

Warszawa, 21.04.2021

Dr hab. inż. Łukasz Makowski, profesor uczelni
Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej
Politechnika Warszawska

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Mateusza Palusa

pt: ” **Modelowanie systemów wyposażonych w ogniwa paliwowe przy zastosowaniu symulatora procesowego**”

wykonanej w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Katedra Inżynierii Chemicznej Procesowej

pod kierunkiem

promotor - dr hab. inż. Pauliny Pianko-Oprych, prof. ZUT

1. Podstawa oceny

Podstawą oceny jest uchwała Senatu Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z dnia 22 lutego 2021r. która powołała mnie na recenzenta wyżej wymienionej rozprawy doktorskiej.

2. Przedmiot oceny

Opiniowana praca poświęcona jest modelowaniu systemów wyposażonych w ogniwa paliwowe przy zastosowaniu komercyjnego oprogramowania Aspen.

Przedstawiona do recenzji rozprawa została zredagowana w pięciu ponumerowanych rozdziałach oraz jest poprzedzona wykazem skrótów oraz nazw własnych stosowanych w pracy. Po wstępie, w którym przedstawiono problem badawczy będący tezą rozprawy, następuje przegląd literatury, w którym w kolejnych podrozdziałach przywołano aktualny stan wiedzy dotyczący omawianego zagadnienia. Na tej podstawie sformułowano cel pracy oraz przedstawiono metodykę i zakres planowanych prac teoretycznych. W najobszerniejszym rozdziale trzecim omówiono uzyskane wyniki badań i po każdej ich części sformułowano wnioski. Rozdział piąty podsumowuje wyniki, a całą rozprawę zakończono spisem cytowanej literatury i załącznikami zawierającymi kody obliczeniowe.

Całość pracy liczy 192 strony, zawiera 59 rysunków i 38 tabel. Spis literatury zawiera 125 pozycji. Należy tu podkreślić, że Doktorant zgłębił zdecydowanie najnowsze doniesienia, co świadczy o tym, że Doktorant zajmował się tematem istotnym i aktualnym dla życia naukowego, a także potrzeb społecznych.

3. Ocena merytoryczna pracy

Na wstępie chciałbym zauważyć, że zgodnie z przedstawionym dorobkiem naukowym, Doktorant opublikował wraz z doświadczonymi współautorami istotne wyniki swych badań związanych z tematyką rozprawy doktorskiej w trzech artykułach naukowych w czasopismach z IF. Dodatkowo jedna praca jest wysłana do czasopisma oraz jedna praca została opublikowana w Biuletynie Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogniw Paliwowych. Należy również wspomnieć, że Autor wykonywał pracę w ośrodku o uznanym dorobku w rozważanej tematyce. Świadczy to o randze naukowej i praktycznej zrealizowanych badań, a przede wszystkim o w pełni uzasadnionym wyborze przedmiotowej tematyki pracy doktorskiej.

Część literaturowa, omówiona w rozdziale drugim rozprawy, przedstawia bardzo dokładnie aktualny stan wiedzy na temat ogniw paliwowych. Od rozdziału drugiego Autor skupił się na rozważanych w pracy ogniwach typu SOFC, przedstawiając zarówno historię odkrycia, poprzez zastosowania praktyczne, jak i dzisiejsze badania. Rozdział jest bardzo obszerny, ale Autor traktuje ten fragment pracy również jako wprowadzenie równań, z których na etapie pracy autorskiej będzie korzystał.

Na początku części koncepcyjnej Autor słusznie wskazuje, że kluczowymi czynnikami decydującymi o ilości wyprodukowanej energii są współczynnik wykorzystania energii oraz napięcie robocze pojedynczego ogniwa. Wskazuje również, że ze względu na trudności analizy mechanizmów poprzez doświadczenia, atrakcyjne staje się zastosowanie symulatorów procesowych do symulacji pracy ogniw paliwowych typu SOFC. Jako główne tezy pracy Autor przyjął pięć założeń:

1. Poprawne modelowanie systemów wyposażonych w ogniwa paliwowe typu SOFC przy użyciu komercyjnych symulatorów procesowych typu Aspen Plus oraz Aspen Dynamics i zastosowaniu domyślnych modeli aparatów jest możliwe, lecz wymaga dodatkowej implementacji równań w celu wykonania obliczeń charakterystyki prądowo-napięciowej SOFC.

2. Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa paliwowego typu SOFC może być przewidywana za pomocą symulatorów procesowych.
3. Dobór ciśnienia roboczego ogniwa i temperatury pracy ogniw paliwowych typu SOFC wpływa na wielkość generowanego napięcia i mocy ogniwa.
4. Zdefiniowanie optymalnych parametrów pracy systemu zasilania złożonego z dwóch stosów ogniw paliwowych może być przeprowadzone za pomocą metod analizy numerycznej.
5. Określenie optymalnej wartości współczynnika lambda dla reformera CPOx może być osiągnięte przy wykorzystaniu symulatora procesowego.

Symulacje prowadzone były dla dwóch systemów do produkcji energii elektrycznej i cieplnej: systemu A – wyposażonego w pojedynczy stos ogniw paliwowych wraz z reformerem CPOx, dopalaczem i wymiennikiem ciepła. Łączna moc systemu wynosiła 100 [W] oraz systemu B - wyposażonego w dwa stosy ogniw paliwowych o łącznej liczbie ogniw 330, gdzie pierwszy stos składał się z 90 ogniw, a drugi stos z 240 ogniw. Dodatkowo system wyposażony był w dwa reformery: CPOx i SR, dopalacz, wymienniki ciepła. Łączna moc systemu wynosiła 7222 [W]. Brak jest na tym etapie informacji z ilu ogniw składał się system A czy składał się z 90 ogniw jak pierwszy stos B?

W kolejnych rozdziałach Autor bardzo szczegółowo opisuje symulacje, przedstawiając schematy oraz konkretne procedury w oprogramowaniu Aspen Plus i Aspen Dynamics. Wyniki symulacji dla systemu A posłużyły do weryfikacji wyników modelowych przy użyciu wyników doświadczalnych innych autorów. Tutaj pojawia się problem związany z dostępem do wspomnianych danych doświadczalnych. Autor korzysta z raportu wewnętrznego 7 Programu Ramowego FCH JU o akronimie SAFARI „Majewski A. J., Dhir A. Direct Utilization of Methane in Micular-SOFC, School of Chemical Engineering, University of Birmingham, Europejski projekt 7 Programu Ramowego FCH JU o akronimie SAFARI, raport wewnętrzny” (brak roku wydania). Uniemożliwia to czytelnikowi dostęp do opisu przeprowadzonych badań oraz ich weryfikację. Wydaje się, że lepszym rozwiązaniem byłoby skorzystanie z danych doświadczalnych ogólnie dostępnych w literaturze. Obliczenia numeryczne wiązały się również z przyjęciem pewnych uproszczeń i założeń modelowych. Część z nich wymieniłem w Uwagach krytycznych ogólnych i proszę o ich głębsze wyjaśnienie.

Zgodność wyników z danymi doświadczalnymi pozwoliły na symulację docelowego systemu B złożonego z dwóch odrębnych stosów. Również w tym wypadku wyniki porównywano z danymi doświadczalnymi uzyskanymi z wewnętrznych raportów (STAGE-SOFC: Innovative SOFC system layout for stationary power and CHP applications, Europejski projekt o

akronimie STAGE-SOFC 7 Programu Ramowego FCH JU, raport wewnętrzny, 04.2015). Na podstawie symulacji Autor uzyskał bardzo wartościowe wnioski takie jak: wyraźny wpływ na proces miały zmiany temperatury, mniejszy zaś wpływ miała zmiana ciśnienia. W ten sposób uzyskano wyższe wartości napięcia dla zestawu wyników przy stałej wartości ciśnienia, lecz różnej (wyższej) temperaturze. Ciekawym wnioskiem jest, że zbliżone wartości chwilowego napięcia pojedynczego ogniwa w obu stosach występowały tylko w zakresie do 2000 A/m². Dodatkowo wzrost współczynnika wykorzystania paliwa powodował zubożenie strumienia paliwa wylotowego z pierwszego podsystemu SOFC. Zmniejszenie ilości H₂ przełożyło się na mniejszą ilość wodoru w strumieniu zasilającym drugi stos mimo wcześniejszego wzbogacenia paliwa w podsystemie reformingu parowego.

Rozdział piąty Autor poświęcił podsumowaniu i wnioskowi.

4. Uwagi krytyczne ogólne i szczegółowe

Merytorycznie pracę oceniam bardzo pozytywnie. Niżej wymienione uwagi krytyczne mają charakter dyskusyjny.

