

Barbara ZAKRZEWSKA, Zdzisław JAWORSKI

e-mail: zakrzewska@zut.edu.pl

Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

Symulacje systemu do wytwarzania energii zaopatrzonego w stałotlenkowe ogniwa paliwowe (SOFC) z użyciem programu Aspen Plus

Wstęp

Coraz częściej poszukuje się alternatywnych dla węgla źródeł energii. Jedną z możliwości jest wykorzystanie ogniw paliwowych do wytwarzania energii elektrycznej i ciepła. System procesowy zaopatrzone w takie ogniwa może wykorzystywać jako paliwo nie tylko czysty wodór, ale również mieszanki węglowodorów, czy biogaz. W pracy przedstawiono wyniki symulacji systemu procesowego do wytwarzania energii elektrycznej o mocy 100 W zaopatrzonego w stos stałotlenkowych ogniw paliwowych SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*). Przy projektowaniu takiego systemu bardzo ważnym jest dobór sposobu konwersji dostępnego paliwa głównie do H₂ i CO, czyli składników odpowiednich do przeprowadzenia reakcji elektrochemicznej na anodzie w tym ogniwie paliwowym. W niniejszej pracy analizowano wpływ reformingu parą wodną oraz reakcji katalitycznego spalania na finalne zużycie paliwa, którym był metan.

Komercyjne symulatory procesowe, tzw. programy *flowsheetingowe* wykorzystywane były do symulacji pracy systemów wytwarzających energię z użyciem ogniw paliwowych, w tym SOFC [Ameri i Mohammadi, 2011; Virji i in., 1998; Zhang W. i in., 2005]. Programy te umożliwiają wykonanie bilansu masy oraz energii w skali systemu procesowego. Zaletą takich programów jest możliwość wykonania analizy parametrycznej systemu, a co za tym idzie dobranie optymalnych warunków pracy całego układu i kolejno odpowiednich aparatów.

Zarówno *Aspen Plus* jak i inne komercyjne symulatory procesowe nie mają wbudowanych odrębnych modeli pozwalających na symulację pracy ogniw paliwowych. Jednym z podejść omawianych w literaturze [Bo i in., 2009; Palsson i in., 2000] jest stworzenie odrębnego modelu w językach programowania C++ lub *Fortran* i włączenie go do programu *Aspen Plus* za pomocą subrutyn. W drugim, uproszczonym podejściu stosowano dostępne w symulatorze procesowym modele i funkcje [Ameri i Mohammadi, 2011; Zhang i in., 2005].

W niniejszej pracy symulacje przeprowadzono z użyciem komercyjnego programu *Aspen Plus*. Wykorzystano dostępne w tym programie modele aparatów do modelowania pracy poszczególnych elementów systemu, w tym ogniw SOFC. Zaproponowano dwa uproszczone modele bilansu masy i energii stosu stałotlenkowych ogniw paliwowych (SOFC). Podczas przeprowadzonych badań numerycznych założono, że system będzie pracował pod ciśnieniem równym 1 bar oraz nie uwzględniono spadków ciśnień w aparatach.

Model systemu

System do wytwarzania energii zaopatrzone w ogniwa paliwowe SOFC składa się zazwyczaj z urządzeń, w których paliwo jest poddawane konwersji (reformer), stosu ogniw paliwowych, dopalacza gazów poanodowych oraz systemu odzysku ciepła.

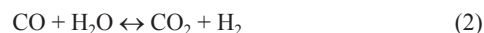
W przypadku przygotowania paliwa pierwszym krokiem jest czyszczenie i usuwanie szkodliwych składników takich jak siarka, która zatrzuwa anodę [Weber i in., 2013]. W niniejszych badaniach założono, że paliwo (metan) jest pozbawione tych zanieczyszczeń. Kolejno następuje konwersja paliwa do postaci odpowiedniej do przeprowadzenia reakcji elektrochemicznej.

