

12



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ  
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»

Αριθ. Εισ.: 2357/1

Ημερ. Εισ.: \_\_\_\_\_

Δωρεά: Συγγραφέα

Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΜΜΒ

2001

ΚΥΡ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ  
ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΧΡΗΣΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ  
ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΕ Η.Σ.Κ.:ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ  
ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΗΣ  
ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ  
ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ.**

Επιβλέπων

**Δρ. Π.Ε.Τσιακάρης**

Κωνσταντίνος Α.Κυριακόπουλος

ΒΟΛΟΣ,ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2001

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ο πρόλογος της διπλωματικής εργασίας μου δε θα μπορούσε να είναι τίποτα άλλο από ένα κείμενο το οποίο θα καταδείκνυε τους συντελεστές αυτής της εργασίας πλην εμού.

Πρώτον από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ.Παναγιώτη Τσιακάρα για την σωστή επιστημονική καθοδήγηση που μου παρείχε, για την ακέραια επιστημονική εφευρετικότητα του η οποία στήριξε αυτή την εργασία και για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο προσωπό μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Σάββα Δουβαρτζίδη για την συνεχή παροχή επιστημονικών πληροφοριών, καθώς και για τη συνεργασία μας κατά τη διάρκεια του πειράματος που διεξήχθει το καλοκαίρι του 2000.

Παράλειψη μου θα ήταν να μην ευχαριστήσω τον φίλο μεταπτυχιακό φοιτητή Δημήτριο Ψαριανό για τις συζητήσεις τις οποίες κάναμε πάνω σε επιστημονικά πεδία της σύγχρονης Μηχανολογίας και οι οποίες αποτέλεσαν για μένα ακόρεστη πηγή έμπνευσης.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου οι οποίοι με στήριξαν υλικά και ηθικά με οποιοδήποτε κόστος γι'αυτούς, έτσι ώστε να καταφέρω να αποτελώ ένα χρήσιμο κομμάτι αυτής της κοινωνίας.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελ.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

<b>1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	<b>1</b>
<b>2.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ</b>	<b>4</b>
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	4
2.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ Η.Σ.Κ.	5
2.2.1 Εισαγωγή	5
2.2.2 Γενικά χαρακτηριστικά ενός Η.Σ.Κ.	7
2.2.3 Καύσιμα για τα Η.Σ.Κ.	9
2.2.4 Θερμοδυναμική Η.Σ.Κ.	10
2.2.5 Υπέρταση στα Η.Σ.Κ.	13
2.2.6 Ηλεκτροχημική κινητική	15
2.3 ΤΥΠΟΙ Η.Σ.Κ.	16

2.3.1 Αλκαλικό στοιχείο καυσίμου	17
2.3.2 Στοιχείο καυσίμου με ηλεκτρολύτη από φωσφορικό οξύ	18
2.3.3 Στοιχείο καυσίμου αγωγού πρωτονίων	18
2.3.4 Στοιχείο καυσίμου με ηλεκτρολύτη από τηγμένα ανθρακικά άλατα	19
2.3.5 Ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη	19
2.3.6 Στοιχείο καυσίμου με βιοκαύσιμο	21
2.3.7 Στοιχείο καυσίμου άμεσης επαφής αιθανόλης	22
2.4 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ Η.Σ.Κ.	23
2.5 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ Η.Σ.Κ.	25
2.6 ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΕΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ	28
2.7 ΓΕΝΙΚΕΣ ΘΕΩΡΗΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΟ	29
2.7.1 Συμβατική τεχνολογία για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις.	29
2.7.2 Ρύποι από την καύση λιγνίτη και άλλων ορυκτών καυσίμων	37
2.7.3 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, σημερινή κατάσταση και προοπτικές	44
2.7.4 Χρήση της αιθανόλης ως καύσιμο	47
2.7.4.1 Η αιθανόλη ως καύσιμο	49
2.7.4.2 Τα πλεονεκτήματα από τη χρήση της αιθανόλης ως καύσιμο	50
2.7.4.3 Παραγωγή αιθανόλης από φυτικές πρώτες ύλες	52
2.7.4.4 Εκτίμηση του κόστους της παραγωγής βιοαιθανόλης ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη.	54
<b>3.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ</b>	<b>55</b>
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	55
3.2 ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ	55
3.2.1 Αρχή λειτουργίας ψηφιακού ροομέτρου μάζας	57
3.2.2 Αρχή λειτουργίας θερμοστοιχείου	58
3.2.3 Αέριος χρωματογράφος(FID)	60
3.2.4 Φασματογράφος μάζας	60
3.3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ	61

<b>4.ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΧΡΗΣΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΣΕ SOFC ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΊΣΧΥΟΣ</b>	<b>65</b>
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	65
4.2 ΘΕΩΡΙΑ	66
4.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	73
4.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	84
4.5 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΣΤΕΡΕΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΡΟΦΟΔΟΤΟΥΜΕΝΑ ΜΕ ΑΙΘΑΝΟΛΗ ΚΑΙ ΜΕΘΑΝΙΟ :ΜΙΑ ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ	85
4.5.1 Εισαγωγή	85
4.5.2 Θεωρία	87
4.5.3 Αποτελέσματα και συζήτηση	89
4.5.4 Συμπεράσματα	91
<b>5.ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ ΤΟΥ Pt ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΤΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ</b>	<b>95</b>
5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	95
5.2 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΠΡΟΩΘΗΣΗΣ	96
5.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ	98
5.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	100
5.4.1 Ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα της τριεπιφάνειας	100
5.4.2 Δυναμική συμπεριφορά	103
5.4.3 Επίδραση του ρεύματος σε σταθεροποιημένη κατάσταση	108
5.4.4 Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη	111
5.4.5 Η έκταση της ηλεκτροχημικής προώθησης	113

5.4.6 Επίδραση της ηλεκτροχημικής προώθησης στην εκλεκτικότητα της ακεταλδεύδης	117
5.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	121

6.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	122
------------------------------	-----

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια έχουμε όλοι αντιληφθεί την αρνητική πλευρά της σύγχρονης τεχνολογίας. Παρόλο που η ζωή μας έχει γίνει πιο άνετη και εύκολη, ταυτόχρονα έχουμε δημιουργήσει μία κατάσταση η οποία απειλεί να διαταράξει αυτή την ομαλότητα. Είναι πλέον προφανές ότι ο πλανήτης μας έχει αρχίσει να καταστρέφεται με αποτέλεσμα να μην μπορούμε να είμαστε σίγουροι για το μέλλον μας.

Υπεύθυνες για αυτή την κατάσταση είναι κυρίως οι συμβατικές πηγές ενέργειας, η αλόγιστη χρήση των οποίων έχει οδηγήσει στην μόλυνση του περιβάλλοντος, στην αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη και γενικότερα σε μία ανατροπή των οικολογικών ισορροπιών.

Εδώ ακριβώς είναι πλέον αρκετά επιβεβλημένη η συμβολή της χρήσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας μέσω νέων τεχνολογιών φιλικών προς το περιβάλλον.

Μια τέτοια πηγή ενέργειας είναι και η αιθανόλη. Είναι μια αρκετά καλή ανανεώσιμη πηγή ενέργειας η οποία προέρχεται με χημικές διεργασίες από τη βιομάζα. Η αναμόρφωση της ίδιας μπορεί να δώσει πολύ χρήσιμα χημικά προϊόντα.

Το μέσο με το οποίο μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το ενεργειακό περιεχόμενο της αιθανόλης είναι τα συστήματα των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου. Είναι γνωστό ότι τα Η.Σ.Κ. χαρακτηρίζονται από υψηλή απόδοση στη μετατροπή χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική καθώς και από μειωμένη εκπομπή ρύπων.

Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας γίνεται μια εκτενή αναφορά στα Η.Σ.Κ. καθώς και μία μελέτη των δυνατοτήτων της αιθανόλης, σαν καύσιμο για Η.Σ.Κ και της συμπεριφοράς του καταλύτη-ηλεκτροδίου λευκόχρυσου.

## ABSTRACT

During last years, we have all understood the bad side of modern technology. Although our life is more comfortable and easy, at the same time we have created a situation that threatens to change this order of things. It 's obvious that the destruction of our planet has started in such a way that we cannot be sure for our future.

The thoughtless use of the conventional sources of energy has led to the contamination of our environment, the increase of the temperature of the planet and generally to the upset of the ecological ballancies.

Here comes the full necessity for the use of renewable sources of energy by the means of new technological systems friendly to the environment. Ethanol is such a source of energy. It's a quite good source of energy which is produced from the biomass. The reforming of ethanol produces very usefull chemical products.

The means that exploit the energy content of ethanol are the fuel cell systems. It's known that fuel cells have quite high efficiency in the conversion of chemical energy to electrical and they have also low pollutant emissions.

In this graduate thesis there is an extended reference for fuel cells and a study has been carried out for the use of the potential of ethanol as a fuel in fuel cells. Also there is a study of the behaviour of the Pt electrode-catalyst.

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

	Σελ.
<b>Πίνακας 2.2.1</b> Είδη ηλεκτροδίων και τύποι των Η.Σ.Κ. όπου αυτά συνήθως χρησιμοποιούνται.	9
<b>Πίνακας 2.3.1</b> Ταξινόμηση των κυριότερων τύπων Η.Σ.Κ.	22
<b>Πίνακας 2.3.2</b> Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια καθώς και η μεταφορά ηλεκτρονίων.	23
<b>Πίνακας 2.3.3</b> Προτεινόμενοι ηλεκτροκαταλύτες για Η.Σ.Κ.	23
<b>Πίνακας 2.7.1</b> Κυριότερα αέρια που συμμετέχουν στο φαινόμενο του Θερμοκηπίου.	41
<b>Πίνακας 2.7.2</b> Παραγωγή αιθανόλης από διάφορες φυτικές πρώτες ύλες.	53
<b>Πίνακας 3.2.1</b> Κυριότεροι τύποι θερμοστοιχείων και τα χαρακτηριστικά τους.	59
<b>Πίνακας 4.5.1</b> Σύγκριση γραμμομοριακών κλασμάτων $H_2$ και $CO$ κατά τις αντιδράσεις του μεθανίου και της αιθανόλης σε σχέση με διαφορετικούς οριακούς παράγοντες αναμόρφωσης.	91
<b>Πίνακας 5.4.1</b> Τιμές των ρευμάτων ανταλλαγής και των συντελεστών μεταφοράς φορτίου κατά την ανοδική( $I>0$ ) και καθοδική( $I<0$ ) λειτουργία.	102
<b>Πίνακας 5.4.2</b> Πειραματικές και θεωρητικές τιμές του χρόνου τ.	108

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

	Σελ.
<b>Σχήμα 2.1.1</b> Απεικόνιση του τρόπου λειτουργίας ενός Η.Σ.Κ. σε σύγκριση με ένα συμβατικό σύστημα παραγωγής ισχύος	5
<b>Σχήμα 2.2.1</b> Η βασική δομή ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου.	6
<b>Σχήμα 2.3.1</b> Σχηματικό διάγραμμα των αντιδράσεων που γίνονται σε ένα στοιχείο SOFC με ηλεκτρολύτη αγωγό ιόντων οξυγόνου	21
<b>Σχήμα 2.4.1</b> Διάγραμμα σύγκρισης των ρύπων διαφόρων καυσίμων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με τις συμβατικές μεθόδους και με τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου.	24
<b>Σχήμα 2.4.2</b> Βαθμός απόδοσης μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος	25
<b>Σχήμα 2.7.1</b> Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης και η συνολική συνεισφορά τους στην ατμοσφαιρική ρύπανση.	32
<b>Σχήμα 2.7.2</b> Συνολική απόδοση από τη χρήση άνθρακα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας	35
<b>Σχήμα 2.7.3.</b> Οι κυριότερες καύσιμες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται παγκόσμια για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας	33
<b>Σχήμα 2.7.4.</b> Η αύξηση της χρήσης του λιγνίτη κατά την περίοδο 1980-1990	34
<b>Σχήμα 2.7.5.</b> Οι κυριότερες μορφές ενέργειας που χρησιμοποιήθηκαν στη βιομηχανία την περίοδο 1990-1995 με βάση το δείκτη βιομηχανικής παραγωγής.	35
<b>Σχήμα 2.7.6</b> Κατανάλωση ενέργειας κατά την περίοδο 1980-1995.	35
<b>Σχήμα 2.7.7</b> Κατανάλωση ενέργειας στον οικιακό, γεωργικό και τριτογενή τομέα.	36
<b>Σχήμα 2.7.8</b> Η μεταβολή της θερμοκρασίας από το 1860 έως το 1999.	42
<b>Σχήμα 2.7.9</b> Ο κύκλος της αιθανόλης στη φύση	47
<b>Σχήμα 3.1.1</b> Πειραματική διάταξη	56
<b>Σχήμα 3.3.1</b> Αντιδραστήρας	6
<b>Σχήμα 4.2.1</b> Διάταξη οξείδωσης αιθανόλης. Το στοιχείο καυσίμου SOFC και η αναπαράσταση της εισόδου και της εξόδου του στοιχείου καυσίμου.	71
<b>Σχήμα 4.3.1</b> Επίδραση της θερμοκρασίας στο λόγο BMR.	74
<b>Σχήμα 4.3.2</b> Επίδραση της θερμοκρασίας στο συντελεστή αναμόρφωσης (RF).	75
<b>Σχήμα 4.3.3</b> Επίδραση της θερμοκρασίας στο γραμμομοριακό κλάσμα του H <sub>2</sub>	76
<b>Σχήμα 4.3.4</b> Επίδραση της θερμοκρασίας στο γραμμομοριακό κλάσμα του CO.	76
<b>Σχήμα 4.3.5</b> Επίδραση της θερμοκρασίας στο γραμμομοριακό κλάσμα του CH <sub>4</sub> .	77
<b>Σχήμα 4.3.6</b> Επίδραση της θερμοκρασίας στο γραμμομοριακό κλάσμα του H <sub>2</sub> O.	77
<b>Σχήμα 4.3.7</b> Επίδραση της θερμοκρασίας στο γραμμομοριακό κλάσμα του CO <sub>2</sub> .	78

	Σελ.
<b>Σχήμα 4.3.8</b> Κατανομή της Η.Ε.Δ. κατά μήκος του στοιχείου καυσίμου σε διάφορες θερμοκρασίες, για το σύστημα Α.	79
<b>Σχήμα 4.3.9</b> Κατανομή της Η.Ε.Δ. κατά μήκος του στοιχείου καυσίμου σε διάφορες θερμοκρασίες, για το σύστημα Β'.	79
<b>Σχήμα 4.3.10</b> Κατανομή της Η.Ε.Δ. κατά μήκος του στοιχείου καυσίμου σε διάφορες θερμοκρασίες, για το σύστημα C'.	80
<b>Σχήμα 4.3.11</b> Διαφορά ΗΕΔ του συστήματος Α με το Β'.	80
<b>Σχήμα 4.3.12</b> Διαφορά ΗΕΔ του συστήματος Α με το C'.	80
<b>Σχήμα 4.3.13</b> Εξάρτηση της θερμοδυναμικής απόδοσης από τη θερμοκρασία.	82
<b>Σχήμα 4.3.14</b> Εξάρτηση της θερμοδυναμικής απόδοσης από το RF, για το σύστημα Α.	82
<b>Σχήμα 4.3.15</b> Εξάρτηση της θερμοδυναμικής απόδοσης από το RF, για το σύστημα Β'.	83
<b>Σχήμα 4.3.16</b> Σύγκριση των συστημάτων Α και Β', ως προς την απόδοση, συναρτήσει της θερμοκρασίας.	83
<b>Σχήμα 4.3.17</b> Εξάρτηση της θερμοδυναμικής απόδοσης από το RF, για το σύστημα C'.	84
<b>Σχήμα 4.5.1.</b> Εξάρτηση του παράγοντα αναμόρφωσης της αιθανόλης και του μεθανίου από τη θερμοκρασία.	90
<b>Σχήμα 4.5.2 α)</b> Κατανομή της Η.Ε.Δ. κατά μήκος του Η.Σ.Κ. για διάφορες θερμοκρασίες(ΑΙΘΑΝΟΛΗ).	90
<b>Σχήμα 4.5.2 β)</b> Κατανομή της Η.Ε.Δ. κατά μήκος του Η.Σ.Κ. για διάφορες θερμοκρασίες(ΜΕΘΑΝΙΟ).	90
<b>Σχήμα 4.5.3 α)</b> Εξάρτηση της θερμοδυναμικής απόδοσης από τον παράγοντα αναμόρφωσης(για αιθανόλη).	90
<b>Σχήμα 4.5.3 β)</b> Εξάρτηση της θερμοδυναμικής απόδοσης του Η.Σ.Κ. από τον παράγοντα αναμόρφωσης(για μεθάνιο).	90
<b>Σχήμα 5.4.1.</b> Επίδραση της υπέρτασης, η, στο ρεύμα που διαρρέει τον καταλύτη (Tafel Plot).	100
<b>Σχήμα 5.4.2.</b> Θερμοκρασιακή εξάρτηση του ρεύματος ανταλλαγής.	100
<b>Σχήμα 5.4.3.</b> Δυναμική απόκριση των διαφορών των ρυθμών κατανάλωσης α) της αιθανόλης και β) του οξυγόνου στην επιβολή ρεύματος $I=20\mu A$ .	100
<b>Σχήμα 5.4.4</b> Δυναμική απόκριση της διαφοράς του ρυθμού σχηματισμού της ακεταλδεύδης στη διαδοχική επιβολή ρευμάτων $I=20\mu A$ και $I=40\mu A$ , για μερική πίεση $P_{O_2}=2kPa$ .	100
<b>Σχήμα 5.4.5.</b> Δυναμική απόκριση της διαφοράς του ρυθμού σχηματισμού του διοξειδίου του άνθρακα στη διαδοχική επιβολή ρευμάτων $I=20\mu A$ και $I=40\mu A$ , για μερική πίεση οξυγόνου $P_{O_2} = 2 kPa$ .	100
<b>Σχήμα 5.4.6</b> Δυναμική απόκριση της διαφοράς του ρυθμού σχηματισμού της ακεταλδεύδης στη διαδοχική επιβολή ρευμάτων $I=20\mu A$ και $I=40\mu A$ , για μερική πίεση οξυγόνου $P_{O_2}=8kPa$ .	100

<b>Σχήμα 5.4.7</b> Δυναμική απόκριση της διαφοράς του ρυθμού σχηματισμού του διοξειδίου του άνθρακα στη διαδοχική επιβολή ρευμάτων $I=20\mu\text{A}$ και $I=40\mu\text{A}$ , για μερική πίεση οξυγόνου $P_{\text{O}_2} = 8 \text{ kPa}$ .	107
<b>Σχήμα 5.4.8</b> Επίδραση του ρεύματος στη μετατροπή της αιθανόλης.	109
<b>Σχήμα 5.4.9</b> Επίδραση του ρεύματος στο ρυθμό σχηματισμού του διοξειδίου του άνθρακα.	11
<b>Σχήμα 5.4.10</b> Επίδραση του ρεύματος στο ρυθμό σχηματισμού της ακεταλδεύδης.	110
<b>Σχήμα 5.4.11</b> Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό σχηματισμού της ακεταλδεύδης.	11
<b>Σχήμα 5.4.12</b> Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό σχηματισμού του $\text{CO}_2$ .	113
<b>Σχήμα 5.4.13</b> Επίδραση του ρεύματος στην προσαύξηση του ρυθμού σχηματισμού της ακεταλδεύδης, για δύο διαφορετικές μερικές πιέσεις οξυγόνου.	11
<b>Σχήμα 5.4.14.</b> Επίδραση του ρεύματος στην προσαύξηση του ρυθμού σχηματισμού της ακεταλδεύδης, για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες.	11
<b>Σχήμα 5.4.15</b> Επίδραση του ρεύματος στην προσαύξηση του ρυθμού του $\text{CO}_2$ , για δυο διαφορετικές πιέσεις οξυγόνου.	11
<b>Σχήμα 5.4.16.</b> Επίδραση του ρεύματος στην προσαύξηση του ρυθμού $\text{CO}_2$ , για δυο διαφορετικές θερμοκρασίες.	11
<b>Σχήμα 5.4.17.</b> Επίδραση της ηλεκτροχημικής προώθησης στην αποδοτικότητα και στην εκλεκτικότητα της ακεταλδεύδης, σε θερμοκρασία $300^\circ\text{C}$ .	11
<b>Σχήμα 5.4.18.</b> Επίδραση της ηλεκτροχημικής προώθησης στην αποδοτικότητα και στην εκλεκτικότητα της ακεταλδεύδης, σε θερμοκρασία $325^\circ\text{C}$ .	11
<b>Σχήμα 5.4.19</b> Επίδραση της ηλεκτροχημικής προώθησης στην αποδοτικότητα και στην εκλεκτικότητα της ακεταλδεύδης, σε θερμοκρασία $350^\circ\text{C}$ .	11
<b>Σχήμα 5.4.20.</b> Η επίδραση των συνθηκών της ηλεκτροχημικής προώθησης στην αποδοτικότητα της παραγόμενης ακεταλδεύδης ( $P_{\text{O}_2} = 8\text{kPa}$ ).	12

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι τελευταίες δύο δεκαετίες του 20<sup>ου</sup> αιώνα θα μπορούσαν να θεωρηθούν σα μία μεταβατική περίοδος για τις μεθόδους παραγωγής, αποθήκευσης και μετατροπής ενέργειας. Τα ορυκτά καύσιμα, ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, όπου είναι υπεύθυνα για τη σχεδόν απίστευτη ανάπτυξη της τεχνολογίας στον δυτικό κόσμο και την βελτίωση της ευκολίας της κίνησης της ανθρωπότητας, θεωρούνται τώρα επικίνδυνα για την επιβίωση του φυσικού περιβάλλοντος όπως το ξέρουμε.

Την ίδια στιγμή, ο φόβος που συχνά εκφράζεται είναι ότι η ταχεία χρήση και η εξαφάνιση των ορυκτών καυσίμων ως αποτέλεσμα της, θα σταματήσουν τη μελλοντική πρόοδο της τεχνολογίας, τη στιγμή όπου ο αυξανόμενος παγκόσμιος πληθυσμός χρειάζεται πολύ περισσότερη τροφή, καλύτερη κατοικία, βελτιωμένα βιομηχανικά προϊόντα και μεγαλύτερης εμβέλειας μέσα μεταφοράς και επικοινωνίας.

Το δίλημμα προκαλείται από την συνειδητοποίηση ότι η παραδοχή της άνευ ορίων διαθέσιμης ενέργειας διαμέσου της παραγωγής πυρηνικής ισχύος εμφανίστηκε να είναι πολύ επικίνδυνη πρόταση. Η κατάσταση χειροτέρευσε από το γεγονός ότι οι ελπίδες για ένα ουσιαστικό παγκόσμιο ενεργειακό κομμάτι που θα προέρχεται από την ηλιακή ενέργεια ή άλλες μικρότερες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, είναι επίσης μακράν της πραγματικότητας.

Αρκετοί συγγραφείς έχουν περιγράψει το μέλλον του κόσμου ως αυστηρά εξαρτώμενο από την ενέργεια.