Uwagi krytyczne ogólne

- 1) Autor w pracy rozważał system A – wyposażony w pojedynczy stos ogniw paliwowych wraz z reformerem CPOx, dopalaczem i wymiennikiem ciepła. Łączna moc systemu wynosiła 100 [W]. Brak jest informacji z jakiej liczby ogniw zbudowany był stos. Czy np.: składał się z 90 ogniw (tak jak pierwszy stos w systemie B)?
- 2) Jaki był powód podziału systemu B na dwa odrębne stosy ogniw SOFC, gdzie pierwszy zawierał 90, a drugi 240 ogniw.
- 3) Autor w założeniach modelowych (str. 90) pisze, że *na potrzeby symulacji reakcję procesu katalitycznego reformingu opisano przy użyciu modelu równowagowego. Założono pracę aparatu w warunkach adiabatycznych pod ciśnieniem 1,035 bar oraz brak wymiany ciepła z otoczeniem. Układ pracuje w temperaturze powyżej 600 °C. Ze względu na brak możliwości dotarcia do danych doświadczalnych, proszę o informację, w jaki sposób to założenie było spełnione doświadczalnie.*
- 4) Str. 90 – Autor napisał „Temperatura strumienia opuszczającego REFORMER (strumień „FEED”) została obliczona automatycznie (zakładając straty cieplne 7 [W]) przez symulator Aspen Plus i wyniosła 665 [°C]. Proszę o informację w jaki sposób oszacowano straty cieplne na poziomie 7W?

- 5) Str. 92 – Autor napisał „*Następowała konwersja CO, a H₂ ulegał procesowi utleniania. W związku z ograniczeniami symulatora procesowego typu Aspen Plus nie było możliwości ujęcia procesu transportu jonów przez elektrody.*” W układzie przeważa transport gazów. Jony przemieszczają się tylko w warstwie katalitycznej, która jest znacznie cieńsza od całkowitej grubości elektrody. Proszę o dyskusję jaki błąd powoduje takie podejście?
- 6) Str. 121 – System B pracuje pod innym ciśnieniem niż system A. Różnice są niewielkie, ale np. strumień powietrza „AIR” dostarczano pod ciśnieniem 1,00 bar, zaś układ pracuje pod ciśnieniem 1,04 bar (choć w tabeli 18, str. 123 jeden ze strumieni jest pod ciśnieniem 1.035 bar). Wiąże się to oczywiście z pytaniem, na ile model sprawdzony z danymi doświadczalnymi na innym ciśnieniu prawidłowo przewiduje wyniki pod wyższym ciśnieniem? W szczególności, że w dalszej części pracy Autor analizował teoretycznie wpływ ciśnienia operacyjnego strumieni na napięcie pojedynczego ogniwa/gęstość mocy.
- 7) Równania 36-39 na stronie 72 opisują rezystywność anody, katody, elektrolitu oraz interkonektora. Zgodnie z opisem symboli jednostką rezystywności jest Ωm . Nie wynika to ze wspomnianych równań.

Uwagi szczegółowe:

Praca napisana i zredagowana jest wyjątkowo starannie. Jednak po zapoznaniu się z treścią rozprawy, widzę potrzebę zwrócenia uwagi na kilka poprawek szczegółowych, które podaję poniżej:

- Str. 5 – linia 7 - błąd w słowie „postawie” – podstawie
- Str. 5 – linia 16 - błąd w słowie „miało” – miał
- Str. 18 - W ogniwach typu DMFC dawniej używano jako elektrolitu kwasu siarkowego, który następnie w latach 80' zastąpiono nafionem, zatem DMFC jest podgrupą PEMFC ze względu na ten sam elektrolit.
- Str. 19 – ogniwa SOFC Perowskity są katalizatorem po stronie katody. Cermetal Ni-YSZ jest katalizatorem po stronie anody.
- Str. 20 – linia 16 – w zdaniu „*Natomiast możliwość zatrucia ogniwa przez...*” powinno być zatrucie katalizatora.

