

# Modelowanie reaktora CPOX dla systemu wysokotemperaturowego ogniwa paliwowego

Tomasz Miklis

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Katedra Automatyki

**Streszczenie:** Reaktory CPOX pozwalają na stosowanie obecnie dostępnych paliw (gaz naturalny, diesel, dodekan) do napędzania wysokotemperaturowych ogniw paliwowych. Celem badań było stworzenie miarodajnego i szybkiego modelu takiego reaktora. Do obliczeń równowagi reakcji chemicznych zastosowano toolbox Cantera w środowisku MATLAB. Przeprowadzone symulacje wyznaczyły optymalną koncentrację powietrza i paliwa doprowadzanego do reaktora. Odpowiednio dobrane parametry pozwoliły na maksymalizację wytwarzanego wodoru, który wykorzystywany jest do napędzania ogniwa paliwowego.

**Słowa kluczowe:** CPOX, wysokotemperaturowe ogniwo paliwowe, wodór, modelowanie, Cantera, MATLAB

## 1. Wstęp

Ogniwa paliwowe są postrzegane jako nowoczesne wynalazki XXI wieku, jednak odkryte zostały już w XIX wieku, jeszcze przed wynalezieniem tradycyjnego silnika spalinowego. Wynalezienie ogniwa paliwowego, jako urządzenia dostarczającego energię elektryczną przypisywane jest Sir Williamowi Grove [1]. Ogniwa paliwowe stanowią potencjalne rozwiązanie szeregu problemów współczesnej energetyki. Można je stosować w urządzeniach mobilnych, transporcie oraz do kogeneracji elektryczności i ciepła. Ich ogromna efektywność (ponad dwukrotnie większa w porównaniu do tradycyjnego silnika spalinowego) oraz fakt praktycznie zerowych emisji do atmosfery, jest motywacją do dalszych badań i rozwoju. Jest jednak wiele problemów technicznych, które muszą zostać rozwiązane nim ogniwa paliwowe zyskają powszechną akceptację na rynku. Problematiczne jest wytwarzanie i składowanie wodoru oraz brak infrastruktury potrzebnej do jego dystrybucji. Rozwiązaniem przejściowym może być zastosowanie reaktorów CPOX w systemach wysokotemperaturowych ogniw paliwowych. Częściowa katalityczna oksydacja to proces, w którym z powszechnie dostępnych paliw kopalnych można uzyskać wodór. Dzięki takiemu podejściu istniejąca infrastruktura byłaby dalej w użyciu a paliwo wykorzystywane w sposób przyjazny dla środowiska.

Reaktory CPOX (ang. *Catalytic Partial Oxidation*), używane są w systemach ogniw paliwowych do wytwarzania wodoru z powszechnie dostępnych paliw kopalnych [2]. Niniejsze opracowanie przedstawia matematyczny model reaktora CPOX, zbudowany do celów maksymalizacji ilości wodoru otrzymywanego w reakcji częściowej katalitycznej oksydacji.

Komputerowe modele reaktorów CPOX pozwalają na zbadanie stabilności układu oraz wyznaczenie optymalnych parametrów, potrzebnych do maksymalizacji wyprodukowanego

w reakcji wodoru. Precyzyjne modelowanie pozwala również na szybkie prototypowanie systemów ogniw paliwowych wyposażonych w reaktory CPOX, które są ważnym elementem gospodarki wodorowej [5].