Τα απαισιόδοξα σενάρια προβλέπουν ανθρώπινες καταστροφές και λύσεις οι οποίες θα βασίζονται στην επιστροφή στα βασικά πρότυπα ζωής. Πιο αισιόδοξες

απόψεις θεωρούν ότι η επίδραση των νέων τεχνολογιών θα οδηγήσει σε καλύτερη χρήση των ορυκτών καυσίμων με την προσθήκη της χρήσης της ηλιακής και άλλων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, συμπεριλαμβανομένου και της σωστής χρήσης της ατομικής ενέργειας.

Η επιβάρυνση που υφίσταται το περιβάλλον τα τελευταία χρόνια οφείλεται σε μεγάλο ποσοστό σε διαδικασίες παραγωγής ή κατανάλωσης ενέργειας. Ταυτόχρονα η ανατίμηση του πετρελαίου καθώς επίσης και η μελλοντική ενεργειακή κρίση που αναμένεται να προκύψει από την εξάντληση των ορυκτών καυσίμων αποτελούν σοβαρές αιτίες για την αναζήτηση νέων τεχνολογιών παραγωγής ενέργειας και νέων πηγών ενέργειας.

Στις νέες πηγές ανήκουν και οι ανανεώσιμες πηγές όπως τα βιοκαύσιμα (βιοαιθανόλη), ενώ στις νέες τεχνολογίες ανήκουν τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής είναι η μελέτη της οξειδωσης της αιθανόλης, καταλυτική και ηλεκτροκαταλυτική, σε ηλεκτροχημικό κελί στερεού ηλεκτρολύτη(SOFC), παρουσία καταλύτη λευκόχρυσου. Αυτή η μελέτη έγινε για διάφορες θερμοκρασίες και για διάφορες συστάσεις οξυγόνου.

Ας δούμε όμως τι περιέχει το κάθε κεφάλαιο. Το δεύτερο κεφάλαιο έχει ως κύριο θέμα το θεωρητικό υπόβαθρο. Εδώ έμφαση δίνεται στους τρόπους παραγωγής της αιθανόλης, στις χρήσεις της ως καύσιμο, καθώς επίσης και στα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει έναντι γνωστών ορυκτών καυσίμων. Όσον αφορά τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου, παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας τους, τα είδη που υπάρχουν, τα πλεονεκτήματα, καθώς και οι εφαρμογές τους σε κινητές και μη-κινητές μονάδες παραγωγής ισχύος.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται μια περιγραφή της πειραματικής διάταξης και του αντιδραστήρα.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η θερμοδυναμική ανάλυση της οξειδωσης της αιθανόλης σε ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου(SOFC) και η σύγκριση αιθανόλης -φυσικού αερίου στις ίδιες συνθήκες λειτουργίας.

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζεται το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής προώθησης του λευκόχρυσου κατά την αντίδραση καταλυτικής οξειδωσης της αιθανόλης. Η αντίδραση της καταλυτικής οξειδωσης της αιθανόλης θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική τόσο εξαιτίας της πιθανής μελλοντικής εφαρμογής της για παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος σε ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου όσο και εξαιτίας



της δυνατότητας εκμετάλλευσης της για χημική συμπαραγωγή χρήσιμων προϊόντων(π.χ. της ακεταλδεύδης).

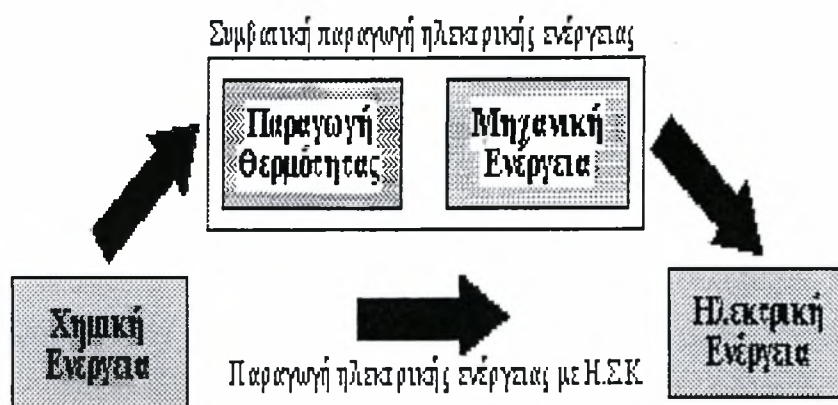
Τέλος, στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα κυριότερα συμπεράσματα που εξήχθησαν κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ

### ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

#### 2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια η βιομηχανική επανάσταση σε παγκόσμια κλίμακα στηρίχθηκε σε διεργασίες παραγωγής ισχύος, χρησιμοποιώντας ορυκτά καύσιμα και κυρίως άνθρακα, πετρέλαιο και τα παράγωγα τους. Κατά τη χρονική αυτή περίοδο οι ραγδαίες πολιτικές και οικονομικές εξελίξεις, σε συνδυασμό με την άνιση γεωγραφική κατανομή και κατανάλωση των παγκοσμίων αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων και κυρίως του πετρελαίου, προβλημάτισαν τις κυβερνήσεις αρκετών κρατών, ώστε να προσανατολιστούν σε εναλλακτικές μορφές καυσίμων περιορίζοντας την οικονομική τους εξάρτηση από τις εισαγωγές πετρελαίου. Τέτοια εναλλακτικά καύσιμα είναι διάφορες αλκοόλες (μεθανόλη, αιθανόλη κ.λ.π.) και παράγωγοι αιθέρες τους. Ανάμεσα σε αυτά η *αιθανόλη* προτάθηκε σε αρκετές περιπτώσεις για την αντικατάσταση του πετρελαίου εξαιτίας ενός πλήθους ιδιοτεροτήτων που αφορούν στην διαθεσιμότητα και στην οικολογική της ασφάλεια. Παράλληλα αναπτύχθηκαν νέες τεχνολογίες μετατροπής ενέργειας. Μία από αυτές είναι και η τεχνολογία των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου. Τα *Ηλεκτροχημικά Στοιχεία Καυσίμου-ΗΣΚ* (fuel cells) είναι συστήματα τα οποία μετατρέπουν απευθείας τη χημική ενέργεια ενός καυσίμου (φυσικό αέριο, υδρογόνο κ.λ.π.) σε ηλεκτρική, παρακάμπτοντας το ενδιάμεσο και ενεργοβόρο στάδιο της μετατροπής της σε θερμότητα, όπως γίνεται στα συμβατικά συστήματα παραγωγής ισχύος. Οι δύο διαφορετικές διαδικασίες μετατροπής της χημικής σε ηλεκτρική ενέργεια παριστάνονται στο σχήμα 2.1.1.



**Σχήμα 2.1.1:** Απεικόνιση του τρόπου λειτουργίας ενός Η.Σ.Κ. σε σύγκριση μ' ένα συμβατικό σύστημα παραγωγής ισχύος.

Αυτά αποτελούνται από ένα ηλεκτρολύτη και δύο ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος), όπως ακριβώς οι κοινές μπαταρίες, με τη μόνη διαφορά ότι αυτά έχουν τη δυνατότητα να παράγουν συνεχώς ηλεκτρική ενέργεια, με πολύ μεγαλύτερες αποδόσεις, συγκριτικά με τα συμβατικά συστήματα, χωρίς ποτέ να χρειάζονται φόρτιση.

Τα συμβατικά συστήματα μετατροπής ενέργειας παρουσιάζουν προβλήματα, όπως η χαμηλή απόδοση τους, η ηχορύπανση και η εκπομπή ρύπων ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ). Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμων δίνουν λύση στα παραπάνω προβλήματα, αφού παρουσιάζουν υψηλές αποδόσεις (τουλάχιστον διπλάσιες από τα συμβατικά συστήματα) και χαμηλές εκπομπές ρύπων.

## 2.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

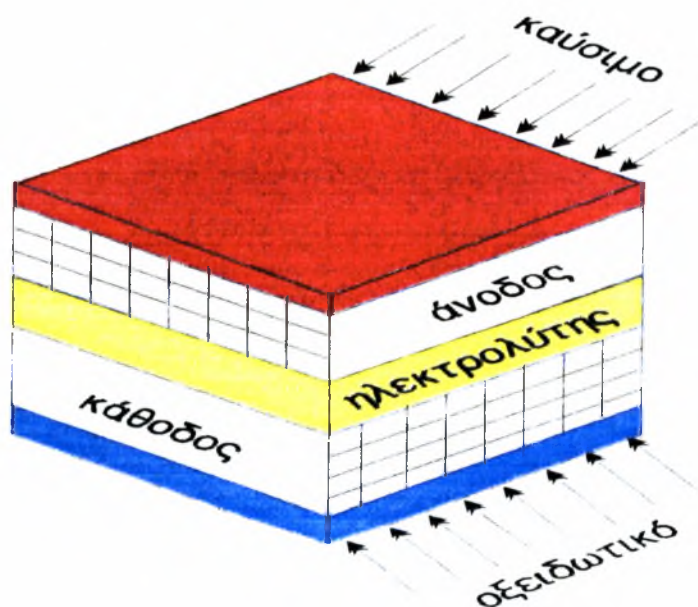
### 2.2.1 Εισαγωγή

Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου είναι συσκευές που αποτελούνται από έναν ηλεκτρολύτη και δύο ηλεκτρόδια (άνοδο και κάθοδο), όπως ακριβώς και οι κοινές μπαταρίες. Αυτά έχουν τη δυνατότητα να μετατρέπουν τη χημική ενέργεια απευθείας σε ηλεκτρική χωρίς να υπόκεινται στους περιορισμούς του Carnot, κυρίως εξαιτίας της έλλειψης του ενδιάμεσου σταδίου της μετατροπής σε θερμική ενέργεια. Όμως, τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου (Η.Σ.Κ.), εκτός

από την απευθείας παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, παράγουν και θερμότητα. Η παραγόμενη θερμότητα είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί για την αύξηση της απόδοσης του στοιχείου ή για τη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με τις παραδοσιακές θερμικές μηχανές ή ακόμη και για άλλους σκοπούς, όπως λ.χ για θέρμανση.

Η βασική διαφορά των στοιχείων καυσίμου από τις κοινές μπαταρίες είναι ότι αυτά δε χρειάζονται φόρτιση και ότι, συντροφοδοτούμενα συνεχώς με κάποιο καύσιμο (φυσικό αέριο, υδρογόνο κ.λ.π) και με κάποιο οξειδωτικό (αέρας ή οξυγόνο), παράγουν συνεχώς ηλεκτρική ενέργεια. Το καύσιμο τροφοδοτείται στη άνοδο, ενώ το οξειδωτικό στην κάθοδο.

Το οξυγόνο, το οποίο αποτελεί το οξειδωτικό μέσο δέχεται ηλεκτρόνια από την κάθοδο και κατόπιν το σχηματιζόμενο ιόν διαχέεται διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη προς την άνοδο όπου εκεί αντιδρά με το καύσιμο, αποδίδοντας τα προσληφθέντα ηλεκτρόνια τα οποία οδηγούνται σε κάποιο συλλέκτη ηλεκτρικού ρεύματος (Current Collector).



**Σχήμα 2.2.1:** Η βασική δομή ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου.

Η λειτουργία των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου στηρίζεται στην εξίσωση των Gibbs και Helmholtz, σύμφωνα με την οποία η χημική ενέργεια μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική με μια απόδοση θεωρητικά ίση προς τη μετατροπή σε θερμότητα. Με άλλα λόγια, η ποσότητα της ηλεκτρικής ενέργειας, που παράγεται απευθείας από ένα καύσιμο, είναι σχεδόν ίση με τη θερμαντική του ισχύ. Σύμφωνα με τους Gibbs και Helmholtz, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, που διεξάγονται στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-

ηλεκτρολύτη, ισούται με την ποσότητα της ηλεκτρικής ενέργειας, που παρέχει το ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου. Παρόλο που οι αντιδράσεις αυτές, οι οποίες διεξάγονται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη, εξαρτώνται από το είδος του ηλεκτρολύτη και του καυσίμου, στις περισσότερες περιπτώσεις η ολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η ακόλουθη:



Με Α παριστάνεται το οξειδωτικό (οξυγόνο ή αέρας), με Β το καύσιμο (υδρογόνο, μεθάνιο, αλκοόλη κ.α.) και με D τα προϊόντα της αντίδρασης.

### 2.2.2 Γενικά χαρακτηριστικά ενός ΗΣΚ

Τα βασικά χαρακτηριστικά ενός Η.Σ.Κ. εντοπίζονται στο είδος και στον τύπο του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων-καταλυτών που το συνθέτουν. Τα δύο αυτά χαρακτηριστικά είναι υπεύθυνα για το μεγαλύτερο ποσοστό της απόδοσης, της λειτουργικότητας και του χρόνου ζωής του ηλεκτροχημικού στοιχείου.

Θα μπορούσε κανείς να πει ότι ο ηλεκτρολύτης είναι η καρδιά του ηλεκτροχημικού στοιχείου. Στους περισσότερους τύπους Η.Σ.Κ. σαν ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται κάποιο κατάλληλο διάλυμα (λ.χ διάλυμα ΚΟΗ ή διάλυμα Η<sub>3</sub>ΡΟ<sub>4</sub>), ενώ τελευταία αναπτύσσονται ηλεκτροχημικά στοιχεία στα οποία ο ηλεκτρολύτης τους είναι σε στερεά κατάσταση (λ.χ. ζιρκόνια σταθεροποιημένη με ύττρια).

Η βασική λειτουργία του ηλεκτρολύτη στηρίζεται στο γεγονός ότι αυτός επιτρέπει την μετακίνηση *ιόντων* από την κάθοδο στην άνοδο. Απαραίτητη προϋπόθεση για να κριθεί ένας ηλεκτρολύτης κατάλληλος για ένα Η.Σ.Κ. είναι να έχει μεγάλη ιοντική και ελάχιστη ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Όταν ένας ηλεκτρολύτης επιτρέπει και την διέλευση των ηλεκτρονίων, τότε το στοιχείο δε λειτουργεί ομαλά, με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται προβλήματα βραχυκυκλώματος. Παράλληλα, ο ηλεκτρολύτης λειτουργεί και σε διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ οξειδωτικού και καυσίμου, για να αποφεύγεται η απευθείας αντίδραση τους μέσα στο στοιχείο.

Εκτός των παραπάνω βασικών λειτουργιών, ο ηλεκτρολύτης καθορίζει και τις συνθήκες λειτουργίας ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου. Έτσι, η θερμοκρασία λειτουργίας των

ηλεκτροχημικών στοιχείων εξαρτάται άμεσα από το είδος του ηλεκτρολύτη. Σε στοιχεία με υγρό ηλεκτρολύτη, όπως τα AFC και τα PAFC, η θερμοκρασία λειτουργίας είναι σχετικά χαμηλή (<250 °C). Η υγρή φάση του ηλεκτρολύτη δεν επιτρέπει τις πολύ υψηλές θερμοκρασίες, δεδομένου ότι σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 250 °C ο ηλεκτρολύτης αλλοιώνεται κυρίως λόγω εξάτμισης.

Εξαιτίας των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας στα στοιχεία με υγρό ηλεκτρολύτη χρησιμοποιούνται ακριβοί ηλεκτροκαταλύτες, με αποτέλεσμα να αυξάνει και το λειτουργικό κόστος των στοιχείων αυτών. Αντίθετα, όταν ο ηλεκτρολύτης είναι σε στερεά κατάσταση, η θερμοκρασία λειτουργίας ξεπερνάει τους 650 °C, ενώ δεν απαιτούνται ακριβοί καταλύτες αφού, σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες, οι αντιδράσεις καταλύονται επαρκώς και από λιγότερο ενεργούς καταλύτες και παράλληλα αυξάνεται και η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη.

Οι καταλύτες, ή καλύτερα τα ηλεκτρόδια-καταλύτες στα ηλεκτροχημικά στοιχεία, δεν περιορίζονται μόνο στην κατάλυση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο ηλεκτροχημικό στοιχείο. Οι λειτουργίες τους είναι πολλές και σημαντικές. Ταυτόχρονα με την καταλυτική τους δράση τα ηλεκτρόδια-καταλύτες επιτρέπουν τη διέλευση των ηλεκτρονίων, που αποδίδονται από το αναγωγικό (καύσιμο) στην άνοδο, προς το κύκλωμα του στοιχείου επιτυγχάνοντας έτσι την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος στο κύκλωμα.

Τα ηλεκτρόδια, αντίθετα με τους ηλεκτρολύτες, επιτρέπουν τη διέλευση μόνο των ηλεκτρονίων και όχι των ιόντων. Για να το καταφέρουν αυτό, πρέπει να είναι καλοί αγωγοί ηλεκτρονίων και συγχρόνως πορώδους υφής για να επιτρέπουν τη ροή των αερίων από και προς τη διεπιφάνεια τους με τον ηλεκτρολύτη. Παράλληλα, απαιτείται αυτά να παρουσιάζουν χημική σταθερότητα απέναντι στο οξειδωτικό και στο καύσιμο, επειδή έρχονται σε άμεση επαφή μεταξύ τους μέσα στο στοιχείο.

### Πίνακας 2.2.1

Στον πίνακα 2.2.1 παρουσιάζονται μερικά από τα είδη ηλεκτροδίων, καθώς επίσης και οι τύποι των Η.Σ.Κ., στα οποία συνήθως αυτά χρησιμοποιούνται.

Ηλεκτρόδιο-καταλύτης	ηλεκτροχημικό στοιχείο
Pt	ηλεκτροχημικά στοιχεία φωσφορικού οξέος
Pt	ηλεκτροχημικά στοιχεία φωσφορικού οξέος
Au	“φτωχή” κατάλυση στα στοιχεία φωσφορικού οξέος, καλή στα αλκαλικά
Ag	αλκαλικά στοιχεία
Ni, Ni O <sub>2</sub>	αλκαλικά στοιχεία
C	αλκαλικά στοιχεία
Fe	στοιχεία στερεού ηλεκτρολύτη
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub>	αλκαλικά στοιχεία και στοιχεία στερεού ηλεκτρολύτη

### 2.2.3 Καύσιμα για τα ΗΣΚ

Στα πρώτα χρόνια της έρευνας και της ανάπτυξης των ηλεκτροχημικών στοιχείων, πολλά καύσιμα προτάθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν για τη λειτουργία τους. Καύσιμα, όπως οι καθαροί υδρογονάνθρακες (δεκάνιο), η μεθανόλη, η αιθανόλη, οι υδραζίνες, η αμμωνία και το φυσικό αέριο θεωρήθηκαν κατάλληλα για τα ηλεκτροχημικά στοιχεία. Από αυτά, οι υδραζίνες αποδείχθηκε ότι είναι καρκινογόνες, η μεθανόλη (παρά τη δυνατότητα της να μεταφέρεται εύκολα λόγω της υγρής μορφής της) και οι υδρογονάνθρακες είχαν μικρές αποδόσεις σε πυκνότητα ρεύματος, με αποτέλεσμα να πάντων να χρησιμοποιούνται. Σήμερα, στις περισσότερες περιπτώσεις σαν καύσιμα για τα ηλεκτροχημικά στοιχεία χρησιμοποιούνται η αμμωνία και το φυσικό αέριο, εφόσον προηγουμένως υποστούν την κατάλληλη επεξεργασία (αναμόρφωση).

Η κατεργασία των καυσίμων που αναφέρθηκαν έχει σαν στόχο την παραγωγή ενός αερίου εμπλουτισμένου με υδρογόνο, δεδομένου ότι το υδρογόνο θεωρείται το πλέον κατάλληλο καύσιμο για τα ηλεκτροχημικά στοιχεία. Το υδρογόνο είναι το καύσιμο με τις μεγαλύτερες αποδόσεις σε πυκνότητα ρεύματος. Συνήθως ένα αέριο, πλούσιο σε υδρογόνο, που εισέρχεται στο

στοιχείο, είναι και το γνωστό αέριο σύνθεσης ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), το οποίο όμως, εξαιτίας της παρουσίας του μονοξειδίου του άνθρακα, δημιουργεί κάποια προβλήματα στη λειτουργία του στοιχείου. Ένα επιπλέον μειονέκτημα που αποτρέπει τη χρησιμοποίηση του συνθετικού αερίου είναι το μεγάλο κόστος παραγωγής του.

Σαν καύσιμα ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου μπορούν να χρησιμοποιηθούν και τα σημερινά υπαρκτά καύσιμα, όπως diesel, απόσταγμα νάφτας και η βενζίνη τα οποία μπορούν να αναπαραχθούν σε αντιδραστήρες μερικής οξειδωσης.

Τέλος, δε θα μπορούσε να παραληφθεί στα καύσιμα η χρησιμοποίηση νέων καυσίμων, όπως η βιομάζα, τα RDF (Refuse-Derived-Fuels) και στα βιοχημικά στοιχεία καυσίμου η γλυκόζη. Ιδιαίτερα, η χρησιμοποίηση της βιομάζας αποτελεί μία πρόκληση γιατί μπορεί να παράγει, με διάφορους τρόπους, αρκετά από τα παραπάνω καύσιμα, όπως αιθανόλη, μεθανόλη και μεθυλικούς και αιθυλικούς εστέρες.

#### 2.2.4 Θερμοδυναμική ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου

Στα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου η μετατροπή της χημικής ενέργειας δε θα είχε κανένα ενδιαφέρον, εάν δε συνοδευόταν από αρκετά υψηλές αποδόσεις. Οι αποδόσεις των στοιχείων καυσίμου είναι μεγαλύτερες από αυτές των συμβατικών μηχανών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, οι οποίες υπακούουν στον περιορισμό του Carnot, όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

Σύμφωνα με τον περιορισμό αυτό, οποιαδήποτε θερμική μηχανή λειτουργεί μεταξύ δύο πηγών θερμότητας, σε θερμοκρασίες  $T_H$  και  $T_L$ , με  $T_H > T_L$ , έχει μια μέγιστη θεωρητική απόδοση, η οποία δίνεται από τη σχέση:  $(T_H - T_L)/T_H$  και είναι πάντα μικρότερη από τη μονάδα.