- Str. 21 – „*W tym samym roku Larminie i Dicks określili przewodność jonową YSZ na 10^{-2} [S/cm] jako optymalną*” - W jakiej temperaturze? SOFCe pracują w wysokiej temperaturze, aby zwiększyć przewodność jonową elektrolitu.
- Str. 22 - tlenku cedru - powinno być tlenek ceru
- Str. 23 – podpis pod Rys. 2 – powinno być „składającego się z tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru oraz niklu”, bo to cermet niklowy, ale stabilizowany przez tlenek nitru a nie nikiel.
- Str. 26 – w zdaniu „*wpływa na rzeczywistą moc ogniwa*” powinno być na rzeczywiste napięcie
- Str. 27 – w zdaniu „*Nadnapięcie oporowe jest konsekwencją oporności elektrolitu oraz materiałów ...*” powinno być uwzględnione oraz oporów przewodników elektronowych takich jak: interkonektory i obwód zewnętrzny łączący elektrody. Na 71 stronie niniejszej rozprawy zostało to opisane.
- Str. 27 – w zdaniu „*Nadnapięcie stężeniowe zależy od szybkości dyfuzji jonów w elektrolicie*”
Na nadnapięcie stężeniowe nie wpływa dyfuzja w elektrolicie, a dyfuzja w elektrodach. Zależy od szybkości dyfuzji reagentów w elektrodach z głębi kanału doprowadzającego dany reagent do powierzchni reakcji elektrochemicznej. Transport jonów można uwzględnić poprzez dyfuzję powierzchniową jonów powstałych w katalitycznej warstwie elektrody do powierzchni reakcji.
- Str. 28 – w zdaniu „*Straty oporowe (potencjał omowy), które są skutkiem oporu transportu jonów przez anodę, katodę oraz elektrolit wykazują w miarę liniową zależność od natężenia prądu.*” - Oraz oporu przewodnika elektronowego jakim jest interkonektor oraz obwodu zewnętrznego pomiędzy elektrodami, aczkolwiek opór przewodników elektronowych jest znacznie mniejszy niż opór przewodników jonowych wspomnianych w tekście. Dlatego grubość elektrolitu jest kluczowa dla nadnapięcia oporowego (jak dalej opisano).
- Str. 29 – brak kropki w linii 9.
- Str. 34 – „*Wysokie napięcie pojedynczego ogniwa powodowało niską wartość gęstości prądu, co skutkowało niską wartością mocy elektrycznej generowanej przez stos ogniw zgodnie z Rys. 7b.*” To gęstość prądu wpływa na napięcie, nie odwrotnie. Tutaj kluczowa była recyrkulacja paliwa wpływająca na stopień jego zużycia. Im większy stopień zużycia paliwa tym więcej ciepła, które wpływa zarówno na kinetykę, jak i na

reforming z użyciem gazów poanodowych. Na tym skupiają się w źródle. Nie jest tam napisane, że wysokie napięcie powoduje niską gęstość prądu; bezpieczniej powiedzieć, że odpowiada niższej gęstości prądu.

- Str. 35 – w zdaniu „*Ponadto proces ten zależy od temperatury oraz stosunku atomów wodoru do atomów węgla*” powinno być tlenu .
- Str. 40 – w zdaniu „*Decyzję tą podjęto w oparciu o przeprowadzony przegląd literaturowy zakładając, że w przypadku modelowania systemu o stosunkowo niskiej mocy 100 [W] ...*” powinno być „*że*”.
- Str. 43 – w zdaniu „*Analizowana grubość anody wahała się w zakresie od 0,5 do 2,45 [μm]*.” Błąd wymiaru, powinno być mm.
- Str. 44, linia 2 – brak kropki.
- Str. 44 – w zdaniu „*Dodatkowo, istotny jest fakt, że modelowanie matematyczne kompletnego systemu ...*” występują dwa przecinki.
- Str. 44 – w zdaniu „*Symulatory procesowe oferują także obliczenia dotyczące przepływ masowego bądź cieplnego.*” powinno być: **przepływu**.
- Str. 48, linia 1 – powinno być modelowanie.
- Str. 48, Rys. 11 – nie jest wskazane czy wykres konturowy jest dla przepływu zasilania przeciwpądowego czy krzyżowego?
- Str. 52 – w zdaniu „*Według autorów [80] mechanizm recyrkulacji spalin pozwala zwiększyć bezpieczeństwo pracy systemu ...*” powinno być **zwiększyć**.
- Str. 54 – w zdaniu „*Dzięki temu wartość powietrza wlotowego systemu została podniesiona z 903,5 [K] do 1094,47 [K]*.” – brakuje słowa temperatury (powietrza).
- Str. 56 – w zdaniu „*Utrzymanie stałej temperatury pracy reformera **determinowała** stosunek rozdziału strumienia poanodowego.*” Powinno być **determinowało**.
- Str. 62 – w zdaniu „*Autorzy [107] założyli stałą wartość pracy stosu SOFC wynoszącą 1000 [°C]*.” brakuje słowa: temperatury.
- Str. 72 – w zdaniu „*Dyfuzja jonów poprzez elektrolit wymusza uwzględnienie prawa Ficka oraz dyfuzji Knudsenowskiej w toku obliczeń.*” - Dyfuzja Ficka i Knudsen odnosi się do cząsteczek gazów, nie jonów. Dyfuzja przez elektrodę nie przez elektrolit.
- Str. 76 – w zdaniu „*Przeprowadzenie symulacji w warunkach granicznych lub poza ich zakresem rozszerza możliwości badawcze opracowanego prototypu bez obaw o fizycznie jego uszkodzenie.*” powinno być **fizyczne**