Reforming metanu parą wodną do gazu syntezowego

Pierwszy analizowany sposób to reforming parą wodną metanu do gazu syntezowego przebiegający w obecności katalizatora:

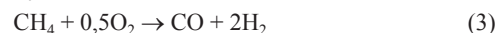


Produktem reakcji (1) jest H₂ i CO, który może być paliwem w ogniwach SOFC. Jeśli mieszanka paliwowa zawiera H₂O to reakcja CO z H₂O do H₂ i CO₂ jest *chemicznie faworyzowana* [Fuel Cell Handbook, 2004] i następuje samorzutnie:



Reakcja katalitycznego utleniania paliwa

Drugi sposób reformingu analizowany w pracy to CPOx (*Catalytic Partial Oxidation*) przebiegający między innymi na katalizatorach platynowych, czy niklowych:



Problemem, którego należy unikać w projektowanym systemie, jest wytwarzanie sadzy, która niszczy ogniwo. W przypadku metanu krytyczna wartość temperatury przy której może dojść do wytworzenia sadzy to ≈ 560 do 660°C [Van herle, 2004]. Aby tego uniknąć należy dostarczyć metan i parę wodną oraz metan i tlen w odpowiedniej proporcji. Przy temperaturze równej 700°C minimalna wartość $(S/C)_{\min} = 0,6$, zaś minimalna wartość stosunku molowego $(\text{O}_2/\text{CH}_4)_{\min} = 0,52$ [Van herle, 2004]. Przy czym:

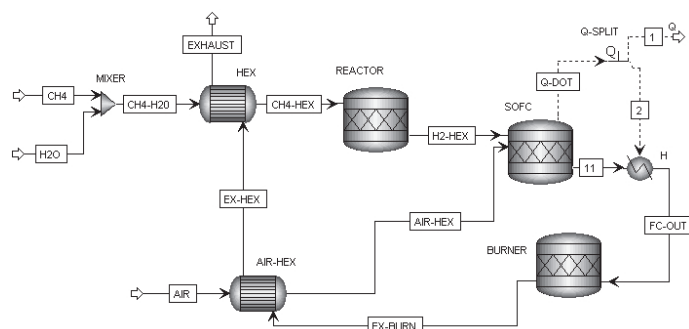
$$S/C = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}}} \quad (4)$$

gdzie: n – strumień molowy [kmol/s].

W niniejszej pracy jako bezpieczną wartość temperatury pracy reformera przyjęto 800°C oraz przyjęto $S/C = 1,125$ dla systemu z reformingiem parą wodną. Zaś w przypadku, gdy do konwersji metanu stosowana jest reakcja katalitycznego utleniania paliwa (CPOx) założono molowy stosunek $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0,55$.

Model stechiometryczny reaktora

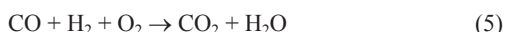
Do modelowania reformera w badanych wariantach systemów zastosowano model stechiometryczny reaktora (*RStoic*), pracującego jako reaktor adiabatyczny. W przypadku systemu z reformingiem parą wodną zdefiniowano reakcje (1) i (2) ze stopniem przereagowania CH₄ oraz CO równym 1. Założono całkowitą konwersję paliwa tak, by na powierzchnię anody wprowadzane były tylko H₂ i CO₂ [Hartono i in., 2011]. Ponieważ reakcja (1) jest silnie endotermiczna, więc należy dostarczyć energię do reformera. Wykorzystano do tego celu entalpię dostaw wychodzących z dopalacza spalin (BURNER, Rys. 1) i dodatkowy model wymiennika ciepła. Zatem do modelowania reformera w tym przypadku zastosowano modele: REAKTOR i HEX widoczne na rys. 1.



Rys. 1. Schemat systemu z uproszczonym modelem SOFC; reforming parą wodną

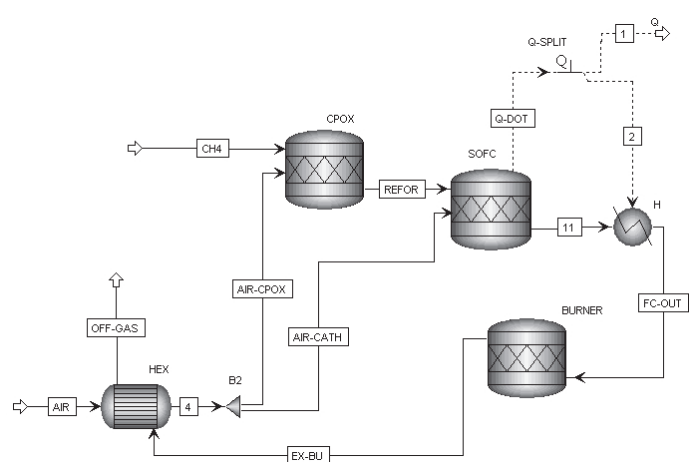
W wariantcie systemu z reformingiem w postaci katalitycznego utleniania paliwa (CPOx) w modelu reaktora zdefiniowano reakcję (3).

