλεται στο γεγονός ότι φορτισμένα σωματίδια κινούνται προς περιοχές χαμηλότερης ηλεκτροχημικής ενέργειας, για τον σχηματισμό πιο σταθερών ενώσεων. Τα φορτισμένα σωματίδια του υδρογόνου και του οξυγόνου κινούνται το ένα προς το άλλο και ενώνονται επειδή τα τελικά προϊόντα της αντίδρασης έχουν χαμηλότερη ηλεκτροχημική ενέργεια. Η κίνηση αυτών των φορτισμένων σωματιδίων, χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Σ' αυτή την ηλεκτροχημική διαδικασία, η μία πλευρά ονομάζεται άνοδος και η άλλη πλευρά ονομάζεται κάθοδος.

Στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, πραγματοποιείται η αντίδραση της οξειδωσης, στην οποία τα άτομα του υδρογόνου διασπώνται σε πρωτόνια και σε ηλεκτρόνια.



Στη συνέχεια τα ελεύθερα πρωτόνια περνούν μέσα από τον ηλεκτρολύτη και τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσα από το εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα, προς την πλευρά της καθόδου.

Στην κάθοδο ο ατμοσφαιρικός αέρας, δίνει το απαραίτητο οξυγόνο για την αντίδραση αναγωγής. Τα άτομα του οξυγόνου διασπώνται και ενώνονται με τα πρωτόνια που έρχονται μέσω του ηλεκτρολύτη και με τα ηλεκτρόνια που έρχονται από το εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα, σχηματίζοντας νερό.



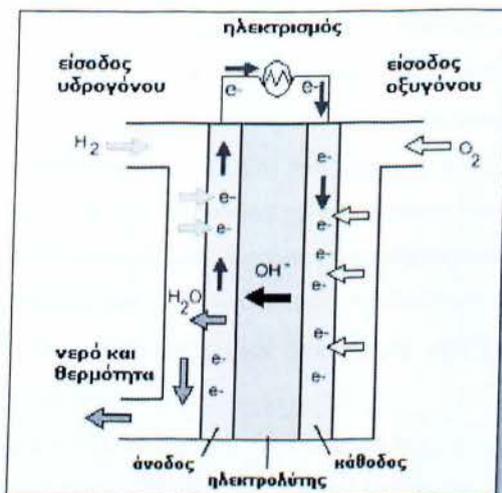
Η ολική αντίδραση του αέριου υδρογόνου και οξυγόνου, για το σχηματισμό του νερού, είναι:



Η τάση που αναπτύσσεται, είναι συνάρτηση της ελεύθερης ενέργειας και των αντιδράσεων οξειδωσης και αναγωγής. Σε συνθήκες περιβάλλοντος, η ιδανική τιμή του δυναμικού που αναπτύσσεται είναι 1,23V, για κυψέλες καυσίμου που χρησιμοποιούν υδρογόνο-οξυγόνο.

Η όλη δραστηριότητα εξελίσσεται φυσικά, αλλά οι πραγματοποιηθείσες αντιδράσεις είναι αργές, περιορίζοντας την ισχύ εξόδου της κυψέλης καυσίμου. Η απόδοση της κυψέλης καυσίμου, περιορίζεται κυρίως από την αντίδραση αναγωγής του

οξυγόνου, η οποία είναι εκατό φορές πιο αργή από την αντίδραση οξείδωσης του υδρογόνου. Έτσι για την επιτάχυνση των αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια χρησιμοποιείται καταλύτης. Ένας κοινός καταλύτης που χρησιμοποιείται στις χαμηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου είναι η πλατίνα (Pt).



Σχήμα 2.8
Απεικόνιση λειτουργίας κυψέλης καυσίμου [15]

2.3.1 Κατασκευαστικά Στοιχεία Κυψελών Καυσίμου

Τα κυριότερα δομικά στοιχεία μίας κυψέλης καυσίμου είναι, ο ηλεκτρολύτης (electrolyte), τα ηλεκτρόδια (electrodes), το στρώμα διάχυσης αερίων (Gas Diffusion Layers) και οι διπολικές πλάκες (Bipolar Plates):

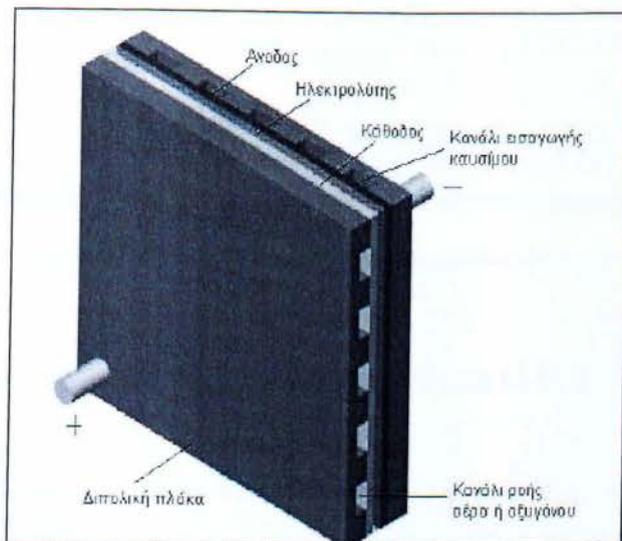
- Ο ηλεκτρολύτης είναι η καρδιά της κυψέλης καυσίμου. Η βασική του λειτουργία στηρίζεται στην ιδιότητα που έχει να επιτρέπει την μετακίνηση ιόντων στο εσωτερικό του. Ο ηλεκτρολύτης θα πρέπει να διαθέτει μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα και παράλληλα να εμποδίζει τη διέλευση των ηλεκτρονίων, ώστε να μην υπάρχουν απώλειες και να διατηρείται η ομαλή λειτουργία της κυψέλης καυσίμου. Εάν ο ηλεκτρολύτης επιτρέπει τη διέλευση των ηλεκτρονίων, τότε παρουσιάζονται προβλήματα βραχυκύκλωσης, με αποτέλεσμα τη μη ομαλή λειτουργία του στοιχείου. Παράλληλα ο ηλεκτρολύτης λειτουργεί και σαν

διαχωριστική επιφάνεια ανάμεσα στο οξειδωτικό και το καύσιμο, έτσι ώστε να αποφεύγεται η απευθείας αντίδρασή τους.

Οι κυψέλες καυσίμου που έχουν υγρό ηλεκτρολύτη, όπως ο αλκαλικός και αυτός του φωσφορικού οξέος, η θερμοκρασία λειτουργίας είναι σχετικά χαμηλή (< 250°C). Ο περιορισμός αυτός είναι αναγκαίος, καθώς αν η κυψέλη καυσίμου λειτουργήσει σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ο υγρός ηλεκτρολύτης θα αλλοιωθεί λόγω εξάτμισης. Εξαιτίας αυτών των χαμηλών θερμοκρασιών, οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούν ακριβούς ηλεκτρολύτες για την επαρκή κατάλυση της αντίδρασης, με αποτέλεσμα την αύξηση του κόστους τους. Αντίθετα όταν ο ηλεκτρολύτης είναι σε στερεά κατάσταση, η θερμοκρασία λειτουργίας ξεπερνάει τους 650°C, με αποτέλεσμα να μην απαιτείται η χρήση ακριβού καταλύτη, αφού σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες οι αντιδράσεις καταλύονται επαρκώς και από λιγότερο δραστικούς καταλύτες, ενώ παράλληλα αυξάνεται η ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη.

- Η μετατροπή της χημικής ενέργειας που περιέχει το καύσιμο σε ηλεκτρική ενέργεια, γίνεται στα ηλεκτρόδια, καθώς από τα άτομα του καυσίμου και του αέρα, αποδεδεσμεύονται τα ηλεκτρόνια. Στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσα από εξωτερικό κύκλωμα, ενώ τα ιόντα διαπερνάνε τον ηλεκτρολύτη. Επομένως τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι πορώδη, διαπερατά, από τα αέρια μόρια, τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια, καθώς επίσης πρέπει να είναι καλοί αγωγοί ηλεκτρισμού.
- Η άνοδος είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο της κυψέλης καυσίμου. Άγει τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από τα μόρια του υδρογόνου, έτσι ώστε αυτά να οδηγηθούν στο εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα. Η κάθοδος είναι το θετικό ηλεκτρόδιο της κυψέλης καυσίμου. Άγει τα ηλεκτρόνια που επιστρέφουν από την άνοδο, έτσι ώστε να μπορούν να ξαναενωθούν με τα ιόντα υδρογόνου και το οξυγόνο, για τον σχηματισμό νερού.
- Το στρώμα διάχυσης των αερίων, μπορεί είτε να αποτελεί μέρος του ηλεκτροδίου, τόσο της ανόδου όσο και της καθόδου, είτε να είναι ξεχωριστό στρώμα. Ο πρωταρχικός του ρόλος είναι η διάχυση, η ισοκατανομή των αερίων πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Επιπλέον όμως, δημιουργεί ηλεκτρική σύνδεση ανάμεσα στον καταλύτη και στην διπολική πλάκα. Επίσης απομακρύνει το παραγόμενο νερό από την επιφάνεια του ηλεκτρολύτη και σχηματίζει ένα προστατευτικό λεπτό στρώμα στην επιφάνεια του καταλύτη.

- Οι πλάκες συνδέουν ολόκληρη την επιφάνεια της καθόδου μιας κυψέλης, με ολόκληρη την επιφάνεια της ανόδου της επόμενης κυψέλης (εξού και ο όρος διπολική). Την ίδια στιγμή οι διπολικές πλάκες τροφοδοτούν με οξυγόνο την κάθοδο και με καύσιμο (υδρογόνο) την άνοδο. Παρότι τα δύο ηλεκτρόδια πρέπει να έχουν καλή ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ τους, τα αέρια πρέπει να τροφοδοτούνται ξεχωριστά. Είναι κατασκευασμένες από αγώγιμα υλικά, όπως ο γραφίτης ή το ανοξείδωτο ατσάλι.



Σχήμα 2.9

Δομή μιας κυψέλης καυσίμου. Οι δύο διπολικές πλάκες, περιέχουν την άνοδο, τον ηλεκτρολύτη και την κάθοδο.

2.3.2 Τύποι κυψέλων καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου διακρίνονται ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη που διαθέτουν σε:

- Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC).
- Κυψέλες καυσίμου πολυμερών ηλεκτρολυτών (PEMFC).
- Κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης (DMFC).
- Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC).
- Κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC)
- Κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC)

Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC) και οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες, είναι ευρέως διαδεδομένες στο εμπόριο και χρησιμοποιούνται αρκετά σε υβριδικά συστήματα.

ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΝΟΔΟΥ	ΜΕΤΑΦΕΡΟΜΕΝΟ ΙΟΝ	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΚΑΘΟΔΟΥ
AFC	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	OH^-	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
PEMFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	H^+	$O_2 + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$
DMFC	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	H^+	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	H^+	$O_2 + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$
MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	CO_3^{2-}	$O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
SOFC	$H_2 + O^- \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O_2 \rightarrow CO_2 + 2e^-$	O^-	$O_2 + e^- \rightarrow 2O^-$

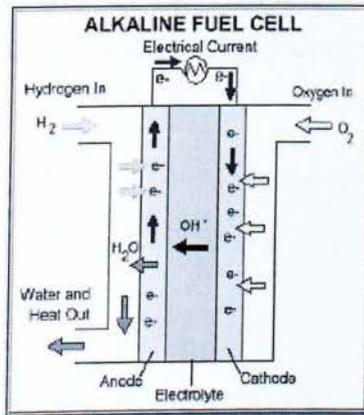
Σημείωση: Στον τύπο AFC, το νερό σχηματίζεται στην άνοδο, αλλά χρειάζεται για την αντίδραση στην κάθοδο. Στον τύπο MCFC, το CO₂ χρειάζεται για την αντίδραση στην κάθοδο και πρέπει να επανακυκλοφορήσει από την άνοδο.

Πίνακας 2.7

Συνοπτικός πίνακας των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται σε κάθε τύπο κυψέλης καυσίμου.

I. Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου (AFC)

Στην αλκαλική κυψέλη καυσίμου, ο ηλεκτρολύτης είναι συνήθως υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (KOH), λόγω της υψηλής αγωγιμότητας των ιόντων υδροξυλίου. Η κυψέλη λειτουργεί σε θερμοκρασίες 60-100°C και σε πίεση ατμοσφαιρική. Τυπική πυκνότητα ισχύος είναι 0.2-0.3W/cm². Οι προβλεπόμενες ώρες λειτουργίας της είναι πάνω από 10000 ώρες, ενώ το κόστος της προβλέπεται να είναι 200\$/kW. Το καύσιμο είναι καθαρό υδρογόνο. [16]



Σχήμα 2.10
Αλκαλική κυψέλη καυσίμου

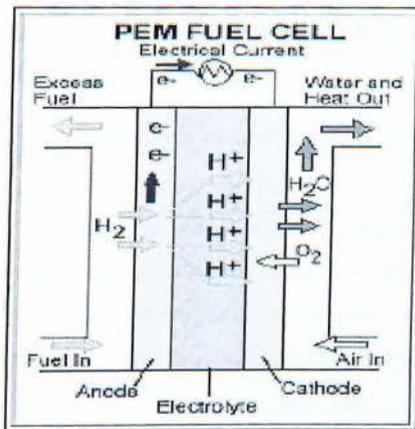
Οι κυψέλες αυτού του τύπου χρησιμοποιούν διάλυμα υδροξειδίου του καλίου, ως ηλεκτρολύτη και μπορούν να χρησιμοποιήσουν μια ποικιλία πολύτιμων ή μη, μετάλλων ως καταλύτες στην άνοδο και την κάθοδο. Έτσι στην άνοδο ο καταλύτης μπορεί να είναι από νικέλιο (Ni) ή λευκόχρυσο (Pt), ενώ στην κάθοδο ο καταλύτης είναι από λευκόχρυσο (Pt) ή οξείδια του νικελίου.

Μεταξύ των αντιδράσεων στην άνοδο και την κάθοδο, η αντίδραση της καθόδου είναι η πιο αργή, αφού χρειάζεται περισσότερος χρόνος για να πραγματοποιηθεί, από αυτή της ανόδου. Παρόλα αυτά στην αλκαλική κυψέλη καυσίμου, η αντίδραση στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, πραγματοποιείται πολύ πιο γρήγορα από ότι στους άλλους τύπους κυψελών, με αποτέλεσμα η τάση λειτουργίας κάθε κυψέλης να φτάνει τα 0.875V, αρκετά υψηλότερη από τις υπόλοιπες κυψέλες καυσίμου.

Π. Κυψέλες Καυσίμου Μembrάνης Ανταλλαγής Πρωτονίων (PEMFC)

Η κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC), γνωστή και ως κυψέλη καυσίμου στερεού πολυμερούς (SPFC), χρησιμοποιεί στερεή πολυμερή μεμβράνη ως ηλεκτρολύτη. Η μεμβράνη βρίσκεται μεταξύ δυο πορωδών ηλεκτροδίων, την άνοδο και την κάθοδο, στα οποία ο καταλύτης είναι από λευκόχρυσο. [16]

Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι μεταξύ των 50-100 °C και λειτουργεί σε πίεση ατμοσφαιρική ή μεγαλύτερη. Η πυκνότητα ισχύος είναι 0.35-0.6 W/cm². Η προβλεπόμενη διάρκεια ζωής της είναι περισσότερη από 40000 ώρες και το κόστος της εκτιμάται ότι θα είναι 200\$/kW. Το καύσιμο είναι καθαρό υδρογόνο, αλλά με τη χρήση εξωθερικού αναμορφωτή καυσίμου, μπορούν να χρησιμοποιήσουν και φυσικό αέριο.



Σχήμα 2.11

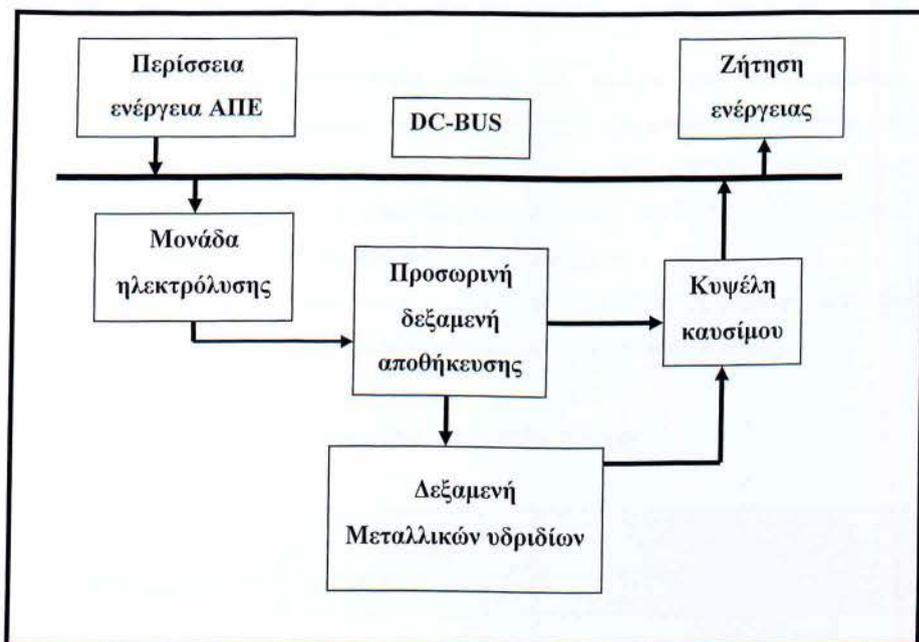
Κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων

Ο πολυμερής ηλεκτρολύτης όπως το Nafion, είναι κατασκευασμένος σαν μια μεμβράνη πάχους περίπου 175μm και έχει την όψη ενός καθαρού χαρτιού περιτυλίγματος από σελοφάν. Όταν έχει την κατάλληλη υγρασία, άγει τα θετικά ιόντα (πρωτόνια υδρογόνου) και μπλοκάρει τα αρνητικά. Τα αρνητικά ιόντα τότε (ηλεκτρόνια), πρέπει να ακολουθήσουν έναν αγωγό δρόμο, για να κλείσουν το κύκλωμα γύρω από το πολυμερές. Ο καταλύτης είναι αναγκαίος για την επιτάχυνση της αντίδρασης οξείδωσης και αναγωγής στα ηλεκτρόδια. Λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, ο καταλύτης πρέπει να είναι κατασκευασμένος από λευκόχρυσο (Pt).

Πλεονέκτημα της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, είναι η υψηλή πυκνότητα ισχύος. Έχει τη μεγαλύτερη πυκνότητα ισχύος από όλους τους τύπους κυψελών, με εξαίρεση ίσως την αλκαλική κυψέλη καυσίμου. Η χρήση στερεού ηλεκτρολύτη, μειώνει τη διάβρωση που υφίστανται τα υλικά και επιπλέον δεν απαιτείται ειδική διαχείριση των υγρών, που είναι απαραίτητη όταν υπάρχουν υγροί ηλεκτρολύτες.

3. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ

Σ' αυτή την ενότητα περιγράφονται τα μαθηματικά μοντέλα που απαιτούνται για την προσομοίωση των συσκευών και των υποσυστημάτων, τα οποία αποτελούν το συνολικό σύστημα παραγωγής και κατανάλωσης υδρογόνου. Οι διεργασίες που συμβαίνουν στις συσκευές εκφράζονται με εμπειρικά μοντέλα. Τα μοντέλα είναι σε γενική μορφή ώστε κάθε χρήστης να μπορεί εύκολα να τροποποιεί τους παραμέτρους και να τα χρησιμοποιεί. Οι κύριες συσκευές του συστήματος είναι η μονάδα ηλεκτρόλυσης, η προσωρινή δεξαμενή αποθήκευσης (buffer storage), η δεξαμενή μεταλλικών υδριδίων και η κυψέλη καυσίμου. Παρακάτω απεικονίζεται ένα σύστημα υδρογόνου που περιλαμβάνει τις παραπάνω συσκευές.



Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση συστήματος υδρογόνου με δεξαμενή αποθήκευσης μετάλλου υδριδίων.

3.1 Ηλεκτροχημικοί Αντιδραστήρες

Οι μηχανισμοί και οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα σε έναν ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα, όπως η μονάδα ηλεκτρόλυσης και η κυψέλη καυσίμου είναι αρκετά παρόμοιες. Ως εκ τούτου, πριν παρουσιάσουμε αναλυτικά τα μαθηματικά μοντέλα για κάθε συσκευή ξεχωριστά είναι σκόπιμο να γίνει μία σύντομη επισκόπηση στις βασικές αρχές των ηλεκτροχημικών αντιδραστήρων, όπου κυρίως θα αναλύσουμε τα: (1) Θερμοδυναμικά φαινόμενα, (2) Ήλεκτρο-κινητικά φαινόμενα και (3) Φαινόμενα μεταφοράς. [17], [19]

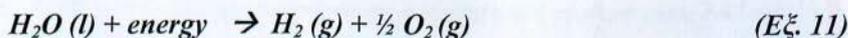
Σκοπός αυτής της ενότητας είναι να παρουσιάσει την προέλευση των εμπειρικών παραμέτρων όπου χρησιμοποιούνται στα αντίστοιχα μοντέλα.

3.1.1 Θερμοδυναμικά Φαινόμενα

Η θερμοδυναμική επισκόπηση παρέχει ένα πλαίσιο για την περιγραφή των αντιδράσεων ισορροπίας, καθώς και την θερμική επίδραση των ηλεκτροχημικών αντιδραστήρων. Επίσης παρέχει μια βάση για τον καθορισμό των κατευθυντήριων δυνάμεων για τα φαινόμενα μεταφοράς στις μονάδες ηλεκτρόλυσης, όπου έχει ως αποτέλεσμα την περιγραφή των ιδιοτήτων του ηλεκτρολυτικού διαλύματος.

Η βασική χημική αντίδραση για την διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο, καθώς και η σύνθεση του νερού από υδρογόνο και οξυγόνο είναι ταυτόσημη.

Η ηλεκτρόλυση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο δίνεται:



Οι ακόλουθες παραδοχές που έγιναν για αυτήν την αντίδραση είναι:

- Το οξυγόνο και το υδρογόνο θεωρούνται ως ιδανικά αέρια.
- Το νερό θεωρείτε ασυμπίεστο ρευστό.
- Η αέρια και η υγρή φάση είναι ξεχωριστή.

Με βάση τις παραπάνω θεωρήσεις η μεταβολή της ενθαλπίας, της εντροπίας καθώς και της ενέργειας Gibbs της παραπάνω αντίδρασης υπολογίζεται σε σχέση με το καθαρό υδρογόνο (H_2), οξυγόνο (O_2) και νερό (H_2O) σε κανονικές συνθήκες p_{ref} και T_{ref} αντίστοιχα.