Θεωρητικά η ενθαλπία της αντίδρασης μπορεί να μετατραπεί εξ ολοκλήρου σε ηλεκτρική ενέργεια, με την προϋπόθεση να μην υπάρχει μετατροπή σε άλλη μορφή ενέργειας. Το ελάχιστο ποσό της θερμικής ενέργειας που παράγεται, είναι η αντιστρεπτή μεταφορά θερμότητας, η οποία ισούται με  $\int TdS$ . Εφόσον το Η.Σ.Κ. λειτουργεί ισόθερμα, τότε ισχύει:

$$\int TdS = T \int ds = T \Delta S \quad (2.1)$$



Αυτό σημαίνει ότι το ποσό της ηλεκτρικής ενέργειας  $W_e$  που παράγεται στο στοιχείο καυσίμου είναι:

$$W_e \leq \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

Επομένως, η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται ανά mole καυσίμου είναι ίση με  $(\Delta H - T\Delta S)$  για αντιστρεπτή αντίδραση, αλλά γίνεται μικρότερη, εάν υπάρχουν αναντιστρεπτότητες. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs,  $G$ , είναι μια θερμοδυναμική παράμετρος, η οποία ορίζεται σαν η διαφορά ενθαλπίας ( $H$ ) μείον το γινόμενο της θερμοκρασίας και της εντροπίας ( $TS$ ):

$$G = H - TS \quad (2.3)$$

Για ισόθερμη διαδικασία ( $dT = 0$ ) η παραπάνω εξίσωση (2.3) γίνεται:

$$dG = dH - TdS \quad \text{ή} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.4)$$

Επομένως, η εξίσωση (2.2) γίνεται:

$$W_e \leq \Delta G \quad (2.5)$$

Όπου η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της αντίδρασης είναι:

$$\Delta G = \sum(\Delta G)_{\text{προϊόντων}} - \sum(\Delta G)_{\text{αντιδρώντων}} \quad (2.6)$$

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs εξαρτάται από τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, στις οποίες διεξάγεται η αντίδραση. Η γενική σχέση αυτής της θερμοδυναμικής ιδιότητας είναι:

$$TdS = dH - VdP \quad (2.7)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (2.7) στην εξίσωση (2.4):

$$dG = VdP \quad (2.8)$$

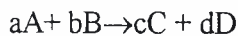
Για κάθε mole αερίου συστατικού,  $V=RT/P$ . Επομένως για μια ισόθερμη διαδικασία:

$$\int_{G^0}^G dG = \int_{P_0}^P (RT/P)dP = RT \int_{P_0}^P (1/P)dP = G-G^0 = RT \ln(P/P_0) \quad (2.9)$$

Όπου με  $G^0$  παριστάνεται η τιμή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για πίεση 1 atm ( $P_0 = 1$ ). Επομένως η εξίσωση (2.9) γίνεται:

$$G = G^0 + RT \ln P \quad (2.10)$$

Έστω η παρακάτω γενική χημική αντίδραση για ένα στοιχείο καυσίμου:



Θεωρώντας ότι τα αντιδρώντα (A και B) και τα προϊόντα (C και D) είναι ιδανικά αέρια με μερικές πιέσεις  $P_A, P_B, P_C, P_D$  αντίστοιχα. Η εξίσωση της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της αντίδρασης με τη χρήση των μερικών πιέσεων είναι:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln((P_A^a P_B^b)/(P_C^c P_D^d)) \quad (2.11)$$

Σε μερικές περιπτώσεις, τα προϊόντα της αντίδρασης μπορεί να είναι σε υγρή μορφή, οπότε στην περίπτωση αυτή η εξίσωση (2.11) μπορεί να χρησιμοποιηθεί, αλλάζοντας την μερική πίεση  $P_x$  του συστατικού με  $\theta_x$ , όπου  $\theta_x$  είναι η ενεργότητα του συστατικού x και ισούται με την μερική πίεση, όταν το συστατικό υπακούει το νόμο των ιδανικών αερίων.

Εφόσον οι μεταβολές της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και της ενθαλπίας, εκφράζονται σε μονάδες ενέργειας (joules) ανά mole, τότε η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται  $W_e$ , σχετίζεται με τη διέλευση ενός mole ηλεκτρονίων μέσω του ηλεκτρικού κυκλώματος. Ένα mole ηλεκτρονίων είναι ίσο με τον αριθμό του Avogadro ( $6,022 \times 10^{26}$ ) και το φορτίο του ενός ηλεκτρονίου είναι  $1,602 \times 10^{-19}$  Cb. Αυτό σημαίνει ότι το φορτίο 1 mole ηλεκτρονίων είναι  $9,65 \times 10^7$  Cb και ορίζεται σαν αριθμός Faraday F. Εάν n moles ηλεκτρονίων απελευθερωθούν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και η διαφορά δυναμικού μεταξύ της ανόδου και της καθόδου είναι E, η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται  $W_e$  είναι:

$$W_e = nFE \cong \Delta G \quad (2.12)$$

Η μέγιστη διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται είναι:

$$E = E^0 - [(RT)/(nF)] \ln[(P_C^c P_D^d)/(P_A^a P_B^b)] \quad (2.13)$$

Η παραπάνω σχέση είναι γνωστή ως εξίσωση του Nernst. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι αυξάνοντας τη θερμοκρασία στα στοιχεία καυσίμου, μειώνεται η διαφορά δυναμικού στην έξοδο και επομένως η ηλεκτρική ενέργεια.

Η μέγιστη απόδοση, η οποία επιτυγχάνεται σε ένα στοιχείο καυσίμου, δίνεται από τη σχέση:

$$\eta_{\max} = W_{e,\max}/\Delta H = \Delta G/\Delta H = 1 - (T\Delta S/\Delta H) \quad (2.14)$$

Η πραγματική απόδοση ενός στοιχείου καυσίμου είναι χαμηλότερη και υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\eta = W_e/\Delta H = (nFE_L)/\Delta H \quad (2.15)$$

Όπου  $E_L$  είναι η διαφορά δυναμικού στην έξοδο του στοιχείου. Οι αποδόσεις που επιτυγχάνονται στα περισσότερα στοιχεία καυσίμου είναι 60% με 70%, χωρίς να χρησιμοποιούνται υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται στους θερμικούς κύκλους.

### 2.2.5 Υπέρταση στα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου

Η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται μεταξύ των ηλεκτροδίων του στοιχείου διαφέρει από εκείνη του ανοικτού κυκλώματος. Η διαφορά αυτή οφείλεται κυρίως σε αντιστάσεις στη μεταφορά μάζας και φορτίου, αλλά και σε ηλεκτρικές αντιστάσεις ωμικής φύσεως, οι οποίες αναπτύσσονται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Έτσι η διαφορά δυναμικού ανοικτού κυκλώματος  $E_{rev}$  (δυναμικό ισορροπίας) από το δυναμικό του ηλεκτροχημικού στοιχείου  $E$ , όταν αυτό διαρρέετε από ρεύμα, ονομάζεται υπέρταση( $\eta$ ) και εκφράζεται ποσοτικά από τη σχέση:

$$\eta = E_{rev} - E \quad (2.16)$$

Σύμφωνα λοιπόν με τα προηγούμενα, η υπέρταση ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου είναι δυνατό να θεωρηθεί σαν το άθροισμα των εξής επιμέρους όρων:

- της υπέρτασης ενεργοποίησης(activation overpotential),  $\eta_{act}$ , η οποία οφείλεται σε αργές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια,
- της υπέρτασης συγκέντρωσης(concentration overpotential),  $\eta_{conc}$ , η οποία οφείλεται:
  - α) στην ηλεκτρονιακή αντίσταση των ηλεκτροδίων,
  - β) στις αντιστάσεις επαφών και
  - γ) στην ιοντική αντίσταση του ηλεκτρολύτη.
- της ωμικής υπέρτασης, η οποία ισούται με το γινόμενο της έντασης (I) του ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτροχημικό στοιχείο επί τη συνολική ωμική αντίσταση του στοιχείου.

Επομένως η σχέση, η οποία μπορεί να διατυπωθεί για την ποσοτικοποίηση της υπέρτασης, είναι η ακόλουθη:

$$\eta = \eta_{act} + \eta_{conc} + \eta_o \quad (2.17)$$

Ανάλογα με τα προηγούμενα ορίζεται η υπέρταση,  $\eta_j$ , ενός μεμονωμένου ηλεκτροδίου,  $E_{rev,j}$  και του δυναμικού του,  $E_j$ , όταν αυτό διαρρέεται από ρεύμα I:

$$\eta_j = E_j - E_{o,j} \quad (2.18)$$

όπου ο δείκτης j αναφέρεται σε συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο.

Κατ' αναλογία, η υπέρταση  $\eta_j$  που αναπτύσσεται στο ηλεκτρόδιο μπορεί να θεωρηθεί σαν άθροισμα τριών επιμέρους όρων:

- της υπέρτασης ενεργοποίησης  $\eta_{act,j}$ ,
- της υπέρτασης συγκέντρωσης  $\eta_{conc,j}$
- και της ωμικής υπέρτασης  $\eta_{o,j}$  του ηλεκτροδίου

Σε απόλυτη τιμή, η συνολική υπέρταση του ηλεκτροχημικού στοιχείου είναι ίση με το άθροισμα των απολύτων τιμών των υπερτάσεων των ηλεκτροδίων του και της ωμικής πτώσης τάσης:

$$|\eta| = |\eta_a| + |\eta_c| + |IR_e| \quad (2.19)$$

όπου με  $a$  και  $c$  δηλώνονται αντίστοιχα η άνοδος και η κάθοδος και με  $R_e$  συμβολίζεται η ωμική αντίσταση του ηλεκτρολύτη.

## 2.2.6 Ηλεκτροχημική κινητική

Στα ηλεκτροχημικά στοιχεία στερεού ηλεκτρολύτη, που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες, έχει βρεθεί ότι οι αντιστάσεις στη μεταφορά μάζας είναι σχετικά μικρές. Επίσης, για όχι υπερβολικά ψηλές τιμές ρεύματος, η υπέρταση συγκέντρωσης μπορεί να αγνοηθεί συγκρινόμενη με τις άλλες δύο μορφές υπέρτασης. Στα στοιχεία αυτά, δεδομένου ότι οι διεργασίες ιοντικής μεταφοράς μέσα στον ηλεκτρολύτη είναι πολύ γρήγορες, ότι η υπέρταση ενεργοποίησης συνεισφέρει κυρίως στην συνολική υπέρταση του στοιχείου. Η συσχέτιση μεταξύ της υπέρτασης του ηλεκτροδίου ( $n$ ) και του εφαρμοζόμενου ρεύματος ( $I$ ) για μία αντίδραση μεταφοράς φορτίου περιγράφεται από την εξίσωση Butler-Volmer :

$$I = I_0 \left[ e^{(\alpha_a F \eta_{act}) / (RT)} - e^{-(\alpha_c F \eta_{act}) / (RT)} \right] \quad (2.20)$$

στην οποία συμβολίζονται με:

$I$ : η πυκνότητα του ρεύματος που διαρρέει τα ηλεκτρόδια  $j$

$I_0$ : η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής

$\alpha_a, \alpha_c$ : ο ανοδικός και καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου

$T$ : η απόλυτη θερμοκρασία σε K

$F$ : η σταθερά του Faraday

$R$ : η παγκόσμια σταθερά των αερίων

Πυκνότητα ρεύματος  $I_0$  και οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου  $\alpha_a, \alpha_c$

Η παράμετρος  $I_0$  είναι μία από τις σημαντικότερες της ηλεκτροχημείας στερεάς κατάστασης. Όταν η ταχύτητα της ανοδικής αντίδρασης ( $I(+), I > 0$ ) είναι ίδια με την ταχύτητα της καθοδικής αντίδρασης ( $I(-), I < 0$ ), δηλαδή ισχύει:

$$I = I(+) + I(-) = 0 \quad (2.21)$$

Ολική	Ανοδική	Καθοδική
Πυκνότητα	Πυκνότητα	Πυκνότητα
Ρεύματος	Ρεύματος	Ρεύματος

Τότε  $I_0 = I(+)=I(-)$ . Η τιμή της  $I_0$  αποτελεί το μέτρο των αντιστάσεων στη μεταφορά φορτίου στην τριεπιφάνεια: *καταλύτη/ στερεού ηλεκτρολύτη/ αέριας φάσης*.

Όσο μεγαλύτερη τιμή έχει η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής, τόσο μικρότερη είναι η αντίσταση στη μεταφορά φορτίου, της διαχωριστικής επιφάνειας. Αντίθετα, όσο μικρότερη τιμή έχει τόσο μεγαλύτερη είναι η αντίσταση, δηλαδή η πολωσιμότητα(υπέρταση).

Έχει βρεθεί ότι η ποσότητα  $I_0$  είναι ανάλογη με το μήκος  $l$  της τριεπιφάνειας και εξαρτάται από:

- τη φύση του ηλεκτροδίου (μέγεθος κόκκων, πορώδες, κλπ.),
- την κάλυψη του ηλεκτροδίου από τα ροφημένα είδη,
- τη θερμοκρασία λειτουργίας και την αέρια σύσταση που περιβάλλει το ηλεκτρόδιο και
- την αντίδραση που λαμβάνει χώρα

Οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου είναι ανεξάρτητοι της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και της θερμοκρασίας, ενώ οι τιμές τους καθορίζουν το συνολικό μηχανισμό μεταφοράς φορτίου στο ηλεκτρόδιο, συμπεριλαμβανομένων και των καθαρά χημικών βημάτων.

### 2.3 ΤΥΠΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Ο σχεδιασμός ενός Η.Σ.Κ. εξαρτάται κυρίως από το είδος και τον τύπο του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων –καταλυτών (άνοδος και κάθοδος) που το συνθέτουν. Στην άνοδο τροφοδοτείται το καύσιμο και στην κάθοδο το οξειδωτικό(συνήθως οξυγόνο αλλά και διοξείδιο του άνθρακα). Η βασική λειτουργία του ηλεκτρολύτη στηρίζεται στην εύκολη μετακίνηση των ιόντων στο εσωτερικό του και στην ελάχιστη ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα με στόχο να αποφεύγονται οι απώλειες και να διατηρείται η ομαλή λειτουργία του Η.Σ.Κ. Παράλληλα, ο ηλεκτρολύτης λειτουργεί και σε διαχωριστική επιφάνεια ανάμεσα στο οξειδωτικό και στο καύσιμο, με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η απευθείας αντίδραση τους μέσα στο ηλεκτροχημικό στοιχείο.

Επίσης ο ηλεκτρολύτης καθορίζει και το εύρος της θερμοκρασίας λειτουργίας. Ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη το Η.Σ.Κ. μπορεί να ταξινομηθεί σε επτά κύρια είδη:

- Αλκαλικό στοιχείο καυσίμου (Alkaline Fuel Cell-AFC).

- Στοιχείο καυσίμου με ηλεκτρολύτη από φωσφορικό οξύ (Phosphoric Acid Fuel Cell-PAFC).
- Στοιχείο καυσίμου αγωγού πρωτονίων (Proton Exchange Membrane-PEMFC).
- Στοιχείο καυσίμου με ηλεκτρολύτη από τηγμένα ανθρακικά άλατα (Molten Carbonate Fuel Cell-MCFC).
- Ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cell-SOFC).
- Στοιχείο καυσίμου με βιοκαύσιμο (Biofuel Cell-BFC)
- Στοιχείο καυσίμου άμεσης επαφής μεθανόλης (Direct Methanol DMFC).

### 2.3.1 Αλκαλικό στοιχείο καυσίμου (Alkaline Fuel Cell-AFC)

Τα αλκαλικά στοιχεία καυσίμου αναπτύχθηκαν πρώτα στην Ευρώπη από τον Grove και συνεχίζουν μέχρι σήμερα να απορροφούν το μεγαλύτερο ποσοστό των ερευνητικών δραστηριοτήτων στη Γηραιά Ήπειρο, αφού εξακολουθούν να είναι εκείνα που παράγουν το μεγαλύτερο ηλεκτρικό δυναμικό. Η ραγδαία εξέλιξη τους οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκαν πρώτα από τη NASA στα διαστημικά οχήματα και κατά δεύτερο λόγο στη χρήση τους από τις αμυντικές βιομηχανίες.

Σ' ένα τέτοιο στοιχείο καυσίμου, ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από ένα διάλυμα καυστικού καλίου (KOH), η συγκέντρωση του οποίου εξαρτάται από τη θερμοκρασία λειτουργίας. Για σχετικά υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας (250°C), χρησιμοποιείται διάλυμα 85% κατά βάρος, ενώ για χαμηλές θερμοκρασίες (<120°C) η συγκέντρωση του διαλύματος κυμαίνεται μεταξύ 35-50% κατά βάρος. Για την αντίδραση στην άνοδο χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο νικελίου, ενώ για την αντίδραση στην κάθοδο χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο πλατίνας (Pt).

Η λειτουργία των αλκαλικών ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου θεωρείται ιδιαίτερα ικανοποιητική (υψηλές αποδόσεις, χρησιμοποίηση υλικών χαμηλού κόστους, μικρή διάβρωση των υλικών από το καυστικό κάλιο εξαιτίας της μικρής θερμοκρασίας λειτουργίας). Ωστόσο, το διοξείδιο του άνθρακα που βρίσκεται στον αέρα, αντιδρά με το καυστικό κάλιο και μειώνει την ενεργότητα του ηλεκτρολύτη ενώ παράλληλα κλείνει τους πόρους των ηλεκτροδίων μειώνοντας έτσι τη διάρκεια ζωής τους.

### 2.3.2 Στοιχείο καυσίμου με ηλεκτρολύτη από φωσφορικό οξύ (Phosphoric Acid Fuel Cell-PAFC)

Το Η.Σ.Κ. φωσφορικού οξέος χρησιμοποιεί ηλεκτρολύτη υγρού διαλύματος φωσφορικού οξέος 95% σε φορέα πυριτικού καρβιδίου. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε ένα τέτοιο στοιχείο είναι μεταξύ του  $H_2$  και του  $O_2$  παράγοντας  $H_2O$ , σύμφωνα με τις αντιδράσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω. Η θερμοκρασία λειτουργίας του στοιχείου κυμαίνεται περίπου στους  $200^\circ C$ . Μετρήσεις σε εκπομπές ρύπων σε μονάδα PAFC παράγωγής έδειξαν ότι είναι της τάξης του 1lb/MW/ημέρα για τα οξείδια του αζώτου ( $NO_x$ ) και οξείδια του θείου ( $SO_x$ ) για μονάδες 200 kW.

Τα κύρια μειονεκτήματα τους έχουν σχέση κυρίως με την απενεργοποίηση του καταλύτη. Παρά το γεγονός ότι τα στοιχεία αυτά λειτουργούν σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, η παρουσία του μονοξειδίου του άνθρακα σε ποσοστό μεγαλύτερο από 2% επιφέρει τη δηλητηρίαση του ηλεκτροκαταλύτη. Παρόμοια, η παρουσία θείου στο καύσιμο, η διάβρωση του άνθρακα και η συμπίκνωση μεγάλων ποσοτήτων νερού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μειώνουν τη διάρκεια ζωής του καταλύτη.

### 2.3.3 Στοιχείο καυσίμου αγωγού πρωτονίων (Proton Exchange Membrane-PEMFC)

Το PEMFC αποτελείται από ηλεκτρολύτη στερεού πολυμερές μέσα από τον οποίο διαχέονται τα ιόντα. Τα PEMFC είναι κατάλληλα για χρήση στις αυτοκινητοβιομηχανίες, αφού στα αυτοκίνητα απαιτείται γρήγορη εκκίνηση. Επίσης, σύμφωνα με το U.S.Department of Energy, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε χαμηλής ισχύος οχήματα καθώς επίσης και σε υποδεέστερες εφαρμογές, όπως π.χ. στην αντικατάσταση των μπαταριών στις βιντεοκάμερες. Τα ηλεκτρόδια είναι κατασκευασμένα από πλατίνα και οι θερμοκρασίες λειτουργίας κυμαίνονται από  $60-120^\circ C$ . Τα PEMFC παρουσιάζουν πλεονεκτήματα ως προς: α) το μικρό κόστος κατασκευής, β) την υψηλότερη πυκνότητα ηλεκτρικής ισχύος, γ) το γεγονός ότι δεν επηρεάζονται από το διοξείδιο του άνθρακα και δ) τη μεγαλύτερη διάρκεια ζωής που ανέρχεται στις 100000 ώρες λειτουργίας. Όσο αφορά στη διάρκεια ζωής θα πρέπει να αναφερθεί ότι ο μέσος όρος ζωής των υπολοίπων ηλεκτροχημικών στοιχείων δεν ξεπερνά τις 40000 ώρες.

Τα κύρια μειονεκτήματα τους είναι η αφυδάτωση, το υψηλό κόστος της μεμβράνης και η δηλητηρίαση των ηλεκτροκαταλυτών ακόμη και από ελάχιστα εκατομμυριοστά μονοξειδίου του άνθρακα(ppm CO).



### 2.3.4 Στοιχείο καυσίμου με ηλεκτρολύτη από τηγμένα ανθρακικά άλατα (Molten Carbonate Fuel Cell-MCFC)

Το MCFC είναι ηλεκτροχημικό στοιχείο στο οποίο, όταν τροφοδοτείται μεθάνιο (το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου) και υδρατμός, λαμβάνει χώρα αντίδραση αναμόρφωσης (προς  $H_2$ ) ηλεκτρόδιο αναμόρφωσης ανόδου. Το MCFC αποτελείται από ηλεκτρολύτη τηγμένων ανθρακικών αλάτων ( $LiKCO_3$ ), με θερμοκρασία λειτουργίας περίπου  $650^\circ C$ . Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας έχει σαν αποτέλεσμα τη χρησιμοποίηση φθηνού ηλεκτροκαταλύτη, συγκεκριμένα από νικέλιο, καθώς και μεγαλύτερη ευελιξία στη χρησιμοποίηση των διαθέσιμων καυσίμων. Η διάρκεια ζωής μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα ακόμη στοιχείο των MCFC, αφού μπορεί να φτάσει στις 40000 ώρες.

Στην κάθοδο το  $O_2$  και το  $CO_2$  μετατρέπονται σε ανθρακικά ιόντα, τα οποία διαχέονται μέσα από τον ηλεκτρολύτη προς την άνοδο, όπου αντιδρούν με το  $H_2$  προς σχηματισμό νερού απελευθερώνοντας ταυτόχρονα 2 ηλεκτρόνια. Βέβαια ως μειονέκτημα μπορεί να αναφερθεί η ανάγκη για συνεχής ανακύκλωση του διοξειδίου του άνθρακα.

Η απόδοση των MCFC σε παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αγγίζει το 50%, ενώ οι εκπομπές που εμφανίζουν σε  $NO_x$  και  $SO_x$  είναι αμελητέες. Γενικά, τα MCFC θεωρούνται σα μια πολύ ελπιδοφόρα επένδυση εξαιτίας του μικρού κόστους και της αποτελεσματικότητάς τους.

### 2.3.5 Ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cell-SOFC)

Το SOFC χρησιμοποιεί στερεό ηλεκτρολύτη, ο οποίος είναι κυρίως από "ντοπαρισμένη" ζιρκόνια. Το SOFC λειτουργεί σε θερμοκρασίες περίπου των  $1000^\circ C$  ή υψηλότερες. Σε αυτές τις θερμοκρασίες ο ηλεκτρολύτης παρουσιάζει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Η θερμοκρασία των προϊόντων που παράγονται από το στοιχείο είναι περίπου  $500^\circ C$  με  $800^\circ C$ , γεγονός που κάνει εφικτή τη χρησιμοποίησή του σε μονάδες συνδυασμένου κύκλου παράγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

Στην κάθοδο τροφοδοτείται αέρας, από τον οποίο το οξυγόνο που περιέχεται σε αυτόν διασπάται σε ιόντα, τα οποία διαχέονται μέσα από τον ηλεκτρολύτη προς το ηλεκτρόδιο που

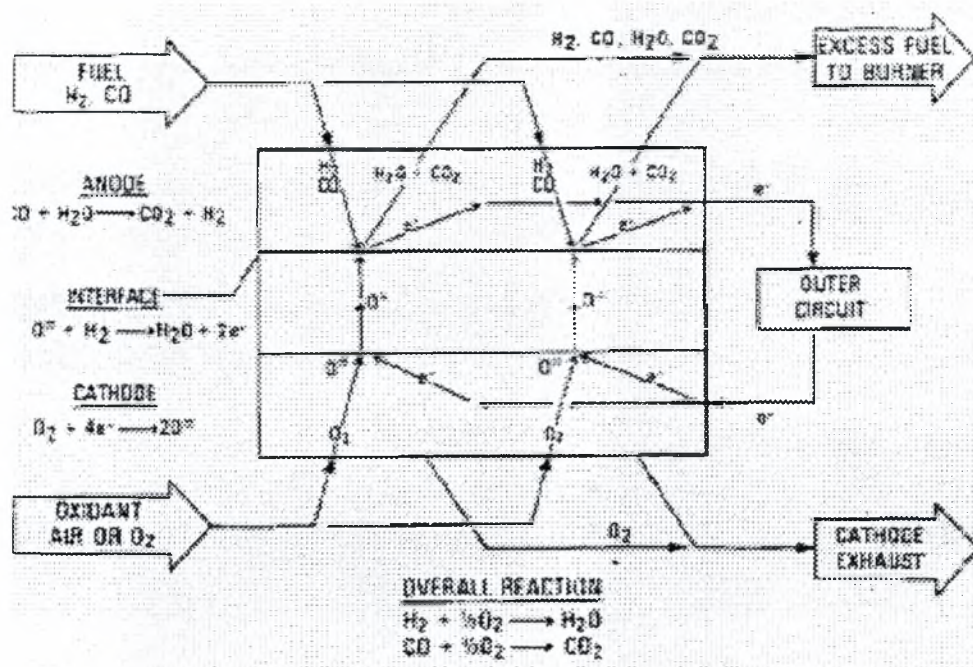
τροφοδοτείτε το καύσιμο κυρίως μονοξειδίο του άνθρακα και υδρογόνο, όπου αποδίδονται τα ηλεκτρόνια και παράγεται ηλεκτρική ενέργεια.