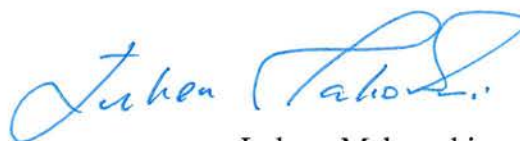
- Str. 77 – w zdaniu „Następnie wiedzę tą, użytkownik programu może wykorzystać w fazie projektowania, a także w **czasie** późniejszej w symulatorze procesowym ...” powinno być **fazie**
- Str. 78 – w zdaniu „Za pomocą symulatorów procesowych badane są możliwe do **zastosowanie** materiały ...” powinno być **zastosowania**
- Str. 81 – w zdaniu „Zastosowanie niższego stopnia zużycia paliwa wynoszącego około 70 [%] pozwala na otrzymanie wyższego **napięcie** roboczego powyżej 0,8 [V]...” powinno być **napięcia**
- Str. 84 – pkt e. Powinno być analizę
- Str. 85 – pkt i. Powinno być walidację
- Str. 85 – pkt i. Powinno być analizę
- Str. 92 – w zdaniu „Dla parametru Calculation wybrano prosty tryb obliczeń, shortcut, bazujący na zdefiniowanym przez użytkownika współczynniku wymiany ciepła **wyznaczony** w oparciu o bilans materiałowy i cieplny.” powinno być **wyznaczonym**
- Str. 135 – w zdaniu „Wartość molowego natężenia przepływu strumienia „O2-2” **chrakteryzującego** transport tlenu z katody do anody została obliczona za pomocą funkcji Calculator C-3..” powinno być **charakteryzującego**
- Str. 143 – w zdaniu „Model ogniwa paliwowego typu SOFC zaproponowany przez Zhang i wsp. [62] wykorzystuje w symulatorze **procesowych** Aspen Plus.” powinno być **procesowym**
- Str. 151 – w zdaniu „Przeprowadzona modyfikacja modelu systemu B umożliwiła przeprowadzenie **szczegółowych** analizy systemu również w stanie nieustalonym.” powinno być **szczegółowej**
- Str. 168 – w zdaniu „... właściwy ich dobór i zapobiegnięcie **osadzania** się węgla na materiałach ogniw.” Powinno być **osadzaniu**

Podsumowując praca jest bardzo ciekawa i porusza aktualną tematykę. Zakres pracy jest szeroki i ma głęboki aspekt praktyczny, czyli możliwość modelowania ogniw paliwowych typu SOFC przy użyciu oprogramowania komercyjnego. Jest to podejście nowatorskie i warte rozwijania. Treść pracy wskazuje na dużą wiedzę Autora oraz sprawność w modelowaniu i tworzeniu procedur numerycznych do prowadzenie symulacji pracy ogniw paliwowych typu SOFC. Uzyskane wyniki są cenne i otwierają nowe możliwości projektowania połączonego np. z obliczeniową mechaniką płynów.

5. Wniosek końcowy

Stwierdzam, że opiniowana praca doktorska mgr inż. Mateusza Palusa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i potwierdza umiejętność prowadzenia przez Doktoranta badań naukowych. W autorskiej części Doktorant skutecznie wykorzystał nowoczesne programy oraz umiejętnie opracował uzyskane wyniki.

W świetle powyższych argumentów uważam, że zakres badań w przedstawionej pracy i sposób ich realizacji odpowiadają warunkom stawianym rozprawom doktorskim określonym w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dn. 14 marca 2003r. z późniejszymi zmianami i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Mateusza Palusa do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.



Łukasz Makowski