Η συνολική μεταβολή της ενθαλπίας ΔH για την διάσπαση του νερού εκφράζεται:

$$\Delta H = \Delta H_{H_2} + \frac{1}{2} \Delta H_{O_2} - \Delta H_{H_2O} \quad (\text{Εξ. 11})$$

Όπου:

$$\Delta H_x = C_{p,x}(T-T_{ref}) + \Delta H^o_{f,x} : x = H_2, O_2 \text{ ή } H_2O \quad (\text{Εξ. 13})$$

Όμοιος και η μεταβολή στην εντροπία:

$$\Delta S = \Delta S_{H_2} + \frac{1}{2} \Delta S_{O_2} - \Delta S_{H_2O} \quad (\text{Εξ. 13})$$

Όπου:

$$\Delta S_x = C_{p,x} \ln(T/T_{ref}) - R \cdot \ln(p/p_{ref}) + S^o_{f,x} : x = H_2 \text{ ή } O_2 \quad (\text{Εξ. 14})$$

$$\Delta S_{H_2O} = C_{p,H_2O} \cdot \ln(T/T_{ref}) + S^o_{f,H_2O} \quad (\text{Εξ. 15})$$

Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs, συναρτήσει της ενθαλπίας, της εντροπίας και της θερμοκρασίας εκφράζεται:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{Εξ. 16})$$

Όπου:

$C_{p,x}$	η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
ΔH_x	η μεταβολή της ενθαλπίας, $J \cdot mol^{-1}$
$\Delta H^o_{f,x}$	η ενθαλπία σχηματισμού, $J \cdot mol^{-1}$
P	η πίεση, bar
R	η παγκόσμια σταθερά των αερίων, $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
ΔS_x	η μεταβολή της εντροπίας, $J \cdot mol^{-1}$
$S^o_{f,x}$	η εντροπία σχηματισμού, $J \cdot mol^{-1}$
T	η θερμοκρασία, K

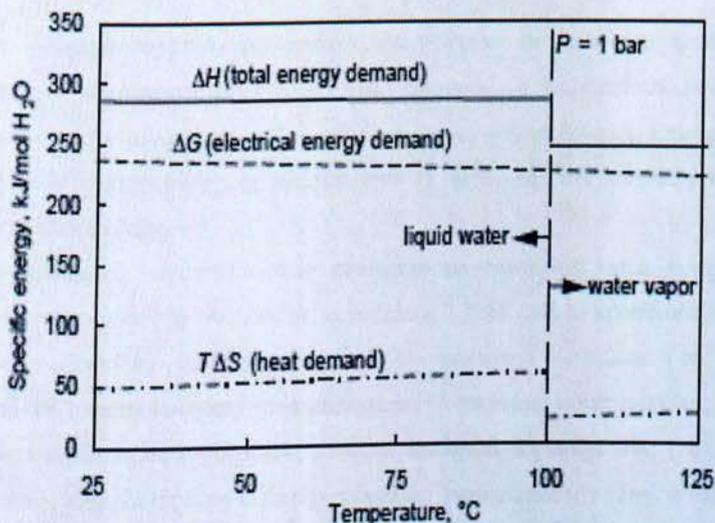
Σε κανονικές συνθήκες η διάσπαση του νερού είναι μια μη αυθόρμητη αντίδραση όπου σημαίνει ότι η μεταβολή της ενέργειας Gibbs είναι θετική. Σε κανονικές συνθήκες η μεταβολή της ενέργειας Gibbs για τη διάσπαση νερού $\Delta G^{\circ}_{f,H_2O}$ υπολογίζεται αντικαθιστώντας με $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ και $p = 1 \text{ bar}$ καθώς και όλα τα υπόλοιπα δεδομένα στις παραπάνω εξισώσεις. Επομένως ως αποτέλεσμα προκύπτει $\Delta G^{\circ}_{f,H_2O} = 237 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Η σύνθεση του νερού είναι από υδρογόνο και νερό είναι αυθόρμητη διαδικασία που σημαίνει ότι η ενέργεια Gibbs είναι αρνητική. Έτσι έχουμε $\Delta G^{\circ}_{f,H_2O} = -237 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Για μία ηλεκτροχημική αντίδραση λειτουργώντας σε κανονικές συνθήκες το μέγιστο θετικό αξιοποιήσιμο έργο (reversible work) είναι ίσο με τη μεταβολή της ενέργειας Gibbs. Σε ένα ιδανικό ηλεκτροχημικό κελί το χρήσιμο έργο (reversible work) είναι ίσο με το ηλεκτρικό έργο, έτσι $W_{el} = \Delta G$. Επομένως λαμβάνοντας υπόψη τη χημική διεργασία της συσκευής, το ηλεκτρικό έργο είναι θετικό για την μονάδα ηλεκτρόλυσης και αρνητικό για την κυψέλη καυσίμου.

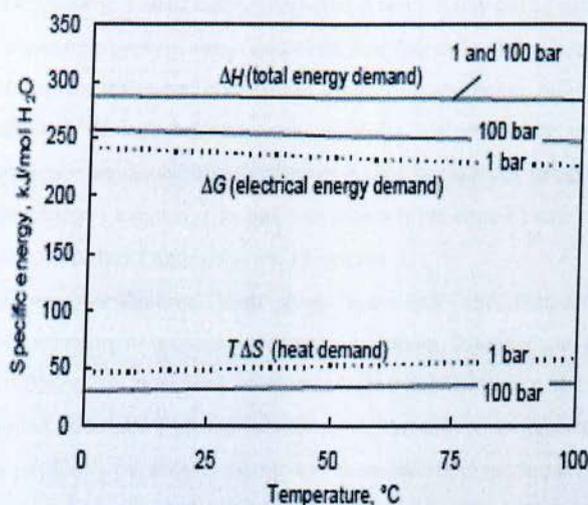
Το συνολικό ποσό ενέργειας που απαιτείται για τη ηλεκτρόλυση είναι ισοδύναμη με την μεταβολή της ενθαλπίας. Από την εξίσωση (16) παρατηρούμε ότι η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH περιλαμβάνει και θερμικές αντιστρεψιμότητες $T\cdot\Delta S$. Σε κανονικές συνθήκες για την αποσύνθεση του νερού $\Delta H^{\circ}_{s,H_2O} = 286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ και για την σύνθεση του νερού $\Delta H^{\circ}_{s,H_2O} = -286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Στο παρακάτω γράφημα παρουσιάζονται οι θερμοδυναμικές ιδιότητες της αποσύνθεσης του νερού για πίεση $p = 1 \text{ bar}$:



Σχήμα 3.2

Ενώ το παρακάτω γράφημα παρουσιάζει την επιρροή της πίεσης στις θερμοδυναμικές ιδιότητες της αποσύνθεσης του νερού σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 25°C μέχρι 100°C. Παρατηρείται ότι η συνολική ενεργειακή ζήτηση (ΔH) είναι ανεξάρτητο από την πίεση.



Σχήμα 3.3

3.1.2 Ηλεκτρο – Κινητικά Φαινόμενα

Τα ηλεκτρο-κινητικά φαινόμενα περιγράφουν τα ποσοστά αντίδρασης των ηλεκτροδίων σε κατάσταση ισορροπίας. Αυτά μπορούν να εκφραστούν συναρτήσει των υπερδυναμικών φαινομένων και να θεωρηθούν ως η κινητήρια δύναμη. Επίσης το ποσοστό αντίδρασης των ηλεκτροδίων επηρεάζεται από τη δομή και την σύνθεση της διεπαφής ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη.

Οι απώλειες των γαλβανικών κυττάρων σε συνθήκες λειτουργίας στο ρεύμα φόρτισης (electrolyzer) ή στο ρεύμα εκφόρτισης (fuel cell), προσδιορίζονται από τη κινητική των ηλεκτροδίων, από τη φυσική δομή και γεωμετρία του κελιού ή της κυψέλης και από το τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Οι απώλειες αυτές συνήθως ονομάζονται ως απώλειες πολώσεως, υπέρ-δυναμικές απώλειες και απώλειες υπέρτασης. [18], [19]

Η τάση ισορροπίας ενός κελιού (ή κυψέλης) περιγράφει την τάση, η οποία μετράται στους ακροδέκτες ενός αδρανούς κελιού. Η τιμή αυτής είναι συνήθως διαφορετική από την θεωρητική τάση ανοιχτού κυκλώματος ή την ηλεκτρεγερτική δύναμη που υπολογίζεται βάσει της θερμοδυναμικής. Το δυναμικό ενός κελιού μειώνεται κατά την εκφόρτιση (fuel cell) ή

αυξάνεται κατά την φόρτιση (electrolyzer) από την κατάσταση ισορροπίας της. Αυτό οφείλεται στους παράγοντες:

- Υπέρταση-ενεργοποίησης είναι μια έκφραση για την απώλεια τάσης που προκαλείται από το γεγονός ότι η μεταφορά φορτίου σε κάθε υλικό έχει περιορισμένη ταχύτητα. Ο καταλύτης καθώς και η θερμοκρασία επηρεάζουν αυτό το περιορισμό.
- Υπέρταση-συγκέντρωσης οφείλονται στις διαφορές τάσης που προκαλούνται από τις διαδικασίες διάχυσης (καμπύλες πίεσης, οι μεταβολές των ποσοστών χρήσης των αερίων). Η καθυστέρηση στην επίτευξη των συνθηκών ισορροπίας είναι πηγές διαφόρων απωλειών συγκέντρωσης. Άλλοι παράμετροι επιρροής είναι το πορώδες των υλικών (επηρεάζει τη ροή του αερίου ή του υγρού) καθώς και η διαπερατότητα των μεμβρανών (επηρεάζει την ιονική ροή).
- Υπέρταση-αντίδρασης είναι ένας όρος για την διαφορά τάσης, όταν μια προγενέστερη ή ταυτόχρονη χημική αντίδραση παράγει μια άλλη ένωση η οποία μεταβάλλει τις συνθήκες λειτουργίας. Για παράδειγμα, η παραγωγή νερού σε μια κυψέλη καυσίμου (υδρογόνου-οξυγόνου) αραιώνει τον ηλεκτρολύτη και προκαλεί μια μεταβολή της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.
- Υπέρταση-μεταφοράς είναι αρκετά περίπλοκη και περιγράφει τη σχέση μεταξύ του ρεύματος που ρέει από ένα ηλεκτρόδιο και τη μεταβολή της στο δυναμικό υπό συνθήκες φορτίου. Είναι δηλαδή η υπέρταση που απαιτείται για να προκύψει ροή ρεύματος από ή προς ένα ηλεκτρόδιο.
- Υπέρταση-αντίστασης είναι η πτώση τάσης στα άκρα λόγω της αντίστασης των στοιχείων του κελιού ή της κυψέλης. Είναι η ωμική αντίσταση του ηλεκτρονίου και η αντίσταση του ιονικού.

Στη μονάδα ηλεκτρόλυσης όπως και στη κυψέλη καυσίμου τα μοντέλα που παρουσιάζονται στις παρακάτω ενότητες, τα παραπάνω φαινόμενα υπολογίζονται με την χρήση εμπειρικών σχέσεων

3.1.3 Φαινόμενα Μεταφοράς

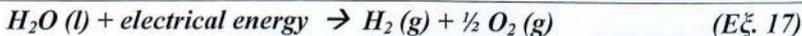
Τα φαινόμενα μεταφορά θερμότητας, μάζας καθώς και του φορτίου σε διαλύματα ηλεκτρολυτών είναι υπεύθυνα για τις μαζικές επιπτώσεις που σχετίζονται με μη αναστρέψιμες απώλειες ενέργειας. Επιπρόσθετες απώλειες ενέργειας λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων διότι οι διεργασίες στα ηλεκτρόδια δεν είναι αρκετά γρήγορες.

3.2 Μονάδα Ηλεκτρόλυσης

Παρακάτω περιγράφεται λεπτομερώς το μαθηματικό μοντέλο για μία τυπική προηγμένη αλκαλική μονάδα ηλεκτρόλυσης. Το μοντέλο αυτό προτάθηκε από τον Oystein Ulleberg στη διδακτορική του διατριβή το Δεκέμβριο 1998. [19]

3.2.1 Γενική Περιγραφή

Η αποσύνθεση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο μπορεί να επιτευχθεί με την διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος (DC) μεταξύ δύο ηλεκτροδίων που διαχωρίζονται από έναν ηλεκτρολύτη με καλή ιονική αγωγιμότητα. Η αντίδραση για την αποσύνθεση του νερού είναι:



Για την αντίδραση αυτή, η ελάχιστη ηλεκτρική τάση (ή αναστρέψιμη τάση) που πρέπει να εφαρμόζεται στα δύο ηλεκτρόδια μπορεί να προσδιοριστεί από την ενέργεια Gibbs για τον διαχωρισμό του νερού.

Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται στην ηλεκτρόλυση του νερού μπορεί να είναι είτε αλκαλικός (συνήθως διάλυμα υδροξειδίου του καλίου KOH), είτε στερεός (στερεοί πολυμερείς ηλεκτρολύτες PEM). Σε έναν αλκαλικό ηλεκτρολύτη όπως το KOH, τα ιόντα καλίου (K⁺) και τα ιόντα υδροξειδίου (OH⁻) φροντίζουν την ιοντική μεταφορά. Το παρακάτω πίνακα δείχνει τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αλκαλικούς και PEM ηλεκτρολύτες.

Electrolyte	Anode reaction (+ electrode)	Cathode reaction (+ electrode)
Alkaline (KOH)	$2OH^-(aq) \rightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + H_2O(l) + 2e^-$	$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$
Acidic (SPE)	$H_2O(l) \rightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^-$	$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$

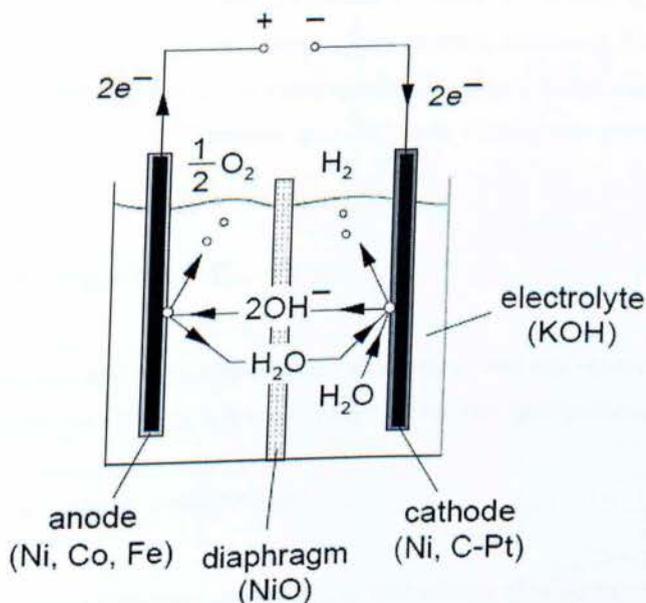
Πίνακας 3.1

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στους αλκαλικούς και στους PEM ηλεκτρολύτες.

Τα κύρια στοιχεία ενός κελιού είναι η άνοδος, η κάθοδος και το διάφραγμα. Σε ένα αλκαλικό διάλυμα (συνήθως KOH) τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι ανθεκτικά στη διάβρωση, και πρέπει να έχουν καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, καθώς και δομική ακεραιότητα. Ενώ το

διάφραγμα πρέπει να έχει χαμηλή ηλεκτρική αντίσταση. Αυτό, μεταξύ άλλων, μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας ανόδους με βάση το νικέλιο, κοβάλτιο και σίδηρο (Ni, Co, Fe), καθόδους με βάση το νικέλιο με καταλύτη από πλατίνα ενεργού άνθρακα (Ni, C-Pt), και διάφραγμα από οξείδιο του νικελίου (NiO).

Παρακάτω παρουσιάζεται μια σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας της μονάδας ηλεκτρόλυσης, η οποία χρησιμοποιεί αλκαλικό ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 3.4
Αλκαλικό ηλεκτρολυτικό κελί

3.2.2 Μαθηματική Μοντελοποίηση

Μια πραγματική μονάδα ηλεκτρόλυσης αποτελείται από πολλά ηλεκτρολυτικά κελιά συνδεδεμένα σε σειρά. Το μοντέλο της μονάδας ηλεκτρόλυσης που παρουσιάζεται παρακάτω είναι με βάση τα χαρακτηριστικά των επιμέρους κελιών. Όλοι οι απαιτούμενοι υπολογισμοί γίνονται ανά κελί, ενώ οι αντίστοιχες τιμές για το σύνολο της μονάδας μπορεί να βρεθεί απλά πολλαπλασιάζοντας με τον αριθμό των κελιών εν σειρά. Η μοντελοποίηση του ηλεκτρολύτη περιγράφεται με τα εξής υπό-μοντέλα: το θερμοδυναμικό, το ηλεκτρικό, το θερμικό και το υδραυλικό.

3.2.2.1 Θερμοδυναμικό Μοντέλο

Από την θερμοδυναμική έχει αποδειχθεί ότι για μια αναστρέψιμη αντίδραση το ηλεκτρικό έργο W_{el} που απαιτείται για να διασπάσει το νερό είναι ίση με την ενέργεια Gibbs (ΔG), έτσι $W_{el} = \Delta G$. Η ηλεκτρεγερτική δύναμη (emf) εξ' ορισμού σχετίζεται με το ηλεκτρικό έργο (W_{el}) από τη σχέση $W_{el} = q \cdot E$, όπου q είναι το ηλεκτρικό φορτίο που μεταφέρεται στο εξωτερικό κύκλωμα του κελιού. Ο νόμος του Faraday σχετίζει αυτό το ηλεκτρικό έργο με το ρυθμό χημικής μετατροπής σε μοριακές ποσότητες. Έτσι από ένα mol νερού στην αντίδραση διάσπασης του νερού παράγει ένα φορτίο q που αποτελείται από n moles των ηλεκτρονίων. Το ηλεκτρικό έργο W_{el} που δίδεται στο σύστημα μπορεί να εκφραστεί ως:

$$W_{el} = \Delta G = q \cdot E = n \cdot F \cdot E \quad (Eξ. 18)$$

Όπου

n ο αριθμός των mol των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων ανά mol νερού ($n=2$)

E η ηλεκτρεγερτική δύναμη ή διαφορά τάσης μεταξύ των ηλεκτροδίων ενός μόνου κελιού, V

F σταθερά Faraday, $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Η ηλεκτρεγερτική δύναμη (emf) E για μια αναστρέψιμη ηλεκτροχημική διεργασία ονομάζεται αναστρέψιμη τάση και εκφράζεται:

$$U_{rev} = \Delta G/n \cdot F \quad (Eξ. 19)$$

Ανάλογα, και η συνολική ζήτηση ενέργειας ΔH σχετίζεται με την θερμοουδέτερη τάση από την έκφραση:

$$U_m = \Delta H/n \cdot F \quad (Eξ. 20)$$

Σε κανονικές συνθήκες, η μεταβολή της ενέργειας Gibbs για τη διάσπαση του νερού είναι $\Delta G = 237,178 \text{ kJ/mol}$ και αντίστοιχα η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH είναι $\Delta H = 286 \text{ kJ/mol}$. Έτσι $U_{rev} = 1,229 \text{ V}$ και $U_m = 1,482 \text{ V}$ αλλά αυτά μεταβάλλονται συναρτήσει της θερμοκρασίας και της πίεσης. Στην περίπτωση που εφαρμόζεται ένα εύρος θερμοκρασιών, η αντιστρέψιμη τάση U_{rev} μειώνεται ελαφρώς με την αύξηση της θερμοκρασίας (U_{rev} στους 80°C , $1 \text{ bar} = 1,184 \text{ V}$), ενώ η θερμοουδέτερη τάση U_m παραμένει σχεδόν σταθερή (U_m στους 80°C , $1 \text{ bar} = 1,473 \text{ V}$). Η αύξηση της πίεσης αυξάνει ελαφρώς την αναστρέψιμη τάση U_{rev} (U_{rev} στους 25°C , $30 \text{ bar} = 1,295 \text{ V}$), ενώ η θερμοουδέτερη τάση U_m παραμένει σταθερή.

Η τιμές αντιστρέψιμης τάσης U_{rev} υπολογίζεται συναρτήσει της θερμοκρασίας και της πίεσης από την εξίσωση Nernst:

$$U_{rev,T,p} = U_{rev,25^{\circ}C,1bar} - [(R \cdot T_{el}) / (n \cdot F)] \times \ln(1/\sqrt{P_{el}})] \quad (Εξ. 21)$$

Η εξίσωση αυτή ισχύει αν υποθέσουμε ότι η συνολική πίεση είναι ίδια και στα δύο ηλεκτρόδια.

Για τον υπολογισμό της θερμοουδέτερης τάσης χρησιμοποιήσαμε την παρακάτω σχέση η οποία είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας, καθώς θεωρήσαμε ότι η πίεση δεν επηρεάζει την θερμοουδέτερη τάση. Έτσι έχουμε:

$$U_m = 1,4850 - 1,490 \times 10^{-4} \times T - 9,84 \times 10^{-8} \times T^2 \quad (Εξ. 22)$$

Όπου:

U_{rev}	η αντιστρέψιμη τάση (reversible voltage), V
U_m	η θερμοουδέτερη τάση, V
T_{el}	η θερμοκρασία του κελιού ηλεκτρόλυσης, $^{\circ}C$
P_{el}	η πίεση λειτουργίας του κελιού ηλεκτρόλυσης, bar

3.2.2.2 Ηλεκτρικό μοντέλο

Οι ηλεκτρική διεργασία ενός κελιού μπορεί να μοντελοποιηθεί χρησιμοποιώντας εμπειρικές σχέσεις ρεύματος-τάσης (I-U). Η βασική μορφή της καμπύλης I-U που χρησιμοποιήθηκε σ' αυτήν την εργασία προτάθηκε από τους Griesshaber και Sick (1991), όπου θεωρείται γνωστή η θερμοκρασία λειτουργίας.

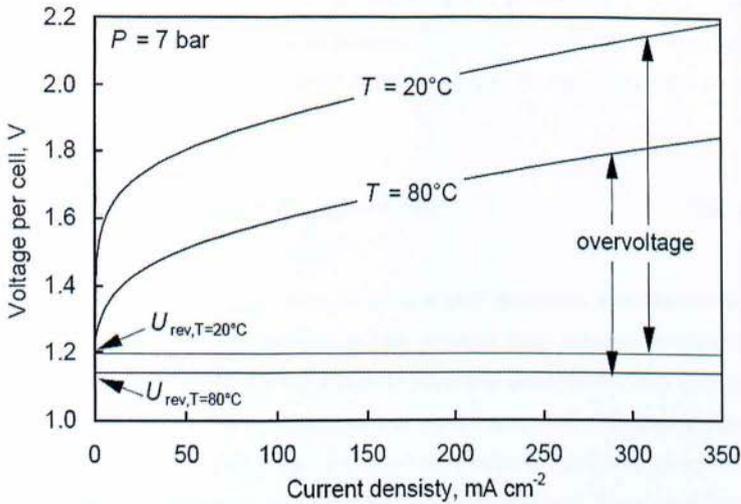
$$U = U_{rev} + \frac{r}{A} I + \log\left(\frac{t}{A} I + 1\right) \quad (Εξ. 23)$$

Όπου

U	η τάση λειτουργίας του κελιού, V
U_{rev}	η αντιστρέψιμη τάση του κελιού, V
r	ωμική αντίστασή των ηλεκτροδίων, Ω
s, t	συντελεστές για την υπέρταση των ηλεκτροδίων,
A	η επιφάνεια του ηλεκτροδίου, m^2
I	το ρεύμα διαμέσου του κελιού, A

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται μια γραφική παράσταση της τάσης U για ένα αλκαλικό κελί ηλεκτρόλυσης συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος I/A (ρεύμα ανά εμβαδόν

ηλεκτροδίου) σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίας λειτουργίας. Η διαφορά μεταξύ των καμπυλών οφείλετε στην θερμοκρασιακή εξάρτηση των υπερτάσεων.



Σχήμα 3.5
Χαρακτηριστικές καμπύλες I – U

Προκειμένου να μοντελοποιηθεί σωστά η θερμοκρασιακή εξάρτηση, προτάθηκε από τον Ullberg η παρακάτω εμπειρική εξίσωση.

$$U = U_{rev} + \frac{r_1 + r_2}{A} I + s \cdot \log\left(\frac{t_1 + \frac{t_2}{r_{el}} + \frac{t_3}{r_{el}^2}}{A} I + 1\right) \quad (Εξ. 24)$$

Όπου

- r_i εμπειρικοί παράμετροι για την ωμική αντίσταση του ηλεκτρολύτη, ($i=1,2$)
- s, t_i εμπειρικοί παράμετροι για τις υπερτάσεις των ηλεκτροδίων ($i=1, 2, 3$)
- A η επιφάνεια του ηλεκτροδίου, m²
- T_{el} η θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη, °C

Οι εμπειρικοί αυτοί παράμετροι που χρησιμοποιούνται στη παραπάνω εξίσωση μπορούν να βρεθούν με την χρήση μη-γραμμικών τεχνικών παλινδρόμησης. Λόγω της εξαιρετικά γραμμικής I-U σχέσης, είναι απαραίτητη μια συστηματική στρατηγική για την επίτευξη καμπύλης προσαρμογής. Μια συστηματική διαδικασία επτά βημάτων για την

καλύτερη δυνατή προσαρμογή της καμπύλης προτάθηκε στη διδακτορική διατριβή του Ulleberg, τα αποτελέσματα της οποίας χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία.

Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενη υπό-ενότητα (3.2.2) αυτού του κεφαλαίου, στην πραγματικότητα το ηλεκτρικό δυναμικό ενός ηλεκτρολυτικού κελιού (V) είναι πάντοτε υψηλότερο από το αναστρέψιμο δυναμικό. Το δυναμικό μπορεί να περιγραφεί ως άθροισμα:

$$U = U_{rev} + U_{anode} + U_{cathode} + U_{Ohm} \quad (Εξ. 25)$$

Τα ' U_{anode} ' και ' $U_{cathode}$ ' είναι τα υπερδυναμικά φαινόμενα που παρουσιάζονται στην άνοδο και την κάθοδο. Η προέλευση τους έγκειται στην ενέργεια ενεργοποίησης των ηλεκτροχημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια. Αυτά τα υπερδυναμικά φαινόμενα αυξάνονται λογαριθμικά με την πυκνότητας του ηλεκτρικού ρεύματος και εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών του ηλεκτροδίου. Η προέλευση των υπερδυναμικών φαινομένων ' U_{Ohm} ' συνδέεται με την αντίσταση της ροής των ιόντων διαμέσου των διαφόρων συστατικών του ηλεκτρολυτικού στοιχείου (μεμβράνες, ηλεκτρολύτης). Επίσης τα υπερδυναμικά φαινόμενα εξαρτώνται από την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων.

3.2.2.3 Παραγωγή υδρογόνου (Faraday efficiency)

Ο βαθμός απόδοσης Faraday ορίζεται ως ο λόγος μεταξύ της πραγματικής προς τη μέγιστη θεωρητική ποσότητα υδρογόνου που παράγεται στη μονάδα ηλεκτρόλυσης. Ο βαθμός απόδοσης Faraday εξαρτάται από παρασιτικές απώλειες ρεύματος κατά μήκος των αγωγών αερίου, έτσι συχνά ονομάζεται απόδοση ρεύματος. Τα παρασιτικά ρεύματα αυξάνονται με την μείωση πυκνοτήτων ρεύματος που οφείλεται σε μεγαλύτερο μερίδιο στον ηλεκτρολύτη. Μια αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε χαμηλότερη αντίσταση, αυξημένες παρασιτικές απώλειες ρευμάτων, και μικρότερη απόδοση Faraday. Μια εμπειρική σχέση που προσεγγίζει με ακρίβεια αυτά τα φαινόμενα για μία δεδομένη θερμοκρασία δίδεται ως:

$$\eta_F = \frac{(I/A)^2}{f_1 + (I/A)^2} f_2 \quad (Εξ. 26)$$

Όπου:

η_F	ο βαθμός απόδοσης του Faraday
f_1, f_2	παράμετροι
A	η επιφάνεια του ηλεκτροδίου, m^2
I	ρεύμα, A

Οι παράμετροι f_1 και f_2 εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και προσεγγίζονται ως γραμμικές συναρτήσεις της θερμοκρασίας. Από την βιβλιογραφία οι παράμετροι μπορούν να προσεγγιστούν από τις παρακάτω σχέσεις:

$$f_1 = 2,5 \cdot T_{el} + 50 \quad (Eξ. 27)$$

$$f_2 = -0,00075 \cdot T_{el} + 1 \quad (Eξ. 28)$$

Σύμφωνα με το νόμο του Faraday, ο ρυθμός παραγωγής του υδρογόνου σε ένα κελί ηλεκτρόλυσης είναι ευθέως ανάλογη προς την ταχύτητα μεταφοράς των ηλεκτρονίων στα ηλεκτρόδια, το οποίο με τη σειρά είναι ισοδύναμο με το ηλεκτρικό ρεύμα στο εξωτερικό κύκλωμα. Έτσι, ο συνολικός ρυθμός παραγωγής υδρογόνου σε μια μονάδα ηλεκτρόλυσης, οποία αποτελείται από εν σειρά συνδεδεμένα κελιά μπορεί να εκφραστεί:

$$\dot{n}_{H_2} = \eta_F \frac{n_c I}{nF} \quad (Eξ. 29)$$

Όπου:

\dot{n}_{H_2}	ρυθμός παραγωγής υδρογόνου, mol/s
η_F	ο βαθμός απόδοσης του Faraday
n_c	ο αριθμός των εν σειρά κελιών
n	ο αριθμός των mole ηλεκτρονίων ανά mole νερού, $n = 2$
I	ρεύμα, A

Η ογκομετρική παραγωγή υδρογόνου (Q) σε Nm^3/s υπολογίζεται ως:

$$\dot{V} = \dot{n}_{H_2} \cdot M_{H_2} / \rho_{H_2} \rightarrow \dot{V} = \dot{n}_{H_2} \cdot 0,022414 \quad (Eξ. 30)$$

Όπου:

M_{H_2}	η σχετική μοριακή μάζα του υδρογόνου, $0,0021588kg/mol$
ρ_{H_2}	η πυκνότητα του υδρογόνου, $0,089kg/m^3$

Ο ρυθμός κατανάλωσης του νερού n_{H_2O} και παραγωγής του οξυγόνου n_{O_2} από απλή στοιχειομετρία (mole):

$$\dot{n}_{H_2O} = \dot{n}_{H_2} = 2 \dot{n}_{O_2} \quad (\text{Εξ. 31})$$

Η έκλυση θερμότητας κατά τη λειτουργία ενός ηλεκτρολύτη οφείλεται κυρίως σε ηλεκτρικές μη-ιδανικότητες. Ο ενεργειακός βαθμός απόδοσης της ηλεκτρόλυσης του νερού ορίζεται ως ο λόγος του ενεργειακού περιεχομένου του υδρογόνου προς την ηλεκτρική ενέργεια που παρέχεται από στην μονάδα ηλεκτρόλυσης. Σε όρους τάσεων εκφράζεται ως:

$$\eta_e = \frac{U_{th}}{U} \quad (\text{Εξ. 32})$$

Όπου

η_e ο ενεργειακός βαθμός απόδοσης

U_{th} η θερμοουδέτερη τάση, V

U η τάση λειτουργίας του κελίου, V

Ο συνολικός βαθμός απόδοσης του συστήματος της μονάδας ηλεκτρόλυσης χρησιμοποιεί το ενεργειακό περιεχόμενο της αποθηκευμένης ποσότητας του υδρογόνου, δηλαδή τη κατώτερη θερμογόνο δύναμη του αερίου (LHV). Ο συνολικός βαθμός απόδοσης μπορεί να εκφραστεί λαμβάνοντας υπόψη μόνο τη μονάδα ηλεκτρόλυσης ή λαμβάνοντας υπόψη και τα επιπλέον βοηθητικά φορτία:

$$n_{total} = \frac{LHV \text{ (kWh / Nm}^3 \text{ ή kWh/kg)}}{\text{Ειδική κατανάλωση (kWh / Nm}^3 \text{ ή kWh/kg)}} \quad (\text{Εξ. 33})$$

3.2.2.4 Θερμικό μοντέλο

Η θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη της μονάδας ηλεκτρόλυσης επηρεάζει τόσο τη χαρακτηριστική ρεύματος - τάσης (I - U) όσο και το βαθμό απόδοσης Faraday. Η θερμοκρασία μπορεί να προσδιοριστεί με την εφαρμογή απλών η σύνθετων θερμικών μοντέλων ανάλογα με την επιθυμητή ακρίβεια και το είδος τις προσομοίωσης. Τρεις εναλλακτικές λύσεις για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας T μπορούν να θεωρηθούν.

Λύση 1: Η θερμοκρασία T είναι γνωστή και συνεπώς δίνεται ως είσοδος.

Λύση 2: Η θερμοκρασία T υπολογίζεται από ένα ημι – στατικό μοντέλο (quasi-static model).

Λύση 3: Η θερμοκρασία T υπολογίζεται από ένα θερμικό μοντέλο συγκεντρωμένης θερμοκρασίας και θερμικής χωρητικότητας (lumped thermal capacitance model).

Η 2^η λύση χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα εργασία.

Η θερμική ενέργεια που παράγεται στο κελί αποθηκεύεται στη περιβάλλουσα μάζα η οποία έπειτα μεταφέρεται προς το περιβάλλον είτε με φυσικές διεργασίες είτε με βοηθητική ψύξη. Ένα ποσό θερμικής ενέργειας καταλαμβάνει και το εισερχόμενο νερό πλήρωσης των κελιών το οποίο συμπεριλαμβάνεται στους υπολογισμούς. Το συνολικό ισοζύγιο ενέργειας μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\dot{Q}_{gen} = \dot{Q}_{store} + \dot{Q}_{loss} + \dot{Q}_{cool} + \dot{Q}_{sensible} \quad (Eξ. 34)$$

Αναλυτικά έχουμε:

$$\dot{Q}_{gen} = n_c(U - U_{tn})I = n_cUI(1 - n_e) \quad (Eξ. 35)$$

$$\dot{Q}_{store} = C_t \frac{dT}{dt} \quad (Eξ. 36)$$

$$\dot{Q}_{sensible} = \dot{m}_{H2O} \cdot C_{P_{H2O}} \cdot (T_{el} - T_{H2O,in}) \quad (Eξ. 37)$$

$$\dot{Q}_{loss} = \frac{1}{R_t} (T_{el} - T_a) \quad (Eξ. 38)$$

$$\dot{Q}_{cool} = C_{CW}(T_{CW,i} - T_{CW,o}) \quad (Eξ. 39)$$

Στη παρούσα εργασία δεν χρησιμοποιούμε στοιχεία για τον εναλλάκτη έτσι η ψυκτική ενέργεια υπολογίζεται ως:

$$\dot{Q}_{cool} = \dot{Q}_{gen} - \dot{Q}_{loss} \quad (Εξ. 40)$$

Όπου:

\dot{Q}_{gen}	η παραγόμενη θερμική ενέργεια από την ηλεκτρόλυση, W
\dot{Q}_{store}	η θερμική ενέργεια που αποθηκεύεται στη πλεονάζουσα μάζα, W
\dot{Q}_{loss}	οι απώλειες θερμότητας προς το περιβάλλον, W
\dot{Q}_{cool}	η βοηθητική ψύξη, W
$\dot{Q}_{sensible}$	η θερμική ενέργεια που προσλαμβάνει το εισερχόμενο νερό πλήρωσης, W
n_c	ο αριθμός των κελιών σε σειρά
U	τάση λειτουργίας, V
U_{th}	η θερμοουδέτερη τάση, V
I	το ρεύμα λειτουργίας, A
η_e	ο βαθμός απόδοσης ενέργειας
C_t	η θερμοχωρητικότητα του ηλεκτρολύτη, $J \cdot K^{-1}$
T_{el}	η θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη, $^{\circ}C$
R_t	η θερμική αντίσταση, $K \cdot W^{-1}$
T_a	η θερμοκρασία του περιβάλλοντος, $^{\circ}C$
\dot{m}_{H_2O}	η ροή μάζα του εισερχόμενου νερού πλήρωσης, kg/sec
$C_{p_{H_2O}}$	η ειδική θερμότητα του νερού υπό σταθερή πίεση, $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$
C_{CW}	η θερμοχωρητικότητα του νερού ψύξης, $J \cdot K^{-1}$
$T_{CW,in}$	η θερμοκρασία του νερού ψύξης στην είσοδο, $^{\circ}C$
$T_{CW,out}$	η θερμοκρασία του νερού ψύξης στην έξοδο, $^{\circ}C$

Για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας T του ηλεκτρολύτη, χρησιμοποιούμε το απλό θερμικό μοντέλο. Σε αυτό το μοντέλο η θερμοκρασία T υπολογίζεται υποθέτοντας σταθερή την παραγωγή θερμότητας και το ρυθμό μεταφοράς θερμότητας για ένα δεδομένο χρονικό διάστημα. Έτσι από το συνολικό ισοζύγιο ενέργειας η θερμοκρασία T δίδεται ως:

$$T = T_{ini} + \frac{\Delta t}{C_t} (\dot{Q}_{gen} - \dot{Q}_{loss} - \dot{Q}_{cool} - \dot{Q}_{sensible}) \quad (Εξ. 41)$$

Όπου:

Δt *δεδομένο χρονικό διάστημα, sec*
 T_{ini} *η θερμοκρασία του κελιού σε αρχικές συνθήκες, °C*

3.2.2.5 Υδραυλικό Μοντέλο

Το υδραυλικό μοντέλο υπολογίζει την πίεση του ηλεκτρολύτη καθώς και τον ρυθμό μεταβολής της ποσότητας του υδρογόνου. Στην παρούσα εργασία θεωρείται ότι η μονάδα ηλεκτρόλυσης λειτουργεί συνεχώς στην ονομαστική πίεση. Ως εκ τούτου μια μαθηματική περιγραφή δίδεται παρακάτω.

Εάν αγνοήσουμε το ρυθμό διαρροής του υδρογόνου από την μονάδα ηλεκτρόλυσης, ο ρυθμός εξέλιξης του υδρογόνου εξαρτάται τόσο από τον ρυθμό παραγωγής όσο και από τον ρυθμό εκροής του υδρογόνου.

$$m'_{el} = m'_{el_pro}(\tau) - m'_{out_pro}(\tau) \quad (\text{Εξ. 42})$$

Όπου:

m'_{el} *ο ρυθμός εξέλιξης του υδρογόνου*
 m'_{el_pro} *ο ρυθμός παραγωγής του υδρογόνου*
 m'_{el_out} *ο ρυθμός εκροής του υδρογόνου*

Η αποθηκευμένη ποσότητα υδρογόνου μπορεί να περιγραφεί ως εξής:

$$m_{el}(t_0 + \Delta t) = \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} m'_{el}(\tau) d\tau + m_{el}(t_0) \quad (\text{Εξ. 43})$$

Η πίεση του υδρογόνου στη μονάδα ηλεκτρόλυσης μπορεί να βρεθεί από το νόμο των ιδανικών αερίων ως:

$$p_{el} = \frac{RT_{el}}{V_{el}} m_{el} \quad (\text{Εξ. 44})$$

Όπου:

p_{el} *η πίεση του ηλεκτρολύτη, bar*

T_{el}	η θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη, °C
R	η παγκόσμια σταθερά των αερίων, $8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
V_{el}	ο όγκος της καθόδου, m^3

Ωστόσο, σε σταθερή κατάσταση λειτουργίας ο ρυθμός διοχέτευσης υδρογόνου προς το σύστημα αποθήκευσης ισούται με το ρυθμό παραγωγής υδρογόνου στη κάθοδο, οπότε η ποσότητα του υδρογόνου στην κάθοδο διατηρείται σταθερή.

3.3 Αποθήκευση υδρογόνου & Βοηθητικά συστήματα

Η πιο πρακτική μέθοδος αποθήκευσης υδρογόνου είναι η αποθήκευση σε δεξαμενή υψηλής πίεσης η δεξαμενή μέταλλο-υδριδίων (ΜΗ). Στη περίπτωση μας χρησιμοποιείται δεξαμενή μέταλλο-υδριδίων (ΜΗ) για την οποία παρουσιάζεται αναλυτικό μαθηματικό μοντέλο παρακάτω.

3.3.1 Μοντέλο προσωρινή δεξαμενή αποθήκευσης (Buffer storage)

Αρχικά το παραγόμενο υδρογόνο αποθηκεύεται σε μια προσωρινή δεξαμενή αποθήκευσης (buffer storage).

Η πίεση που επικρατεί στη δεξαμενή υπολογίζεται ως:

$$p = \frac{N_{H_2} RT}{M_{H_2} V} \quad (\text{Εξ. 45})$$

Όπου:

N_{H_2}	η ποσότητα του υδρογόνου που είναι αποθηκευμένη στη δεξαμενή, mol
M_{H_2}	η σχετική μοριακή μάζα του υδρογόνου, $2,01588 \text{ kg/kmol}$
R	η παγκοσμια σταθερά αερίων, $8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
T	η θερμοκρασία της δεξαμενής, K
V	ο όγκος της δεξαμενής, m^3

Η ποσότητα του υδρογόνου που αποθηκεύεται προσεγγίζεται από τη σχέση:

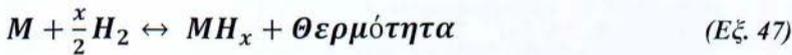
$$N_{H_2} = N_{\theta} + N_{in} - N_{out} \quad (\text{Εξ. 46})$$

Όπου:

N_{θ}	η ποσότητα υδρογόνου που είναι αποθηκευμένη στη δεξαμενή, mol
N_{in}	η παραγόμενη ποσότητα υδρογόνου που εισέρχεται στη δεξαμενή, mole
N_{out}	η ποσότητα υδρογόνου που εξέρχεται από την δεξαμενή, mole

3.3.2 Γενική περιγραφή δεξαμενής μέταλλο-υδριδίων

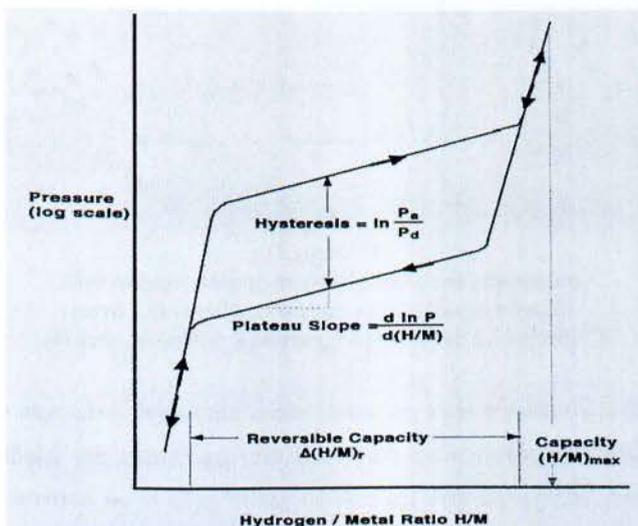
Το μέταλλο-υδρίδιο είναι μια μεταλλική ένωση που είναι ικανή να απορροφά και να αποβάλλει υδρογόνο κάτω από διάφορες συνθήκες. Η χημική αντίδραση που σχετίζεται με την απορρόφηση και την εκρόφιση είναι ως εξής [24]:



Ο όρος θερμότητας (heat) στη δεξιά πλευρά της παραπάνω εξίσωσης (4.2.4.6). δείχνει ότι η αντίδραση προς τα εμπρός (απορρόφησης) είναι εξώθερμη, και η προς τα πίσω αντίδραση (εκρόφιση) είναι ενδόθερμη. Όταν χρησιμοποιούνται για σκοπούς αποθήκευσης υδρογόνου, το μεταλλικό κράμα αλέθεται σε σκόνη και τοποθετείται μέσα σε μία δεξαμενή, συνήθως ένα κυλινδρικό δοχείο πίεσεως. Πριν χρησιμοποιηθεί για αναστρέψιμη αποθήκευση του υδρογόνου το κράμα πρέπει να υποστεί ενεργοποίηση, η οποία μπορεί να περιλαμβάνει υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις ανάλογα με το είδος του κράματος. Η διαδικασία αυτή φέρνει το κράμα στη μέχρι μέγιστη ικανότητα απορρόφησης/εκρόφισης υδρογόνου. Τα υδρίδια μετάλλων μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές διαφορετικές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένων αποθήκευσης υδρογόνου. Για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας θα δοθεί έμφαση σε μεταλλικά υδρίδια που χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση υδρογόνου.

Η θερμοδυναμική συμπεριφορά του σχηματισμού μετάλλου υδριδίου επεξηγείται καλύτερα από μια ισόθερμη καμπύλη υστερήσεως πίεσης-συγκέντρωσης (PC), στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται στη γενικευμένη μορφή . Το σχήμα αυτό απεικονίζει τους μαθηματικούς ορισμούς της υστερήσεως, κλίση οροπέδιο, και την ικανότητα υδρογόνου. Η ανώτερη καμπύλη, με τα βέλη προς τα πάνω και προς τα δεξιά, είναι η καμπύλη απορρόφησης, και η κατώτερη καμπύλη, με τα βέλη που δείχνουν προς τα κάτω και προς τα

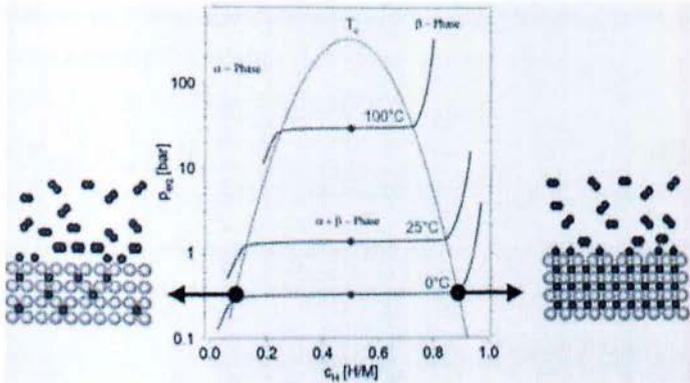
αριστερά, είναι η καμπύλη εκρόφισης. Οι καμπύλες αντιπροσωπεύουν τις πιέσεις ισορροπίας (y-άξονας) που συνδέονται με την αντίδραση απορρόφισης ή εκρόφισης για διάφορες τιμές συγκέντρωσης υδρογόνου (x-άξονας) σε σταθερή θερμοκρασία.



Σχήμα 3.6

Σχηματική απεικόνιση ισόθερμης καμπύλης πίεσης-συγκέντρωσης

Στο παραπάνω σχήμα που ακολουθεί, απεικονίζεται το διάγραμμα ισόθερμης μεταβολής της πίεσης p_{eq} στο χώρο της μάζας ενός τυχαίου υδριδίου «καθαρού» μετάλλου κατά την απορρόφιση/εκρόφιση του υδρογόνου στο εσωτερικό του. Η απεικόνιση αυτή, γίνεται σε συνάρτηση με τη μεταβολή του λόγου των συγκεντρώσεων $[H/M]$, καθώς διέρχεται από τις θερμοδυναμικές φάσεις α και β . Η πίεση p_{eq} του διαγράμματος ισούται θεωρητικά με την εξωτερική πίεση που πρέπει να ασκείται συνεχώς στο υδρογόνο, καθώς αυτό αποθηκεύεται στη μάζα του αντίστοιχου τυχαίου μεταλλικού υδριδίου:



Σχήμα 3.7

Διάγραμμα πίεσης-συγκέντρωσης του υδρογόνου κατά την αποθήκευσή του σε μεταλλικό υδρίδιο. (Πηγή: Καρύδας Χρήστος, “Τεχνολογία Υδρογόνου”)

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι στην περιοχή της α-θερμοδυναμικής φάσης, η μεταβολή της πίεσης p_{eq} στο εσωτερικό του αντίστοιχου μεταλλικού υδριδίου μεταβάλλεται εκθετικά με το λόγο $[H/M]$. Ομοίως και στην περιοχή της β-θερμοδυναμικής φάσης. Στην περιοχή, όμως, συνύπαρξης και των δύο θερμοδυναμικών φάσεων α και β, η μεταβολή της πίεσης p_{eq} θεωρητικά μπορεί να θεωρηθεί μηδενική, δηλαδή στην περιοχή αυτή η πίεση p_{eq} παραμένει σταθερή. Σε μια πιο ρεαλιστική προσέγγιση (όπως παρουσιάζεται το σχήμα 20) η μεταβολή της πίεσης στη περιοχή συνύπαρξης των δύο φάσεων παρουσιάζει μια κλίση επομένως μια διακύμανση της πίεσης αυτής.

Η πίεση p_{eq} είναι διαφορετική από την πίεση που απαιτείται κατά την αποσύνθεση του κάθε μεταλλικού υδριδίου, δηλαδή κατά την ανάκτηση της ποσότητας του υδρογόνου που έχει αποθηκευτεί σ' αυτό. Η δεύτερη αυτή πίεση είναι πάντα μικρότερη της πρώτης. Αυτό συμβαίνει, γιατί η πυκνότητα του αντίστοιχου μεταλλικού υδριδίου που σχηματίζεται είναι πάντα μεγαλύτερη από αυτή του αντίστοιχου «καθαρού» μετάλλου του, αφού στο εσωτερικό του έχει αποθηκευτεί ορισμένη ποσότητα υδρογόνου. Έτσι, η τελική του β-φάση ασκεί (αρκετά μεγάλες) πιέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα του «καθαρού» μετάλλου, με αποτέλεσμα από το «καθαρό» μέταλλο να ασκούνται ίσες και αντίθετες πιέσεις προς αυτήν. Οι αντίθετες αυτές πιέσεις έχουν σαν συνέπεια το υδρογόνο να απωθείται από τη μάζα του μεταλλικού υδριδίου, με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η απομάκρυνση του υδρογόνου από το εσωτερικό αυτού (δηλαδή να απαιτούνται μικρότερες πιέσεις για την απομάκρυνση του υδρογόνου σε σχέση με αυτές που απαιτούνται κατά την αποθήκευσή του).