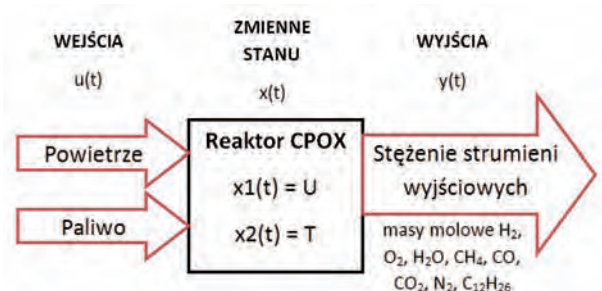
## 2. Model reaktora

Zaproponowany model reaktora CPOX (rys. 1) jest systemem dynamicznym drugiego rzędu, ma dwie zmienne stanu, dwa wejścia oraz dziewięć wyjść. Koncentracja wyjściowych strumieni gazów, kontrolowana jest przez przepływ masy paliwa oraz powietrza. Zmienne stanu reaktora przyjęte w tym modelu to całkowita energia wewnętrzna reaktora oraz jego temperatura. Model może być dowolnie modyfikowany. Zmieniać może być geometria oraz materiały użyte do budowy powłoki reaktora. Procesy chemiczne symulowane były przy pomocy narzędzia Cantera dostępnego w środowisku MATLAB. Cantera wykorzystuje biblioteki CHEMKIN/EQUIL do obliczania równowagi reakcji chemicznych [3]. Wszystkie wyjścia zależne są od zmiennych stanu i wejść. Opis matematyczny bazuje na równaniach różniczkowych, wynikających z zasady zachowania masy i energii. Szczegółowe równania opisujące zależności między wejściami i wyjściami modelu są opisane w pracy dyplomowej [4].

Bilans energii dla systemu ma postać [6]:

$$\frac{dH}{dt} = \dot{m}_{in} h_{in} - \dot{m}_{out} h_{gas} - Q_{loss} \quad (1)$$

gdzie  $\dot{m}_{in}$  – przepływ masowy mieszanki paliwa,  $h_{in}$  – entalpia właściwa mieszanki paliwa,  $\dot{m}_{out}$  – wyjściowy przepływ masowy,  $h_{gas}$  – entalpia właściwa gazów oraz  $Q_{loss}$  – strata ciepła. Mieszanka paliwa to dodekan ( $C_{12}H_{26}$ ) oraz tlen z powietrza. W zależności od natężenia strumieni wejściowych (np. przez sterowanie dopływem powietrza), można osiągnąć różne wartości współczynnika węgla do powietrza (ang. *carbon to oxygen ratio, C/O ratio*). Współczynnik ten obliczany



Rys. 1. Model reaktora CPOX

Fig. 1. CPOX reactor model

jest ze wzoru określającego proporcje molowego przepływu masowego węgla i tlenu:

$$\frac{C}{O}_{ratio} = \frac{\dot{M}_C}{\dot{M}_O} = \frac{12 \cdot \frac{\dot{m}_{C_{12}H_{26}}}{M_{C_{12}H_{26}}}}{2 \cdot \frac{\dot{m}_{AIR}}{M_{AIR}}} \quad (2)$$

Równanie (1) zostało przekształcone do postaci uwzględniającej przyjęte zmienne stanu [4]:

$$\frac{dU_{total}}{dt} = \dot{m} \left( h_{in} - u_g(T) - \frac{P}{\rho_g(T)} \right) - UA(T - T_{\infty}) \quad (3)$$

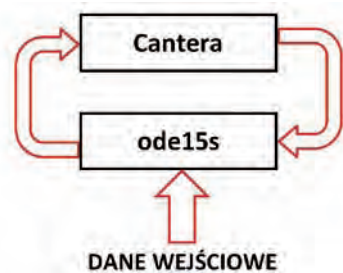
gdzie  $U_{total}$  oraz  $T$  to zmienne stanu (całkowita energia wewnętrzna i temperatura),  $\dot{m}$  to przepływ masowy ( $\dot{m}_{in} = \dot{m}_{out} = \dot{m}$ ),  $u_g$  odpowiada właściwej energii wewnętrznej gazów w reaktorze,  $P$  reprezentuje ciśnienie,  $\rho_g$  to gęstość gazów w reaktorze,  $UA$  to całkowity współczynnik transferu ciepła konwekcyjnego ( $UA = 0,0334$  W/K), natomiast  $T_{\infty}$  to temperatura otoczenia. Łącznie z równaniem ograniczeń (4) [6]:

$$0 = U_{total} - m_s C_s T - u_g(T) \rho_g(T) V_g \quad (4)$$

równanie (3) tworzy model reaktora przygotowany do eksperymentów symulacyjnych.