W temperaturze pracy reformera równej 800°C zawartość równowagowa CH₄ na wyjściu z CPOx jest równa około 2% [Van herle, 2004], zatem założono stopień przereagowania CH₄ równy 1. Z uwagi na nadmiar O₂ w strumieniu na wlocie do reaktora, dodatkowo wprowadzono reakcję



ze stopniem przereagowania O₂ równym 1, co odpowiadało spalaniu powstałych gazów (CO oraz H₂) w ilości odpowiedniej stechiometrycznie do pozostałości tlenu z reakcji (3).

Na rys. 2 przedstawiono schemat systemu z reaktorem CPOx, do którego doprowadzono metan i powietrze podgrzane w wymienniku ciepła HEX do temperatury 650°C.



Rys. 2. Schemat systemu z uproszczonym modelem SOFC; reforming – CPOx

Z uwagi na to, że w programie Aspen Plus brak jest dogodnego modelu ogniwa paliwowego, za pomocą którego można modelować reakcję elektrochemiczną, zastosowano dostępne w programie modele. W pierwszej fazie badań był to uproszczony model stechiometryczny reaktora (model SOFC na rys. 1 i rys. 2). Reakcję elektrochemiczną zdefiniowano jako:



W wariantcie systemu z reformerem CPOx, jako paliwi do SOFC dostarczane były H₂ oraz CO, więc oprócz równ. (6) wprowadzono również równanie:



W reakcjach (6) i (7) założono stopień przemiany dla H₂ oraz CO równy 0,5, co odpowiadało założonej wartości zużycia paliwa na poziomie 50%.

Model energetyczny

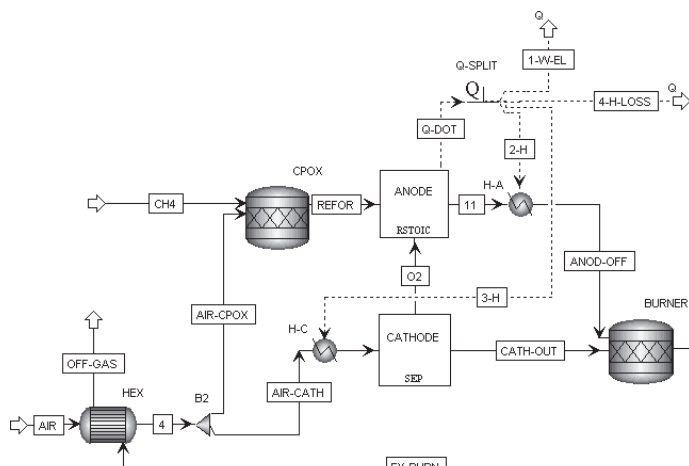
W ogniwie paliwowym wytwarzana jest energia elektryczna oraz ciepło. Założono, że wydajność ogniwa wynosi 50%. Zatem model energetyczny zdefiniowano w następujący sposób. Przyjęto, że temperatura strumienia 11 (Rys. 1 i Rys. 2) była równa temperaturze strumienia na wylocie z reformera. Cały strumień energii powstałej w modelu SOFC (strumień Q-DOT) został podzielony w modelu Q-SPLIT (Rys. 1 i 2) na dwa równe strumienie: 1 – energię elektryczną (100 W) oraz 2 – strumień ciepła zawracany do strumienia 11 (Rys. 1 i Rys. 2) poprzez model H, będący mieszaczem strumieni energii. W wyniku tego zabiegu strumień FC-OUT odpowiadał strumieniowi na wyjściu z ogniwa.

Modele reaktorów oddających pracę anody i katody

W dalszym etapie pracy użyto dwóch odrębnych modeli reaktorów oddających pracę anody (ANODE) i katody (CATHODE) oraz model do rozdziału strumienia energii (Q-SPLIT), widoczne na rys. 3.