Ο προσδιορισμός της πίεσης εξισορρόπησης P_{eq} στη περιοχή συνύπαρξης των δύο φάσεων δίδεται από την εξίσωση Van't Hoff:

$$\ln(P_{eq}) = \frac{A}{T} + B \quad (Εξ. 48)$$

Συμπεριλαμβάνοντας την διακύμανση που παρουσιάζει η πίεση P_{eq} καθώς και την υστέρηση σε περίπτωση εκρόφησης η παραπάνω σχέση γίνεται:

$$\ln(P_{eq}) = \frac{A}{T} + B + (X - X_m)\Phi + \ln\left(\frac{P_{ab}}{P_d}\right) \quad (Εξ. 49)$$

Στη περίπτωση μας μελετάμε μόνο την απορρόφηση οπότε:

$$P_{eq} = \exp(A/T + B) + (X - X_m) \cdot \Phi \quad (Εξ. 50)$$

Όπου:

P_{eq}	η πίεση εξισορρόπησης κατά την απορρόφηση, bar
A	εμπειρική σταθερά Van't Hoff
B	εμπειρική σταθερά Van't Hoff
Φ	παράγοντας κλίσης οροπέδιου
X_m	η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης υδρογόνου
X	η συγκέντρωση υδρογόνου
P_d	η πίεση εξισορρόπησης κατά την απορρόφηση, bar

3.3.3 Μοντέλο μέταλλο-υδριδίων

Οι ακόλουθες παραδοχές χρησιμοποιούνται για την διαμόρφωση μοντέλου [24]:

1. Το στερεό και το αέριο είναι στην ίδια θερμοκρασία (τοπική θερμοκή ισορροπία),
2. Η επίδραση της μεταβολής πίεσης στο δοχείο είναι αμελητέα.
3. Η επίδραση της συγκεντρώσεως υδρογόνου επί τη μεταβολή της πίεσης ισορροπίας είναι αμελητέα (επίπεδη εκρόφηση και οροπέδια απορρόφησης στο διάγραμμα PC).
4. Μεταφορά θερμότητας με συναγωγή είναι αμελητέα.
5. Οι όροι μεταφορά στην εξίσωση της ενέργειας μπορούν να αγνοηθούν.

6. Το αέριο υδρογόνο συμπεριφέρεται ως ιδανικό αέριο.

Εξίσωση μεταφοράς μάζας

Το παράγωγο του χρόνου συγκέντρωση του υδρογόνου στη δεξαμενή δίδεται [25]:

$$\frac{dX}{dt} = k e^{-E/RT} \ln \left(\frac{P_g}{P_{eq}} \right) (X_{\infty} - X) \quad (\text{Εξ. 51})$$

Όπου:

k	η σταθερά ρυθμού αντίδρασης, (s^{-1})
E	η ενέργεια ενεργοποίησης, ($J / mol H_2$)
P_g	η πίεση του αέριου υδρογόνου, bar
P_{eq}	η πίεση εξισορρόπησης, bar
X_{∞}	η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης υδρογόνου
X	η συγκέντρωση υδρογόνου
R	η παγκόσμια σταθερά αερίων, $8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
T	η θερμοκρασία, K, $^{\circ}C$

Ο αριθμός των mole που απορροφάται δίνεται από [26]:

$$N_{H_2} = \frac{1000 \times m_{alloy} \times N_{alloy}}{2 \times M_{alloy}} \frac{\delta X}{\delta t} \quad (\text{Εξ. 52})$$

Όπου

m_{alloy}	η μάζα του μέταλλο-υδριδίου, kg
N_{alloy}	ο αριθμός των ατόμων στο μόριο του υδριδίου,
M_{alloy}	το μοριακό βάρος του μέταλλο-υδριδίου, gr

Εξίσωση μεταφοράς θερμότητας

Το ισοζύγιο ενέργειας για μια μονοδιάστατη προσέγγιση δίδεται ως [25]:

$$C \frac{dT}{dt} = \gamma \frac{dX}{dt} (\Delta H + c_p T_g - c_v T) - \frac{dQ}{dt} \quad (\text{Εξ. 53})$$

Όπου:

$$\gamma = \frac{[MH] \times m_{mh} \times mw_{H_2}}{2mw_m} \quad (\text{Εξ. 54})$$

Όπου:

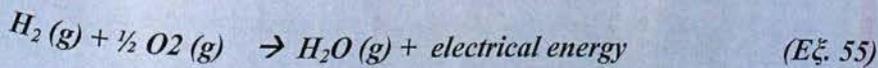
c_p	η ειδική θερμότητα του υδρογόνου υπό σταθερή πίεση, $\text{kJ/kg}\cdot\text{K}$
c_v	η ειδική θερμότητα του υδρογόνου υπό σταθερό όγκο $\text{kJ/kg}\cdot\text{K}$
m_{mh}	η μάζα του μέταλλο-υδριδίου, kg
mw_{H_2}	το μοριακό βάρος του υδρογόνου, gr
mw_m	το μοριακό βάρος του μέταλλο-υδριδίου, gr
$[MH]$	ο αριθμός των ατόμων στο μόριο του υδριδίου
dQ/dt	η ροή θερμότητας,

3.4 Κυψέλη Καυσίμου (PEM-FC)

Σ' αυτή την ενότητα περιγράφονται λεπτομερώς τα μοντέλα που απαρτίζουν την κυψέλη καυσίμου PEM (υδρογόνου – οξυγόνου) μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων.

3.4.1 Γενική Περιγραφή

Η κυψέλη καυσίμου είναι μια ηλεκτροχημική διάταξη που μετατρέπει τη χημική ενέργεια ενός καυσίμου και ενός οξειδωτικού σε ηλεκτρικό ρεύμα (DC). Στην περίπτωση μας μια κυψέλης καυσίμου(υδρογόνου-οξυγόνου), το υδρογόνο (H_2) είναι το καύσιμο και το οξυγόνο (O_2) είναι το οξειδωτικό. Το μόνο προϊόν είναι καθαρό νερό (H_2O), και η συνολική αντίδραση είναι κυψελών καυσίμου:



ηλεκτρολύτης σε μια αλκαλική κυψέλη καυσίμου (AFC), ενώ στερεοί πολυμερείς ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται σε μια μεμβράνης ανταλλαγή πρωτονίων κυψέλη καυσίμου

(PEMFC). Ο παρακάτω πίνακας δείχνει τις αντιδράσεις της ανόδου και της καθόδου λαμβάνουν χώρα σε μια αλκαλική και μια PEM κυψέλη καυσίμου.

Type	Anode reaction (+ electrode)	Cathode reaction (+ electrode)
Alkaline Fuel Cell	$H_2(g) + 2OH^-(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2(g) + H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow 2OH^-(aq)$
PEM Fuel Cell	$H_2(g) \longrightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O(l)$

Πίνακας 3.2

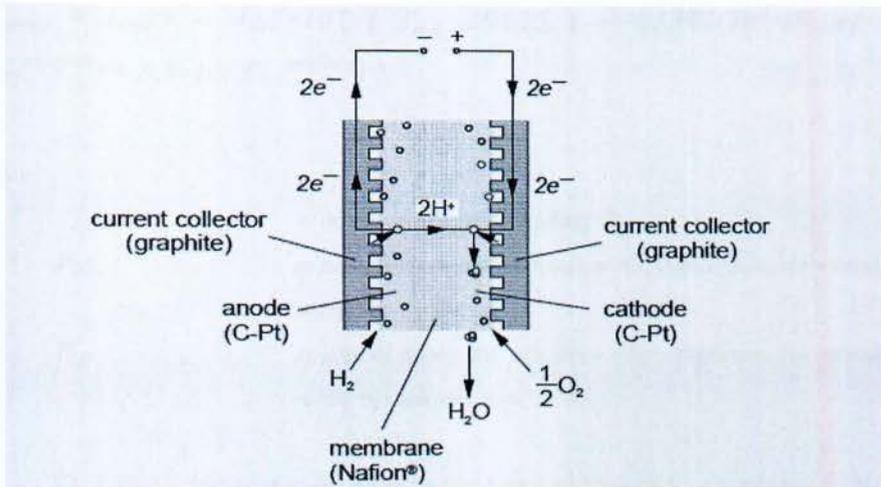
Μια σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου PEM παρουσιάζεται παρακάτω. Τα κύρια μέρη μιας κυψέλης είναι η διάταξη μεμβράνης – ηλεκτροδίων που αποτελείται από την άνοδο, την μεμβράνη, και την κάθοδο τα οποία πιέζονται μεταξύ δύο διπολικών πλακών συλλογής ρεύματος.

Οι πλάκες συλλογής ρεύματος έχουν πολλαπλές αυλακώσεις για να διανέμονται τα αντιδρώντα αέρια (H_2 και O_2) προς τα ηλεκτρόδια. Οι πλάκες πρέπει να είναι επαρκώς ηλεκτρικά αγωγίμες για να περάσει το παραγόμενο ηλεκτρικό ρεύμα και είναι συνήθως κατασκευασμένες από γραφίτη.

Το πέρασμα των αέριων αντιδρώντων προς την άνοδο και την πλευρά της καθόδου καθίσταται δυνατή από τα πορωδή ηλεκτρόδια διάχυσης αερίου. Η πραγματική έκταση επιφανείας των πορωδών ηλεκτροδίων είναι πολύ μεγαλύτερη από γεωμετρική έκταση τους. Αυτό δίνει μια μεγάλη ζώνη αντιδράσεως. Η δομή των ηλεκτροδίων σε μία κυψέλη καυσίμου PEM βασίζεται σε άνθρακα (C).

Ο ηλεκτροκαταλύτης επιταχύνει την αντίδραση επί των ηλεκτροδίων. Σε μία κυψέλη καυσίμου PEM ο καταλύτης, είναι συνήθως από πλατίνα (Pt), όπου εναποτίθεται πάνω στην εσωτερική επιφάνεια των πορωδών ηλεκτροδίων για τη δημιουργία μιας μεγάλης προσβάσιμης επιφάνειας.

Η πολυμερής μεμβράνη είναι ένας μονωτής ηλεκτρονίων, αλλά την ίδια στιγμή ένας άριστος αγωγός των ιόντων υδρογόνου (H^+). Αποτελείται από ένα σκελετό από φθοράνθρακα στον οποίο είναι χημικά συνδεδεμένες ομάδες σουλφονικού οξέος (π.χ., Nafion®). Η αγωγή ιδιότητα ενός πολυμερούς μεμβράνης είναι παρόμοια με εκείνη ενός τυπικού αραιού υδατικού οξέος. Το πάχος της μεμβράνης είναι περίπου 50 - 175 μm .



Σχήμα 3.8
Αρχή λειτουργίας μιας PEM κυψέλης καυσίμου

3.4.2 Μαθηματικό μοντέλο κυψέλης καυσίμου PEM

Το μοντέλο της κυψελών καυσίμου που υλοποιείται στην παρούσα εργασία είναι γνωστό ως το Γενικευμένο Ηλεκτροχημικό Μοντέλο (GSSEM). Είναι αδιάστατο και ημι-εμπειρικό. Οι παράμετροι των εξισώσεων προσδιορίζονται πειραματικώς έτσι ώστε να παρέχουν τις χρόνο-ανεξάρτητες καμπύλες πόλωσης, καμπύλες ισχύος και βαθμού απόδοσης, σε διάφορες συνθήκες λειτουργίας. Η τάση της κυψέλης καυσίμου διαμορφώνεται ως [18]:

$$U_{cell} = E_{Nernst} - U_{act} - U_{ohm} - U_{conc} \quad (Εξ. 56)$$

Όπου:

E_{Nernst}	η τάση Nernst είναι η έκφραση της ηλεκτρεγερτικής δύναμης (EMF), V
U_{act}	είναι η υπέρταση ενεργοποίησης, V
U_{ohm}	οι απώλειες ωμικής αντίστασης, V
U_{conc}	η υπέρταση συγκέντρωσης, είναι η τάση η οποία χάνεται όταν η συγκέντρωση του αντιδρώντος στο ηλεκτρόδιο μειώνεται, V

Η έκφραση της τάσης Nernst δίδεται από την ακόλουθη εξίσωση ως συνάρτηση της θερμοκρασίας λειτουργίας και της πίεσης της κυψέλης [21]:

$$E_{Nernst} = 1,229 - 0,85 \times 10^{-3} \times (T_{cell} - 298,15) + 4,3085 \times 10^{-5} \times T_{cell} \times [\ln(P_{H_2}^{interface}) + 0,5 \times \ln(P_{O_2}^{interface})] \quad (Eξ. 57)$$

Όπου:

T_{cell}	η θερμοκρασία της κυψέλης, K
P_{H_2}	η μερική πίεση του υδρογόνου στην επιφάνεια του καταλύτη κατά την άνοδο, bar
P_{O_2}	η μερική πίεση του οξυγόνου στην επιφάνεια του καταλύτη κατά την κάθοδο, bar

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι υπόθεση που έχει γίνει είναι ότι το προϊόν (νερό) είναι σε καθαρή υγρή μορφή και ότι μια λεπτή μεμβράνη υγρού ύδατος καλύπτει τον καταλύτη και επιτρέπει στα αντιδρώντα να διαχέονται μέσα από το νερό.

Υποθέτουμε επίσης ότι μερική πίεση στην επιφάνεια του καταλύτη να είναι η ίδια σε όλο το κύτταρο [21]:

$$P_{H_2}^{interface} = 2/3 \times P_{cell} \quad (Eξ. 58)$$

$$P_{O_2}^{interface} = 1/3 \times P_{cell} \quad (Eξ. 59)$$

Όπου: ' P_{cell} ' είναι η πίεση λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου, bar.

Η απόκλιση από τις ιδανικές τιμές τάσης οφείλεται στις απώλειες που αντιμετωπίζονται όταν το ρεύμα πρόκειται να διαρρεύσει μεταξύ των ηλεκτροδίων της κυψέλης. Υπάρχουν τρεις τύποι απωλειών:

- Απώλειες ενεργοποίησης προκαλούνται από την βραδύτητα των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων (η ενεργοποίηση της ανόδου και της καθόδου). Ένα ποσοστό της παραγόμενης τάσης χάνεται στην χημική αντίδραση που μεταφέρει τα ηλεκτρόνια από ή προς τα ηλεκτρόδια. Αυτή η πτώση τάσης είναι μη γραμμική. Η ακόλουθη εξίσωση δίνει μια προσέγγιση αυτών απωλειών [20]:

$$V_{act} = A_T \times \ln\left[\frac{(i+i_n)}{i_0}\right] \quad (Eξ. 60)$$

Όπου:

A_T	ή κλίση της ευθείας Tafel, $\{A_T = (R \cdot T_{cell}) / (2 \cdot 0,5 \cdot F)\}$, Volt
i	η πυκνότητα ρεύματος, mA/cm ²
i_n	η εσωτερική ισοδύναμη πυκνότητα ρεύματος, mA/cm ²
i_o	η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγή στην κάθοδο, όταν η καθοδική υπέρταση είναι πολύ μεγαλύτερη από την ανοδική, mA/cm ²

- Ωμικές απώλειες οφείλονται στην ηλεκτρική αντίσταση (ηλεκτρόνια) των ηλεκτροδίων και την αντίσταση ροής των ιόντων (πρωτόνια) στον ηλεκτρολύτη. [20]

$$V_{ohm} = (i + i_n) \times r \quad (Εξ. 61)$$

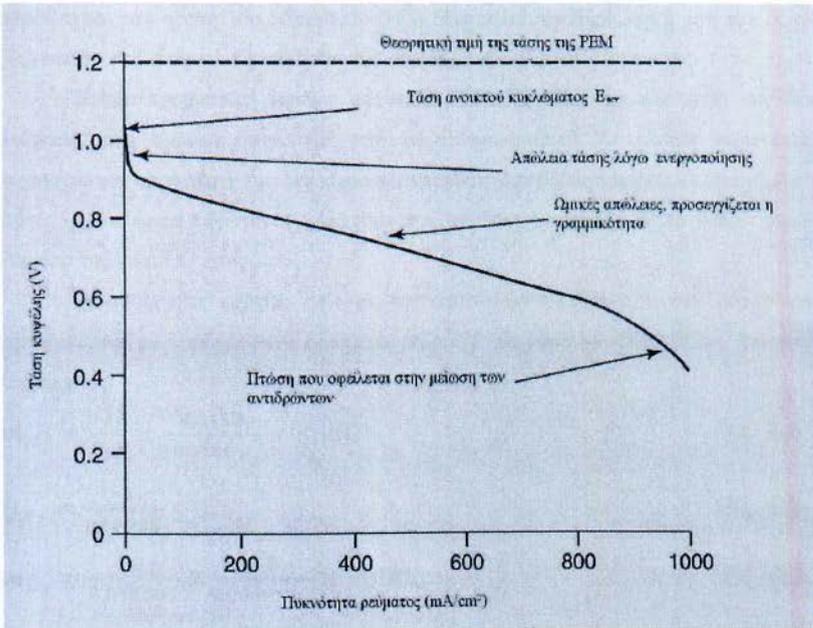
Όπου:

$$r \quad \text{η ειδική αντίσταση, } k\Omega \cdot cm^2$$

- Απώλειες συγκέντρωσης είναι το αποτέλεσμα της πτώσης της πίεσης των αντιδρώντων αερίων. Η υπέρταση εξαρτάται από την ποσότητα του ρεύματος που λαμβάνεται από τη κυψέλη, καθώς και από τα φυσικά χαρακτηριστικά των συστημάτων παροχής αερίου. Οι απώλειες συγκέντρωσης κατά τη μεταφορά μάζας δίνονται [20]:

$$V_{conc} = m \times e^{(n \times i)} \quad (Εξ. 62)$$

Συνυπολογίζοντας όλες τις απώλειες της κυψέλης, η χαρακτηριστική τάσης - ρεύματος μίας κυψέλης είναι η εξής:



Σχήμα 3.9

Χαρακτηριστική τάσης – ρεύματος μίας κυψέλης καυσίμου

3.4.2.1 Κατανάλωση υδρογόνου

Οι στοιχειομετρικοί ρυθμοί ροής του υδρογόνου και οξυγόνου που παρέχονται σε μια κυψέλη καυσίμων μπορούν να υπολογιστούν από:

$$\dot{n}_{H_2} = 2\dot{n}_{O_2} = \frac{n_c I}{nF} \quad (\text{Εξ.63})$$

Όπου:

n_{H_2}, n_{O_2} ο ρυθμός ροής του υδρογόνου και του οξυγόνου, $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$

n_c ο αριθμός των εν σειρά κυψελών

n ο αριθμός των mole ηλεκτρονίων ανά mole νερού, $n = 2$

I ρεύμα, A

F σταθερά Faraday, $F = 96,485 \text{ As}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ο ρυθμός ροής του υδρογόνου από την πλευρά του καυσίμου και του οξυγόνου από την πλευρά οξειδωτικού μέσου επηρεάζουν την απόδοση της κυψέλης καυσίμου PEM. Για

παράδειγμα, εάν η ροή του υδρογόνου (H_2) διατηρείται σταθερή και η ροή του οξυγόνου (O_2) αυξάνεται, η συνολική απόδοση της κυψέλης καυσίμου αυξάνει επίσης.

Σε μία πραγματική κυψέλη καυσίμου PEM, το υδρογόνο παρέχεται συνήθως σε ρυθμούς ροής ελαφρά υψηλότερη από τη στοιχειομετρική. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η περίσσεια του υδρογόνου που δεν καταναλώνεται στην αντίδραση πρέπει να εξαερίζεται έξω. Αυτές οι απώλειες υδρογόνου μειώνουν την απόδοση ρεύματος, ή το βαθμό απόδοσης Faraday της κυψέλης καυσίμου.

Οι ακόλουθες σχέσεις δίνουν την απαιτούμενη ποσότητα του υδρογόνου και οξυγόνου για να παραχθεί ένα ορισμένο ρεύμα 'I' με τάση κυψέλης 'V_{cell}' για μία ώρα λειτουργίας:

$$m_{H_2} = \frac{I}{z \times F} \times \frac{2,0158}{1000 \times U_{H_2}} \times 3600 \quad (\text{Εξ. 64})$$

$$Q_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{0,08988} \quad (\text{Εξ. 65})$$

$$m_{O_2} = \frac{m_{H_2}}{2,0158 \times 2} \times \frac{32}{1000 \times U_{O_2}} \times 3600 \quad (\text{Εξ. 66})$$

$$Q_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{1,429} \quad (\text{Εξ. 67})$$

Όπου:

$2,01588 \times 10^{-3}$	το μοριακό βάρος του υδρογόνου, kg/mol
32×10^{-3}	το μοριακό βάρος του οξυγόνου, kg/mol
0,08988	η πυκνότητα του υδρογόνου, kg/m ³
1,429	η πυκνότητα του οξυγόνου, kg/m ³
z	ο αριθμός των mole ηλεκτρονίων ανά mole νερού, z = 2
U_{H_2}	ο παράγοντας χρησιμοποίηση του υδρογόνου
U_{O_2}	ο παράγοντας χρησιμοποίηση του οξυγόνου

Η συνεχής τεχνολογική ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου βελτιώνουν την απόδοση τους. Ενώ παρόμοια οδηγεί στη βελτίωση του παράγοντα χρησιμοποίησης των δύο αερίων. Στις σύγχρονες κυψέλες καυσίμου ο παράγοντας χρησιμοποίησης των αερίων λαμβάνει την τιμή 0,96.

Οι κύρια αποτελέσματα της λειτουργίας των κυψελών καυσίμου είναι η ισχύς, το νερό, και η παραγωγή θερμότητας. Η ακαθάριστη παραγωγή ισχύς της συστοιχίας των κυψελών καυσίμου (σε W) δίνεται από:

$$W_{FC} = n_c \times I \times U_{cell} \quad (\text{Εξ. 68})$$

Όπου: `I` είναι το συνεχές ρεύμα που παράγεται από την κυψέλη καυσίμου και `n_c` ο αριθμός των κυψελών σειρά.

Ο συνολικός βαθμός απόδοσης της κυψέλης προκύπτει ως:

$$\eta_{FC} = W_{FC} / (\dot{m}_{H_2} \times LHV) \quad (\text{Εξ. 69})$$

3.4.2.2 Θερμικό μοντέλο

Όπως αναφέραμε και προηγουμένως το προϊόν αυτών των αντιδράσεων είναι το νερό με παράλληλη έκλυση θερμότητας. Η κυψέλη καυσίμου μετατρέπει τη χημική ενέργεια των αερίων αντιδρώντων σε ηλεκτρική.

Το συνολικό θερμικό ισοζύγιο ενέργειας σε μια συστοιχία κυψελών καυσίμου μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\dot{Q}_{net} = \dot{Q}_{chem} - \dot{Q}_{elec} - \dot{Q}_{loss} - \dot{Q}_{cool} \quad (\text{Εξ. 70})$$

Όπου: \dot{Q}_{chem} , \dot{Q}_{elec} , \dot{Q}_{loss} , \dot{Q}_{cool} η χημική ισχύς, η ηλεκτρική ισχύς, οι απώλειες θερμότητας και η βοηθητική ψύξη, αντίστοιχα.

Η ισχύ που απελευθερώνεται από την χημική αντίδραση είναι:

$$\dot{Q}_{chem} = \dot{n}_{H_2, \text{καταναλισκόμενο}} \times \Delta G \quad (\text{Εξ. 71})$$

Όπου:

$\dot{n}_{H_2, \text{καταναλισκόμενο}}$	η μοριακή ροή του καταναλισκόμενου υδρογόνου, mol/sec
ΔG	η ενέργεια Gibbs, J/mol

Η ηλεκτρική ισχύς εξόδου μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$\dot{Q}_{elec} = n_c \times I \times U_{cell} \quad (\text{Εξ. 72})$$

Οι απώλειες θερμότητας, που οφείλονται κατά κύριο λόγο στην μεταγωγή του αέρα, μπορούν να υπολογιστούν από την εξίσωση:

$$\dot{Q}_{loss} = (1/R_t) \times (T - T_{room}) \quad (Εξ. 73)$$

Όπου:

T	<i>η θερμοκρασία της κυψέλης, K</i>
T_{room}	<i>η θερμοκρασία του δωματίου, K</i>
R_t	<i>ο αριθμός των κελιών σε σειρά</i>

Στη μόνιμη κατάσταση ισχύει $\dot{Q}_{net}=0$ και η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί υπό σταθερή θερμοκρασία. Όμως, κατά τη διάρκεια μεταβατικών φαινομένων, η θερμοκρασία της κυψέλης αυξομειώνεται ως εξής:

$$\dot{Q}_{net} = C_{FC} \times \left(\frac{dT}{dt}\right) \quad (Εξ. 74)$$

Όπου:

C_{FC}	<i>η συνολική ειδική θερμοχωρητικότητα της συστοιχίας, J/°C</i>
----------	---

Έτσι από το συνολικό ισοζύγιο ενέργειας η θερμοκρασία T της κυψέλης καυσίμου δίδεται ως:

$$T = T_{ini} + \frac{dt}{C_{FC}} (\dot{Q}_{chem} - \dot{Q}_{elec} - \dot{Q}_{loss} - \dot{Q}_{cool}) \quad (Εξ. 75)$$

Η βοηθητική ψύξη προσεγγίζεται ως εξής:

$$Q_{cool} = C_{CW}(T_{CW,i} - T_{CW,o}) \quad (Εξ. 76)$$

Όπου:

C_{CW}	<i>η θερμοχωρητικότητα του νερού ψύξης, J/°C</i>
$T_{CW,in}$	<i>η θερμοκρασία του νερού ψύξης στην είσοδο, °C</i>
$T_{CW,out}$	<i>η θερμοκρασία του νερού ψύξης στην έξοδο, °C</i>

4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ

Σ' αυτό το κεφάλαιο γίνεται προσέγγιση των λειτουργικών χαρακτηριστικών και περιορισμών κάθε συσκευής.