### 3. Eksperymenty symulacyjne

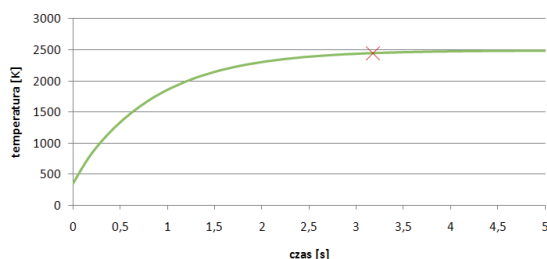
Do eksperymentów numerycznych użyto funkcji pakietu MATLAB ode15s. Rys. 2 przedstawia schemat przetwarzania danych w modelu. Funkcje pakietu Cantera, wywoływane są w celu obliczenia właściwości chemicznych poszczególnych strumieni wyjściowych.



Rys. 2. Schemat przetwarzania danych w modelu

Fig. 2. Data processing flow in the model

Symulacyjnie zbadano stabilność układu. Eksperymenty te zostały poprzedzone identyfikacją parametrów modelu reaktora.

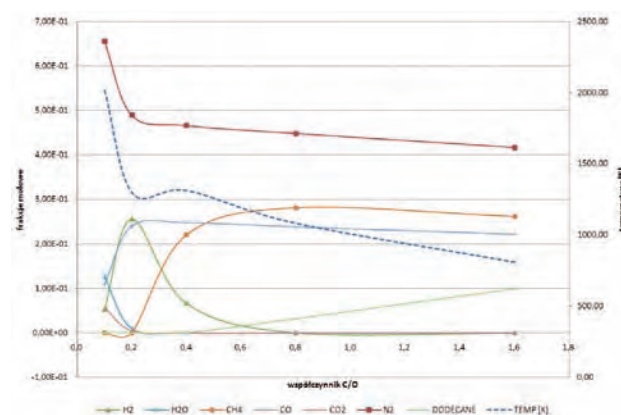


Rys. 3. Temperatura reaktora CPOX dla współczynnika C/O = 0,1

Fig. 3. CPOX reactor temperature for C/O ratio 0,1

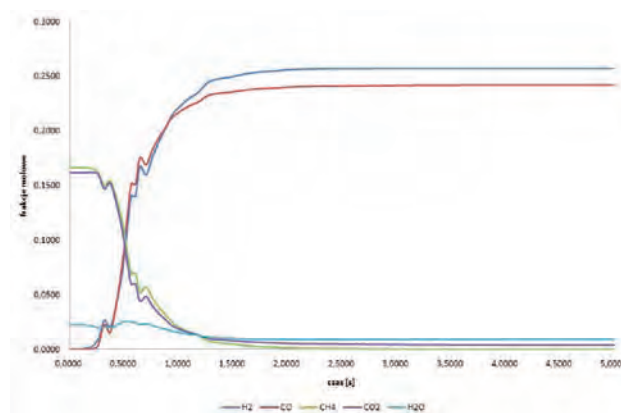
Doświadczalnie wykazano, że sterując współczynnikiem C/O można doprowadzić system do stanu równowagi (zdefiniowanego jako brak zmian sygnału większych niż 1 % przez co najmniej 500 ms). Dla C/O równego 0,1 (patrz rys. 3), system osiąga równowagę po 3,17 s, natomiast dla C/O równego 0,2 po 4,51 s.

Optymalna wartość współczynnika C/O, czyli dająca w reakcji najwięcej wodoru, ustalona została przez analizę zawartości tego pierwiastka dla różnych parametrów systemu. Na rys. 4 przedstawiono koncentrację strumieni wyjściowych z reaktora dla różnych wartości współczynnika C/O. Łatwo zauważyć, że dla C/O równego 0,2 ilość wytworzonego wodoru jest największa.