Do modelowania anody (ANODE, Rys. 3) użyto modelu stechiometrycznego (RStoic) i zdefiniowano reakcje (6) i (7). Tak jak poprzednio przyjęto, że temperatura strumienia 11 (Rys. 3) była równa

temperaturze strumienia REFOR. Model Q-SPLIT służył do podziału wytworzonej energii (strumień Q-DOT) na cztery strumienie: 1-W-EL – energię elektryczną, stanowiącą 50% strumienia energii Q-DOT = 100 W, 4-H-LOSS – straty ciepła założono na poziomie 10% Q-DOT. Pozostały strumień podzielono na pół i jako 2-H zawrócono do strumienia 11 oraz jako 3-H do AIR-CATH poprzez modele: odpowiednio H-A i H-C. Temperatura strumienia ANOD-OFF oraz CATH-OUT odpowiadała symulowanej wartości temperatury na wylocie z anody i katody. Do symulacji pracy katody zastosowano model CATHODE - separator oddzielający tlen od strumienia podgrzanego powietrza AIR-CATH w ilości odpowiedniej do zajścia reakcji elektrochemicznych (6) i (7) na powierzchni anody.



Rys. 3. Schemat systemu z odrębnymi modelami anody i katody; reforming – CPOx

Gazy wychodzące z ogniwa kierowane były do dopalacza spalin (BURNER) w każdym z badanych wariantów systemów, gdzie dopalały się H₂ oraz CO. Spaliny, zawierające H₂O i CO₂ kierowane były do podgrzewaczy: powietrza oraz wody i paliwa w przypadku reformingu parą wodną (Rys. 1).

Wyniki symulacji i dyskusja

W wyniku symulacji dwóch systemów przeprowadzonych z uproszczonym modelem SOFC (Rys. 1 i Rys. 2) uzyskano zbliżone wartości temperatury na wyjściu z ogniwa (Tab. 1). Odpowiadają one uśrednionej wartości temperatury strumienia na wylotach z anody i katody. Natomiast w systemie z CPOx, gdzie zastosowano odrębne modele anody i katody (Rys. 3), uzyskano na wylocie z anody temperaturę równą 1162°C, a na wyjściu z katody równą 760°C, przy natężeniu przepływu powietrza na wlocie do systemu równym 0,05 kmol/h. Finalnie temperatury gazów na wyjściu z dopalacza spalin (BURNER) w każdym z badanych systemów były bardzo zbliżone i wynosiły około 1260°C. Jednakże w przypadku odrębnych modeli anody i katody można symulować przepływ masy i energii na ich powierzchni oddzielnie.

W tab. 1 przedstawiono zużycie metanu w systemach z reformowaniem parą wodną oraz z reaktorem CPOx, przy użyciu uproszczonego modelu SOFC. Strumień objętościowy metanu, jaki należało dostarczyć do reformera z parą wodną był o 18,2% mniejszy niż podawany do reaktora CPOx. Jednakże w tym pierwszym przypadku konieczne jest również doprowadzenie pary wodnej, aby zaszyły reakcje (1) oraz (2). Zatem konieczny będzie dodatkowy zbiornik na wodę, co będzie wpływać na rozmiar i masę systemu energetycznego.

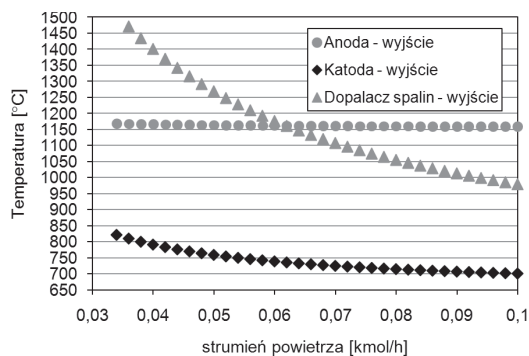
W przypadku reformingu w postaci katalitycznego utleniania paliwa (CPOx) i dwóch systemów: i) z uproszczonym modelem SOFC oraz ii) z odrębnymi modelami anody i katody, zaobserwowano zużycie paliwa o tej samej wartości (Tab. 1). Wynika to z faktu, że w obu systemach zastosowano ten sam model CPOx, założono że strumień energii 1-W-EL, odpowiadający energii elektrycznej, stanowił 50% strumienia energii Q-DOT = 100 W oraz zdefiniowano te same reakcje (6) i (7). Zaletą modelu systemu z odrębnymi cząstkowymi modelami anody i katody

jest fakt, że można obserwować jak kształtują się wartości temperatury na ich wyjściu, co może być pomocne w optymalizacji systemu.