4.1 Λειτουργικοί περιορισμοί μονάδας ηλεκτρόλυσης

Λειτουργία με διακύμανση ισχύος

Η λειτουργία του ηλεκτρολύτη με μεγάλη διακύμανση ισχύος δημιουργεί πρόβλημα στη λειτουργία του όπως να λειτουργεί διακοπτόμενα. Επίσης αν οι αλλαγές της ισχύος είναι γρηγορότερες από το ρυθμό επεξεργασίας των αερίων, η πίεση δε μπορεί να ελεγχθεί, δημιουργώντας προβλήματα ασφαλείας. Επομένως, προτείνεται η αυξομείωση της ισχύος του ηλεκτρολύτη με τη χρήση περιοριστών κλίσης (rate limiters). Για παράδειγμα, ένας τυπικός ηλεκτρολύτης 20 kW μπορεί να αυξήσει την ισχύ του από το 16% έως το 100% της ονομαστικής του τιμής μέσα σε 40 s, δηλαδή με κλίση 500 W/s [28]].

Επίσης ένα άλλο πρόβλημα είναι όταν αυτή λειτουργεί σε μεγάλη ισχύς τότε, ρυθμός με τον οποίο παράγονται το υδρογόνο και το οξυγόνο (ο οποίος είναι ανάλογος της πυκνότητας ρεύματος) μπορεί να είναι μικρότερος του ρυθμού με τον οποίο τα αέρια διαπερνούν τον ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα να αναμιγνύονται το ένα με το άλλο.

Πίεση υδρογόνου

Μια μονάδα ηλεκτρόλυσης μπορεί να σχεδιαστεί για να παράγει υδρογόνο υψηλής πίεσης. Αυτό απαιτεί την αντίστοιχη αντοχή όπως πολυμερούς μεμβράνης και την κατάλληλη επιλογή των υλικών. Οι ηλεκτρολύτες του εμπορίου μπορούν να παράγουν υδρογόνο υπό πίεση 14 bar (200 psi) και πειραματικά μπορούν να φτάσουν έως και 200 bar (3000 psi). Η διαδικασία όπως συμπίεσης κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης αυξάνει ελαφρά την τάση των κελιών, όπως έχει προβλεφθεί από την εξίσωση του Nernst. Η μόνη απώλεια είναι η διάχυση του υδρογόνου στην πολυμερή μεμβράνη. Το υδρογόνο υψηλής πίεσης είναι απαραίτητο σε εφαρμογές αποθήκευσης σε δεξαμενές υψηλής πίεσης και σε εφαρμογές

ηλεκτροκίνησης. Παρόλα αυτά, απαιτείται ο κατάλληλος έλεγχος, που θα διακόπτει την τροφοδοσία του ηλεκτρολύτη, όταν η πίεση του υδρογόνου φτάσει σε απαγορευτικές τιμές.

Πίεση οξυγόνου

Ο ηλεκτρολύτης παράγει στοιχειομετρικές ποσότητες οξυγόνου ως εξής: για κάθε 2 mol υδρογόνου παράγεται 1 mol οξυγόνου. Το παραγόμενο οξυγόνο απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, εκτός εάν υπάρχει η ανάγκη αποθήκευσης του οξυγόνου για επόμενη χρήση, όπως στην περίπτωση της κυψέλης καυσίμου. Σε αυτήν την περίπτωση, η αποθήκευση οξυγόνου και μάλιστα σε υψηλή πίεση απαιτεί τη δέουσα προσοχή.

Κατανάλωση νερού

Θεωρητικά, 1 lt νερού μπορεί να παράγει 1.24 Nm³ υδρογόνου. Η πραγματική κατανάλωση νερού είναι κατά 25% αυξημένη, καθώς και τα δύο αέρια που παράγονται είναι ενυδατωμένα και κάποια ποσότητα νερού χάνεται λόγω της διαφυγής του οξυγόνου και λόγω του περιοδικού καθαρισμού του υδρογόνου. Αυτό είναι πολύ σημαντικό για συστήματα ηλεκτρόλυσης που δουλεύουν σε κλειστό βρόχο με κυψέλες καυσίμου.

Διάρκεια ζωής της Μον. Ηλεκτρόλυσης

Σημαντική παράμετρος για την απόδοση, αλλά και για την τεχνοοικονομική ανάλυση του υβριδικού συστήματος είναι η διάρκεια ζωής ενός ηλεκτρολύτη, καθώς και η υποβάθμιση των λειτουργικών του χαρακτηριστικών με το χρόνο. Η τάση του ηλεκτρολύτη παρουσιάζει μία αύξηση ανάλογα με το χρόνο λειτουργίας του. Αυτή η αύξηση είναι απότομη τις πρώτες 2.000 ώρες λειτουργίας, 20 – 50 μV/h, αλλά στη συνέχεια ελαττώνεται (< 3 μV/h). Οι κύριοι λόγοι αυτής της αύξησης είναι η εξισορρόπηση της περιεκτικότητας του νερού στη μεμβράνη και η οξειδωση του καταλύτη και άλλων μεταλλικών μερών. Η λειτουργία της μονάδας υπό αυξημένη τάση έχει σα συνέπεια τη μείωση της απόδοσης, όπως έχει ήδη αναφερθεί

4.2 Παραδοχές και απλοποιήσεις

Παρακάτω γίνεται μια περιγραφή ορισμένων γενικών παραδοχών και απλοποιήσεων που έγιναν στις προσομοιώσεις παρακάτω.

Σύστημα διαχείρισης οξυγόνου

Δεν συμπεριλήφθηκε σύστημα οξυγόνου στις προσομοιώσεις. Με άλλα λόγια έγινε η παραδοχή ότι το οξυγόνο που απαιτείται από την κυψέλη καυσίμου θα είναι πάντα διαθέσιμο. Σε ένα πραγματικό σύστημα το οξυγόνο που τροφοδοτείται στη κυψέλη καυσίμου, μπορεί να παραχθεί είτε από μια μονάδα ηλεκτρόλυσης οπότε να αποθηκεύεται σε μια δεξαμενή υψηλής πίεσης, είτε από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Στις προσομοιώσεις χρησιμοποιούμε κυψέλη καυσίμου H_2/O_2 υδρογόνου – οξυγόνου.

Απώλειες υδρογόνου

Οι ακόλουθες απώλειες υδρογόνου παρατηρούνται αλλά δεν συμπεριλαμβάνονται στις προσομοιώσεις:

- Απώλειες υδρογόνου H_2 στην μονάδα ηλεκτρόλυσης κατά τη διάρκεια της εκκίνησης και τερματισμού.
- Απώλειες υδρογόνου H_2 στο συμπιεστή.
- Απώλειες υδρογόνου H_2 κατά την αποθήκευση αερίου.
- Απώλειες υδρογόνου H_2 στην κυψέλη καυσίμου κατά την εκκίνηση και τερματισμό.
- Απώλειες υδρογόνου H_2 στην κυψέλη καυσίμου κατά τη λειτουργία.

Οι απώλειες υδρογόνου κατά την διάρκεια της εκκίνησης και του τερματισμού στη μονάδα ηλεκτρόλυσης ανέρχονται στο 4%. Οι απώλειες υδρογόνου κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης ανέρχονται στο 5%.

Κατά την εκκίνηση μίας PEM κυψέλης καυσίμου μία μικρή ποσότητα του υδρογόνου πρέπει να παρέχεται στο κελί καυσίμου ενώ λειτουργεί ακόμη σε χαμηλή τάση. Αυτό γίνεται για να εξασφαλιστεί ότι η μεμβράνη έχει πλήρως υγροποιηθεί ($H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$) πριν περάσει σε κανονική λειτουργία. Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας μιας PEMFC είναι αναγκαία η απομάκρυνση της περίσσειας νερού στην μεμβράνη. Επίσης περιοδικά ο εξαερισμός του υδρογόνου θα πρέπει να γίνεται συνήθως κάθε 15 λεπτά. Ο συνολικός

συντελεστής χρησιμοποίησης του υδρογόνου σε O_2/H_2 -PEM κυψέλες καυσίμου που έχουν ενταχθεί στο RHOEBUS είναι περίπου 96 %.

Παρασιτικά φορτία

Παρακάτω παραθέτουμε μια λίστα με τις υποσυσκευές των οποίων τα παρασιτικά φορτία τα οποία αγνοούνται στις προσομοιώσεις:

- Αντλία πλήρωσης νερού στην συσκευή ηλεκτρόλυσης.
- Τα συστήματα καθαρισμού των συσκευών.
- DC / DC μετατροπείς, και DC / AC inverters.

Προστασία μονάδας ηλεκτρόλυσης

Σε ένα πραγματικό σύστημα η μονάδα ηλεκτρόλυσης απαιτεί βοηθητική ισχύ για να διατηρήσει ένα προστατευτικό ρεύμα κατά τη διάρκεια της λειτουργία αναμονής. Αυτό το προστατευτικό ρεύμα μπορεί να ληφθεί με διατήρηση μιας ελάχιστης τάσης σε όλη την συσκευή ηλεκτρόλυσης. Για τη μονάδα ηλεκτρόλυσης HYSOLAR, η οποία είναι παρόμοια με αυτή του RHOEBUS, διαπιστώθηκε ότι μια σταθερή τάση κυττάρων περίπου 1,4 V ήταν επαρκής για την κατάσταση αναμονής. Η μονάδα ηλεκτρόλυσης στο RHOEBUS η απαιτούμενη ενέργεια συντήρησης ήταν περίπου 3% της συνολικής ενέργειας [19]. Στη παρούσα εργασία θεωρούμε ότι η απαιτούμενη ισχύς αναμονής είναι το 3% της ονομαστικής ισχύς της συσκευής.

5. ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Στο πρώτο μέρος παρουσιάζεται η εφαρμογή προσομοίωσης η οποία έγινε σε Microsoft Excel όπου περίσσεια ενέργειας δίδεται ως είσοδος σε μια αλκαλική μονάδα ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή υδρογόνου όπου έπειτα αποθηκεύεται. Στο δεύτερο μέρος το παραγόμενο υδρογόνο χρησιμοποιείται σε μια κυψέλη καυσίμου PEM για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η εφαρμογή αυτή είναι λειτουργική και εύκολη στη χρήση ώστε οποιοσδήποτε αλλάζοντας τα στοιχεία να τη χρησιμοποιήσει ανάλογα.

Στο δεύτερο μέρος, γίνεται προσομοίωση ενός αντίστοιχου συστήματος όπου εφαρμόζουμε περικοπές περισσειας αιολικής ενέργειας για Ζέτη [34]. Συγκεκριμένα εφαρμόζουμε ως είσοδο τις περικοπές σε μια αλκαλική μονάδα ηλεκτρόλυσης όπου η ονομαστική ισχύς της μονάδας μεταβάλλεται. Έτσι για κάθε ονομαστική ισχύς υπολογίζουμε το παραγόμενο υδρογόνο, την ενέργεια που απορροφάται, τον βαθμό απόδοσης που προκύπτει. Έπειτα το παραγόμενο υδρογόνο εφαρμόζεται σε μια κυψέλης καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος.

5.1 Εφαρμογή προσομοίωσης μονάδας ηλεκτρόλυσης, της δεξαμενής αποθήκευσης και της κυψέλης καυσίμου.

5.1.1 Προσομοίωση μονάδας ηλεκτρόλυσης

Το σύστημα της μονάδας ηλεκτρόλυσης αποτελείται από την αλκαλική μονάδα ηλεκτρόλυσης, τα δεδομένα της οποίας δίδονται από το χρήστη και είναι η ονομαστικής ισχύος, η επιφάνεια του ηλεκτροδίου ανά κελί, αρχική θερμοκρασία εκκίνησης του ηλεκτρολύτη, η πίεση λειτουργίας της μονάδας ενώ οι παράμετροι υπολογίζονται πειραματικώς και δίνονται ως είσοδο από το χρήστη. Τέλος ο αριθμός των κελιών εν σειρά υπολογίζεται συναρτήσει της ονομαστικής ισχύος. Όλα τα στοιχεία αυτά δίνονται ως είσοδο στο σύστημα και μπορούν να μεταβάλλονται από το χρήστη. Παρακάτω παρουσιάζεται ο πίνακας με τα δεδομένα εισόδου που δίνονται στην εφαρμογή προσομοίωσης:

Παράμετροι του μοντέλου του ηλεκτρολύτη			
Σύμβολο	Παράμετρος	Τιμή	Μονάδες
R_t	Θερμική αντίσταση	0,167	$W^{-1} K$
C_t	Συνολική Θερμοχωρητικότητα	6,25E+05	$J \cdot C^{-1}$
r_1	Εμπειρική ωμική παράμετρος 1	8,05E-05	$J \cdot C^{-1}$
r_2	Εμπειρική ωμική παράμετρος 2	-2,50E-07	$\Omega m^2/C$
t_1	Παράμετρος υπέρδυναμικού 1	-0,1002	m^2/A
t_2	Παράμετρος υπέρδυναμικού 2	8,424	m^2C/A
t_3	Παράμετρος υπέρδυναμικού 3	247,3	m^2C^2/A
s	Παράμετρος υπέρδυναμικού 4	0,185	V
A	Επιφάνεια ηλεκτροδίων ανά κελί	0,25	m^2
N_{el}	Πλήθος κελιών εν σειρά στη συστοιχία	21	---
P_{el}	Πίεση ηλεκτρολύτη	15	bar
P_{nom}	Ονομαστική ισχύς ηλεκτρολύτη	26	kW
T_{ini}	Αρχική Θερμοκρασία	20	$^{\circ}C$
T_{ambien}	Θερμοκρασία Περιβάλλοντος	20	$^{\circ}C$

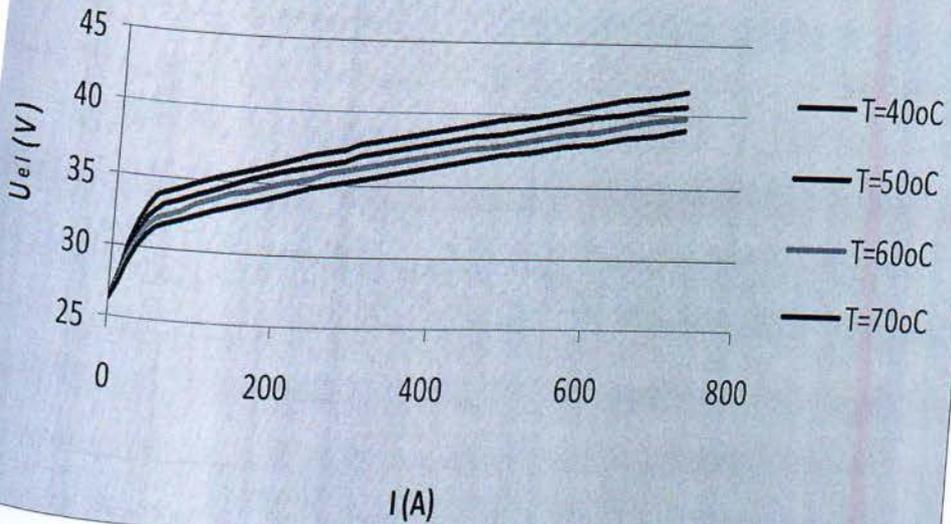
Πίνακας 5.1
Δεδομένα εισόδου εφαρμογής

Παράμετροι και Φυσικές σταθερές που χρησιμοποιήθηκαν			
Συμβολό	Φυσική σταθερά ή Παράμετρος	Τιμή	Μονάδες
F	Σταθερά Faraday	96484,6	C/mol
z ή n	Πλήθος μεταφερόμενων ηλεκτρονίων ανά αντίδραση	2	--
m_{H_2}	Μοριακό βάρος υδρογόνου	2,016	g/mol
m_{H_2O}	Μοριακό βάρος νερού	18,015	g/mol
LHV	Κατώτερη θερμογόνος δύναμη υδρογόνου	3	KWh/Nm^3
R	Παγκόσμια σταθερά αερίων	8,314	$J/mol \cdot K$

Πίνακας 5.2
Φυσικές σταθερές εφαρμογής

Με την εφαρμογή των παραπάνω δεδομένων στις εξισώσεις 21 & 24 κατασκευάσαμε τις χαρακτηριστικές καμπύλες Τάσης-Ρεύματος (U-I) για δεδομένες θερμοκρασίες λειτουργίας δίνοντας ως είσοδο την παράμετρο του ρεύματος με ένα σταθερό ρεύμα. Πολλαπλασιάζοντας την τάση του κελιού με τον αριθμό των κελιών εν σειρά ολογίζουμε την τάση ολόκληρης της μονάδας.

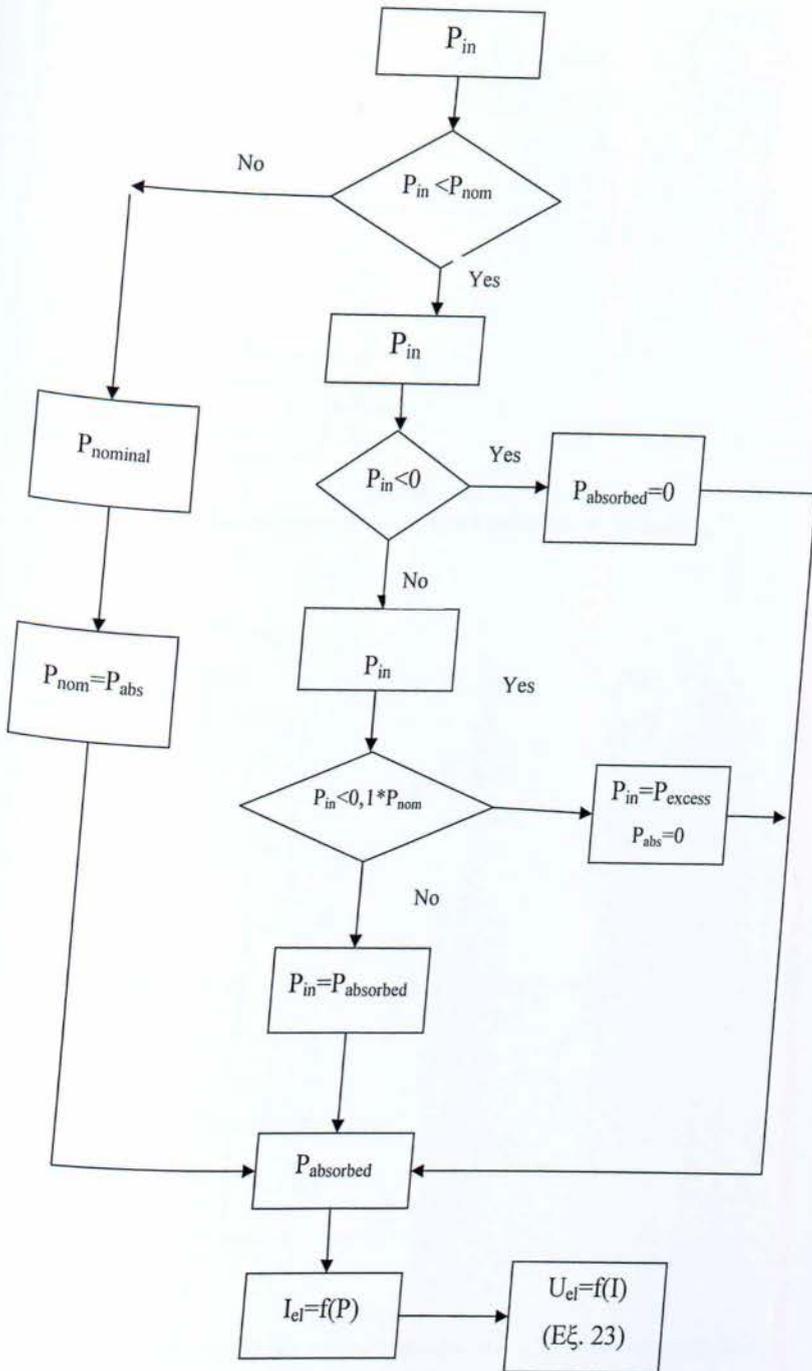
Χαρακτηριστική U-I



Γράφημα 5.1
Χαρακτηριστική τάσης – ρεύματος

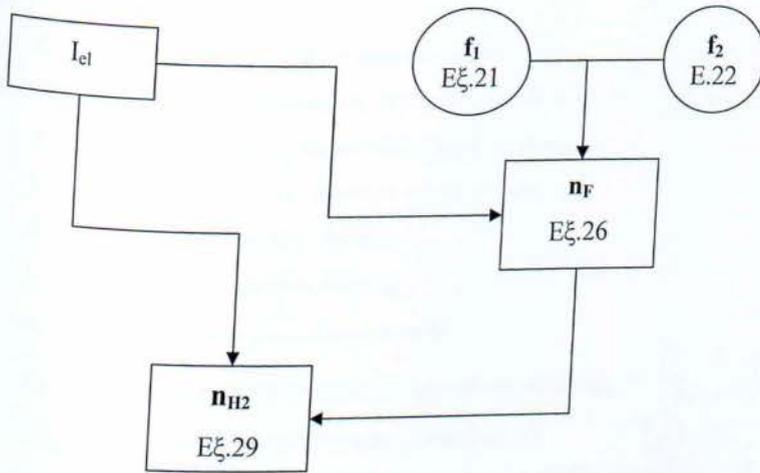
Έπειτα έχοντας τιμές για τάση και ρεύμα (U-I) υπολογίσαμε την ισχύ της μονάδας ηλεκτρόλυσης πολλαπλασιάζοντας την τάση U και το ρεύμα I . Κατασκευάσαμε τις καμπύλες ρεύματος-ισχύς (I-P) όπου εφαρμόσαμε ελάχιστα τετράγωνα ($I=f(P)$).

Η εφαρμογή προσομοίωσης δέχεται ως είσοδο περικοπές ισχύς σε χρονικά διαστήματα δεκαλέπτων. Παρακάτω απεικονίζεται το λογικό διάγραμμα εντολών για αξιοποίηση των περικοπών ισχύος και τη παραγωγή υδρογόνου.