Το ηλεκτρόδιο της ανόδου αποτελείται από Ni και  $Y_2O_3$ -σταθεροποιημένη  $ZrO_2$ , η οποία παρεμποδίζει την πυρροσυσσωμάτωση των μεταλλικών μερών. Επίσης, εμποδίζει την θερμική διαστολή που εμφανίζεται με την χρησιμοποίηση άλλων υλικών. Η άνοδος είναι πορώδης σε ποσοστό 20-40% με σκοπό να διευκολύνει τη μεταφορά μάζας των αντιδρώντων και τη παραγωγή αερίων. Το συνηθισμένο υλικό που χρησιμοποιείται γ' αυτή είναι στρόντιο εμπλουτισμένο με λανθάνιο και μαγγάνιο ( $La_{1-x}Sr_xMnO_3, x = 0,10-0,15$ ).

Σε σύγχρονες κατασκευές τα SOFC έχουν επιδείξει τάση 0,6V ανά κελί και ηλεκτρικό ρεύμα  $232 A/ft^2$ . Η διάρκεια ζωής των SOFC κυμαίνεται περίπου στις 30000 ώρες, ενώ αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε πειραματικές μονάδες SOFC έδειξαν ότι μπορεί να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια με βαθμό απόδοσης 45 με 60%. Επίσης οι εκπομπές σε ρυπογόνες ουσίες ήταν σε χαμηλά επίπεδα. Η μη δυνατή διέλευση του  $N_2$  που περιέχεται στον αέρα καθιστά αδύνατη την παραγωγή  $NO_x$ .

Όπως έχει αναφερθεί, η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας των SOFC επιτρέπει την αντίδραση αναμόρφωσης (παραγωγή  $H_2$ ). Τα SOFC είναι τα πιο ανθεκτικά στοιχεία στο θείο. Η χρησιμοποίηση των SOFC σε βιομηχανικές εφαρμογές εμφανίζεται αρκετά ελκυστική. Αυτό συνεπάγεται από τα διάφορα πλεονεκτήματα που εμφανίζει, όπως:

- Η αντοχή στις επιβλαβείς ουσίες που μπορεί να περιέχει το καύσιμο.
- Η χρησιμοποίηση φτηνών καταλυτών εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας της αντίδρασης.
- Η σταθερότητα που παρουσιάζει ο στερεός ηλεκτρολύτης.
- Εξαιτίας της απουσίας της υγρής φάσης του ηλεκτρολύτη, δεν παρατηρούνται φαινόμενα, όπως της ρευστοποίησης των ηλεκτροδίων, της μετακίνησης ηλεκτρολυτικού υλικού αλλά και της ύγρανσης του καταλύτη.



Σχήμα 2.3.1 Σχηματικό διάγραμμα των αντιδράσεων που γίνονται σε ένα στοιχείο SOFC με ηλεκτρολύτη αγωγό ιόντων οξυγόνου.

### 2.3.6 Στοιχείο καυσίμου με βιοκαύσιμο (Biofuel Cell-BFC)

Αυτό το είδος στοιχείου καυσίμου αποτελεί συνδυασμό των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου και της βιοτεχνολογίας. Η διαφορά με τα υπόλοιπα Η.Σ.Κ., έγκειται στο γεγονός ότι, τα βιοστοιχεία χρησιμοποιούν ενζυματικούς καταλύτες. Επίσης, αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια όπως όλα τα υπόλοιπα στοιχεία.

Υπάρχουν τρεις τύποι BFC:

- με άμεση τροφοδοσία
- με έμμεση τροφοδοσία
- το φωτοβιοχημικό ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου.

Στο πρώτο το καύσιμο οξειδώνεται αμέσως στην κάθοδο, στο δεύτερο το καύσιμο πριν οξειδωθεί μετατρέπεται από μικροοργανισμούς, ενώ για τη λειτουργία του φωτοβιοχημικού fuel cell απαιτείται υπεριώδης ακτινοβολία.

### 2.3.7 Στοιχείο καυσίμου άμεσης επαφής μεθανόλης (Direct Methanol DMFC)

Τα DMFC (Direct Methanol Fuel Cells) αποτελούν ουσιαστικά έναν σύγχρονο τύπο των Ηλεκτροχημικών Στοιχείων Καυσίμου. Η λειτουργία τους είναι παρόμοια με τα PMFC αφού χρησιμοποιούν για ηλεκτρολύτη μια πολυμερική μεμβράνη. Παρόλα αυτά, όμως στα DMFC το καταλυτικό ηλεκτρόδιο της ανόδου απορροφά το υδρογόνο από την υγρή μεθανόλη αποτρέποντας με αυτόν τον τρόπο τη διαδικασία της αναμόρφωσης. Οι αποδόσεις των DMFC φθάνουν το 40% και λειτουργούν σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 120 ως 190°F. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες έχουμε υψηλότερες αποδόσεις.

Στον πίνακα 2.3.1 παρουσιάζεται η ταξινόμηση των Η.Σ.Κ. ανάλογα με το είδος του ηλεκτρολύτη, καθώς και τη θερμοκρασία λειτουργίας τους. Ενώ στον πίνακα 2.3.2 παρουσιάζονται εν συντομία οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια, καθώς επίσης και η μεταφορά ηλεκτρονίων. Επίσης στον πίνακα 2.3.3 παρουσιάζονται οι προτεινόμενοι ηλεκτροκαταλύτες ανάλογα με το είδος του Ηλεκτροχημικού Στοιχείου Καυσίμου.

**Πίνακας 2.3.1** Ταξινόμηση των κυριότερων τύπων Η.Σ.Κ.

Είδος Η.Σ.Κ.	Ονομασία	Ηλεκτρολύτης	Θερμοκρασία λειτουργίας °C
Αλκαλικό	AFC	Διάλυμα ΚΟΗ	50-260
Φωσφορικού οξέος	PAFC	Φωσφορικό οξύ	50-200
Αγωγού πρωτονίων	PEMFC	Στερεό πολυμερές	60-120
Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων	MCFC	LiKCO <sub>3</sub>	600-650
Στερεού Ηλεκτρολύτη	SOFC	Σταθεροποιημένη ζirkονία	900-1000
Άμεσης επαφής Μεθανόλης	DMFC	Θεϊκό οξύ ή στερεό πολυμερές	50-120

**Πίνακας 2.3.2** Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια καθώς και η μεταφορά ηλεκτρονίων.

Είδος Η.Σ.Κ.	Άνοδος	Μεταφορά Ιόντων	Κάθοδος
Αλκαλικό	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\leftarrow OH^-$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
Φωσφορικού οξέος	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H^+ \rightarrow$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
Αγωγού πρωτονίων	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H^+ \rightarrow$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$\leftarrow CO_3^{2-}$	$O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$
Στερεού Ηλεκτρολύτη	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	$\leftarrow O^{2-}$	$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$

**Πίνακας 2.3.3** Προτεινόμενοι ηλεκτροκαταλύτες για Η.Σ.Κ.

Είδος Η.Σ.Κ.	Καταλύτης Ανόδου	Καταλύτης Καθόδου
Αλκαλικό	Pt/Au, Pt, Ag	Pt/Au, Pt, Ag
Φωσφορικού οξέος	Pt	Pt/Cr/Co, Pt/Ni
Αγωγού πρωτονίων	Pt, Pt/Ru	Pt
Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων	Ni, Ni/Cr	Li/NiO
Στερεού Ηλεκτρολύτη	Ni/ZrO <sub>3</sub>	LaSrMnO <sub>3</sub>

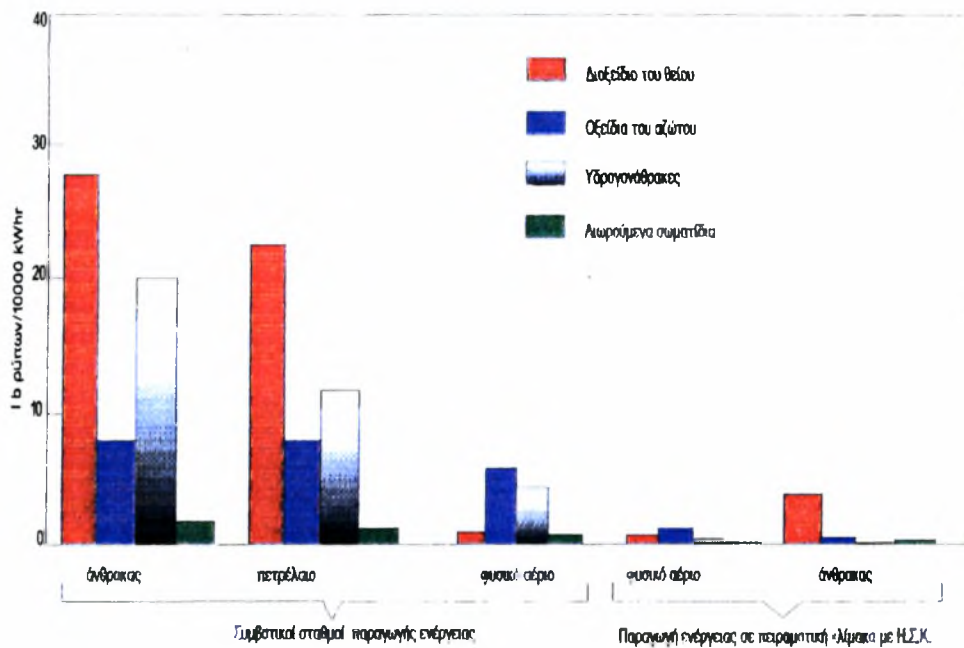
#### 2.4. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ Η.Σ.Κ.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των κελιών καυσίμου σε σύγκριση με άλλες συσκευές μετατροπής ενέργειας.

##### ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

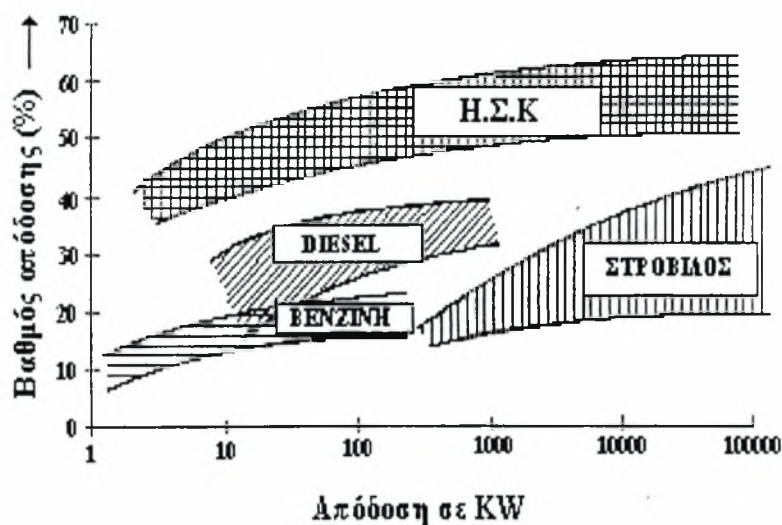
1. Καλύτερη εκμετάλλευση της χαμένης ενέργειας των ορυκτών καυσίμων λόγω του υψηλού βαθμού απόδοσης

## 2. Μικρός δείκτης μόλυνσης



**Σχήμα 2.4.1** Διάγραμμα σύγκρισης των ρύπων διαφόρων καυσίμων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με τις συμβατικές μεθόδους και με τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου.

3. Παραγωγή πόσιμου νερού σε συστήματα υδρογόνου-οξυγόνου.
4. Μικρός αριθμός κινητών τμημάτων (αντλίες, ανεμιστήρες, φυσητήρες)
5. Μικρός δείκτης θορύβου (αντικατάσταση των γεννητριών με μηχανή)
6. Μικρά έξοδα συντήρησης, αναλώσιμα κομμάτια (λίγα συστατικά μαζικής παραγωγής)
7. Γρήγορος χρόνος εκκίνησης των χαμηλής θερμοκρασίας συστημάτων
8. Το αναπαραγωγικό σύστημα υδρογόνου-οξυγόνου, ένα σύστημα αποθήκευσης ενέργειας για εφαρμογές στο διάστημα
9. Η ικανότητα να χρησιμοποιεί χαμηλού κόστους καύσιμα σε συστήματα υψηλής θερμοκρασίας
10. Υψηλότερη απόδοση με τη χρησιμοποίηση της θερμότητας στα συστήματα με υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας



Σχήμα 2.4.2 Βαθμός απόδοσης μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος

#### ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

1. Το υψηλό αρχικό κόστος του συστήματος (καταλύτες, μεμβράνες, αλλά βοηθητικά εξαρτήματα)
2. Το μεγάλο βάρος και όγκου για την αποθήκευση των αέριων καυσίμων.
3. Ακριβώς 30% από την αποθηκευμένη ενέργεια χρειάζεται για υδροποίηση του υδρογόνου
4. Υψηλή τιμή του καθαρού υδρογόνου
5. Τωρινή έλλειψη υποδομή για διανομή υδρογόνου
6. Υπολογισμένες ώρες των κελιών καυσίμου (40000 για τα όξινα και 10000 για τα αλκαλικά)
7. Η υποβάθμιση των ηλεκτροδίων και η ανάγκη για απομάκρυνση σχεδόν όλου του CO<sub>2</sub> από τα κελιά υδρογόνου και του αέρα από τα αλκαλικά κελιά.
8. Η παραγωγή της απευθείας οξείδωσης των υδρογονανθράκων ξεκίνησε μόλις μετά 30 χρόνια έρευνας.

#### **2.5. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ Η.Σ.Κ.**

Όταν ο Grove “ανακάλυψε” τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου, κανείς ίσως δεν φανταζόταν την επανάσταση που θα έφερναν οι “νέες” αυτές συσκευές, καθώς επίσης και το ευρύ φάσμα εφαρμογών τους.

Οι πρώτες εφαρμογές των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου αφορούσαν στα διαστημικά προγράμματα της NASA. Η πιο επιτυχημένη εφαρμογή τους ήταν η χρησιμοποίηση ενός AFC για το διαστημικό πρόγραμμα Apollo. Το αλκαλικό στοιχείο, που χρησιμοποιήθηκε, στηριζόταν στην τεχνολογία του 1930, με καύσιμο καθαρό υδρογόνο, θερμοκρασία λειτουργίας 200-240°C και με ηλεκτρολύτη ένα διάλυμα KOH 45% κ.β. Ακόμη και σήμερα, τα Η.Σ.Κ. χρησιμοποιούνται με επιτυχία στα διαστημικά προγράμματα. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης για πρώτη φορά στην Αμερική για μεταφορικούς σκοπούς. Σήμερα υπάρχουν αρκετά ερευνητικά προγράμματα για την εξέλιξη των κατάλληλων ηλεκτροχημικών στοιχείων (φωσφορικού οξέος και στερεού πολυμερούς), τα οποία χρηματοδοτούνται από το Υπουργείο Μεταφορών και Τεχνολογίας της Αμερικής, για να χρησιμοποιηθούν σε λεωφορεία αστικών δρομολογίων, με μελλοντικό στόχο την εφαρμογή τους και σε οχήματα ιδιωτικής χρήσης. Ως ελπιδοφόρο για τη χρησιμοποίηση των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου αρχίζει να αποτελεί το ηλεκτρικό αυτοκίνητο. Η εταιρία DOE έχει σχεδιάσει με SPFC αυτοκίνητα και με PAFC φορτηγά και λεωφορεία.

Μεγάλη πρόοδο στα ηλεκτρικά αυτοκίνητα έχει πραγματοποιήσει και η αυτοκινητοβιομηχανία Chrysler. Έχει αναπτύξει ένα ηλεκτρικό αυτοκίνητο το οποίο έχει πάνω από 80 mpg οικονομία καυσίμου, καλή εκτέλεση και γρήγορη επαναφόρτιση. Η παραγωγή ενέργειας του Η.Σ.Κ. είναι 20 έως 50 kW. Η διάρκεια μεταξύ επαναφόρτισης του αυτοκινήτου γίνεται κάθε 400 μίλια, ενώ η κατανάλωση του είναι 1 γαλόνι ανά 80 μίλια. Η επιτάχυνση 0-60 miles γίνεται κάτω από 7 sec και επιπλέον έχουμε μείωση του βάρους κατά 40%.

Επίσης, στον ίδιο τομέα η Mercedes-Benz παρουσιάζει και αυτή ένα αξιόλογο επίτευγμα το NECAR II. Το Η.Σ.Κ. που χρησιμοποιεί παράγει 50 kW ισχύ, ενώ η τάση του κυμαίνεται από 180 έως 200V. Η τελική του ταχύτητα φτάνει τα 110 km/h και η αυτονομία του ανέρχεται στα 250 χιλιόμετρα.



Η ELENKO έχει αναπτύξει πολυστρωματικά ηλεκτρόδια διάχυσης αερίων βασισμένο σε γραφίτη με δεσμούς PTFE και στρώματα άνθρακα από επινικλωμένη επιφάνεια και ένα πορώδες PTFE στην πλευρά του αερίου. Η πλατίνα είναι περίπου  $0.3 \text{ mg/cm}^3$ . Το πάχος του ηλεκτροδίου είναι λιγότερο από  $0.5 \text{ mm}$ . Στο δικό της αυτοματοποιημένο εργοστάσιο κατασκευής, η εταιρία μπορεί να παράγει πάνω από 200.000 ηλεκτρόδια το χρόνο. Αυτό είναι ίσο με 2000kW παραγωγής ενέργειας των κελιών καυσίμου. Τα ηλεκτρόδια είναι τοποθετημένα σε πλαίσια με μοριακή έγχυση χρησιμοποιώντας ABS θερμοπλαστικά υλικά. Τα σχηματιζόμενα ηλεκτρόδια είναι συγκολλημένα σε 24 κελιά, με μια έξοδο  $0.5 \text{ kW}$  το καθένα. Αυτή είναι η μικρότερη η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λειτουργικό πρότυπο. Τα πρότυπα μπορούν να συνδεθούν σε σειρά και/ή παράλληλες διατάξεις για να σχηματίσουν την ποσότητα που απαιτείται για τις συγκεκριμένες εφαρμογές. Η μεγαλύτερη εγκατάσταση κελιών καυσίμου, που χτίστηκε από την ELENKO και περιέχει 120 πρότυπα ( $52\text{kW}$ ), είναι ένας κινητός τροφοδοτήρας ενέργειας για την Βελγική Γεωλογική Υπηρεσία. Έχει έξοδο 220 Volts και σκοπεύεται να χρησιμοποιηθεί στα μηχανικά τρυπάνια εδάφους. Τα ηλεκτρόδια έχουν μια κανονική λειτουργική διάρκεια ζωής 5000 ωρών. Το σύστημα χρησιμοποιεί μια κυκλοφοριακή αντλία με καταλύτη KOH και ένα καθαριστήρα του CO<sub>2</sub> στην είσοδο ροής του αέρα. Το νερό συμπυκνώνεται στον ανακυκλωτήρα υδρογόνου το οποίο περιέχει και μια jet-αντλία.

Η ELENKO άρχισε το πεδίο δράσης της με τα ηλεκτρικά οχήματα μ' ένα φορτηγάκι της VW με ενέργεια 32 προτύπων ( $14\text{kW}$ ) κελιών καυσίμου H<sub>2</sub>-αέρα. Το όχημα ονομάστηκε "εργαστήριο πάνω σε ρόδες" και υπέστη πολλές μετατροπές. Η απόσταση που διένυε με συμπιεσμένο υδρογόνο αποθηκευμένο σε ατσάλινους κυλίνδρους ήταν περίπου 200 km.

Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου, και κυρίως το στοιχείο στερεού πολυμερούς, βρίσκουν πολλές και σημαντικές εφαρμογές στον στρατιωτικό τομέα. Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία χρησιμοποιούνται για την κίνηση συμβατικών αλλά και θαλασσίων οχημάτων, όπως υποβρύχια, προσφέροντας πολλά πλεονεκτήματα. Τα PAFC, λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας του μικρού βάρους και σχήματος, χρησιμοποιούνται και για τον εξοπλισμό των στρατιωτών, όπως για παράδειγμα στις επικοινωνίες κλπ.

Εκτός όμως από τις παραπάνω ειδικές εφαρμογές, τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου βρίσκουν εμπορικές και βιομηχανικές εφαρμογές. Πολλές από τις γνωστές βιομηχανίες κατασκευής ηλεκτρικών οικιακών συσκευών είναι χρηματοδότες ερευνητικών προγραμμάτων που αφορούν στα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου. Για παράδειγμα η Westinghouse Electric

Corporation χρηματοδοτεί ένα πρόγραμμα εξέλιξης ενός PAFC, για την κατασκευή ενός συστήματος κλιματισμού.

Μια άλλη δυναμική περιοχή εφαρμογής των ηλεκτροχημικών στοιχείων αφορά στην κάλυψη των αναγκών με φτηνή ηλεκτρική ενέργεια, διαφόρων μεγάλων συγκροτημάτων, όπως βιομηχανίες, νοσοκομεία, γραφεία ακόμη και οικισμοί.

Υπάρχουν επίσης και αξιόλογες προτάσεις για τη χρησιμοποίηση των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου, όπως το στοιχείο βιοκαυσίμου, για καθαρά ιατρικούς σκοπούς.