Tab. 1. Zużycie paliwa i wody w systemach do produkcji energii elektrycznej z SOFC; $W_{el} = 100$ W (uproszczony model SOFC)

Reforming	Temperatura, SOFC wyjście [°C]	CH ₄ , strumień objętościowy [l/h]	CH ₄ , strumień masowy [kg/h]	H ₂ O, strumień objętościowy [l/h]
Parą wodną	876	25,6	0,039	0,77
CPOx	895	31,3	0,047	–

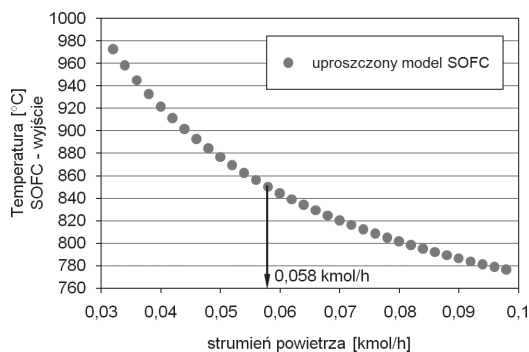
Wykonano analizę czułości (Rys. 4) w celu sprawdzenia, jaki wpływ będzie miała zmiana natężenia przepływu powietrza na temperaturę strumienia na wylocie z katody, anody i dopalacza spalin. W przypadku anody zmiana ta była niewielka i wynosiła około 10°C w całym badanym zakresie przepływu powietrza. Największe zmiany zaobserwowano na wylocie z modelu BURNER.



Rys. 4. Wpływ molowego strumienia powietrza na wlocie do systemu na wartości temperatury na wyjściu z anody, katody oraz dopalacza spalin. System z reaktorem CPOx i odrębnymi modelami anody i katody

Określono również maksymalną wartość natężenia przepływu powietrza, powyżej której niemożliwe było wykorzystanie entalpii gazów odlotowych do ogrzania gazów kierowanych do reformera w przypadku reformingu parą wodną (model HEX z rys. 1). W proponowanym modelu gazy odlotowe wykorzystano do ogrzania w wymienniku ciepła AIR-HEX powietrza dostarczanego do systemu SOFC. Schłodzone gazy odlotowe (strumień EX-HEX, rys. 1) kolejno ogrzewały gazy kierowane do reformera. Przy przepływie powietrza (strumień AIR) powyżej 0,058 kmol/h temperatura gazów odlotowych na wlocie do wymiennika HEX (strumień EX-HEX, rys. 1) byłaby już niższa niż założona w modelowaniu temperatura strumienia CH₄-HEX.

Samo zwiększanie wartości natężenia przepływu powietrza (strumienia AIR) powodowało obniżenie temperatury gazów na wyjściu z modelu SOFC (Rys. 5). Zatem chcąc utrzymać dalsze chłodzenie stosu ogniwi paliwowych poprzez zwiększenie strumienia powietrza powyżej 0,058 kmol/h, należałoby doprowadzać dodatkowy strumień ciepła do modelu HEX, a w rzeczywistości do reformera, aby mogła zająć reakcja (1).



Rys. 5. Wpływ molowego strumienia powietrza na wlocie do systemu na wartości temperatury na wyjściu z modelu SOFC. System z uproszczonym modelem SOFC; reforming parą wodną

W niniejszej pracy nie zajmowano się badaniem wydajności modelowanych systemów. Założono taką samą wydajność elektryczną ogniwa na poziomie 50% zarówno dla reformingu parą wodną, jak i dla katalitycznego utleniania paliwa (CPOx). System do produkcji energii z CPOx to mniej złożony system niż w przypadku reformingu parą wodną, a co za tym idzie mniejsze koszty inwestycyjne systemu [Kupecki i in., 2011; Schimanke i in., 2011]. Ponadto w przypadku reformingu parą wodną konieczne są dodatkowe zbiorniki z wodą demineralizowaną i dejonizowaną co wpływa na rozmiary systemu i koszty eksploatacyjne. Jednakże zazwyczaj wydajność elektryczna systemu z CPOx wynosi około 35% i jest mniejsza niż systemu z reformingiem parą wodną (ok. 50%) [Schimanke i in., 2011]. Z uwagi na zastosowanie takich systemów do produkcji niewielkiej ilości energii elektrycznej (100 W w niniejszej pracy) do zasilania urządzeń przenośnych, rozmiar i masa całego systemu wraz ze zbiornikami na paliwo ma ogromne znaczenie dla finalnego produktu. Dlatego do dalszych badań przyjęto prostszy system z reformingiem w postaci katalitycznego utleniania paliwa (CPOx).