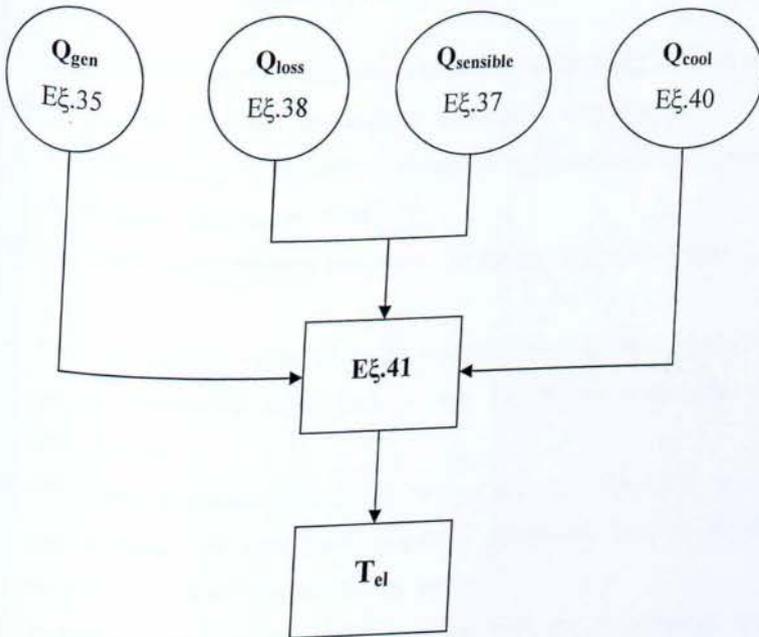
Σχήμα 5.1

Λογικό διάγραμμα εντολών για τον έλεγχο της απορροφόμενης ισχύος



Σχήμα 5.2

Λογικό διάγραμμα εντολών για τη παραγωγή υδρογόνου



Σχήμα 5.3

Λογικό διάγραμμα εντολών για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας της μονάδας ηλεκτρόλυσης

Όπου:

P_{in}	οι περικοπές περίσσειας ισχύος, W
P_{abs}	η απορροφώμενη ισχύς από την μονάδα ηλεκτρόλυσης, W
I_{el}	το ρεύμα της μονάδας ηλεκτρόλυσης, A
U_{el}	η τάση της μονάδας ηλεκτρόλυσης, V
f_1	παράμετρος faraday 1
f_2	παράμετρος faraday 2
n_F	βαθμός απόδοσης faraday
n_{H_2}	ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου, mole/sec
Q_{gen}	η παραγωγή θερμικής ενέργειας, W
Q_{loss}	οι απώλειες θερμότητας προς το περιβάλλον, W
Q_{cool}	η βοηθητική ψύξη, W
$Q_{sensible}$	η θερμική ενέργεια που προσλαμβάνει το εισερχόμενο νερό πλήρωσης, W

Κατά τη λειτουργία της εγκατάστασης παραγωγής υδρογόνου από αιολική ενέργεια, μπορούν να παρουσιαστούν οι ακόλουθες καταστάσεις:

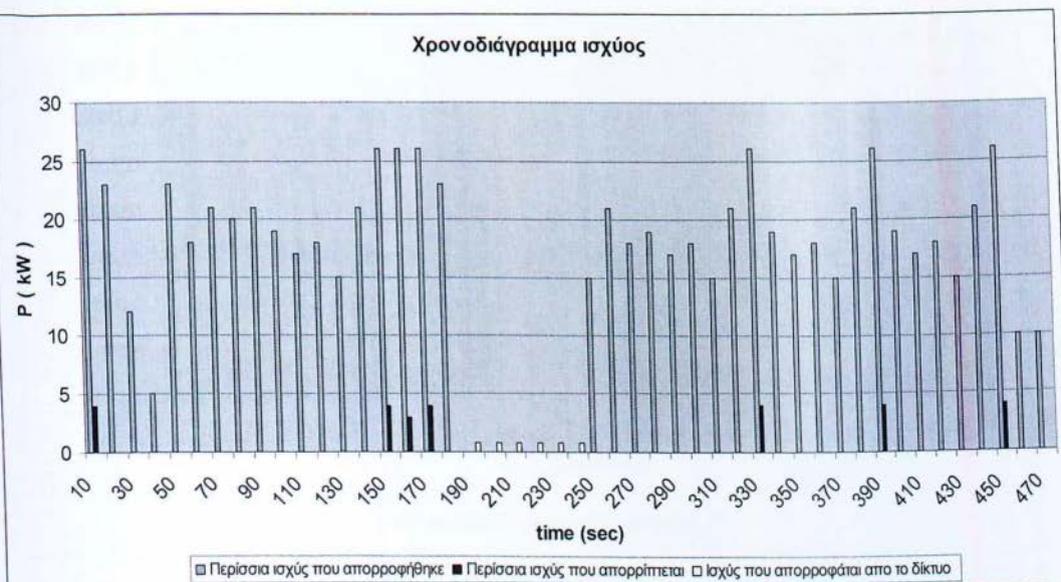
- Η περίσσειας ισχύος που δίδεται ως είσοδο στη μονάδα όπου διατίθενται σε χρονικά διαστήματα δεκαλέπτων `10min`.
- Η μονάδα ηλεκτρόλυσης λειτουργεί με πίεσης 15bar και θερμοκρασία εκκίνησης 20°C.
- Όταν η περίσσεια ισχύος είναι ίση ή μεγαλύτερη από την ονομαστική ισχύς τότε η μονάδα απορροφά ισχύς ίση με την ονομαστική ισχύς και το πλεόνασμα απορρίπτεται.
- Όταν δε η περίσσεια ισχύος να είναι μεταξύ του ελάχιστου και του μέγιστου ορίου ισχύος της μονάδας παραγωγής υδρογόνου. Τότε η μονάδα απορροφά ολόκληρο το ποσό της περίσσειας ισχύος.
- Η ελάχιστη απαιτούμενη ισχύς θεωρείται 10% της ονομαστικής ισχύος από την εργασία [19].
- Όταν η περίσσεια ισχύος είναι μικρότερη από την ελάχιστη απαιτούμενη ισχύ για τη λειτουργία της μονάδας παραγωγής υδρογόνου. Τότε η μονάδα δεν μπορεί να απορροφήσει καθόλου ισχύς και η περίσσεια ισχύος απορρίπτεται.
- Η ισχύς που απαιτείται για την συντήρηση της μονάδας ηλεκτρόλυσης όταν δεν λειτουργεί είναι το 3% της ονομαστικής ισχύος [17].

Παρακάτω παρουσιάζεται το χρονοδιάγραμμα με την περίσσια ισχύ που χρησιμοποιήθηκε για την παρουσίαση της εφαρμογής.



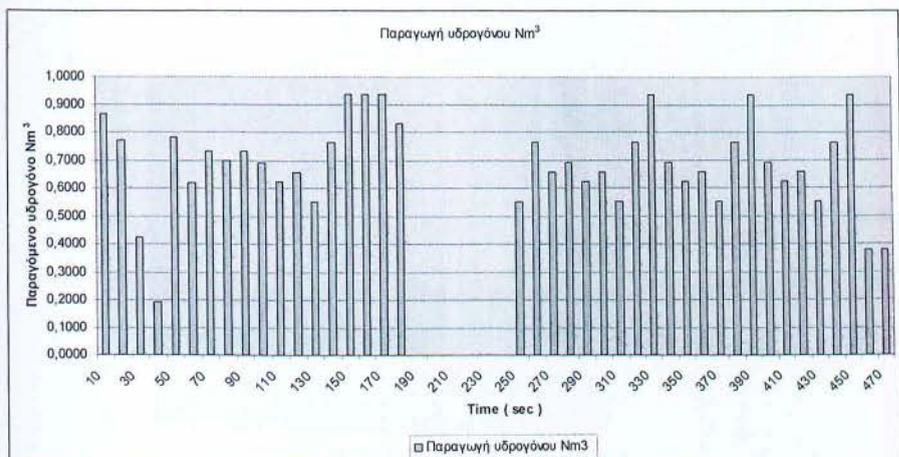
Γράφημα 5.2
Χρονοδιάγραμμα περίσσιας ισχύος

Εφαρμόζοντας τους έλεγχους η ισχύς που τελικά απορροφήθηκε από την μονάδα ηλεκτρόλυσης είναι:



Γράφημα 5.3
Χρονοδιάγραμμα ισχύος

Στη συνέχεια παρουσιάζεται τα παραγόμενο υδρογόνο:

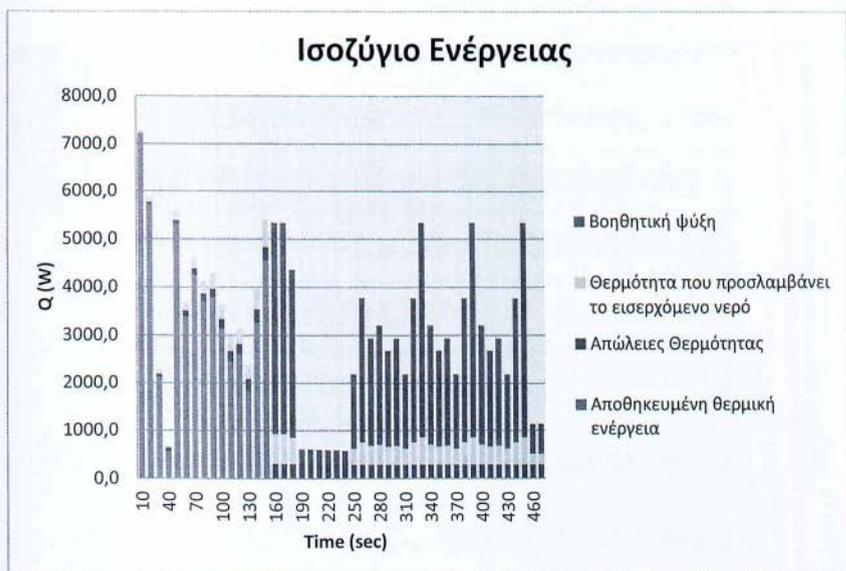


Γράφημα 5.4
Παραγωγή υδρογόνου

Έπειτα ακολουθούν τα χρονοδιάγραμμα όπου αναλύονται οι θερμικές ενέργειες:



Γράφημα 5.5
Παραγόμενη θερμική ενέργεια



Γράφημα 5.6
Θερμικό ισοζύγιο ενέργειας

Τέλος, η θερμοκρασία λειτουργίας συναρτήσει του χρόνου:



Γράφημα 5.7
Θερμοκρασία λειτουργίας °C

Το παρακάτω σχήμα παρουσιάζει την το περιβάλλον της εφαρμογή όπως είναι στο πρόγραμμα Microsoft Excel:

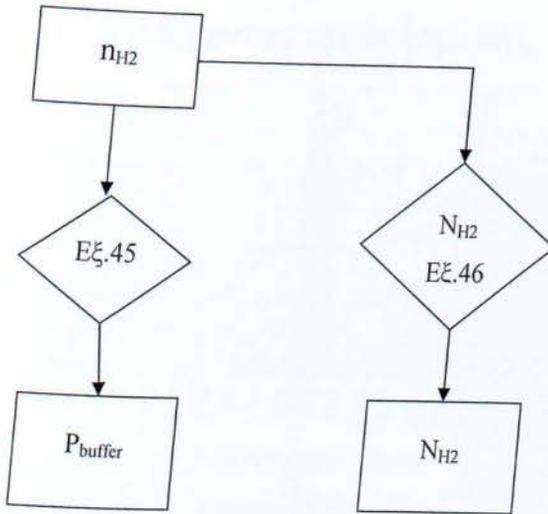
Οι βαθμοί απόδοσης της μονάδας ηλεκτρόλυσης για την εφαρμογή προκύπτουν:



Γράφημα 5.8
Βαθμοί απόδοσης μονάδας ηλεκτρόλυσης

5.1.2 Εφαρμογή προσομοίωσης δεξαμενών αποθήκευσης υδρογόνου

Το παραγόμενο υδρογόνο έπειτα αποθηκεύεται σε μια προσωρινή δεξαμενή αποθήκευσης (Buffer tank). Η χωρητικότητα της δεξαμενής καθορίζεται από το παραγόμενο υδρογόνο. Δεν μελετάται η δυναμική συμπεριφορά της διαδικασίας αποθήκευσης. Παρακάτω απεικονίζεται το λογικό διάγραμμα εντολών για την προσωρινή δεξαμενή αποθήκευσης



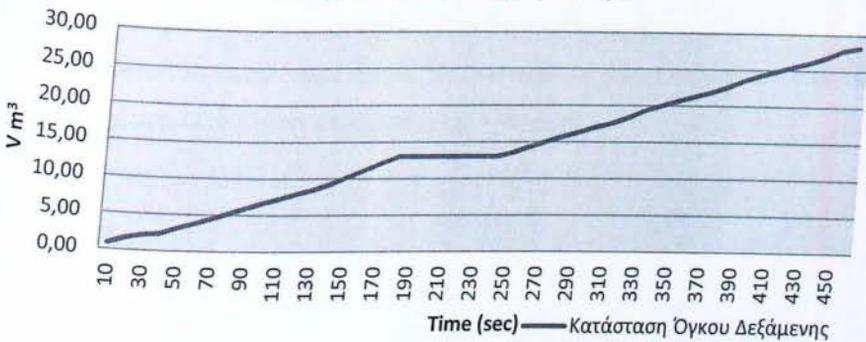
Σχήμα 5.4

Λογικό διάγραμμα εντολών για την αποθήκευση στη προσωρινή δεξαμενή buffer

Στη παρούσα εργασία η χωρητικότητα της δεξαμενής θεωρήθηκε 28Nm^3 .

Η κατάσταση της δεξαμενής παρουσιάζεται παρακάτω:

Πληρότητα δεξαμενής



Γράφημα 5.9

Χρονοδιάγραμμα κατάστασης αποθηκευμένου όγκου H_2 εντός της δεξαμενής



Γράφημα 5.10
Χρονοδιάγραμμα κατάστασης πίεσης εντός της δεξαμενής

Τα παραπάνω διαγράμματα παρουσιάζουν την κατάσταση του αποθηκευμένου όγκου H_2 καθώς και της πίεσης κατά την πλήρωση της δεξαμενής Buffer.

Το παραγόμενο υδρογόνο μετά την προσωρινή δεξαμενή (buffer) αποθηκεύεται σε δεξαμενές μεταλλουδριδίων (ΜΗ). Το μεταλλικό υδρίδιο που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία είναι τύπου AB_5 με εξαγωνική κρυσταλλική δομή και χαρακτηριστική ένωση την $LaNi_5$ (Διαμεταλλική ένωση Λαθανίου La και Νικελίου Ni). Για τη παρουσίαση της εφαρμογής αυτής διαθέσαμε δεξαμενές των $7 Nm^3$. Τονίζεται ότι δε μελετάται η δυναμική συμπεριφορά της διαδικασίας αποθήκευσης.

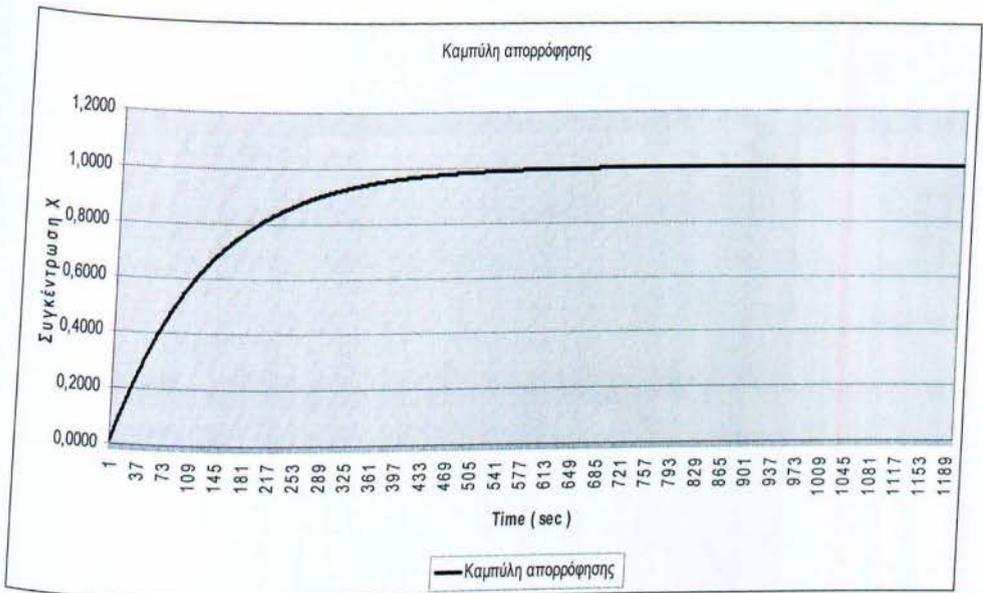
Παρακάτω παρουσιάζουμε πίνακες με τα στοιχεία και τους παραμέτρους εισόδου της δεξαμενής μεταλλουδριδίων όπως είναι στην εφαρμογή.

Μεταλλουδριδίο LaNi_5			
Παράμετροι	Σύμβολο	Τιμή	Μονάδες
Ειδική θερμότητα σε σταθερή πίεση	c_p	14,4	kJ/kgK
Ειδική θερμότητα σε σταθερή όγκο	c_v	10,28	kJ/kgK
Μάζα μεταλλουδριδίου	m_m	46	kg
Μάζα δεξαμενής	m_c	98	kg
Αρχική συγκέντρωση υδρογόνου	X_0	0	
Τελική συγκέντρωση υδρογόνου	X_∞	1	
Ενθαλπία αντίδρασης	ΔH	14700	kJ/kg
Διωρθωτικός παράγοντας	Φ	0,3	
Παράγοντας υστέρησης	f_{type}	0,85	
Van't Hoff σταθερός παράγοντας	A	-3784	K^2
Van't Hoff σταθερός παράγοντας	B	13,13	
Σταθερά	K	59,187	s^{-1}
Ενέργεια ενεργοποίησης	E	21179,6	kJ/kg
Ειδική θερμότητα μεταλλουδριδίου	c_{mH}	0,5	kJ/kgK
Μοριακό βάρος του μεταλλικού υδριδίου	m_{w_m}	432,4	g/kmol
Αριθμό ατόμων στο μόριο υδριδίου	[MH]	6	
Ειδική θερμότητα δεξαμενής	c_c	0,385	kJ/kgK
Μέση συγκέντρωση	X_m	0,5	
In Equilibrium pressure	$\ln P_{eq}$	2,305	
Equilibrium pressure	P_{eq}	10,0242	bar
Θερμοκρασία Δεξαμενής	T_{mH}	320	K
Θερμοκρασία Εισόδου υδρογόνου	T_{m2}	323	K

Πίνακας 5.3

Στοιχεία και παράμετροι εισαγωγής της δεξαμενής μεταλλουδριδίων

Με την εφαρμογή των παραπάνω δεδομένων στις εξισώσεις 50, 51, 52, 53 υπολογίζουμε τον απαιτούμενο χρόνο συγκέντρωσης του υδρογόνου καθώς και τα απαιτούμενα φορτία ψύξης.



Γράφημα 5.11
Καμπύλη απορρόφησης υδρογόνου

Το παραπάνω διάγραμμα απεικονίζει την συγκέντρωση του υδρογόνου στο μεταλλουδρίδιο εντός της κάθε δεξαμενής συναρτήσει του χρόνου. Οι δεξαμενές λειτουργούν παράλληλα έτσι κάθε δεξαμενή αποθηκεύει την ίδια ποσότητας στον ίδιο χρόνο. Η συνολική ποσότητα που αποθηκεύεται είναι το άθροισμα των επιμέρους. Η πλήρωση των δεξαμενών μεταλλουδριδίων γίνεται όταν η δεξαμενή Buffer είναι πλήρης. Επίσης κατά την πλήρωση παράγεται θερμότητα η οποία πρέπει να απαχθεί με την βοήθεια ψύξης.

Το υδρογόνο μετά τη δεξαμενή Buffer αποθηκεύεται στις δεξαμενές μεταλλουδριδίων (ΜΗ), το οποίο μετά καταναλώνεται, χωρίς να εξετάσουμε την διαδικασία εκρόφησης του.

Παρακάτω το σχήμα απεικονίζει το περιβάλλον της προσωρινής δεξαμενής (Buffer) και των δεξαμενών μεταλλουδριδίων στο MS Excel:

Α	Β	Γ	Δ	Ε	Ζ	Η	Θ	Ι	Κ	Λ	Μ	Ν	Ξ	Ο	Π	Ρ	Σ	Μεταβολή 2 ημερ				Μεταβολή 7 ημερ				Αριθμ.αποδοτικότητας																																																																									
																		Κ _α	Κ _β	Κ _γ	Κ _δ	Κ _α	Κ _β	Κ _γ	Κ _δ	Κ _α	Κ _β	Κ _γ	Κ _δ	Α _α	Α _β																																																																				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100

Η απεικόνιση της εφαρμογής αποθηκεύεται στο MS Excel

5.1.4 Εφαρμογή προσομοίωσης κυψέλης καυσίμου

Στο δεύτερο μέρος παρουσιάζουμε τη προσομοίωση της κυψέλης καυσίμου PEM. Στη κυψέλη καυσίμου της εφαρμογής δίδουμε ως είσοδο την ονομαστικής ισχύος, την επιφάνεια ηλεκτροδίου τη αρχική θερμοκρασία εκκίνησης λειτουργίας καθώς και τους παραμέτρους που προσεγγίζουν τα πειραματικά. Παρακάτω παρουσιάζονται πίνακες με όλα τα στοιχεία και τους παραμέτρους που εισάγονται στην εφαρμογή υπολογιστή.

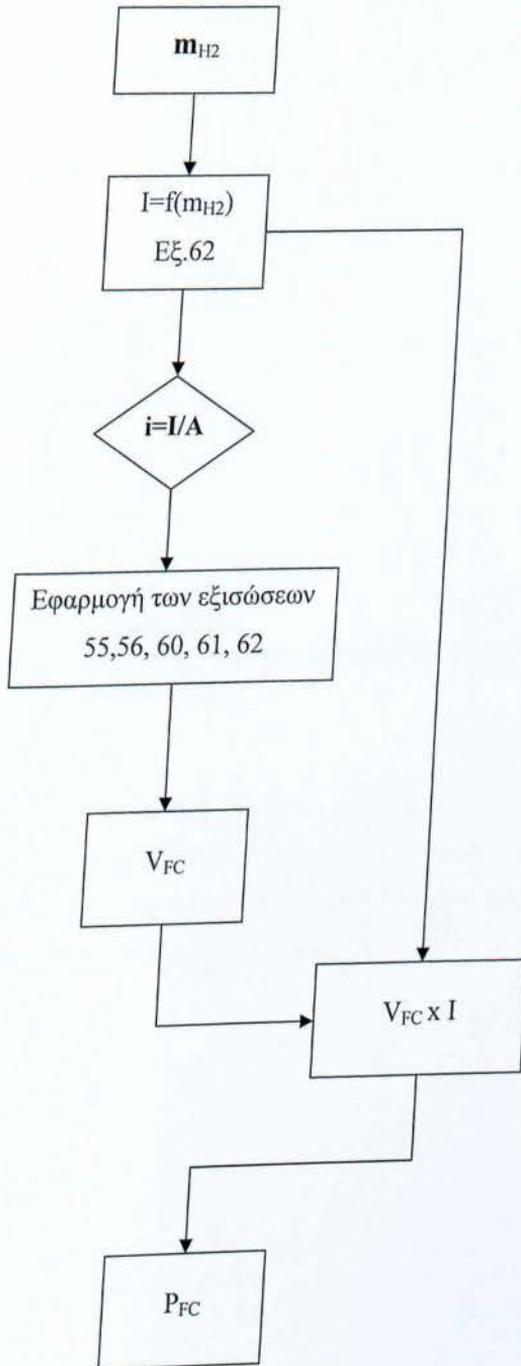
Παράμετροι και στοιχεία κυψέλης καυσίμου			
Σύμβολο	Παράμετρος	Τιμή	Μονάδες
i_0	Η εσωτερική ισοδύναμη πυκνότητα ρεύματος	3	mA/cm^2
i_0	Είναι είτε η ανταλλαγή πυκνότητα ρεύματος στην κάθοδο εάν η καθοδική υπέρταση είναι πολύ μεγαλύτερη από την ανοδική, ή είναι μια συνάρτηση και των δύο πυκνότητες ρεύματος ανταλλαγής	0,1	mA/cm^2
r	Ειδική αντίσταση	2,54E-04	$\text{k}\Omega\text{-cm}^2$
m	Σταθερές μεταφοράς μάζας	2,11E-05	V
n		0,008	cm^2/mA
A_{-}	Κλίση της εξίσωσης Tafel	0,025679871	Volt
N_{cell}	Αριθμός κελιών	53	
W_{FC}	Ονομαστική ισχύς κυψέλης καυσίμου	15	kW
T_{FC}	Θερμοκρασία Κυψέλης Καυσίμου	298	$^{\circ}\text{C}$
P_{FC}	Πίεση Κυψέλης Καυσίμου	5	bar
A	Επιφάνεια κελιού	300	cm^2
U_{-2} & U_{O_2}	Συντελεστής Χρησιμοποίησης	0,96	
R_f	Θερμική αντίσταση	0,130	K/W
C_f	Θερμοχωρητικότητα	1961538	$\text{J}/^{\circ}\text{C}$
η_{pc}	Power conditioning efficiency	0,99	
ΔH	Ενθαλπία καύσης υδρογόνου	285,5	kJ/mol
ΔG	Ενέργεια Gibbs	273	kJ/mol
LHV	Κατώτερη θερμογόνος ικανότητα υδρογόνου	119860	kJ/kg
T_{FC}	Αρχική Θερμοκρασία Κυψέλης Καυσίμου	298	$^{\circ}\text{C}$

Πίνακας 5.4
Παράμετροι καθ στοιχεία κυψέλης καυσίμου

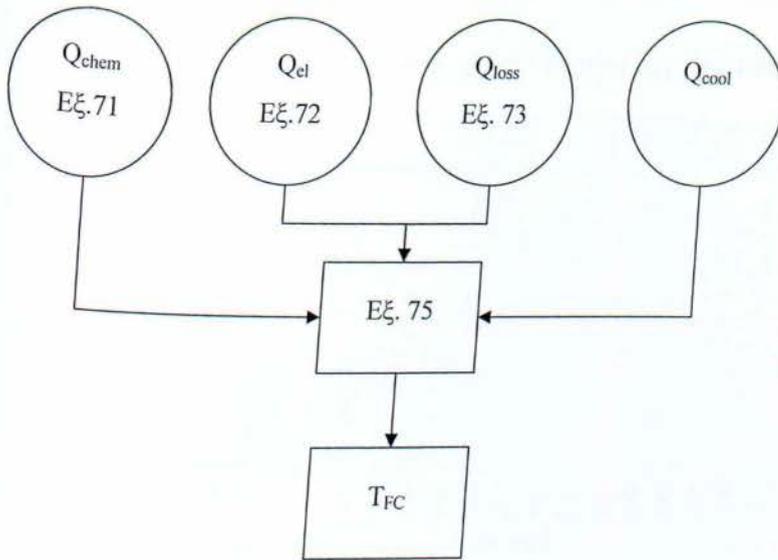
Παράμετροι και Φυσικές σταθερές που χρησιμοποιήθηκαν			
Συμβολό	Φυσική σταθερά ή Παράμετρος	Τιμή	Μονάδες
F	Σταθερά Faraday	96484,6	C/mol
R	Παγκόσμια σταθερά αερίων	8,31447	$\text{J}/\text{mol}\cdot\text{k}$
z	Πλήθος μεταφερόμενων ηλεκτρονίων ανά αντίδραση	2	
mmH_2	Μοριακό βάρος υδρογόνου	2,016	gr/mol
mmH_2O	Μοριακό βάρος νερού	18,015	gr/mol

Πίνακας 5.5
Παράμετροι και φυσικές σταθερές

Παρακάτω απεικονίζεται το λογικό διάγραμμα εντολών για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργεια απ' την κυψέλη καυσίμου.