## 2.6 ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΕΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ

Αν και τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου βρίσκουν πολλές και σημαντικές εφαρμογές, όπως ήδη αναφέρθηκε, ορισμένα προβλήματα, κυρίως λειτουργικής και οικονομικής υφής, απαιτούν μια συνεχή έρευνα για την αντιμετώπισή τους. Σήμερα, οι έρευνες που αφορούν στα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου εστιάζονται κυρίως στους εξής τομείς:

- **στην αύξηση του χρόνου ζωής.** Το σημαντικότερο πρόβλημα στην λειτουργία των ηλεκτροχημικών στοιχείων είναι η διάβρωση και η ελάττωση της δραστηριότητας του ηλεκτροκαταλύτη με την πάροδο του χρόνου. Πολλές από τις προσμίξεις, που πιθανόν να υπάρχουν στο αέριο που χρησιμοποιείται σαν καύσιμο, όπως μονοξείδιο του άνθρακα, αμμωνία υδρόθειο κ.λ.π., προκαλούν διάφορα προβλήματα, τα οποία ποικίλουν ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτροχημικού στοιχείου (βλ. τύποι ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου).
- **στην ελάττωση του κόστους κατασκευής και λειτουργίας.** Πολλά από τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των στοιχείων, όπως λευκόχρυσος, μεμβράνες πολυμερούς κ.α., είναι αρκετά ακριβά, με αποτέλεσμα να αυξάνουν το κόστος κατασκευής και λειτουργίας του στοιχείου.
- **στην αύξηση της απόδοσης.** Αν και οι αποδόσεις των ηλεκτροχημικών στοιχείων είναι ήδη αρκετά υψηλές, υπάρχουν σημαντικές απώλειες. Το μεγαλύτερο μέρος αυτών των απωλειών οφείλεται κυρίως στις ωμικές αντιστάσεις και στις αντιστάσεις λόγω της πολοσιμότητας που αναπτύσσεται κατά τη λειτουργία του στοιχείου.
- **μείωση του όγκου του Η.Σ.Κ. και των δεξαμενών καυσίμου.** Πολλές εταιρίες προσπαθούν να μειώσουν τον όγκο των Η.Σ.Κ με στόχο μια πιο εργονομική και ουσιαστική χρήση τους. Ιδιαίτερα οι αυτοκινητοβιομηχανίες, π.χ. Chrysler, Mercedes-Benz, εστιάζουν τις προσπάθειές τους για μείωση του όγκου των Η.Σ.Κ. και των δεξαμενών καυσίμου λόγω του ήδη περιορισμένου χώρου του οχήματος.

Οι μεγάλες δυνατότητες των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου κάνουν αναμφισβήτητη την άποψη ότι στο πολύ κοντινό μέλλον θα γίνουν εμπορικά ανταγωνιστικά με τα άλλα συμβατικά συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Οι προσδοκίες από τις “νέες” αυτές συσκευές παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας είναι πολύ υψηλές και η ανάπτυξη τέτοιων συστημάτων αποτελεί μία πολύ ελπιδοφόρα επένδυση.

## **2.7 ΓΕΝΙΚΕΣ ΘΕΩΡΗΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΟ**

### **2.7.1 Συμβατική τεχνολογία για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. - Περιβαλλοντικές επιπτώσεις.**

Τα περιβαλλοντικά προβλήματα αποκτούν μέρα με τη μέρα όλο και μεγαλύτερη βαρύτητα και παγκόσμια εμβέλεια. Η αλλαγή του κλίματος, η εξάντληση του όζοντος, η μείωση της βιοποικιλότητας, η καταστροφή των δασών και η ενεργειακή κρίση απειλούν πλέον την οικολογική ισορροπία ολόκληρου του πλανήτη.

Μέσα σε αυτό το πλαίσιο η χώρα μας καλείται να προσαρμόσει την περιβαλλοντική της πολιτική και να αναλάβει τις ευθύνες της τόσο σε ευρωπαϊκό όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο. Τα επόμενα χρόνια αναμένεται αύξηση του διεθνούς ανταγωνισμού και στο χώρο της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Οι ανοδικές τάσεις στις δραστηριότητες και στην ανάπτυξη θα ασκήσουν ακόμα μεγαλύτερες πιέσεις στους φυσικούς πόρους, στο περιβάλλον και, σε τελική ανάλυση, στην ποιότητα της ζωής.

Με τη συνθήκη του Μάαστριχ προστίθενται νέες διατάξεις και τίθενται νέοι στρατηγικοί στόχοι που διαμορφώνουν τα καθήκοντα και τα δικαιώματα των πολιτών για το περιβάλλον. Βρισκόμαστε στην έναρξη μιας περιόδου όπου υπάρχει μεγαλύτερη συμμετοχή του πολίτη στη λήψη αποφάσεων και αύξηση της ευθύνης του για το περιβάλλον. Η ενσωμάτωση της περιβαλλοντικής πολιτικής στις άλλες πολιτικές και η αυτοδέσμευση των παραγωγικών δυνάμεων, με σκοπό την προστασία του περιβάλλοντος, αποτελούν αναγκαίες προϋποθέσεις για να επιτευχθεί ο στόχος της βιώσιμης ανάπτυξης.

Δύο είναι τα πιθανά σενάρια για τη μελλοντική Ελλάδα: α) θα είναι πιο καθαρή, πιο υγιεινή, πιο όμορφη και πιο πλούσια η χώρα μας κατά τον επόμενο αιώνα, ή β) θα συνεχίσει να υποφέρει από την αυξανόμενη ρύπανση του αέρα, του νερού και του εδάφους μας, από τη συνεχιζόμενη απώλεια δασών και από την αύξηση των ασθενειών που ενδέχεται να οφείλονται στον όλο και πιο αστικό, βιομηχανικό τρόπο ζωής.

Από μια άποψη η σημερινή προοπτική της Ενωμένης Ευρώπης θεωρείται αισιόδοξη: Οι βιομηχανικές εκπομπές τοξικών ουσιών, όπως είναι ο μόλυβδος, το κάδμιο και ο υδράργυρος, έχουν

μειωθεί σημαντικά. Οι εκπομπές διοξειδίου του θείου, οι οποίες έχουν πολύ σοβαρές επιπτώσεις στα δάση και στις λίμνες, έχουν μειωθεί σημαντικά. Οι χημικές ουσίες, οι οποίες καταστρέφουν το προστατευτικό στρώμα του όζοντος της στρατόσφαιρας γύρω από τη γη, έχουν απαγορευθεί ή τείνουν να εκλείψουν.

Οι ανακυκλούμενες ποσότητες συνεχώς αυξάνονται. Η επεξεργασία των λυμάτων έχει βελτιώσει την κατάσταση των ποταμών μας και των λιμνών μας σε τέτοιο βαθμό, που ακόμη και ο σολομός επέστρεψε στους παλιούς χώρους αναπαραγωγής του. Παρατηρείται λοιπόν ότι το περιβάλλον στην Ευρωπαϊκή Ένωση τυγχάνει ανυπέβλητης νομικής προστασίας.

Άλλοι, όμως, υποστηρίζουν ότι μόνο ορισμένα από τα πιο απλά περιβαλλοντικά προβλήματα έχουν λυθεί. Τα μελλοντικά προβλήματα δεν είναι και τόσο εύκολο να κατανοηθούν και να τεθούν υπό έλεγχο. Οι πιέσεις στο περιβάλλον θα αυξηθούν, καθώς 'οικονομική ανάπτυξη' σημαίνει αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας και υλικών, αύξηση των αποβλήτων και της ρύπανσης. Αυτές οι τάσεις εξακολουθούν να προκαλούν συχνά ανεπανόρθωτες απώλειες στη γη, στους οικοτόπους, στη βιοποικιλότητα των φυσικών τόπων και των φυσικών πόρων. Συνεπάγονται επομένως τοπικές περιφερειακές και παγκόσμιες αλλαγές στις συνθήκες του περιβάλλοντος, οι οποίες δε μπορούν να αναστραφούν κατά τη διάρκεια της ζωής μας.

Τα ακόλουθα στοιχεία δείχνουν ορισμένες ανησυχητικές τάσεις που παρατηρούνται στην Ευρωπαϊκή Ένωση από τις περιβαλλοντικές πιέσεις που εξακολουθούν να αυξάνονται. Για παράδειγμα:

- αύξηση κατά 25% της κατανάλωσης μέχρι το 2010 και κατά 20% των εκπομπών άνθρακα σε σύγκριση με το 1990,
- αύξηση κατά 25% του αριθμού αυτοκινήτων και κατά 17% των διανυόμενων αποστάσεων το 2000 σε σύγκριση με το 1990,
- αύξηση κατά 63% των χρησιμοποιούμενων λιπασμάτων από τον 1970 μέχρι το 1988,
- αύξηση κατά 35% των στερεών απορριμμάτων από το 1987 μέχρι το 1992,
- αύξηση κατά 35% της μέσης κατανάλωσης νερού από το 1970 μέχρι το 1985,
- αύξηση κατά 60% του μεσογειακού τουρισμού μέχρι το έτος 2000 σε σύγκριση με το 1990.

Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι η προϋπόθεση για τη βιώσιμη ανάπτυξη είναι η διαμόρφωση μιας αποτελεσματικής πολιτικής ενημέρωσης με τη συμμετοχή και την υποστήριξη όλων των κοινωνικών ομάδων. Στα πλαίσια του Πέμπτου Προγράμματος Δράσης, η Ευρωπαϊκή Ένωση ξεκίνησε μια σειρά ενεργειών ενημέρωσης του κοινού, δημιουργίας δικτύων και κατάρτισης, η οποία είχε ως στόχο να περάσει το μήνυμα της βιωσιμότητας σε όλα τα κυβερνητικά επίπεδα και σε όλες τις κοινωνικές ομάδες.

Κάθε δραστηριότητα (ανθρώπινη, μηχανική, χημική κ.λ.π) υπόκειται στο αξίωμα της θερμοδυναμικής που καθορίζει ότι δεν είναι δυνατή η κατά 100% αξιοποίηση της και συνεπώς τμήμα της απορρίπτεται (απόβλητο) με διάφορες μορφές, όπως π.χ:

- Η καθημερινή διατροφή του ανθρώπου παράγει στερεά απορρίμματα και λύματα.
- Η κίνηση του αυτοκινήτου παράγει καυσαέρια.
- Η βιομηχανία παράγει στερεά, υγρά και αέρια απόβλητα.
- Η γεωργία απορρίπτει φυτοφάρμακα.

Μέχρι τον 19<sup>ο</sup> αιώνα οι περιορισμένες δραστηριότητες της ανθρωπότητας, σε γενικές γραμμές, δε δημιουργούσαν προβλήματα στους φυσικούς αποδέκτες (ποτάμια, λίμνες, έδαφος, ατμόσφαιρα) και το πρόβλημα των αποβλήτων ήταν σχεδόν ανύπαρκτο, επειδή οι εν λόγω αποδέκτες είχαν τη φυσική ικανότητα αυτοκαθαρισμού.

Τον 20<sup>ο</sup> αιώνα, μετά τη βιομηχανική έκρηξη, παρατηρήθηκε μεγάλη συγκέντρωση ανθρώπων σε διάφορα σημεία (πόλεις), δραστηριοτήτων (βιομηχανίες), εντατικών εκμεταλλεύσεων (γεωργία) και αλόγιστη υπερκατανάλωση, με αποτέλεσμα την κατακόρυφη αύξηση των αποβλήτων.

Η φυσική ικανότητα αυτοκαθαρισμού των αποδεκτών ξεπεράστηκε και άρχισε η συσσώρευση των ρύπων σε τοπικό, περιφερειακό αλλά και παγκόσμιο επίπεδο. Έτσι, η μέχρι πριν μερικές δεκαετίες δωρεάν φυσική παρεχόμενη κατεργασία των αποβλήτων μετατράπηκε σε δαπανηρή και δύσκολη τεχνολογία, που επιβάλλεται να ληφθεί από τις κοινωνίες, με καταβολή σημαντικού μέρους του πλούτου που δημιούργησαν και δημιουργούν από την απρογραμμάτιστη και πρόχειρη ανάπτυξη.

Η επισήμανση αυτή σε καμιά περίπτωση δεν σημαίνει αναστολή της ανάπτυξης αλλά συνεργασία και ανάληψη ευθυνών από τους υπευθύνους.

#### ▪ **Ατμοσφαιρική ρύπανση**

Ως σημαντικότερες πηγές της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι δυνατόν να θεωρηθούν: α) τα μέσα μεταφοράς, β) η οικιακή θέρμανση, γ) οι διεργασίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, δ) οι ανεπιθύμητες καύσεις και ε) οι βιομηχανικές καύσεις και εκπομπές. Στο Σχήμα 2.7.1 απεικονίζονται οι κυριότερες πηγές ρύπανσης και η συνολική συνεισφορά τους στην ατμοσφαιρική ρύπανση.



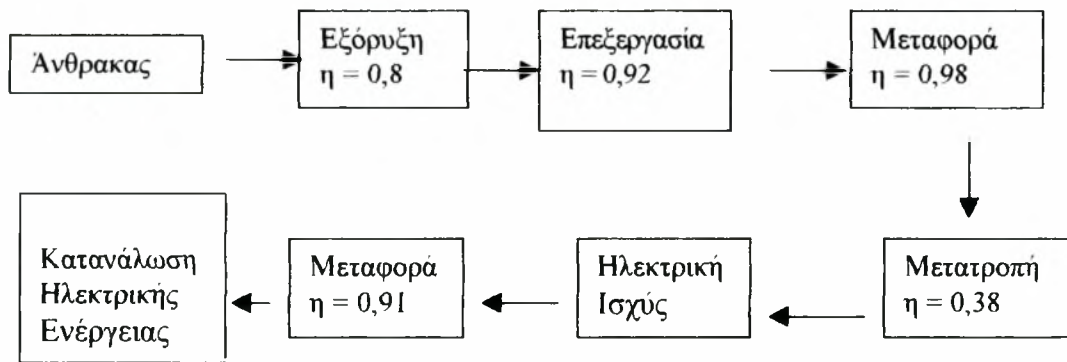
**Σχήμα 2.7.1** Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης και η συνολική συνεισφορά τους στην ατμοσφαιρική ρύπανση.

Διαπιστώνει κανείς ότι οι διεργασίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας συνεισφέρουν συνολικά κατά 13% περίπου.

Είναι γνωστό ότι ο δείκτης του βιοτικού επιπέδου των λαών σχετίζεται άμεσα με την ποσότητα ενέργειας που χρησιμοποιούν. Η αλματώδης αύξηση της ζήτησης ενέργειας και ιδιαίτερα της ηλεκτρικής οδηγεί στη δημιουργία νέων σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και στην επέκταση των ήδη υπαρχόντων.

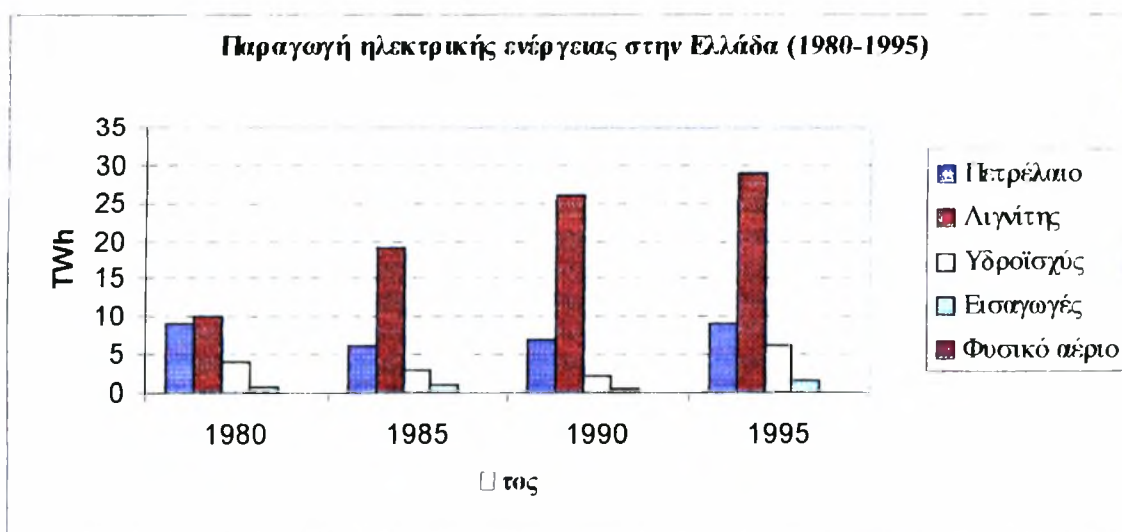
Το κυριότερο στάδιο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας είναι η διεργασία της **καύσης**, με την οποία επιδιώκεται να μετατραπεί η χημική ενέργεια, που "εμπεριέχει" το καύσιμο, σε ηλεκτρική, με ενδιάμεσο στάδιο αυτό της παραγωγής θερμότητας. Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις το καύσιμο είναι ορυκτό: πετρέλαιο ή βενζίνη (υγρό), φυσικό αέριο ή προπάνιο (αέριο), άνθρακας (στερεό).

Σήμερα το 40% της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται στον κόσμο στηρίζεται στην καύση του άνθρακα, γεγονός το οποίο στην Ελλάδα πρέπει να προσεχθεί ιδιαίτερα, εάν λάβει κανείς υπόψη τα αποθέματα λιγνίτη που διαθέτει. Η ποιότητα των ελληνικών λιγνιτών είναι μέτρια, χαμηλής θερμογόνου ικανότητας (950 kcal/kg έως 5000 kcal/kg) και με μεγάλο ποσοστό τέφρας (20%) και υγρασίας (33-60%). Η συμμετοχή του λιγνίτη στο σύνολο παραγωγής της ηλεκτρικής ενέργειας ήταν κατά το 1990 στο 76,4%. Η χρήση του άνθρακα έχει χαμηλό βαθμό απόδοσης που δεν ξεπερνά το 25% για τους ακόλουθους λόγους (Σχήμα 2.7.2):



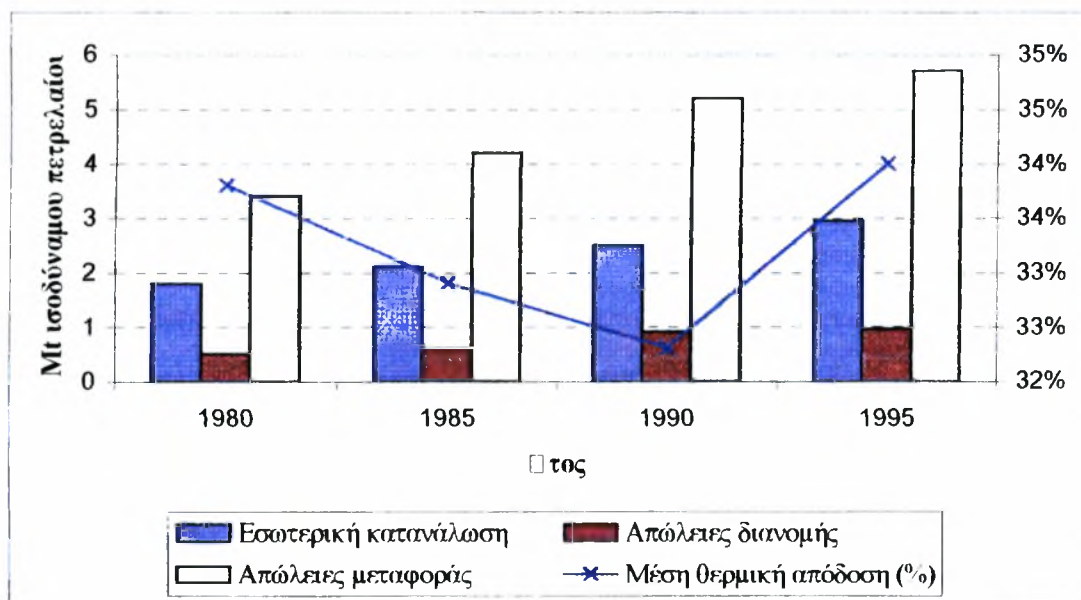
**Σχήμα 2.7.2** Συνολική απόδοση από τη χρήση άνθρακα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Σήμερα στην Ελλάδα λειτουργούν αρκετοί σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος οι οποίοι είναι είτε θερμικοί, είτε υδροηλεκτρικοί, ενώ υπάρχουν σε μικρό ποσοστό και σταθμοί που αξιοποιούν τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Το 1995 η Δ.Ε.Η είχε τη μεγαλύτερη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (9,198 GW ή το 98% της συνολικής), ενώ υπήρχε και παραγωγή από ιδιώτες (περίπου 921 MW). Κατά τη χρονική περίοδο 1990-1995 η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αυξήθηκε κατά 3,5%, φτάνοντας τα 42,3 TWh ( $10^{12}$ Wh), από τα οποία: το 68% προερχόταν από την καύση λιγνίτη, το 21% από την καύση πετρελαίου, το 9% από την υδροίσχύ και τέλος το 2% από το φυσικό αέριο και από εισαγωγές. Στο Σχήμα 2.7.3 απεικονίζονται οι κυριότερες καύσιμες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.



**Σχήμα 2.7.3.** Οι κυριότερες καύσιμες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται παγκόσμια για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

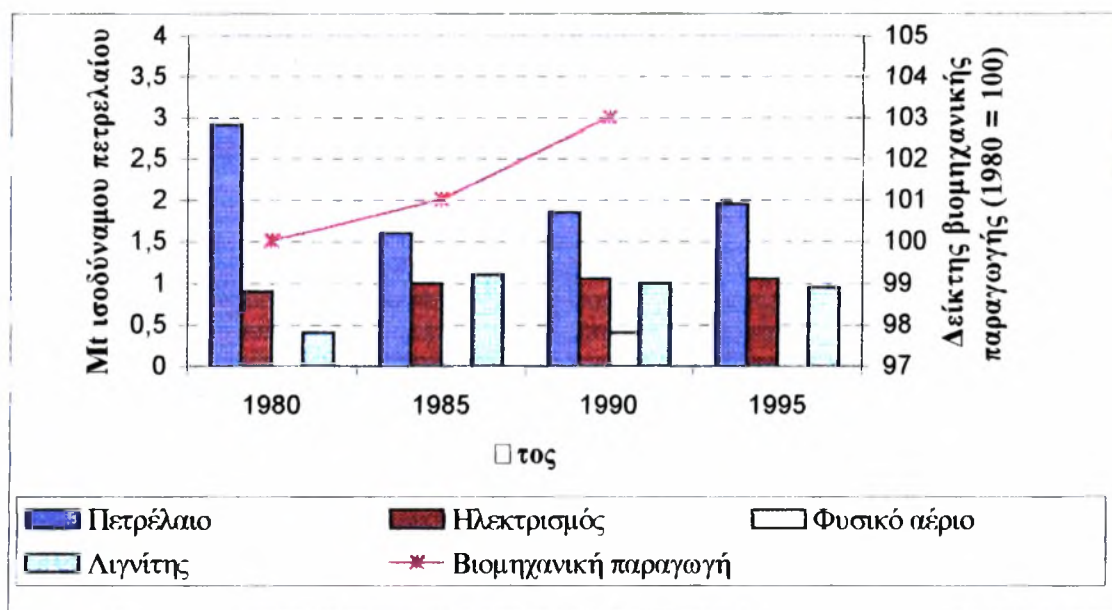
Παρατηρείται ότι η αύξηση της χρήσης του λιγνίτη κατά την περίοδο 1980-1990 είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του βαθμού απόδοσης από 34% σε 32,4%, ενώ μετά από βελτιώσεις που έγιναν στα εργοστάσια και το δίκτυο την περίοδο 1990-1995 αυξήθηκε στο 34,4%.