Rys. 4. Koncentracja strumieni wyjściowych dla różnych wartości współczynnika C/O

Fig. 4. Output species concentration for different C/O ratios



Rys. 5. Koncentracja strumieni wyjściowych w 5-sekundowym okresie startowym

Fig. 5. Output species concentration in 5 second startup period

Na rys. 5 przedstawiono koncentrację strumieni wyjściowych w 5-sekundowym okresie startowym dla współczynnika C/O równego 0,2. Reaktor uzyskuje swoją maksymalną wydajność produkcji wodoru już po 2 s.

### 4. Wnioski

Poprawny dobór współczynnika węgla do tlenu (C/O ratio) jest kluczowy dla osiągnięcia optymalnej wydajności reaktora CPOX i całego systemu ogniwa paliwowego. Opracowany model symulacyjny okazał się bardzo pomocny, bowiem

eksperymenty na modelu rzeczywistym doprowadzają proces do granic stabilności. Ze względu na wysoką temperaturę, w której zachodzą reakcje, względy bezpieczeństwa dodatkowo motywują stosowanie symulacji komputerowych. Zaproponowany model pokazuje, iż reaktor wytwarza maksymalną ilość wodoru dla  $C/O = 0,2$ .

Przedstawione badania realizowane były w Colorado School of Mines w ramach studiów magisterskich z zakresu odnawialnych źródeł energii w islandzkiej szkole RES (The School for Renewable Energy Science).

## Bibliografia

1. Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U.: *Fuel Cells – Fundamentals and Applications*. Fuel Cells, 2001, 5-39.
2. Dvorak D.: *Introduction to Chemical Equilibrium. RES FC604: Hydrogen Production and Storage Processes*. Akureyri, Iceland: RES | The School for Renewable Energy Science / The University of Maine, 2008, August 15.
3. Kee R., Rupley F., Miller J.: *CHEMKIN Collection: EQUIL*, Release 3.6. San Diego: Reaction Design, Inc. 2000.
4. Miklis T.: *Solid Oxide Fuel Cell System Control: Modeling and Control Study of a Catalytic Partial Oxidation (CPOX) Reactor*. Akureyri: RES | the School for Renewable Energy Science, 2009.
5. Romm J.J.: *The Hype about Hydrogen*. Washington: Island Press, 2005.
6. Zhu H., Kee R. J., Harrold D.: *A model for the dynamic response of catalytic reactor*. Golden: Colorado School of Mines, 2006. ■

### CPOX reactor modelling for solid oxide fuel cell system

**Abstract:** CPOX reactors allow the usage of currently available fuels (natural gas, diesel, dodecane) to power solid oxide fuel cells. The aim of this research was to develop a reliable and fast model of such reactor. MATLAB's Cantera toolbox was used for the chemical equilibrium calculations. The simulations set the optimum concentration of air and fuel supplied to the reactor. Properly selected parameters maximized the hydrogen yield used to power the fuel cell.

**Keywords:** CPOX, solid oxide fuel cell, hydrogen, modelling, Cantera, MATLAB

#### mgr inż. Tomasz Miklis

Ukończył studia na kierunku Automatyka i Robotyka na Wydziale Elektrotechniki, Automatyki, Informatyki i Elektroniki w Akademii Górniczo-Hutniczej oraz Technologie Ogniw Paliwowych w RES | the School for Renewable Energy Science. Obecnie jest koordynatorem specjalności Energetyka i Inżynieria Środowiska w Keilir Institute of Technology na Islandii.

e-mail: [tomasz@keilir.net](mailto:tomasz@keilir.net)



REKLAMA ▼



Serdecznie zapraszamy na kolejne zawody narciarsko-snowboardowe o Puchar Prezesa ASTOR – ASTOR Winter Cup 2012

## 4 marca 2012

Kluskowce koło Czorsztyna  
Stacja Narciarska Czorsztyn Ski

**Zarezerwuj swój czas!**

[www.astor.com.pl/wintercup](http://www.astor.com.pl/wintercup)

organizator:  ASTOR

# ...zaostrz krawędzie!