Wnioski

W wyniku przeprowadzonych symulacji systemów do produkcji energii stwierdzono, że mniejsze zużycie paliwa było przy reformingu parą wodną, ale tu konieczne było doprowadzenie do reformera wody, co finalnie wpływa na rozmiar i masę systemu zasilania (Tab. 1). Rozbudowanie modelu SOFC o odrębne modele anody i katody pozwoliło na symulację przepływu masy i energii na ich powierzchniach oddzielnie co może być pomocne w optymalizacji parametrycznej systemu.

Przedstawione modele mogą wymagać dalszego ulepszenia, szczególnie w odniesieniu do ogniwi paliwowych. Analiza transportu energii w jego elementach składowych może prowadzić do weryfikacji założeń do bilansu energii.

LITERATURA

- Ameri M., Mohammadi R., 2011. Simulation of an atmospheric SOFC and gas turbine hybrid system using Aspen Plus software, *Int. J. Energy Res.*, **37**: 412–425. DOI: 10.1002/er.1941
- Bo C., Yuan C., Zhao X., Wu C.-B., Li M.-Q., 2009. Parametric analysis of solid oxide fuel cell, *Clean Techn. Environ. Policy*, **11**, 391–399. DOI: 10.1007/s10098-009-0197-4
- Borwankar D., Fowler M., Anderson W.A., 2010. Incorporating energy generation into Volatile Organic Compound (VOC) emission treatment using a Solid Oxide Fuel Cell: A model-based approach, *Energy Fuels*, **24**, 4693–4702. DOI: 10.1021/ef901249g
- Fuel Cell Handbook.*, 2004. EG&G Technical Services, Inc., Morgantown, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, 7th Ed.
- Hartono B., Heidebrecht P., Sundmacher K., 2011. A mass integration concept for high temperature fuel cell plants, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 7240–7250. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.022
- Kupecki J., Jewulski J., Badyda K., 2011. Selection of a fuel processing method for SOFC-based micro-CHP system, *Rynek Energii*, **6**, 157–162
- Palsson J., Selimovic A., Sjunnesson L., 2000. Combined solid oxide fuel cell and gas turbine systems for efficient power and heat generation, *J. Power Sources*, **86**, 442–448. DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00464-4
- Schimanke D., Posdziech O., Mai B.E., Kluge S., Strohbach T., Wunderlich Ch., 2011. Demonstration of a highly efficient SOFC system with combined partial oxidation and steam reforming, *ECS Trans.* **35**, 231–242. DOI: 10.1149/1.3569998
- Van herle J., Maréchal F., Leuenberger S., Membrez Y., Bucheli O., Favrat D., 2004. Process flow model of solid oxide fuel cell system supplied with sewage biogas, *J. Power Sources*, **131**, 127–141. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.01.013
- Virji M.B.V., Adcock P.L., Mitchell P.J., Cooley G., 1998. Effect of operating pressure on the system efficiency of a methane-fuelled solid polymer fuel cell power source, *J. Power Sources*, **71**, 337–347. DOI: 10.1016/S0378-7753(97)02764-X
- Weber A., Dierickx S., Kromp A., Ivers-Tiffée E., 2013. Sulfur poisoning of anode-supported SOFCs under reformat operation *Fuel Cells*. **13**, nr 4, 487–493. DOI: 10.1002/face.201200180
- Zhang W., Croiset E., Douglas P.L., Fowler M.W., Entchev E., 2005. Simulation of a tubular solid oxide fuel cell stack using AspenPlus™ unit operation models, *Energy Conv. Manag.*, **46**, nr 2, 181–196. DOI: 10.1016/j.enconman.2004.03.002