**Σχήμα 2.7.4.** Η αύξηση της χρήσης του λιγνίτη κατά την περίοδο 1980-1990

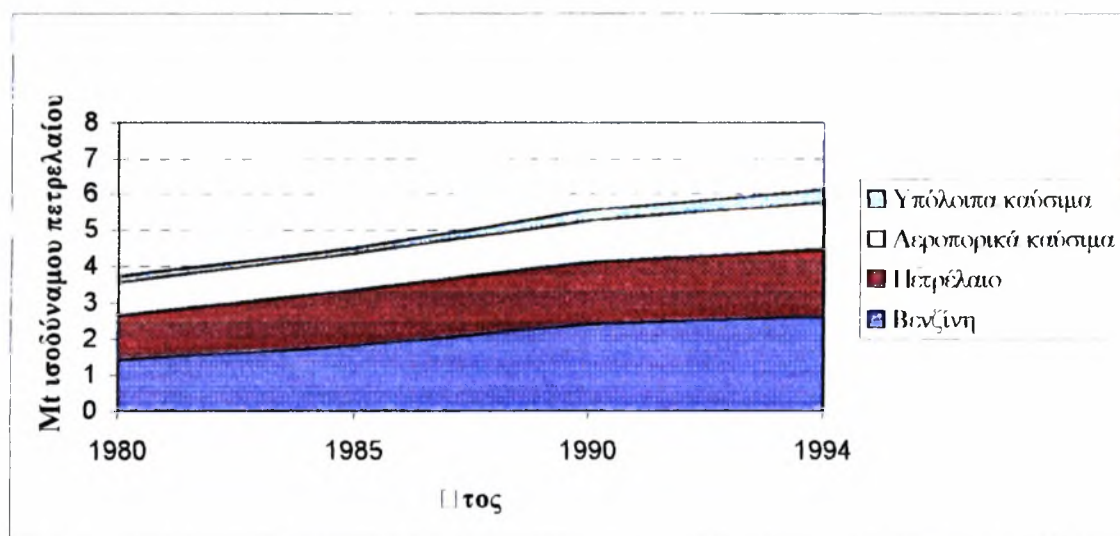
Η βιομηχανία το 1995 κατανάλωσε το 26% της συνολικής ενέργειας που καταναλώθηκε στη χώρα (3,9 Mtoe), ενώ μια σταθερή αύξηση παρατηρείται στη συνεισφορά της ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία πλησιάζει το 1995 το 27% της συνολικής ενέργειας (1 Mtoe).





Σχήμα 2.7.5. Οι κυριότερες μορφές ενέργειας που χρησιμοποιήθηκαν στη βιομηχανία την περίοδο 1990-1995 με βάση το δείκτη βιομηχανικής παραγωγής.

Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι κατά την περίοδο 1980-1995 διπλασιάστηκε η κατανάλωση ενέργειας αγγίζοντας τα 6,3 Mtoe ή το 44% της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας στην Ελλάδα. Από αυτά, το 99,7% προέρχεται από προϊόντα του πετρελαίου (βενζίνη στα αυτοκίνητα, Diesel στα φορτηγά, σκάφη, τρένα), καύσιμα για τα αεροπλάνα και λίγο LPG για τα ταξί.

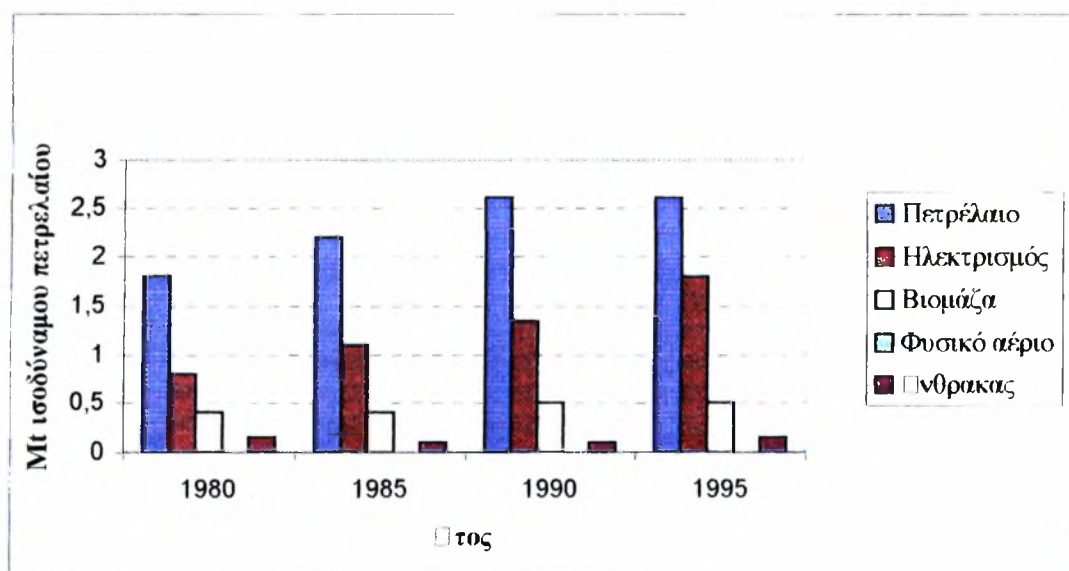


Σχήμα 2.7.6 Κατανάλωση ενέργειας κατά την περίοδο 1980-1995.

Το 1995 η κατανάλωση ενέργειας στον οικιακό και τριτογενή τομέα ανερχόταν στα 4,4 Μτοε ή στο 30% της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας της χώρας. Οι κύριες περιοχές κατανάλωσης είναι η θέρμανση χώρων και η παραγωγή θερμού νερού.

Η άνοδος του βιοτικού επιπέδου στην Ελλάδα και η αύξηση του αριθμού των κατοικιών είναι παράγοντες αύξησης των ενεργειακών αναγκών. Αντίθετα, η καλύτερη θερμική μόνωση των κτιρίων, η χρήση ηλιακών συλλεκτών για θέρμανση νερού στα διαμερίσματα και στα ξενοδοχεία, η τοποθέτηση διπλών τζαμιών και η αντικατάσταση των παλιών ηλεκτρικών και θερμικών συσκευών θεωρούνται ανασταλτικοί παράγοντες για την αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας.

Λαμβάνοντας υπόψη και τις ενεργειακές απαιτήσεις του γεωργικού τομέα, απεικονίζεται στο σχήμα 2.7.7 η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση της ηλεκτρικής ενέργειας (37% το 1995, 26% το 1980). Παρατηρείται μια σταθερότητα στην κατανάλωση, για ενεργειακούς σκοπούς, των παραγώγων του πετρελαίου (58% το 1995 και 58% το 1980). Παρά το γεγονός ότι η κατανάλωση βιομάζας και των στερεών καυσίμων παραμένει σταθερή, εμφανίζεται μια ποσοστιαία μείωση από το 16% το 1990 στο 12% το 1995, αποτέλεσμα της αύξησης της ζήτησης της ενέργειας. Μέχρι και το 1985, η βιομάζα χρησιμοποιείται μόνο στην επαρχία για θέρμανση. Στη συνέχεια, όμως, παρατηρείται μια σταδιακή αύξηση της χρήσης της βιομάζας σε αστικές περιοχές κυρίως εξαιτίας της αύξησης του πληθυσμού σ' αυτές καθώς επίσης και της απαίτησης εγκατάστασης τζακιών στα διαμερίσματα και στις μονοκατοικίες.



Σχήμα 2.7.7 Κατανάλωση ενέργειας στον οικιακό, γεωργικό και τριτογενή τομέα.

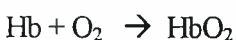
### 2.7.2 Ρύποι από την καύση λιγνίτη και άλλων ορυκτών καυσίμων

- Μονοξείδιο του άνθρακα

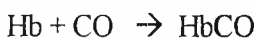
Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι προϊόν ατελών καύσεων οργανικών ουσιών, όταν είναι ανεπαρκής η τροφοδοσία σε οξυγόνο. Περιέχεται κυρίως στα καυσαέρια των αυτοκινήτων, ενώ οι βιομηχανίες και οι κεντρικές θερμάνσεις είναι συνήθως καλά ρυθμισμένες σε παροχή οξυγόνου.

Το CO, λόγω της μεγάλης ταχύτητας διάχυσης του, αποτελεί κύριο πρόβλημα της περιοχής όπου εκπέμπεται, ενώ η παρουσία του στο ύψος των αναπνευστικών οδών του ανθρώπου οφείλεται αποκλειστικά στα αυτοκίνητα. Σε κυκλοφοριακούς κόμβους, σε μεγάλα τούνελ και σε κλειστούς χώρους, όπως τα γκαράζ, οι μέσες ωριαίες συγκεντρώσεις του συχνά φθάνουν σε υψηλά επίπεδα.

Το μονοξείδιο του άνθρακα, το οποίο είναι ιδιαίτερος γνωστό για την τοξικότητά του, έχει σημαντικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία αλλά και γενικά στους ζώντες οργανισμούς. Η τοξική του δράση σχετίζεται με το αναπνευστικό σύστημα και με την ιδιότητα του να δεσμεύει την αιμοσφαιρίνη του αίματος, η οποία δρα ως φορέας του οξυγόνου από τους πνεύμονες στους ιστούς. Η αιμοσφαιρίνη σχηματίζει με το οξυγόνο την ζωτικής σημασίας οξυαιμοσφαιρίνη, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Παρουσία CO και δεδομένου ότι η χημική συγγένεια της αιμοσφαιρίνης με το CO είναι 240 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη αιμοσφαιρίνης-οξυγόνου, σχηματίζεται η καρβοξυαιμοσφαιρίνη από την παρακάτω αντίδραση:



η οποία εμποδίζει προφανώς την μεταφορά του οξυγόνου σε ζωτικά όργανα του ανθρώπινου οργανισμού.

Θεωρείται ότι δεν πρέπει να είναι περισσότερο από το 4% της αιμοσφαιρίνης του αίματος δεσμευμένη από το μονοξείδιο του άνθρακα. Σε άτομα που καπνίζουν το ποσοστό που έχουν δεσμεύσει, λόγω του καπνίσματος ξεπερνά το όριο του 4%. Για τα άτομα αυτά η ατμοσφαιρική ρύπανση προσθέτει

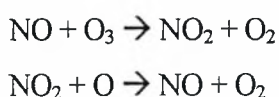
τις επιδράσεις της σ' αυτές του καπνίσματος. Αυτή η παρατήρηση δείχνει ότι είναι δυνατόν να δημιουργηθούν προβλήματα από την αθροιστική επίδραση παραγόντων, οι οποίοι από μόνοι τους δεν είναι δυνατόν να προκαλέσουν δυσάρεστες συνέπειες.

Οι επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO στην ατμόσφαιρα και του χρόνου έκθεσης. Η αύξηση του CO επηρεάζει τα ανθρώπινα όργανα και κυρίως τον εγκέφαλο, με αποτέλεσμα τη μείωση της ανθρώπινης πνευματικής και φυσικής ικανότητας. Η περαιτέρω έκθεση σε CO πέρα από πονοκεφάλους, ναυτία και μυϊκή αδυναμία μπορεί να οδηγήσει σε αναισθησία ακόμη και σε θάνατο (>500ppm CO)

- **Οξείδια του αζώτου**

Με τον όρο οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>) εννοούμε τα σπουδαιότερα για τη ρύπανση, το μονοξείδιο (NO) και το διοξείδιο (NO<sub>2</sub>).

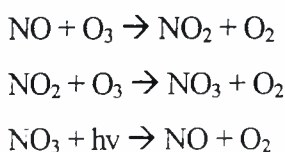
Το NO είναι υπεύθυνο για την καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος. Η καταστροφή αυτή συντελείται με τις παρακάτω 2 αντιδράσεις:



Και συνολικά :

$$\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$$

Στα κατώτερα στρώματα της στρατόσφαιρας, που επικρατούν υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος πραγματοποιούνται οι ακόλουθες αντιδράσεις, οι οποίες επιβαρύνουν επίσης την ύπαρξη του όζοντος:

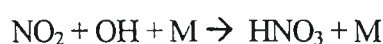


Και συνολικά:

$$2 \text{O}_3 + h\nu \rightarrow 3 \text{O}_2$$

Στα οξείδια του αζώτου οφείλεται και το φωτοχημικό νέφος το οποίο δημιουργείται και παρουσία ενεργών οργανικών ενώσεων και ηλιακού φωτός. Το φωτοχημικό νέφος με τη σειρά του προκαλεί

αρνητικές επιδράσεις στην υγεία του ανθρώπου, με ερεθισμό στα μάτια και αύξηση της συχνότητας εμφάνισης άσθματος στα αστικά περιβάλλοντα. Επιπρόσθετα, τα NO<sub>x</sub> προκαλούν την εμφάνιση οξείας βρογχίτιδας σε νήπια και παιδιά προσχολικής ηλικίας, όταν για παράδειγμα το NO<sub>2</sub> επί 24ωρη βάση ανέρχεται σε 118 έως 156μg/m<sup>3</sup> για μια περίοδο έκθεσης 6 μηνών. Όταν τα επίπεδα του NO<sub>2</sub> είναι της τάξης των 0,25 ppm και έχουν διάρκεια πάνω από 8 μήνες, παρατηρούνται επιπτώσεις και στη βλάστηση όπως για παράδειγμα πτώση των φύλλων. Στις νιτρικές ενώσεις οφείλεται επίσης και η διάβρωση των υλικών και των κατασκευών. Τέλος, τα NO<sub>x</sub> είναι υπαίτια και για το φαινόμενο της όξινης βροχής (όπως άλλωστε και το SO<sub>2</sub>) με τον σχηματισμό HNO<sub>3</sub>, σύμφωνα με την παρακάτω χημική αντίδραση:



Στα δυσμενή αποτελέσματα της όξινης βροχής συγκαταλέγονται η καταστροφή της χλωρίδας αλλά και οι μαζικοί θάνατοι υδρόβιων οργανισμών και ψαριών σε ποτάμια και λίμνες.

- **Φωτοχημικοί ρύποι (όζον)**

Στους ρύπους της κατηγορίας αυτής περιλαμβάνονται το όζον, το διοξείδιο του αζώτου, το νιτρικό οξύ, οι αλδεΐδες και οι οξειδωτικές ενώσεις.

Το όζον είναι τριατομικό μόριο οξυγόνου με διπλή επίδραση στην υγεία και συναντάται στα κατώτερα στρώματα της στρατόσφαιρας. Σχηματίζεται από το φυσικό διατομικό οξυγόνο και τις ακτίνες του ήλιου που σε αυτό το ύψος είναι δραστικές. Το σχηματιζόμενο εκεί ψηλά στρώμα όζοντος έχει μεγάλη αξία, διότι δεσμεύει το σύνολο σχεδόν του υπεριώδους τμήματος της ηλιακής ακτινοβολίας και εμποδίζει τις υπεριώδεις ακτίνες να φθάσουν στην επιφάνεια της γης. Εκτιμάται δε ότι χωρίς το όζον αυτό δεν θα υπήρχε ζωή στην επιφάνεια της γης.

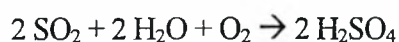
Πρόσφατα παρατηρήθηκε ελάττωση του στρώματος του όζοντος και μάλιστα το τμήμα της ατμόσφαιρας που είναι πάνω από τους πόλους κατά την περίοδο του φθινοπόρου “τρύπησε” τελείως. Υπολογίστηκε ότι μείωση κατά 1% της πυκνότητας του στρώματος του όζοντος επιφέρει αύξηση κατά 2% των καρκίνων του δέρματος. Στην αρχή, η μείωση του όζοντος αποδόθηκε στα αεροπλάνα μακρινών αποστάσεων που πετούν σε μεγάλα ύψη. Αργότερα, όμως, το φαινόμενο ερμηνεύτηκε ότι οφείλεται στη δράση οργανικών ενώσεων που ανήκουν στη κατηγορία των φθοροχλωροπαραγώγων οργανικών ενώσεων, όπως είναι το γνωστό φρέον, που χρησιμοποιείται ως ψυκτικό υγρό και ως προωθητικό αέριο στα σπρέυ. Το φρέον και οι παρόμοιες ενώσεις διαφεύγουν στην ατμόσφαιρα. Όσα μόρια αυτών των ενώσεων φθάνουν στην στρατόσφαιρα παγιδεύονται εκεί. Το υπεριώδες φως διασπά το μόριο τους και

ελευθερώνει δραστικό άτομο χλωρίου, το οποίο αντιδρά με το όζον και μπορεί να καταστρέψει μέχρι 100.000 άτομα όζοντος κάθε άτομο του.

Το όζον φυσιολογικά δεν υπάρχει στην τροπόσφαιρα, σχηματίζεται όμως από φωτοχημικές αντιδράσεις σε ρυπασμένη ατμόσφαιρα. Η παρουσία του στα χαμηλά στρώματα της ατμόσφαιρας είναι ανεπιθύμητη, γιατί έχει σοβαρές δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία. Είναι ισχυρό οξειδωτικό σώμα και τα τελευταία χρόνια γίνονται συστηματικές μελέτες για να προσδιοριστεί η επίδραση του πάνω στη θνησιμότητα, στην όξυνση χρόνιων αναπνευστικών νοσημάτων, στη μείωση των φυσικών δραστηριοτήτων και στον ερεθισμό των ματιών και του λαιμού.

- Οι ενώσεις του θείου

Οι ενώσεις του θείου θεωρούνται από τους πιο καταστροφικούς ρύπους, με το διοξείδιο του θείου ( $\text{SO}_2$ ) να έχει πρωτεύοντα ρόλο. Στην ατμόσφαιρα το  $\text{SO}_2$  αντιδρά φωτοχημικά και καταλυτικά με  $\text{O}_2$  για να σχηματίσει  $\text{SO}_3$ , το οποίο είναι ένα έντονα υγροσκοπικό μόριο που απορροφά αμέσως την υγρασία και σχηματίζει θειικό οξύ, με τη μορφή μικροσκοπικών σταγόνων. Η χημική αντίδραση είναι η ακόλουθη:



Η οξύτητα (pH) της βροχής αλλάζει εξαιτίας της ύπαρξης του θεικού οξέος (και του  $\text{HNO}_3$ ) που έχει διαλυθεί στις σταγόνες. Τα ισχυρά αυτά οξέα διύστανται κατά τη διάλυσή τους στις σταγόνες αυτές, αυξάνοντας από τη μια έντονα την περιεκτικότητά της σε υδρογονοκατιόντα ( $\text{H}^+$ ), και από την άλλη την οξύτητα ή ισοδύναμα μειώνοντας την τιμή του pH. Μια μεταβολή του pH του εδάφους μπορεί να επιδράσει σοβαρά στην δυνατότητα κίνησης και της διηθητικότητάς σημαντικών μεταλλικών στοιχείων, που εμπλέκονται στον κύκλο διατροφής των φυτών. Το έδαφος χάνει τη δυνατότητα παροχής ιχνοστοιχείων, όπως το Ca και το Mg, μεταβάλλοντας έτσι την ανθεκτικότητα των δέντρων. Επιπρόσθετα, τα δέντρα χάνουν την ικανότητά τους να αντιμετωπίσουν δυσμενείς περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως η ξηρασία και τα έντομα. Επίσης η μεταβολή του pH στις λίμνες έχει οδηγήσει στην εξαφάνιση κάθε είδους ψαριού σ' αυτές.

Σημαντική είναι και η επίδραση των  $\text{SO}_x$  στα υλικά. Το SO παρουσία υγρασίας αντιδρά με τον ασβεστόλιθο ( $\text{CaCO}_3$ ) και σχηματίζει θειικό ασβέστιο ( $\text{CaSO}_4$ ) και γύψο ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Οι ουσίες αυτές είναι αρκετά διαλυτές στο νερό με αποτέλεσμα να διαβρώνονται τα πετρώματα, τα κτίρια και τα μνημεία. Το  $\text{SO}_2$  επίσης καταστρέφει και τα υφάσματα, γιατί προκαλεί απώλεια αντίστασης τους στον εφελκυσμό

δεδομένου ότι οι ίνες της κυτταρίνης εξασθενούν μετά από έκθεσή τους σε τέτοιο περιβάλλον. Όμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν το βαμβάκι και το μετάξι.

Τέλος, όσον αφορά στις άμεσες επιπτώσεις του SO<sub>2</sub> στον άνθρωπο, το όριο αντίληψής του είναι 0,3ppm και σε ποσότητα 1ppm εμφανίζονται μεταβολές στη συχνότητα της αναπνοής και των σφυγμών, ενώ σ' ένα επίπεδο των 5ppm προκαλούνται αναπνευστικές διαταραχές και σπασμωδικές κινήσεις.

- **Διοξείδιο του Άνθρακα και το Φαινόμενο του Θερμοκηπίου**

Παρά το γεγονός ότι το CO<sub>2</sub> δεν είναι άμεσα τοξικό εξακολουθεί να αποτελεί έναν ρύπο τα αποτελέσματα του οποίου είναι μακροπρόθεσμα. Ο όρος «φαινόμενο του θερμοκηπίου» αναφέρεται στη διαδικασία κατά την οποία η ατμόσφαιρα θερμαίνεται από την αντανάκλαση της ηλιακής ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τη γη, με αποτέλεσμα η θερμοκρασία στην επιφάνεια της να διατηρείται κατά μέσο όρο στους +15° C. Αυτό συμβαίνει γιατί τα μόρια ορισμένων αερίων, που βρίσκονται σε ίχνη στην ατμόσφαιρα, έχουν την τάση να κατακρατούν το θερμικό φορτίο που προκύπτει από την ανακλώμενη από τη γη υπέρυθη ακτινοβολία, η οποία διαφορετικά διαφεύγει στο διάστημα.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα κυριότερα αέρια που συμμετέχουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

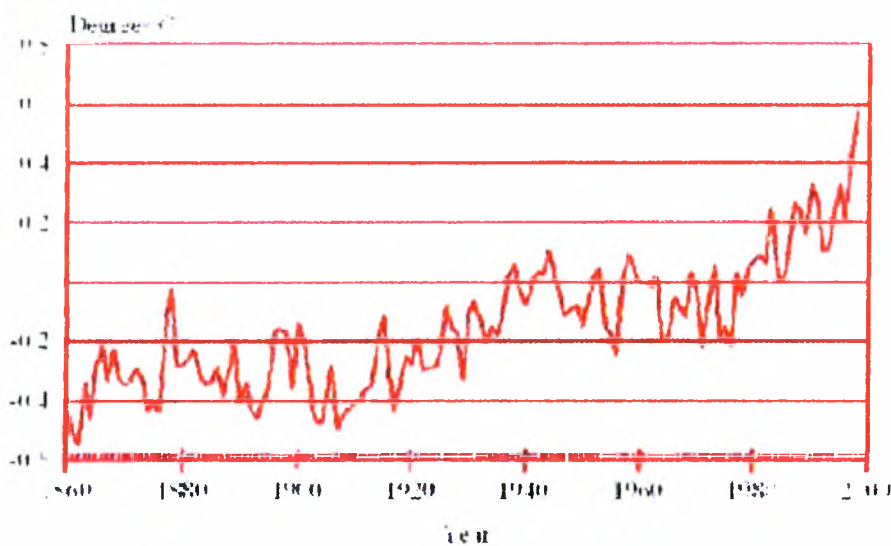
**Πίνακας 2.7.1**

<b>ΑΕΡΙΟ</b>	<b>Συνεισφορά (%)</b>
Διοξείδιο του άνθρακα (CO <sub>2</sub> )	48
Χλωροφθοράνθρακες (CFC <sub>s</sub> )	18
Μεθάνιο (CH <sub>4</sub> )	17
Υποξείδιο του αζώτου (N <sub>2</sub> O)	6
Άλλα αέρια και όζον	11

Ορισμένα αέρια της ατμόσφαιρας έχουν την ιδιότητα να επιτρέπουν τη διέλευση της ηλιακής ακτινοβολίας στη γήινη ατμόσφαιρα. Κάποιο μέρος αυτής της ακτινοβολίας ανακλάται από την επιφάνεια της γης προς την ατμόσφαιρα. Η ύπαρξη των παραπάνω αερίων στην ατμόσφαιρα συμβάλλει στη δέσμευση της ανακλώμενης ακτινοβολίας στην γήινη ατμόσφαιρα και παρεμποδίζει τη μεταφορά της προς το διάστημα. Με άλλα λόγια, το στρώμα αυτών των αερίων είναι διαπερατό στην ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος και σχεδόν αδιαπέραστο από την ακτινοβολία μεγάλου μήκους κύματος. Δίχως αυτό το μηχανισμό η θερμοκρασία της γης θα ήταν 35° C πιο χαμηλή, δηλαδή περίπου -20° C αντί γι

+15°C που είναι τώρα. Το πρόβλημα έγκειται στο γεγονός ότι η συγκέντρωση των αερίων που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου έχει αυξηθεί κατά περίπου 30% για το CO<sub>2</sub> και 100% για το CH<sub>4</sub>.