Σχήμα 5.5
Λογικό διάγραμμα εντολών για την κυψέλη καυσίμου



Σχήμα 5.6

Λογικό διάγραμμα εντολών για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας της κυψέλης καυσίμου

Το παραγόμενο υδρογόνο από την μονάδα ηλεκτρόλυσης παρέχεται στην κυψέλη καυσίμου. Η παροχή μάζας του υδρογόνου δίδεται σε χρονικά διαστήματα δεκαλέπτων $\Delta t = 10 \text{ min}$. Η κυψέλη καυσίμου δέχεται το υδρογόνο στην ονομαστική παροχή του.

Το χρονοδιάγραμμα παροχής υδρογόνου παρουσιάζεται παρακάτω:



Γράφημα 5.12
Χρονοδιάγραμμα παροχής υδρογόνου

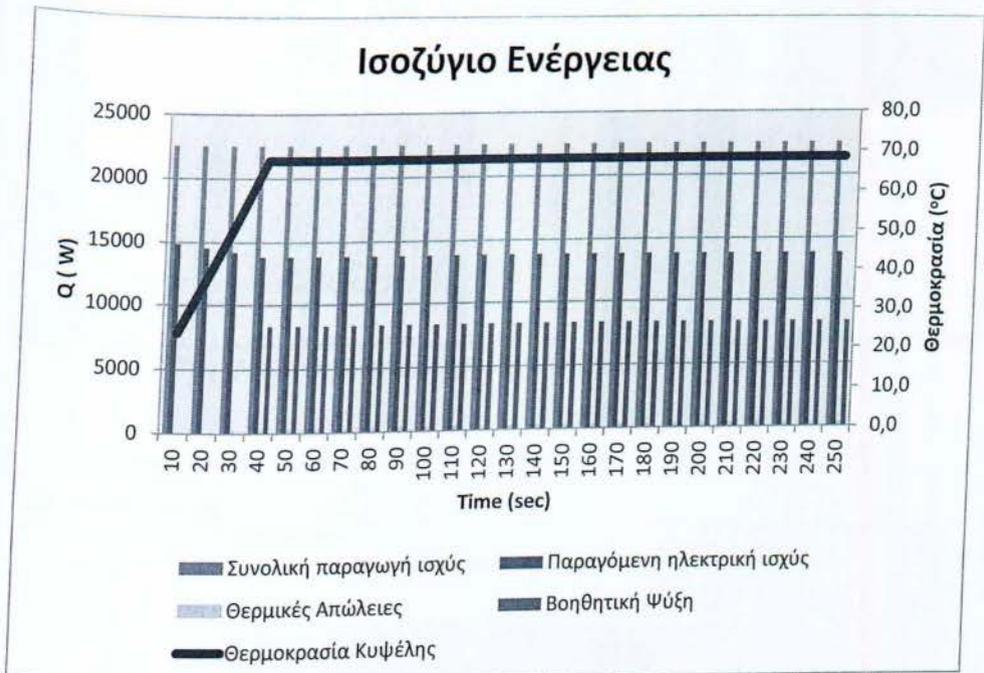
Εφαρμόζοντας κατάλληλα τις μαθηματικές εξισώσεις που αναλύθηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο, λαμβάνουμε αποτελέσματα για την παραγόμενη ισχύ, καθώς και της απαιτούμενη ισχύς ψύξης.



Γράφημα 5.13
Χρονοδιάγραμμα παραγόμενης ισχύος

Η διακύμανση της παραγόμενης ισχύος στο παραπάνω διάγραμμα οφείλεται στη μεταβολή της θερμοκρασίας έπειτα σταθεροποιείται η κατάσταση.

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η παραγόμενη ισχύς, ενώ παρακάτω θα παραθέσουμε το ενεργειακό ισοζύγιο:



Γράφημα 5.14
Ενεργειακό ισοζύγιο κυψέλης καυσίμου

Στο παραπάνω γράφημα παραθέτουμε το ενεργειακό ισοζύγιο της κυψέλης που αναλύεται ως: 1) την παραγόμενη ενέργεια από την καύση, 2) την παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς, 3) τις απώλειες προς το περιβάλλον και 4) την απαίτηση της βοηθητικής ψύξης.

5.2 Εφαρμογή περικοπών περίσσειας αιολικής ενέργειας στην εφαρμογή προσομοίωσης

Σ' αυτήν την ενότητα γίνεται εφαρμογή των περικοπών περίσσειας αιολικής ενέργειας, που χρησιμοποιήθηκαν σε προηγούμενη πτυχιακή εργασία [32], με σκοπό την παρουσίαση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από μια πιο ρεαλιστική προσομοίωση. Εφαρμόζουμε αυτές τις περικοπές σε μια αλκαλική μονάδα ηλεκτρόλυσης η οποία θα έχει ονομαστική ισχύς από 1MW έως 14MW αυξανόμενη κατά 1MW κάθε φορά. Έπειτα το παραγόμενο υδρογόνο κάθε φορά θα εφαρμόζεται σε μια κυψέλη καυσίμου 5MW για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η προσομοίωση γίνεται για περικοπές περίσσειας ενέργειας 3 ετών. Σ' αυτό το σημείο είναι εύλογο να αναφέρουμε τις παραμέτρους λειτουργίας που χρησιμοποιήθηκαν στη προηγούμενη εργασία και έπειτα τις τροποποιήσεις που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Οι παράμετροι λειτουργίας που εφαρμόστηκαν στην προσομοίωση της προηγούμενης εργασίας είναι:

- Οι περικοπές περίσσειας αιολικής ισχύος διατίθενται σε ωριαία βάση για 3έτη.
- Οι μονάδες ηλεκτρόλυσης που χρησιμοποιήθηκαν είναι ονομαστικής ισχύος από 1MW έως 14MW αυξανόμενη κατά 1MW κάθε φορά.
- Όταν το πλεόνασμα της αιολική ισχύος είναι ίσο ή μεγαλύτερο από την ονομαστική ισχύς τότε η μονάδα απορροφά ισχύς ίση με την ονομαστική ισχύς και άμα υπάρξει περίσσειμα απορρίπτεται σε άλλα φορτία.
- Όταν το πλεόνασμα αιολικής ισχύος να είναι μεταξύ του ελάχιστου και του μέγιστου ορίου ισχύος της μονάδας παραγωγής υδρογόνου. Τότε η μονάδα απορροφά ολόκληρο το ποσό της περίσσειας αιολικής ισχύος.
- Η ελάχιστη απαιτούμενη ισχύς θεωρείται 20% της ονομαστικής ισχύος.
- Όταν το πλεόνασμα αιολικής ισχύος είναι μικρότερο από την ελάχιστη απαιτούμενη ισχύ για τη λειτουργία της μονάδας παραγωγής υδρογόνου. Τότε η μονάδα δεν μπορεί να απορροφήσει καθόλου αιολική ισχύς και το πλεόνασμα ισχύος τροφοδοτεί χαμηλής προτεραιότητας φορτία.
- Η ισχύς που απαιτείται για την συντήρηση της μονάδας ηλεκτρόλυσης όταν δεν λειτουργεί είναι το 20% της ονομαστικής ισχύος.

- Η μονάδα ηλεκτρόλυσης λειτουργεί σε ονομαστικές συνθήκες και η απόδοση του θεωρήθηκε 73% (53,4 kWh/kg).

Με τις παραπάνω ρυθμίσεις υπολογίζεται το παραγόμενο υδρογόνο για κάθε περίπτωση καθώς και τα ενεργειακά ισοζύγια.

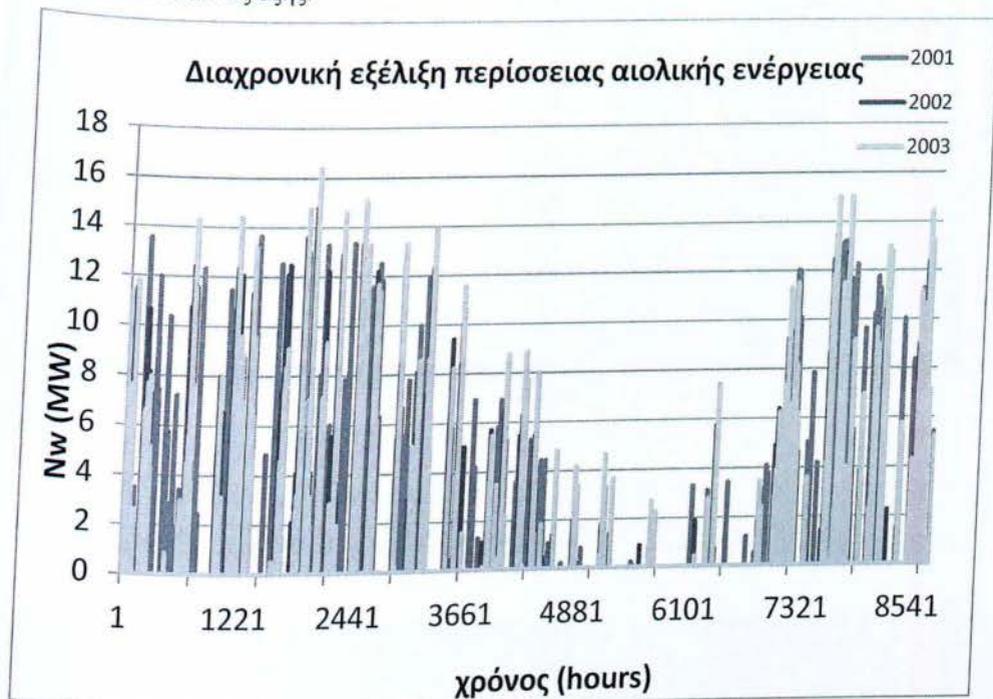
Οι παράμετροι λειτουργίας που εφαρμόστηκαν στην προσομοίωση της παρούσας εργασίας:

- Οι περικοπές περίσσειας αιολικής ισχύος διατίθενται σε ωριαία βάση για 3έτη.
- Οι μονάδες ηλεκτρόλυσης που χρησιμοποιήθηκαν είναι ονομαστικής ισχύος από 1MW έως 14MW αυξανόμενη κατά 1MW κάθε φορά.
- Η μονάδα ηλεκτρόλυσης λειτουργεί με πίεσης 15bar και θερμοκρασία εκκίνησης 20°C.
- Όταν το πλεόνασμα της αιολική ισχύος είναι ίσο ή μεγαλύτερο από την ονομαστική ισχύς τότε η μονάδα απορροφά ισχύς ίση με την ονομαστική ισχύς και άμα υπάρξει περίσσειμα απορρίπτεται σε άλλα φορτία.
- Όταν το πλεόνασμα αιολικής ισχύος να είναι μεταξύ του ελάχιστου και του μέγιστου ορίου ισχύος της μονάδας παραγωγής υδρογόνου. Τότε η μονάδα απορροφά ολόκληρο το ποσό της περίσσειας αιολικής ισχύος.
- Η ελάχιστη απαιτούμενη ισχύς θεωρείται 10% της ονομαστικής ισχύος από την εργασία [19].
- Όταν το πλεόνασμα αιολικής ισχύος είναι μικρότερο από την ελάχιστη απαιτούμενη ισχύ για τη λειτουργία της μονάδας παραγωγής υδρογόνου. Τότε η μονάδα δεν μπορεί να απορροφήσει καθόλου αιολική ισχύς και το πλεόνασμα ισχύος απορρίπτεται.
- Η ισχύς που απαιτείται για την συντήρηση της μονάδας ηλεκτρόλυσης όταν δεν λειτουργεί είναι το 3% της ονομαστικής ισχύος εργασία[19].
- Έπειτα το παραγόμενο υδρογόνο από κάθε μονάδα ηλεκτρόλυσης εφαρμόζεται σε μια κυψέλη καυσίμου 5MW για την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος. Κυψέλη καυσίμου λειτουργεί πάντα με ονομαστική παροχή υδρογόνου, ενώ η πίεση λειτουργίας της είναι τα 5bar.

Με τις παραπάνω ρυθμίσεις υπολογίζεται το παραγόμενο υδρογόνο για κάθε περίπτωση, τα ενεργειακά ισοζύγια και οι βαθμοί απόδοσης. Έπειτα με την εφαρμογή του

παραγόμενο υδρογόνου σε κυψέλη υπολογίζεται η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια της, τα ενεργειακά ισοζύγια και οι βαθμοί απόδοσης σε κάθε περίπτωση.

Η διαχρονική εξέλιξη της περίσσειας αιολικής ισχύος από την εργασία του Ροζακέα δίδεται ως εξής.



Γράφημα 5.16
Διαχρονική εξέλιξης περίσσειας αιολικής ισχύος

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα 3 ετών από την προσομοίωση της προηγούμενης εργασίας.

Προηγούμενη Προσομοίωση Αποτελέσματα για 3έτη						
Ονομαστική Ισχύς Μον. Ηλεκτροδύση MW	Περίσσεια Ενέργεια MWh	Απορριπτόμενη Ενέργεια MWh	Απορροφούμενη Ενέργεια MWh	Παραγόμενος υδρογόνος kgH ₂	Απαιτούμενη Ενέργεια από το Δίκτυο (20%) (MWh)	Το παραγόμενο υδρογόνο από την απαιτούμενη
1	11104,70	9117,89	1981,20	37066,42	4841,40	90578,11
2	11104,70	7390,32	3691,59	69066,23	9706,00	181590,27
3	11104,70	5918,06	5133,59	98044,71	14595,60	273070,16
4	11104,70	4684,83	6334,51	118512,82	19498,40	364797,01
5	11104,70	3654,42	7319,47	136940,51	24424,00	456950,42
6	11104,70	2792,95	8119,78	151913,56	29376,00	549597,75
7	11104,70	2064,34	8789,02	164434,42	34336,40	642402,25
8	11104,70	1471,47	9299,02	173976,05	39331,20	735850,33
9	11104,70	1009,07	9699,85	181475,21	44312,40	829043,97
10	11104,70	637,97	9972,35	186573,43	49340,00	923105,71
11	11104,70	364,65	10107,24	189097,10	54419,20	1018132,83
12	11104,70	172,54	10180,51	190467,91	59491,20	1113025,26
13	11104,70	65,72	10171,67	190302,53	64568,40	1208014,97
14	11104,70	20,73	10092,38	188819,08	69664,00	1303348,92

Πίνακας 5.6
Αποτελέσματα προηγούμενης προσομοίωσης

Με την εφαρμογή των περικοπών περίσσειας αιολικής ισχύος στην εφαρμογή προσομοίωσης της παρούσας εργασίας λαμβάνουμε τα ακόλουθα αποτελέσματα.

Εφαρμογή Προσομοίωσης Αποτελέσματα για 3έτη													
Ονομαστική Ισχύς Μον. Ηλεκτροδύση MW	Περίσσεια Ενέργεια MWh	Απορριπτόμενη Ενέργεια MWh	Απορροφούμενη Ενέργεια MWh	Παραγόμενος υδρογόνος kgH ₂	Απαιτούμενη Ενέργεια από το Δίκτυο (3%) (MWh)	Απαιτούμενη Ενέργεια φώδης MWh	Ηλεκτροχημικός Βαθμός Απόδοσης Μον. Ηλεκτροδύσης (%)	Συνολικός Βαθμός Απόδοσης (Συμπεριλαμβανόμε η φώδης) Μον. Ηλεκτροδύσης (%)	Παραγόμενη Ενέργεια από την Κυψέλη Καυσίμου MWh	Ώρες Λειτουργίας Κυψέλης Καυσίμου	Απαιτούμενη Ενέργεια φώδης MWh	Ηλεκτροχημικός Βαθμός Απόδοσης Κυψέλης Καυσίμου (%)	Συνολικός Βαθμός Απόδοσης (Συμπεριλαμβανόμε η φώδης) Κυψέλης Καυσίμου (%)
1	11104,70	9119,5	1985,2	35236,5	725,3	350,39	59,83%	50,85%	808,1	177	504,80	69,57%	26,55%
2	11104,70	7395,9	3708,8	66338,5	1452,4	653,09	60,29%	51,27%	1519,8	332	957,38	69,49%	51,27%
3	11104,70	5929,9	5174,8	97328,9	2181,0	974,07	63,40%	53,36%	2226,8	488	1407,06	69,40%	25,99%
4	11104,70	4707,6	6397,1	121066,5	2911,8	1129,95	63,79%	54,22%	2769,7	607	1752,30	69,39%	25,93%
5	11104,70	3690,9	7413,8	144034,6	3644,4	1408,11	65,49%	55,03%	3294,3	722	2085,94	69,38%	25,89%
6	11104,70	2846,00	8258,7	161010,1	4378,7	1522,18	65,72%	55,49%	3682,0	807	2332,54	69,37%	25,86%
7	11104,70	2133,59	8971,1	175406,4	5113,7	1591,02	65,91%	55,98%	4010,4	879	2541,42	69,35%	25,84%
8	11104,70	1556,83	9547,9	187154,2	5848,5	1699,88	66,07%	56,08%	4279,6	938	2728,75	69,36%	25,82%
9	11104,70	1116,36	9988,3	195919,4	6587,7	1806,61	66,12%	55,99%	4480,3	982	2871,53	69,37%	25,35%
10	11104,70	768,78	10335,9	209578,1	7327,2	1969,60	66,35%	60,35%	4790,5	1050	3092,17	69,34%	25,03%
11	11104,70	524,66	10580,0	212228,9	8069,2	1422,21	67,62%	59,60%	4854,4	1063	3117,60	69,38%	24,99%
12	11104,70	364,51	10740,2	216001,8	8812,8	1510,49	67,79%	59,43%	4941,0	1082	3199,26	69,39%	24,91%
13	11104,70	288,91	10815,8	215438,3	9557,0	1544,14	67,14%	58,75%	4927,3	1079	3189,52	69,38%	24,92%
14	11104,70	272,07	10832,6	216460,2	10300,9	1566,11	67,36%	58,85%	4950,1	1084	3205,75	69,37%	24,89%

Πίνακας 5.7
Αποτελέσματα προσομοίωσης περικοπών αιολικής ισχύος

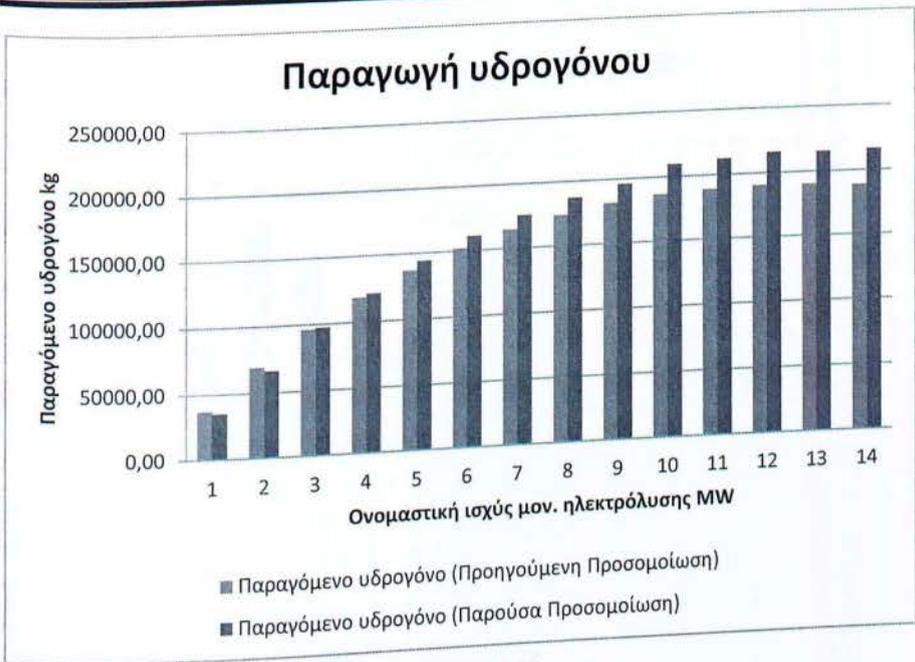
Ξεκινώντας την σύγκριση των δύο αυτών προσομοιώσεων του πρώτου πράμα που θα παρατηρήσουμε είναι ότι η παράγωγη υδρογόνου που υπολογίζεται από την προσομοίωση της παρούσης εργασίας είναι πάντοτε μεγαλύτερη απ' αυτήν που

υπολόγισε ο συνάδελφος στην προηγούμενη εργασία του. Αυτό συμβαίνει διότι έχει επιλέξει ελάχιστη απορροφόμενη ισχύς το 20% της ονομαστικής ισχύος κάθε μονάδας, ενώ στη παρούσα εργασία θεωρήσαμε ότι είναι το 10% της ονομαστικής ισχύος της μονάδας (εργασία [19]). Με αποτέλεσμα να διαθέτουμε μεγαλύτερη απορροφόμενη ενέργεια σε κάθε μονάδα και συνεπώς μεγαλύτερη παραγωγή υδρογόνου.