Το φαινόμενο αυτό συνεπάγεται μια σταδιακή αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της Γης (Σχήμα 2.7.8) που θα προκαλέσει ευρείας κλίμακας κλιματολογικές αλλαγές, με πιθανό λιώσιμο των πάγων, πλημμυρίζοντας παράκτιες περιοχές και γενικότερα μεταβάλλοντας τη θερμική ισορροπία του πλανήτη. Ταυτόχρονα, η καταγραφή των βροχοπτώσεων και η πρόβλεψη της έντασής τους επιβεβαιώνουν την αλλαγή του παγκόσμιου κλίματος.



**Σχήμα 2.7.8** Η μεταβολή της θερμοκρασίας από το 1860 έως το 1999.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το CO<sub>2</sub> παρουσία υγρασίας σχηματίζει ανθρακικό οξύ, το οποίο μετατρέπει τον ασβεστόλιθο σε οξικό ανθρακικό άλας. Αυτό με τη σειρά του είναι υδατοδιάλυτο και απομακρύνεται με την βροχή. Ο παραπάνω μηχανισμός είναι υπεύθυνος για τη φθορά των μαρμάρινων έργων τέχνης.



- **Μόλυβδος**

Ο μόλυβδος που αιωρείται στην ατμόσφαιρα με τη μορφή λεπτότατων σωματιδίων, προέρχεται απ' την καύση βενζίνης στους κινητήρες αυτοκινήτων και από τις βιομηχανίες, όπου γίνεται η παραγωγή του ή χρησιμοποιείται για την παρασκευή κραμάτων, χρωμάτων, συσσωρευτών, ειδών αγγειοπλαστικής κ.α. Προστίθεται στη βενζίνη για βελτίωση των αντικροτικών της ιδιοτήτων της (αύξηση του αριθμού οκτανίων) με τη μορφή οργανικών ενώσεων, π.χ. του τετρααιθυλιούχου μολύβδου ή του τετραμεθυλιούχου μολύβδου και βελτιώνει την καύση της βενζίνης στους κινητήρες αυτοκινήτων. Όταν καεί το καύσιμο, ο μόλυβδος εξέρχεται μαζί με τα καυσαέρια στην ατμόσφαιρα με τη μορφή ενώσεων. Ο καταμερισμός των σωματιδίων του μολύβδου είναι λεπτός, τα σωματίδια έχουν μέγεθος μικρότερο από 1μ ( $10^{-6}$  m) και εισέρχονται εύκολα στο αναπνευστικό σύστημα.

Ο μόλυβδος της ατμόσφαιρας εισέρχεται στον οργανισμό είτε με την αναπνευστική είτε με την πεπτική οδό (μέσω της τροφικής αλυσίδας). Όταν πέσει στη γη, ρυπαίνει τα νερά και τις καλλιέργειες με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η είσοδος του στον οργανισμό και μέσω των τροφών.

Ο μόλυβδος είναι τοξικός, διαλύεται στο αίμα και φθάνει σε πολυάριθμα όργανα του σώματος, όπως τα νεφρά, το συκώτι, το πάγκρεας και ιδιαίτερα τα οστά, όπου συσσωρεύεται και αδρανοποιείται. Επιφέρει ανωμαλίες στα ερυθρά αιμοσφαίρια (αναιμία), στην παραγωγή αίματος, στα νεφρά και στο νευρικό σύστημα με σοβαρές διαταραχές. Εμφανίζονται προβλήματα στον ύπνο, ανορεξία, πονοκέφαλος, διανοητικές διαταραχές. Επίσης έχει βρεθεί ότι ο μόλυβδος δημιουργεί υπερκινητικότητα κυρίως στα παιδιά που είναι πιο ευαίσθητα.

Οι συγκεντρώσεις που υπάρχουν σε μια πόλη δεν δημιουργούν κλινικά συμπτώματα, αλλά η χρόνια έκθεση της σε χαμηλές συγκεντρώσεις, δημιουργεί συσσώρευση αλλοιώσεων. Όταν φανούν τα πρώτα συμπτώματα, τότε η δράση του έχει προχωρήσει σε σοβαρό βαθμό. Γι' αυτό το λόγο στην Αμερική από εικοσαετίας έχουν περιορισθεί οι χρήσεις του μολύβδου και κυκλοφορεί αμόλυβδη βενζίνη, ενώ στην Ευρώπη η αμόλυβδη βενζίνη πωλείται από το 1990.

- **Υδρογονάνθρακες**

Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει μεγάλο αριθμό οργανικών ενώσεων που αποτελούνται από υδρογόνο και άνθρακα. Στην ατμόσφαιρα μιας πόλης υπάρχουν οι ελαφροί και οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες.

Οι ελαφροί υδρογονάνθρακες προέρχονται από τη μεταφορά και αποθήκευση υγρών καυσίμων (βενζίνη), τις δραστηριότητες που χρησιμοποιούν οργανικούς διαλύτες (καθαριστήρια, χρώματα), τις

βιομηχανίες πλαστικών. Οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες σχηματίζονται από την ατελή καύση των υγρών καυσίμων, εκπέμπονται από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων, απορροφώνται από τα αιωρούμενα σωματίδια και περιέχουν καρκινογόνες ουσίες, όπως π.χ. βενζοπυρένιο, που προκαλεί καρκίνο στον πνεύμονα.

Ως ρυπαντές έχουν μεγάλη σημασία γιατί παίρνουν μέρος στις φωτοχημικές διαδικασίες της ατμόσφαιρας, όπως επίσης και στο σχηματισμό υπεροξειδίων και αλδευδών.

### 2.7.3 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, σημερινή κατάσταση και προοπτικές

Ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας χαρακτηρίζεται αυτή της οποίας η διάρκεια διαθεσιμότητάς της είναι απεριόριστη. Είναι ανεξάντλητες και περιβαλλοντικά καθαρότερες από τις συμβατικές πηγές ενέργειας. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι: α) η ηλιακή ενέργεια, β) η αιολική ενέργεια, γ) η γεωθερμία, δ) οι ενέργειες της θάλασσας (κύματα, παλίρροια και θερμοκρασιακή διαφορά), ε) η βιομάζα και στ) η υδραυλική ενέργεια.

Η ηλιακή ενέργεια προέρχεται από τις θερμοπυρηνικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στον ήλιο και εκλύουν ισχυρή ακτινοβολία. Η συνολική ηλιακή ενέργεια που φθάνει στη γη, παρά την μεγάλη της απόσταση από τον ήλιο, ανέρχεται περίπου σε  $1,73 \cdot 10^{17}$  W και αρκεί η εκμετάλλευση του 30% της ποσότητας αυτής, με απόδοση 10%, για την κάλυψη του συνόλου των ενεργειακών αναγκών του ανθρώπου.

Οι μέθοδοι αξιοποίησής της ηλιακής ενέργειας είναι η παθητική και η μετατροπή της σε άλλες χρήσιμες μορφές ενέργειας. Σαν παθητική χαρακτηρίζεται η ηλιακή ενέργεια που αξιοποιείται όπως είναι. Οι παθητικές μέθοδοι βρίσκουν πρόσφορο έδαφος στη θέρμανση των σπιτιών και των θερμοκηπίων. Η δε μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε άλλες μορφές ενέργειας επιτυγχάνεται με φωτοθερμικές, φωτοχημικές και φωτοηλεκτρικές μεθόδους. Στις φωτοθερμικές μεθόδους εκτός από τους κοινούς ηλιακούς θερμοσίφωνες για την θέρμανση νερού οικιακής χρήσης ανήκουν και οι διατάξεις με τις οποίες συγκεντρώνεται η ηλιακή ακτινοβολία σε έναν πύργο με τη βοήθεια κατόπτρων, όπου είναι τοποθετημένος ένας φούρνος ή ένας αμολέβητας ή ένας άλλου τύπου εναλλάκτης θερμότητας

Οι φωτοχημικές μέθοδοι προσανατολίζονται κυρίως στην παραγωγή προϊόντων που θα αποτελέσουν την πρώτη ύλη για την παραγωγή ενέργειας. Η σημαντικότερη φωτοχημική μέθοδος είναι: η φωτοηλεκτρόλυση του νερού μέσω της οποίας παράγεται καύσιμο υδρογόνο.

Οι φωτοηλεκτρικές μέθοδοι προσφέρουν το πλεονέκτημα της απευθείας μετατροπής ενέργειας σε ηλεκτρική χωρίς την μεσολάβηση ενδιάμεσων σταδίων και θερμοδυναμικών κύκλων ή κινούμενων

μερών. Οι κυριότεροι τρόποι μετατροπής της ηλιακής ακτινοβολίας στηρίζονται: α) στο θερμοηλεκτρικό φαινόμενο, β) στο θερμοιονικό φαινόμενο και γ) στη φωτονική μέθοδο. Παρόλα αυτά η εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας παρουσιάζει τρία σημαντικά προβλήματα, ο περιορισμός των οποίων απαιτεί τεράστιες οικονομικές επενδύσεις. Το ένα από αυτά είναι η μεγάλη χρονική διακύμανση της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας μεταξύ μιας μέγιστης τιμής την ημέρα και μιας ελάχιστης (μηδενικής) τη νύχτα, ενώ μία άλλη διακύμανση παρουσιάζεται ανάλογα με την εποχή του χρόνου. Το άλλο σημαντικό πρόβλημα είναι το γεγονός ότι η ηλιακή ακτινοβολία που φθάνει στη γη είναι μία κακής ποιότητας μορφή ενέργειας. Για παράδειγμα, η θερμική ισχύς που μεταδίδεται μέσω  $1 \text{ m}^2$  θερμαινόμενης επιφάνειας ενός ατμολέβητα είναι περίπου 35 φορές μεγαλύτερη από την μέγιστη τιμή της ισχύος της ηλιακής ακτινοβολίας στο ίδιο εμβαδόν επιφάνειας της γης. Προκειμένου να μετριαστεί το πρόβλημα της μικρής πυκνότητας της ηλιακής ακτινοβολίας θα πρέπει να εγκατασταθεί το φωτοβολταϊκό σύστημα σε μία πολύ μεγάλη έκταση γης. Στη χώρα μας, που έχει ηλιοφάνεια το μεγαλύτερο μέρος του χρόνου, είναι δυνατή η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με μικρές μονάδες, ώστε το κόστος να μην είναι απαγορευτικό ακόμα και σε απομακρυσμένες περιοχές, κυρίως στα νησιά, όπου είναι δαπανηρό και δύσκολο να τροφοδοτηθούν από το κύριο ηλεκτρικό δίκτυο της χώρας. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να γίνει η εκμετάλλευση των μεγάλων πλεονεκτημάτων που προσφέρουν αυτά τα συστήματα παραγωγής ενέργειας όπως η απλότητά τους, η ασφάλεια λειτουργίας τους και η μηδενική εκπομπή ρύπων στο περιβάλλον.

Στην Ελλάδα λειτουργούν δύο φωτοβολταϊκοί σταθμοί μετατροπής ισχύος 50 kW στην Αγία Ρούμελη Κρήτης, ένας 100 kW στην Κύθνο, ένας 25 kW στα Αντικύθηρα και στους Αρκούς και τέλος ένας 20 kW στη Γαύδο. Από την άλλη μεριά, εξαιτίας των ευνοϊκών γεωγραφικών και κλιματολογικών συνθηκών της Ελλάδας η χρήση των ηλιακών συλλεκτών έχει βρει τεράστια αποδοχή ( $350.000 \text{ m}^2$ ), ώστε η ελληνική αγορά να ξεπεράσει σε τετραγωνικά μέτρα τόσο την Γαλλική όσο και την Ιταλική.

- **Αιολική ενέργεια**

*Αιολική ενέργεια* είναι η κινητική ενέργεια των αέριων μαζών της ατμόσφαιρας που κινούνται λόγω των συνεχών μεταβολών της ατμοσφαιρικής πίεσης.

Οι άνεμοι προσφέρονται για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και η σημερινή τεχνολογία προτείνει ως καλύτερη επιλογή την χρήση πολύστροφων ανεμογεννητριών, με μικρή στιβαρότητα και οριζόντιο άξονα ή ανεμογεννήτριες με κατακόρυφο άξονα, τύπου Darrieus. Όπως και στην περίπτωση της ηλιακής ενέργειας, η σημαντική διακύμανση της ταχύτητας του ανέμου εποχιακά αλλά και σε μικρά χρονικά διαστήματα δημιουργεί την ανάγκη αποθήκευσης ή συμπληρωματικής πηγής ενέργειας. Η κακής ποιότητας ενέργεια καθιστά αναγκαία την χρήση μεγάλων εκτάσεων γης για την εγκατάσταση των

αιολικών πάρκων. Από την άλλη πλευρά δεν επιβαρύνεται η φύση, αφού η αιολική ενέργεια είναι καθαρή. Προκύπτουν μόνο ορισμένες διαταραχές ραδιοηλεκτρικών σημάτων, κάτι όμως που αποφεύγεται, εάν τα πτερύγια της ανεμογεννήτριας είναι κατασκευασμένα από fiberglass ή ξύλο, ή η τοποθέτηση της ανεμογεννήτριας γίνει μακριά από κατοικημένες περιοχές.

- **Ενέργεια της θάλασσας**

Οι ενέργειες της θάλασσας αποτελούν κι αυτές μια μορφή ανανεώσιμης πηγής ενέργειας και ταξινομούνται ως εξής: α) στην θερμική ενέργεια των ωκεανών, β) στην ενέργεια των κυμάτων και γ) στην ενέργεια των παλιρροιών.

- **Βιομάζα**

Η βιομάζα είναι υλικά φυτικής και ζωικής προέλευσης που διαθέτουν ενεργειακό περιεχόμενο. Ως βιομάζα χαρακτηρίζονται οι εξής κατηγορίες υλικών :

- Υποπροϊόντα και κατάλοιπα φυτικής, ζωικής, δασικής και αλιευτικής παραγωγής όπως τα φύλλα, η κοπριά, οι θάμνοι και οι καρποί
- Παραπροϊόντα της βιομηχανικής επεξεργασίας των παραπάνω προϊόντων όπως φλούδες, και απόβλητα σφαγείων
- Αστικά απόβλητα στερεά (σκουπίδια) και υγρά (λύματα)
- Προϊόντα φυσικών δασών και ειδικών φυτειών δασικού ή γεωργικού τύπου με στόχο την παραγωγή ενέργειας (ενεργειακές φυτείες)

Τα φυτά μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε χημική με τη βοήθεια της φωτοσύνθεσης. Οι διεργασίες τις οποίες υφίσταται έχουν ως στόχο: α) τη μείωση του περιεχομένου της βιομάζας σε νερό, αυξάνοντας έτσι τη θερμική αξία της και εξασφαλίζοντας την διατήρησή της και β) τη βελτίωση των εμπορικών χαρακτηριστικών της βιομάζας όπως, για παράδειγμα, της αύξησης της πυκνότητάς της, ώστε μικρότεροι εξοπλισμοί να απαιτούνται για τη μεταφορά, την αποθήκευση και την καύση της. Άλλωστε η απευθείας καύση της βιομάζας δεν είναι τόσο αποδοτική εξαιτίας: α) του υψηλού περιεχομένου σε υγρασία που προκαλεί απώλειες θερμότητας κατά την εξάτμισή της βιομάζας και β) του χαμηλού θερμικού περιεχομένου που απαιτεί την χρήση υπερβολικά μεγάλου και ακριβού εξοπλισμού σε σχέση με την αποδιδόμενη θερμότητα.

Όσον αφορά στα κτηνοτροφικά απόβλητα (λύματα ζώων, και κατάλοιπα σφαγείων), η οργανική τους ύλη μπορεί να παράγει σε αναερόβιες συνθήκες βιοαέριο. Το βιοαέριο είναι μίγμα πλούσιο σε μεθάνιο (τυπική σύσταση  $\text{CH}_4$  65% και  $\text{CO}_2$  35%) και επομένως με ενεργειακό περιεχόμενο (για τυπική σύσταση η θερμογόνος δύναμη ανέρχεται σε  $5700 \text{ kcal/m}^3$ ). Βρίσκει εφαρμογή για παραγωγή θερμότητας με καυστήρες αερίου, στο φωτισμό με λάμπες αερίου, στη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή και στη συμπαραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας. Τα γεωργικά προϊόντα παρά το σημαντικό ενεργειακό τους περιεχόμενο αξιοποιούνται ελάχιστα. Από τη μία, η δυσκολία της διεργασίας της πυρόλυσής τους και της αναερόβιας χώνευσης και από την άλλη τα χρήσιμα για την καλλιέργεια συστατικά τους, οδηγούν προς το παρόν τουλάχιστον, στη μη χρήση τους ως καύσιμη ύλη.



Σχήμα 2.7.9 Ο κύκλος της αιθανόλης στη φύση

#### 2.7.4 Χρήση της αιθανόλης ως καύσιμο

##### *Ιστορική αναδρομή*

Οι πρώτες ενδείξεις για την χρήση της αιθανόλης στο παρελθόν, αναφέρονται στο 6000-4000π.Χ. στη Μέση Ανατολή, στην παρασκευή οινοπνευματωδών ποτών. Η μέθοδος της απόσταξης για την παρασκευή οινοπνευματωδών ποτών από ζύμωση ρυζιού τοποθετείται ιστορικά για πρώτη φορά στο 800 π.Χ. στην Κίνα. Γύρω στο 500 μ.Χ. η αιθανόλη και γενικότερα οι αλκοόλες χρησιμοποιούνταν για την παρασκευή αρωματικών ουσιών. Στην σύγχρονη ιστορία αξιοσημείωτο γεγονός αποτελεί η κατασκευή ενός (από τα πρώτα) αυτοκινήτου με καύσιμο την αιθανόλη από τον Ford, στην δεκαετία του 1880. Το όραμα του

Ford ήταν η " κατασκευή ενός αυτοκινήτου, προσιτό στο μέσο πολίτη, το οποίο θα είχε τη δυνατότητα να δώσει μια ώθηση στην αγροτική ενασχόληση και επομένως στην οικονομία, χρησιμοποιώντας για καύσιμο την αιθανόλη". Οι φόροι όμως που επιβλήθηκαν στην παραγωγή αιθανόλης, αλλά και το χαμηλό τότε κόστος της βενζίνης σε συνάρτηση με την "προπαγάνδα" των παραγωγών πετρελαίου, έθεσαν τέλος στο όραμα αυτό, δηλαδή τη χρήση της αιθανόλης σε ρόλο καυσίμου. Κατά τη διάρκεια του πρώτου, αλλά και του δεύτερου παγκοσμίου πολέμου, τόσο στις ΗΠΑ όσο και στην Ευρώπη, η αιθανόλη χρησιμοποιούταν σαν πρόσθετο στα συμβατικά καύσιμα. Στις δεκαετίες που ακολούθησαν η χαμηλή τιμή της βενζίνης έθεσε εκτός της παγκόσμιας αγοράς των καυσίμων την αιθανόλη. Στη δεκαετία όμως του '70, αλλά και μέχρι σήμερα, λόγω της κρίσης της τιμής του πετρελαίου, η αιθανόλη άρχισε πάλι να βρίσκει εφαρμογές στην αγορά των καυσίμων με τον όρο "gasohol".

Η βασική διαφορά της αιθανόλης σε σύγκριση με όλα σχεδόν τα υπόλοιπα εναλλακτικά καύσιμα έγκειται στην δυνατότητα παραγωγής της από φυτική και βιολογική ύλη μέσω βιοχημικών διεργασιών, όπως η ζύμωση με μικροβιακούς οργανισμούς. Σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή της μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε μορφής κυτταρινική βιομάζα, όπως για παράδειγμα τα αγροτικά και τα δασικά υπολείμματα, τα αστικά απόβλητα και αρκετές μορφές αγροτικών προϊόντων που περιέχουν σάκχαρα ή άμυλο. Δεδομένου ότι η αιθανόλη μπορεί να παραχθεί από καλλιέργειες ζαχαρότευτλων, ζαχαροκάλαμων ή αραβοσίτου (καλαμπόκι), κατατάσσεται ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Έτσι, αρκετές χώρες έχουν ήδη προγραμματίσει τη χρησιμοποίηση καύσιμης αιθανόλης για τη μεσοπρόθεσμη αντικατάσταση ενός μεγάλου ποσοστού των πετροχημικών καυσίμων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ισχύος με στόχο την ενδυνάμωση της εθνικής οικονομίας και την αναχαίτιση της μόλυνσης του περιβάλλοντος.

Ο ρόλος των βιοκαυσίμων σαν εναλλακτικές πηγές ενέργειας προσελκύει το ενδιαφέρον πολλών κυβερνητικών οργανισμών, οι οποίοι στοχεύουν στην ανάπτυξη τεχνολογιών, για την ενδυνάμωση της ενεργειακής τους πολιτικής (απεξάρτηση από το πετρέλαιο). Μεταξύ αυτών των καυσίμων η αιθανόλη θεωρείται ένα υποσχόμενο εναλλακτικό καύσιμο.

Δύο από τις τεχνολογίες, οι οποίες αναμένονται να κυριαρχήσουν στον 21<sup>ο</sup> αιώνα, είναι η χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο, αλλά και η απευθείας χρήση του στα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου, τα οποία μετατρέπουν απευθείας τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική. Στο μόριο της η αιθανόλη περιέχει 6 άτομα υδρογόνου, το γεγονός αυτό την καθιστά σαν ένα πολύ καλό φορέα υδρογόνου.

### 2.7.4.1 Η αιθανόλη ως καύσιμο

Η αιθανόλη, όπως και η βενζίνη, περιέχει όπως όλοι οι υδρογονάνθρακες υδρογόνο και άνθρακα, επιπρόσθετα όμως περιέχει στη χημική της δομή και οξυγόνο, το οποίο συμβάλλει στη μείωση εκπομπών ρύπων κατά την καύση της. Ο χημικός της τύπος είναι  $C_2H_5OH$  και παράγεται είτε χημικά από το αιθυλένιο είτε, όπως αναφέρθηκε, βιολογικά από κυτταρινικές, σακχαρούχες ή αμυλούχες φυτικές ύλες. Η καθαρή αιθανόλη είναι εύφλεκτο άχρωμο υγρό με ασθενή οσμή αλκοόλης και σημείο βρασμού στους  $78^\circ C$ .