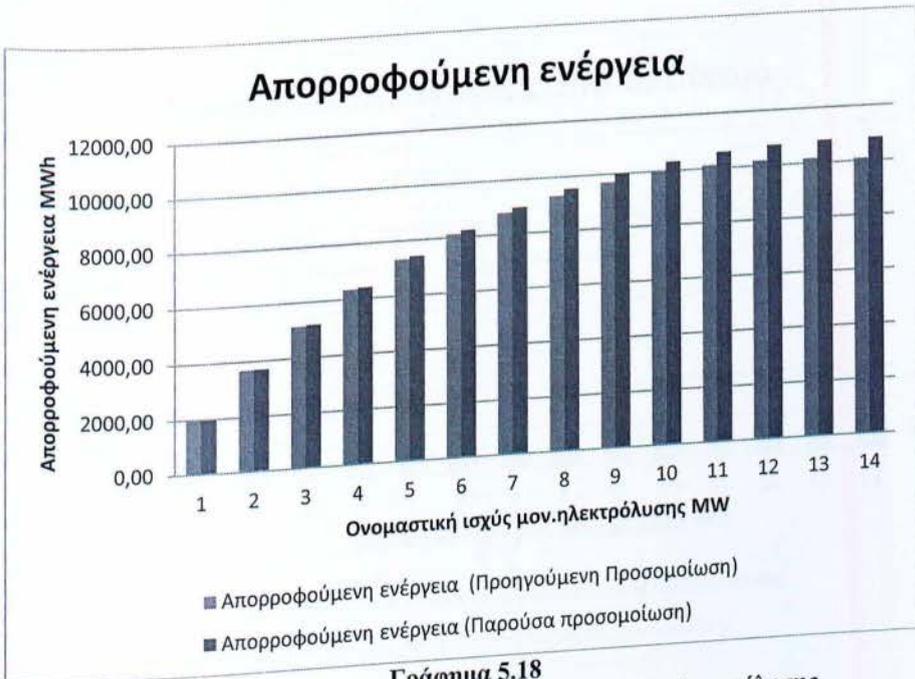
Μια δεύτερη παρατήρηση που μπορεί να γίνει στη προηγούμενη εργασία είναι ότι η απαιτούμενη ισχύς για την συντήρηση της μονάδας ηλεκτρόλυσης θεωρείτε ως το 20% της ονομαστικής ισχύος της μονάδας. Το ποσοστό αρκετά μεγάλο που μειώνει αρκετά το βαθμό απόδοσης της εγκατάστασης. Στην παρούσα εργασία λαμβάνεται ως το 3% της ονομαστικής ισχύος της μονάδας [19].

Επίσης παρατηρήθηκε στη προηγούμενη εργασία ότι όταν η περίσσεια ισχύος είναι μικρότερη από την ελάχιστη απαιτούμενη ισχύς δεν συνυπολογίζεται στις απορρίψεις ενέργειας του ηλεκτρολύτη αλλά θεωρείται ότι χρησιμοποιούνται σε λοιπά δευτερεύοντα φορτία. Στην παρούσα εργασία συνυπολογίζεται στη απορριπτόμενη ενέργεια.

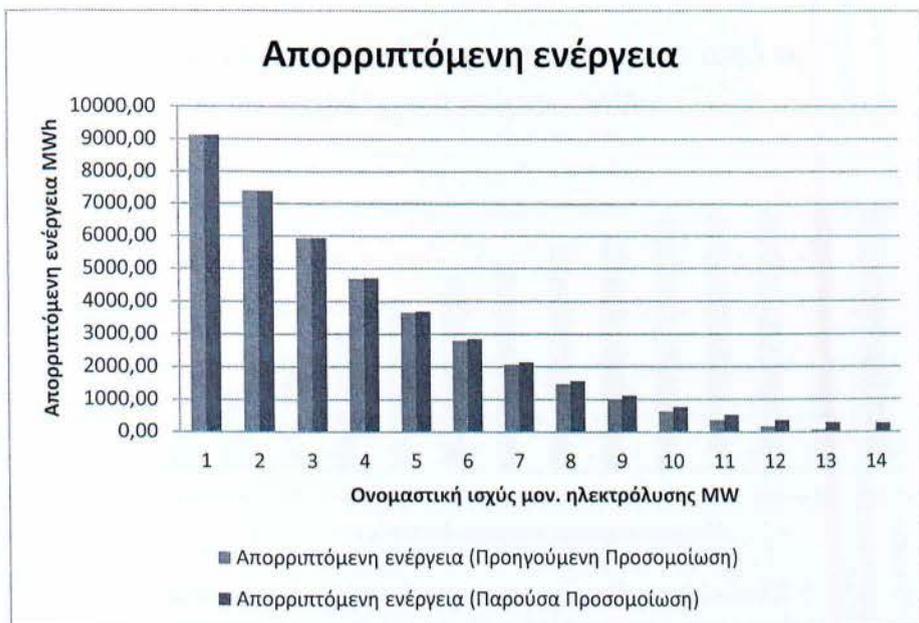
Εν γένει στη παρούσα εργασία γίνεται μια εκτενέστερη ανάλυση καθώς έπειτα το παραγόμενο διατίθεται σε μια κυψέλη καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος. Παρατηρείτε ότι περισσότερο από το 50% της ενέργειας χάνεται κατά την διαδικασία παραγωγής, αποθήκευσης και κατανάλωσης του υδρογόνου. Δηλαδή από την ενέργεια που παρέχουμε σε μια μονάδα ηλεκτρόλυσης λαμβάνουμε από την κυψέλη καυσίμου λιγότερο από 1/2 της ενέργειας που προσφέραμε.



Γράφημα 5.17
Παραγόμενο υδρογόνο ανά ονομαστική ισχύς μον. ηλεκτρόλυσης



Γράφημα 5.18
Απορροφούμενη ενέργεια ανά ονομαστική ισχύς μον. ηλεκτρόλυσης



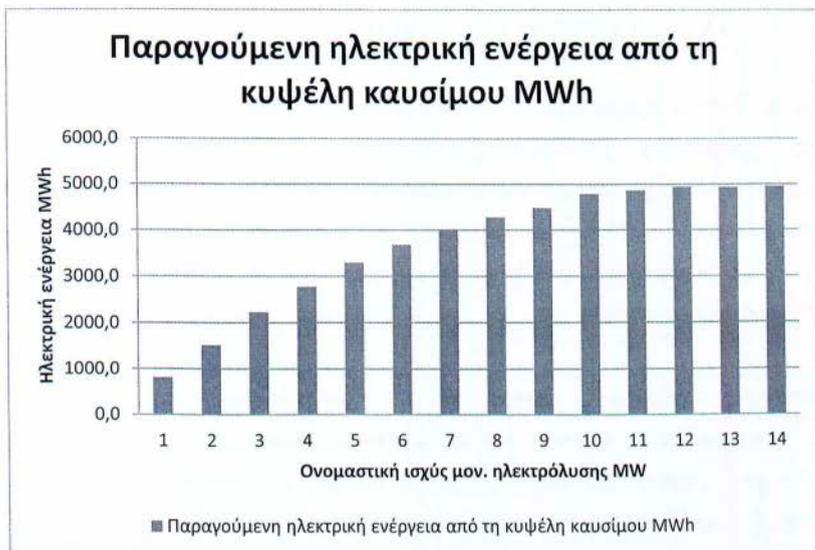
Γράφημα 5.19

Απορριπτόμενη ενέργεια ανά ονομαστική ισχύς μον. ηλεκτρόλυσης



Γράφημα 5.20

Απαιτούμενη ενέργεια απ' το δίκτυο ανά ισχύς μον. ηλεκτρόλυσης



Γράφημα 5.21

Παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια από τη κυψέλη καυσίμου ανά ονομαστική ισχύς
μον. ηλεκτρόλυσης.

6. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη παρούσα πτυχιακή εργασία παρουσιάσαμε μια εφαρμογή σε MS Excel με σκοπό την προσομοίωση ενός συστήματος παραγωγής, αποθήκευσης και κατανάλωσης υδρογόνου. Περικοπές περίσσειας ενέργειας δίδονται ως είσοδο σε μια αλκαλική μονάδα ηλεκτρόλυσης για τη παραγωγή υδρογόνου όπου έπειτα καταναλώνεται σε κυψέλη καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η προσομοίωση όλων των συσκευών έγινε με την βοήθεια ημι-εμπειρικών μαθηματικών μοντέλων.

Αρχικά παρουσιάσαμε τον τρόπο λειτουργίας της εφαρμογής όπου στη συνέχεια εφαρμόσαμε περικοπές περίσσειας αιολικής ενέργειας για την εκτέλεση της προσομοίωσης του συστήματος. Οι περικοπές περίσσειας αιολικής ενέργειας καλύπτουν ένα χρονικό διάστημα 3 ετών και λήφθηκαν από παλαιότερη πτυχιακή εργασία [32]. Εφαρμόσαμε τις περικοπές αυτές σε μονάδα ηλεκτρόλυσης ονομαστικής ισχύος από 1MW έως 14MW αυξανόμενη κάθε φορά κατά 1MW, τα αποτελέσματα που λαμβάνουμε είναι το συνολικό παραγόμενο υδρογόνο, καθώς και η απορροφόμενη/απορριπτόμενη ηλεκτρική ενέργεια για κάθε ονομαστικής ισχύος μονάδα ηλεκτρόλυσης. Έπειτα το παραγόμενο υδρογόνο εφαρμόζεται σε κυψέλη καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Από τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων παρατηρούμε ότι επιτεύχθηκε μια αρκετά ρεαλιστική προσομοίωση. Αναφερόμενοι στη σύγκριση της προηγούμενης προσομοίωσης με τη παρούσα προσομοίωση παρατηρείται ότι οι διαφορές στα αποτελέσματα προκύπτουν από τις τροποποιήσεις-βελτιστοποιήσεις που έγιναν. Γενικότερα παρατηρείται ότι στη προηγούμενη εργασία η ελάχιστη απορροφόμενη ισχύς της μονάδας ηλεκτρόλυσης επιλέχθηκε το 20% της ονομαστικής ισχύος ενώ στη παρούσα εργασία θεωρήθηκε το 10% της ονομαστικής ισχύος. Επίσης στη προηγούμενη εργασία για τη συντήρηση της μονάδας ηλεκτρόλυσης θεωρείται ότι απαιτείται ισχύς ίση με το 20% της ονομαστικής ισχύος πράγμα που την καθιστά πολύ δαπανηρή. Στη παρούσα εργασία η απαίτηση αυτή λαμβάνεται ως το 3% της ονομαστικής ισχύος.

Εν γένει, παρατηρείτε ότι περισσότερο από το 50% της ενέργειας που δίδεται ως είσοδο χάνεται κατά τις διαδικασίες παραγωγής, αποθήκευσης και κατανάλωσης υδρογόνου.

Τέλος, για περαιτέρω διερεύνηση του αναλυθέντος συστήματος υδρογόνου ιδιαίτερο ενδιαφέρον αποτελεί η παραμετροποίηση των παραμέτρων λειτουργίας κάθε συσκευής.

Βιβλιογραφία

- [1] PRE-INVESTIGATION OF WATER ELECTROLYSIS, Draft 04-02-2008, by (1) Department of Chemistry, Technical University of Denmark (KI/DTU), (2) Fuel Cells and Solid State Chemistry Department, Riso National Laboratory, Technical University of Denmark, and (3) DONG Energy
- [2] US Department Of Energy – Hydrogen Program. [Accessed August 2009]. Available from <http://www.hydrogen.energy.gov>
- [3] Ευστάθιος Σ. Κικκινίδης, Σοφοκλής Σ. Μακρίδης, Τεχνολογίες υδρογόνου, 2006-2007
- [4] C., W. R. (1976). Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press.
- [5] Luwei Chena, Qi Honga, Jianyi Lin, F.M. Dautzenberg. Hydrogen production by coupled catalytic partial oxidation and steam methane reforming at elevated pressure and temperature. Journal of Power Sources 164: 803-808; 2007
- [6] Hydrogen production and storage, R&D Priorities and Gaps. International Energy Agency, Hydrogen Implementing Agreement; 2006 [accessed August 2009]. Available from <http://www.iea.org/Textbase/papers/2006/hydrogen.pdf>
- [7] E. Shoko, B. McLellan, A.L. Dicks, J.C. Diniz da Costa. Hydrogen from coal: Production and utilisation technologies. International Journal of Coal Geology 65: 213-222; 2006
- [8] Electrochemical Hydrogen Technologies, H. Vendt, Elsevier, Amsterdam (1990).
- [9] R. L. Leroy and A. K. Stuart, Advanced unipolar electrolysis, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 6, No. 6, pp. 589-599, 1981.
- [10] Divisek J. Water electrolysis in low- and medium temperature regime. In: Wendt H, editor. Electrochemical hydrogen technologies-electrochemical production and combustion of hydrogen. Oxford: Elsevier, 1990.
- [11] Marshall A. Electrocatalysts for the oxygen evolution electrode in water electrolyzers using proton exchange membranes: synthesis and characterisation. PhD thesis. Trondheim, Norway: NTNU; 2005.
- [12] <http://www.springerlink.com/content/g06574p673rml011/fulltext.pdf>
- [13] www.energypoint.gr/alles_tehnologies/ydrogono.html
www.allaboutenergy.gr/Paragogi3327.html
- [14] Fuel Cell Handbook, By EG&G Technical Services, Inc. U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory
- [15] Rou ar I. (1989) Fundamentals of electrochemical reactors. In Electrochemical Reactors: Their Science and Technology Part A, Ismail M. I. (Ed), Chapter 2, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam.
- [16] Kordesch K. and Simader G. (1996) Fuel Cells and their Applications. VCH Publishers, Inc., Cambridge.
- [17] STAND-ALONE POWER SYSTEMS FOR THE FUTURE: OPTIMAL DESIGN, OPERATION & CONTROL OF SOLAR-HYDROGEN ENERGY SYSTEMS. by ULLEBERG, December 1998
- [18] D. Thirumalai and R. E. White, "Mathematical modeling of proton-exchange membrane fuel-cell stacks," Journal of the Electrochemical Society, vol. 144, no. 5, pp. 1717-1723, 1997.

- [19] J. Wishart, M. Secanell, and Z. Dong, "Optimization of a fuel cell system based on empirical data of a PEM fuel cell stack and the generalized electrochemical model," in Proceedings of the International Green Energy Conference, Waterloo, Canada, 2005, Paper No. 126.
- [20] J. Kim, S. M. Lee, S. Srinivasan, and C. E. Chamberlin, "Modeling of proton exchange membrane fuel cell performance with an empirical equation," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 142, no. 8, pp. 2670–2674, 1995.
- [21] R. F. Mann, J. C. Amphlett, M. A. I. Hooper, H.M. Jensen, B. A. Peppley, and P. R. Roberge, "Development and application of a generalized steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 86, no. 1, pp. 173–180, 2000.
- [22] Mathematical Modelling of a Metal Hydride Hydrogen Storage System, by Brendan David MacDonald B.A.Sc., University of Waterloo, 2004
- [23] Simulation of Metal Hydride Storage System, by Manish Shakhdiwee, Rangan Banerjee Presented at 1st International Conference on Advances in Energy Research held at IIT Mumbai on 13th December 2007
- [24] Ram Gopal M, Srinivasa Murthy S 1992 Prediction of heat and mass transfer in annular cylindrical metal hydride beds. *Int. J. Hydrogen Energy* 17: 795–805
- [25] K. AGBOSSOU, M. KOLHE, J. HAMELIN, T.K. BOSE, "Performance of a Stand-Alone Renewable Energy System Based on Energy Storage as Hydrogen", *IEEE Trans. on energy conversion*, vol. 19, No. 3, pp 633-640, Sep. 2004.
- [26] T. ZHOU, B. FRANCOIS, "Modeling and control design of hydrogen production process for an active hydrogen/wind hybrid power system", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, Issue 1, pp. 21-30, Jan. 2009.
- [27] Ανάλυση Υβριδικού Συστήματος Παραγωγής Ηλεκτρικής Ενέργειας που συνδυάζει ΑΠΕ και Τεχνολογίες Υδρογόνου, ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΜΙΧΑΗΛ Π. ΑΝΤΩΝΑΚΟΠΟΥΛΟΣ
- [28] Σύνθεση και μελέτη της διαμεταλλικής ένωσης $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Cr_{1.2}V_{0.8}$ για αποτελεσματική αποθήκευση υδρογόνου, Διπλωματική Εργασία Αθανάσιος Αθανασιάδης
- [29] ΑΝΑΛΥΣΗ - ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΚΥΦΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΚΑΙ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΥΦΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC) ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ, ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΡΙΕΤΤΑ Ι. ΖΟΥΝΤΟΥΡΙΔΟΥ
- [30] D.B. NELSON, M.H. NEHRIR, C. WANG, "Unit sizing and cost analysis of stand-alone hybrid wind/PV/fuel cell power generation systems", *Renewable Energy*, Vol. 31, pp. 1641-1656, 2006
- [31] Characterization of a Ballard MK5-E Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack, By F. Laurencelle₁, R.Chahine_{1*}, J. Hamelin₁, K. Agbossou₁, M. Fournier₁, T. K. Bose₁ and A. Laperri₁.re2
- [32] "ΔΙΑΣΤΑΣΙΟΛΟΓΗΣΗ-ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΟΝΑΔΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ Α.Π.Ε." Πτυχιακή εργασία του: ΡΟΖΑΚΕΑ Σ. ΡΟΖΑΚΕΑ ΠΕΙΡΑΙΑΣ 2008

Συμβολισμοί:

Συμβολισμοί που διέπουν τους ηλεκτροχημικούς αντιδραστήρες	
$C_{p,x}$	η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
ΔH_x	η μεταβολή της ενθαλπίας, $J \cdot mol^{-1}$
$\Delta H_{f,x}^0$	η ενθαλπία σχηματισμού, $J \cdot mol^{-1}$
P	η πίεση, bar
R	η παγκόσμια σταθερά των αερίων, $8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
ΔS_x	η μεταβολή της εντροπίας, $J \cdot mol^{-1}$
$S_{f,x}^0$	η εντροπία σχηματισμού, $J \cdot mol^{-1}$
T	η θερμοκρασία, K
n	ο αριθμός των mol των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων ανά mol νερού ($n=2$)
E_{emf}	η ηλεκτρεγερτική δύναμη ή διαφορά τάσης μεταξύ των ηλεκτροδίων ενός μόνου κελιού, V
F	σταθερά Faraday, $F = 96485 C \cdot mol^{-1}$
Μονάδα ηλεκτρόλυσης	
$U_{el,cell}$	η τάση λειτουργίας του κελιού, V
U_{rev}	η αντιστρέψιμη τάση του κελιού, V
r	ωμική αντίστασή των ηλεκτροδίων, Ω
s, t	συντελεστές για την υπέρταση των ηλεκτροδίων,
A	η επιφάνεια του ηλεκτροδίου, m^2
I	το ρεύμα διαμέσου του κελιού, A
T_{el}	η θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη, $^{\circ}C$
η_F	ο βαθμός απόδοσης του Faraday
f_1, f_2	παράμετροι faraday
\dot{n}_{H_2}	ρυθμός παραγωγής υδρογόνου, mol/s
n_c	ο αριθμός των εν σειρά κελιών
η_e	ο ενεργειακός βαθμός απόδοσης
U_m	η θερμοουδέτερη τάση, V
Q_{gen}	η εσωτερική παραγωγή θερμότητας, W
Q_{store}	η θερμική ενέργεια που αποθηκεύεται, W
Q_{loss}	οι απώλειες θερμότητας προς το περιβάλλον, W
Q_{cool}	η βοηθητική ψύξη, W
$C_{t,el}$	η θερμοχωρητικότητα του ηλεκτρολύτη, $J \cdot K^{-1}$

R_t	η θερμική αντίσταση, $K \cdot W^{-1}$
T_a	η θερμοκρασία του περιβάλλοντος, $^{\circ}C$
$C_{CW,el}$	η θερμοχωρητικότητα του νερού ψύξης, $^{\circ}C$
$T_{CW,in,el}$	η θερμοκρασία του νερού ψύξης στην είσοδο, $^{\circ}C$
$T_{CW,out,el}$	η θερμοκρασία του νερού ψύξης στην έξοδο, $^{\circ}C$
Δt	δεδομένο χρονικό διάστημα, <i>sec</i>
T_{ini}	η θερμοκρασία του κελιού σε αρχικές συνθήκες, $^{\circ}C$
p_{el}	η πίεση του ηλεκτρολύτη, <i>bar</i>
V_{el}	ο όγκος της καθόδου, m^3
<i>Δεξαμενή buffer</i>	
N_{H_2}	η ποσότητα του υδρογόνου που είναι αποθηκευμένη στη δεξαμενή, <i>mol</i>
M_{H_2}	η σχετική μοριακή μάζα του υδρογόνου, 2,01588 kg/kmol
T_{tank}	η θερμοκρασία της δεξαμενής, <i>K</i>
V_{tank}	ο όγκος της δεξαμενής, m^3
$N_{0,tank}$	η ποσότητα υδρογόνου που είναι αποθηκευμένη στη δεξαμενή, <i>mol</i>
$N_{in,tank}$	η παραγόμενη ποσότητα υδρογόνου που εισέρχεται στη δεξαμενή, <i>mole</i>
$N_{out,tank}$	η ποσότητα υδρογόνου που εξέρχεται από την δεξαμενή, <i>mole</i>
<i>Δεξαμενή Μεταλλουδριδίων</i>	
p_{eq}	η πίεση εξισορρόπησης κατά την απορρόφηση, <i>bar</i>
A	εμπειρική σταθερά <i>Van't Hoff</i>
B	εμπειρική σταθερά <i>Van't Hoff</i>
Φ	παράγοντας κλίσης οροπεδίου
X_m	η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης υδρογόνου
X	η συγκέντρωση υδρογόνου
P_{eq}	η πίεση εξισορρόπησης κατά την απορρόφηση, <i>bar</i>
k	η σταθερά ρυθμού αντίδρασης, (s^{-1})
E	η ενέργεια ενεργοποίησης, ($J / mol H_2$)
P_g	η πίεση του αέριου υδρογόνου, <i>bar</i>
T_{MH}	η θερμοκρασία, $^{\circ}C$
m_{alloy}	η μάζα του μέταλλο-υδριδίου, <i>kg</i>
N_{alloy}	ο αριθμός των ατόμων στο μόριο του υδριδίου

M_{alloy}	το μοριακό βάρος του μέταλλο-υδριδίου, gr
c_p	η ειδική θερμότητα του υδρογόνου υπό σταθερή πίεση, kJ/kg·K
c_v	η ειδική θερμότητα του υδρογόνου υπό σταθερό όγκο kJ/kg·K
m_{mh}	η μάζα του μέταλλο-υδριδίου, kg
m_{wH_2}	το μοριακό βάρος του υδρογόνου, gr
$[MH]$	ο αριθμός των ατόμων στο μόριο του υδριδίου
dQ/dt	η ροή θερμότητας, W
Κυψέλη Καυσίμου	
E_{Nernst}	η τάση Nernst η οποία είναι η έκφραση για την ηλεκτρεγερτική δύναμη (EMF,) V
U_{act}	είναι η υπέρταση ενεργοποίησης, V
U_{ohm}	οι απώλειες ωμικής αντίστασης, V
U_{conc}	η υπέρταση συγκέντρωσης, η οποία είναι η τάση χάνεται όταν η συγκέντρωση του αντιδρώντος στο ηλεκτρόδιο μειώνεται, V
$T_{cell,FC}$	η θερμοκρασία του κελιού, K
$P_{H_2}^{interface}$	η μερική πίεση του υδρογόνου στην επιφάνεια του καταλύτη κατά την άνοδο, bar
$P_{O_2}^{interface}$	η μερική πίεση του οξυγόνου στην επιφάνεια του καταλύτη κατά την κάθοδο, bar
A_T	η κλίση της ευθείας Tafel, $\{AT = (R \cdot T_{cell}) / (2 \cdot 0,5 \cdot F)\}$, Volt
i	η πυκνότητα ρεύματος, mA/cm ²
i_n	η εσωτερική ισοδύναμη πυκνότητα ρεύματος, mA/cm ²
i_o	η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής στην κάθοδο, αν η καθοδική υπέρταση είναι πολύ μεγαλύτερη από την ανοδική, mA/cm ²
r_{fc}	η ειδική αντίσταση, kΩ·cm ²
n_{H_2}, n_{O_2}	ο ρυθμός ροής του υδρογόνου και του οξυγόνου, mol·s ⁻¹
z	ο αριθμός των mole ηλεκτρονίων ανά mole νερού, z = 2
U_{H_2}	ο παράγοντας χρησιμοποίηση του υδρογόνου
U_{O_2}	ο παράγοντας χρησιμοποίηση του οξυγόνου
$n_{H_2,καταναλισκόμενο}$	η μοριακή ροή του καταναλισκόμενου υδρογόνου, mol/sec
ΔG	η ενέργεια Gibbs,
ΔG_0	η ενέργεια Gibbs σε κανονικές συνθήκες, J/mol

T_{FC}	η θερμοκρασία της κυψέλης, K
T_{room}	η θερμοκρασία του δωματίου, K
C_{FC}	η συνολική ειδική θερμοχωρητικότητα της συστοιχίας, $J^{\circ}C$
<i>Ιδιότητες αερίων</i>	
$2,01588 \times 10^{-3}$	το μοριακό βάρος του υδρογόνου, kg/mol
32×10^{-3}	το μοριακό βάρος του οξυγόνου, kg/mol
0,08988	η πυκνότητα του υδρογόνου, kg/m^3
1,429	η πυκνότητα του οξυγόνου, kg/m^3

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΤΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ

ΤΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