Η αιθανόλη χρησιμοποιείται σαν καύσιμο αυτοκινήτων κυρίως με τη μορφή μιγμάτων με την βενζίνη. Τα μίγματα των αλκοολών που χρησιμοποιούνται ως καύσιμα συμβολίζονται με E για την αιθανόλη και με M για τη μεθανόλη, ενώ στο συμβολισμό ακολουθεί το ποσοστό της αλκοόλης (κατ'όγκο) στο μίγμα. Έτσι, το μίγμα E10 αποτελείται από αιθανόλη που προστίθεται σε ποσοστό 10% στη βενζίνη, αυξάνοντας έτσι τον αριθμό οκτανίων και παρέχοντας το οξυγόνο των μορίων της για τη μείωση των εκπομπών του μονοξειδίου του άνθρακα(CO).

Το συγκεκριμένο μίγμα είναι γνωστό σαν βενζινόλη και χρησιμοποιείται σε μεγάλη κλίμακα στη Βραζιλία και στις ΗΠΑ σαν καύσιμο αυτοκινήτων. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί νέες τεχνολογίες κινητήρων οι οποίοι μπορούν να λειτουργούν αξιόπιστα με μίγματα που περιέχουν 70 έως 85% αιθανόλη σε βενζίνη. Το συγκεκριμένο μίγμα ονομάζεται συχνά καύσιμη αιθανόλη (E85). Η βενζίνη στο μίγμα E85 κάνει ευκολότερη την εκκίνηση του κινητήρα σε περιόδους χαμηλής θερμοκρασίας.

Η αιθανόλη που χρησιμοποιείται στα μίγματα των καυσίμων είναι μετουσιωμένη και μπορεί να περιέχει πριν την ανάμιξη υδρογονάνθρακες σε ποσοστό μέχρι 5%. Η έννοια της μετουσιωμένης αιθανόλης υποδηλώνει την ακαταλληλότητα της για παρασκευή οινόπνευματων ποτών που την απαλλάσσει κατά τον τρόπο αυτό από τη σχετική βαριά φορολογία. Έτσι, ακόμη και η καθαρή αιθανόλη που χρησιμοποιείται ως καύσιμο είναι 100% μετουσιωμένη. Προκειμένου να επιτευχθεί το ακριβές ποσοστό της αιθανόλης στο μίγμα του καυσίμου προστίθεται επιπλέον ποσότητα αιθανόλης μετά την ανάμιξη.

Οι αλκοόλες είναι περισσότερο διαβρωτικές από την βενζίνη, επειδή είναι ηλεκτρικά αγωγίμες και μπορεί να περιέχουν ακαθαρσίες. Έτσι, είναι δυνατό να φθείρουν αρκετά από τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε βενζινοκινητήρες και πετρελαιοκινητήρες. Η αποφυγή αυτών των φαινομένων διάβρωσης αντιμετωπίζεται αφενός με την επιλογή κατάλληλων υλικών και

αφετέρου με τον έλεγχο της σύστασης του καυσίμου που μπορεί να διαφέρει ανά γεωγραφική περιοχή και κλιματολογική εποχή.

Η σύσταση του καυσίμου σε χώρες όπως οι ΗΠΑ θεσπίζεται νομοθετικά ανά γεωγραφική περιοχή. Έτσι, για παράδειγμα κατά την χειμερινή περίοδο στα μίγματα προστίθεται περισσότερη βενζίνη για να αποφεύγονται προβλήματα εκκίνησης των κινητήρων (σύμφωνα με τον κανονισμό ASTM D5798, κατά την χειμερινή περίοδο επιτρέπεται στο καύσιμο ένα ελάχιστο ποσοστό αιθανόλης ίσο με 70% κατ' όγκο).

Η ασφαλής και αποδοτική χρήση των εναλλακτικών καυσίμων όπως η αιθανόλη σε αυτοκίνητα προϋποθέτει ότι οι κινητήρες τους είναι κατάλληλοι για τέτοιες εφαρμογές. Η μετατροπή των βενζινοκινητήρων σε κινητήρες εναλλακτικών καυσίμων, έπειτα από την εμπορική τους παραγωγή, παρά το γεγονός ότι είναι εφικτή συνοδεύεται από σημαντικές δυσκολίες εξαιτίας της ανάγκης αντικατάστασης αρκετών εξαρτημάτων, με υψηλό κόστος μετατροπής και μεγάλες απαιτήσεις επαναρύθμισης του κινητήρα.

#### 2.7.4.2 Τα πλεονεκτήματα από την χρήση της αιθανόλης ως καύσιμο

Από την αρχή της βιομηχανικής επανάστασης μέχρι σήμερα, τα επίπεδα του μονοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα έχουν παρουσιάσει μια αύξηση της τάξης του 25%. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι στις Η.Π.Α. το 1/3 των εκπομπών σε διοξείδιο του άνθρακα οφείλεται στην παραγωγή, αλλά και στην κατανάλωση καυσίμων, για τη χρησιμοποίησή τους στα μέσα μεταφοράς. Η χρησιμοποίηση της αιθανόλης μπορεί να αποτελέσει λύση σε τρία επίπεδα:

1. Τα φυτά τα οποία αποτελούν τη πρώτη ύλη για την παραγωγή της αιθανόλης (βιοαιθανόλη) απορροφούν ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα (μέσω της φωτοσύνθεσης), με αποτέλεσμα να μειώνεται το ποσοστό του στην ατμόσφαιρα.

2. Όπως προαναφέρθηκε, η χρησιμοποίηση της αιθανόλης σε μηχανές εσωτερικής καύσης έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση των εκπομπών του μονοξειδίου του άνθρακα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο οξυγόνο που περιέχεται στο μόριο της αιθανόλης, που βοηθάει στην πληρέστερη καύση της. Έρευνες έχουν αποδείξει ότι μίγμα βενζίνης με αιθανόλη 10% έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση των εκπομπών σε μονοξείδιο του άνθρακα περίπου 25% με 30%.

3. Παράλληλα το σύνολο των υπόλοιπων εκπεμπόμενων ρύπων, όπως των οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ) και του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) εμφανίζεται περιορισμένο σε σχέση με τις αντίστοιχες ποσότητες που εκπέμπονται από τους βενζινοκινητήρες. Τέλος, δεδομένου ότι το μόριο της αιθανόλης δεν περιέχει θείο (σε αντίθεση με το πετρέλαιο και τη βενζίνη των οποίων



η χημική σύνθεση δεν μπορεί να είναι γνωστή με ακρίβεια) περιορίζονται πλήρως οι εκπομπές οξειδίων θείου(SO<sub>x</sub>) οι οποίες ως γνωστόν επιβαρύνουν σημαντικά το περιβάλλον προκαλώντας επιβλαβή φαινόμενα σαν την όξινη βροχή.

Τα μίγματα βενζίνης-αιθανόλης έχουν αποδειχθεί ότι ανεβάζουν τον αριθμό οκτανίου, για παράδειγμα ένα μίγμα E10 ανεβάζει τον αριθμό οκτανίου κατά 2,5 μονάδες περίπου. Βέβαια, αυτό το πλεονέκτημα έρχεται σε αντίθεση με τη μείωση της θερμογόνου δύναμης του καυσίμου. Το μειονέκτημα αυτό μπορεί να αντιμετωπισθεί με την κατάλληλη ρύθμιση του κινητήρα, ώστε να εκμεταλλευθεί κανείς το πλεονέκτημα του αυξημένου αριθμού οκτανίου.

Σήμερα, το ποσοστό των αυτοκινήτων που χρησιμοποιούν εναλλακτικά καύσιμα στον κόσμο είναι περίπου 1%. Στις χώρες όπου η αντικατάσταση του πετρελαίου έγινε σε αξιόλογο βαθμό, η κυβέρνηση έπαιξε πρωταγωνιστικό ρόλο θέτοντας φτηνές τιμές για τα εναλλακτικά καύσιμα της τάξης του 30 έως 65% της τιμής της βενζίνης και του πετρελαίου και υποστηρίζοντας το πρόγραμμα με την εφαρμογή ειδικών φορολογιών και επιχορηγήσεων. Σε ορισμένες περιπτώσεις, όπως στον Καναδά και στη Νέα Ζηλανδία, θεσπίστηκαν επιπλέον κίνητρα για την αγορά καινούργιων αυτοκινήτων που χρησιμοποιούν τέτοια καύσιμα ή για τη μετατροπή των συμβατικών οχημάτων, ενώ παράλληλα αναπτύχθηκαν ειδικά συστήματα εμπορικής διανομής του καυσίμου. Σε κάθε περίπτωση όπου η πολιτική φορολόγησης/επιχορηγήσεων διακόπηκε παρατηρήθηκε δραματική μείωση των πωλήσεων των οχημάτων της νέας τεχνολογίας. Έτσι, η εμπειρία από αυτά τα κράτη υποδεικνύει ότι η επιτυχία του προγράμματος αντικατάστασης των συμβατικών καυσίμων προϋποθέτει αποφασιστική και ευέλικτη εθνική πολιτική.

Σε ότι αφορά την οικονομική της επίπτωση, η αντικατάσταση του πετρελαίου από αιθανόλη μπορεί να αποφέρει κέρδος στην οικονομία της χώρας. Ειδικότερα, για την Ελλάδα η παραγωγή εγχώριας αιθανόλης θα έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του εξαγόμενου συναλλάγματος και αρκετά άλλα οφέλη, εξαιτίας της ανεξάρτησης από το πετρέλαιο. Η αύξηση της παραγωγής αλλά και ζήτησης της αιθανόλης συνεπάγεται ενδυνάμωση της αγροτικής δραστηριότητας, αύξηση του αγροτικού εισοδήματος και συνεπώς αύξηση των θέσεων εργασίας. Οι τελευταίες θα αυξηθούν επιπρόσθετα εξαιτίας της αύξησης των επενδύσεων σε αγροτικό εξοπλισμό και των μονάδων παραγωγής και χρήσης της αιθανόλης για την παραγωγή ισχύος.

Σαν αποτέλεσμα ο ορθός επιστημονικός και τεχνολογικός σχεδιασμός εκμετάλλευσης και χρήσης της αιθανόλης για την παραγωγή ισχύος μπορεί να αποδώσει σημαντικά στη μείωση του

εθνικού οικονομικού ελλείμματος, στην σταθεροποίηση του εμπορικού ισοζυγίου εισαγωγών-εξαγωγών και τελικά στην βελτίωση των εθνικών μακροοικονομικών δεικτών.

Σε σχέση με το ισοζύγιο ενέργειας κατά τη διάρκεια της παραγωγής της αιθανόλης ως την στιγμή που διανέμεται στον καταναλωτή, η ωφέλιμη ενέργεια παρουσιάζεται αυξημένη σε σύγκριση με την ενέργεια που καταναλώνεται. Μία πρόσφατη οικονομική ανάλυση, η οποία εξέτασε όλες τις φάσεις παραγωγής καύσιμης αιθανόλης και στην συνέχεια έγινε σύγκριση με τις φάσεις παραγωγής της RFG(RFG:Reformulated Gasoline,βενζίνη "καθαής" καύσης η οποία χρησιμοποιείται για τον καθορισμό ενός μέτρου σύγκρισης για την εμπορική βενζίνη, ως προς τις εκπομπές ρύπων),έδειξε ότι οι διεργασίες για την παραγωγή της αιθανόλης απαιτεί λιγότερη ενέργεια. Σύμφωνα με την εκτίμηση του κύκλου καυσίμου, η οποία πραγματοποιήθηκε από το Υπουργείο Ενέργειας των Η.Π.Α., έδειξε ότι για την κατανάλωση ενέργειας 1 Btu κατά την παραγωγή καύσιμης αιθανόλης, η ωφέλιμη ενέργεια που μπορεί να προσφέρει η αιθανόλη είναι της τάξεως του 6,8 Btu.Ενώ, κατά την παραγωγή της RFG,η ωφέλιμη ενέργεια που παράγεται ανά Btu είναι μόλις 0,79 Btu.

#### 2.7.4.3 Παραγωγή αιθανόλης από φυτικές πρώτες ύλες

Η αιθανόλη μπορεί να παραχθεί από αρκετές φυτικές πρώτες ύλες που περιέχουν υδατάνθρακες. Αυτές ανάλογα με το βαθμό ευκολίας της επεξεργασίας τους μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής:

- *Σακχαρούχα φυτικά προϊόντα* - Τέτοια είναι κυρίως τα ζαχαροκάλαμα, τα ζαχαρότευτλα και το σόργο.
- *Αμυλούχα φυτικά προϊόντα* - Πρόκειται για διάφορες φυτικές ίνες από το καλαμπόκι, το σιτάρι και το κριθάρι.
- *Λιγνοκυτταρινούχα φυτικά προϊόντα* - Χρησιμοποιούνται κυρίως δασικά προϊόντα, υπολείμματα των ζαχαροκάλαμων και άχυρα κριθαριού.

**Πίνακας 2.7.2: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ  
ΑΠΟ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΦΥΤΙΚΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ**

	<b>Τόνοι ανά εκτάριο και έτος</b>	<b>Περιεχόμενο σε ζάχαρη ή άμυλο</b>	<b>Λίτρα ανά τόνο</b>	<b>Λίτρα ανά εκτάριο και έτος</b>	<b>Ημέρες ανά ετήσια παραγωγή αλκοόλης</b>
<b>Μελάσες (καλάμια ή τεύτλα)</b>		<b>50%</b>	<b>300</b>		<b>330</b>
<b>Ζαχαρότευτλα</b>	<b>45</b>	<b>16%</b>	<b>100</b>	<b>4300</b>	<b>90</b>
<b>Ζαχαροκάλαμα</b>	<b>70</b>	<b>12.5%</b>	<b>70</b>	<b>4900</b>	<b>150/180</b>
<b>Σόργος</b>	<b>35</b>	<b>14%</b>	<b>80</b>	<b>2800</b>	
<b>Καλαμπόκι</b>	<b>5</b>	<b>69%</b>	<b>410</b>	<b>2050</b>	<b>330</b>
<b>Σιτάρι</b>	<b>4</b>	<b>66%</b>	<b>390</b>	<b>1560</b>	<b>330</b>
<b>Ηλιάνθος</b>	<b>50</b>	<b>14%</b>	<b>90</b>	<b>4000</b>	<b>90</b>
<b>Γλυκιά πατάτα</b>	<b>25x2</b>	<b>25%</b>	<b>150</b>	<b>3750x2</b>	

Η αιθανόλη μπορεί ακόμη να παραχθεί από φυτικά και ζωικά υπολείμματα και απόβλητα όμως, παρά το γεγονός ότι αυτά απαντώνται ελεύθερα, το κόστος περισυλλογής και μεταφοράς τους σε κάποια κεντρική μονάδα επεξεργασίας είναι επιβαρυντικό. Εξάιρεση αποτελούν μόνο οι καλλιέργειες που αναπτύσσονται σε μεγάλη κλίμακα και σε περιοχές με σταθερές κλιματολογικές συνθήκες. Η σύγκριση των μεγεθών της παραγωγής αιθανόλης από τα κυριότερα φυτικά προϊόντα παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.7.2 .

Η παραγωγή της αιθανόλης από τις σακχαρούχες φυτικές ύλες πραγματοποιείται με μικροβιακή ζύμωση, ενώ η παραγωγή της από αμυλούχες και κυτταρινούχες ύλες επιτυγχάνεται με την υδρόλυσή τους στις αντίστοιχες σακχαρούχες. Ιδιαίτερα στην περίπτωση των κυτταρινούχων υλών, η απαιτούμενη υδρόλυση πρέπει να επιτευχθεί σε σημαντικά μεγαλύτερο βαθμό με αποτέλεσμα την εμφάνιση εμποδίων κατά την επεξεργασία τους.

#### 2.7.4.4 Εκτίμηση του κόστους παραγωγής της βιοαιθανόλης ανάλογα με ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη

Η παραγωγή της αιθανόλης μπορεί να επιτευχθεί με τη χρησιμοποίηση διάφορων πρώτων υλών. Φυσικό επακόλουθο λοιπόν είναι το κόστος παραγωγής της αιθανόλης να σχετίζεται άμεσα με το είδος της πρώτης ύλης και τις διαφορετικές διεργασίες που απαιτούνται, ώστε να παραχθεί το τελικό προϊόν.

Όπως έχει ειπωθεί οι σακχαρούχες πρώτες ύλες, όπως για παράδειγμα η μελάσα, μπορούν κατευθείαν να υποστούν την διεργασία της ζύμωσης, χωρίς πρωτύτερα να περάσουν από το στάδιο της υδρόλυσης. Επομένως, η διαδικασία της παραγωγής αιθανόλης απλουστεύεται με αποτέλεσμα το χαμηλό κόστος. Επίσης το επενδυτικό κεφάλαιο που απαιτείται είναι μικρό, αφού ο εξοπλισμός δεν είναι πολύπλοκος και άρα πολύ ακριβός.

Όλα τα παραπάνω βέβαια σε σύγκριση με τις αμυλούχες και κυρίως τις κυτταρινούχες πρώτες ύλες που πρέπει πρώτα να μετατραπούν σε ζυμώσιμα σάκχαρα. Η διεργασία της σακχαροποίησης για τις πρώτες και της όξινης ή ενζυματικής υδρόλυσης για τις δεύτερες αυξάνει το κόστος παραγωγής της αιθανόλης.

Η παραγωγή της αιθανόλης από κυτταρινούχες πρώτες ύλες, όπως το ξύλο, είναι περισσότερο εξαρτημένη από το ρυθμό μετατροπής στα δύο βήματα της υδρόλυσης και της ζύμωσης. Πρέπει να λυθούν δυο βασικά προβλήματα προτού η αιθανόλη που βασίζεται στην κυτταρίνη γίνει οικονομικά ελκυστική. Το πρώτο είναι ότι τα παραγόμενα σάκχαρα πρέπει να βελτιωθούν. Η ενζυματική υδρόλυση υπόσχεται να το πετύχει αυτό κάτι που όμως δεν έχει αποδειχθεί σε μεγάλη κλίμακα. Αντίθετα, η όξινη υδρόλυση είναι μια αποδεδειγμένη διαδικασία. Η οικονομία της όμως είναι φτωχή και η παραγωγή δεν έχει βελτιωθεί. Το δεύτερο πρόβλημα αφορά στη ζύμωση της πεντόζης. Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την επίλυση αυτού του προβλήματος.

Τα σημερινά επίπεδα ανάπτυξης των διαδικασιών υδρόλυσης και ζύμωσης της πεντόζης συνεπάγονται ότι τα τεχνικά και τα οικονομικά ρίσκα της κατασκευής εργοστασίων εμπορικής κλίμακας θα είναι σημαντικά. Η παραγωγή της αιθανόλης σε εμπορική κλίμακα είναι καλύτερα να βασίζεται σε αποθέματα σακχαροειδών και αμυλούχων δημητριακών για τα επόμενα 10 χρόνια τουλάχιστον. Τέλος μεγάλο μέρος του κόστους παραγωγής της βιοαιθανόλης εξαρτάται από το ποσοστό της στο υδατικό διάλυμα που απορρέει από την ζύμωση. Το ποσοστό αυτό ανέρχεται περίπου σε 8-12%. Αν η αιθανόλη χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε μηχανές εσωτερικής καύσης, τότε απαιτείται καθαρότητα η οποία υπερβαίνει το 99%. Επειδή η αιθανόλη και το νερό σχηματίζουν αζεοτροπικό μίγμα, όταν η αιθανόλη είναι περίπου 95%, ο περαιτέρω διαχωρισμός απαιτεί ενεργοβόρες τεχνικές, η εφαρμογή των οποίων αυξάνει σημαντικά το κόστος της βιοαιθανόλης.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ**

### **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ**

#### **3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

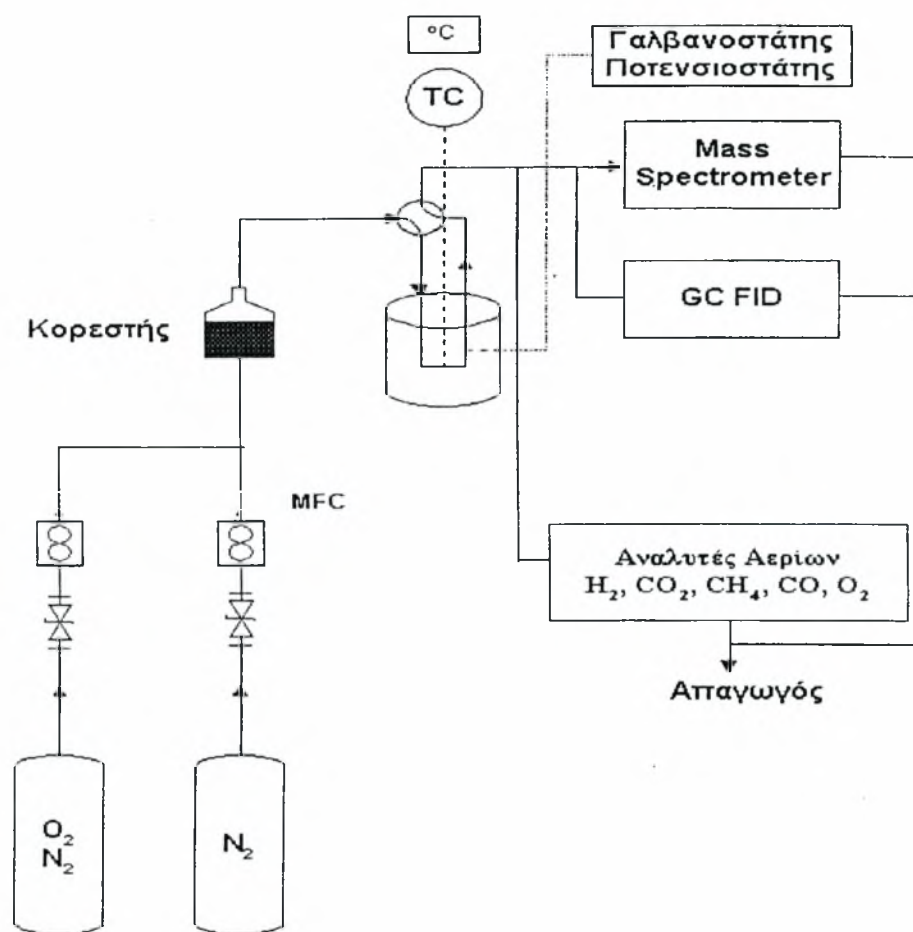
Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται περιγραφή της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε. Όλες οι πειραματικές μετρήσεις που θα παρουσιαστούν στα επόμενα κεφάλαια πραγματοποιήθηκαν σε μια πειραματική διάταξη, το διάγραμμα ροής της οποίας απεικονίζεται στο σχήμα 3.1.1.

Τα βασικά τμήματα της πειραματικής διάταξης είναι τα εξής:

- Το σύστημα ρύθμισης και ελέγχου των αντιδρώντων αερίων.
- Το σύστημα ανάλυσης αντιδρώντων και προϊόντων.
- Ο αντιδραστήρας.
- Το σύστημα αυτομάτου ελέγχου.

#### **3.2 ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ**

Το σύστημα ρύθμισης και ελέγχου των αντιδρώντων και προϊόντων αερίων αποτελείται από τις εξής διατάξεις:



Σχήμα 3.1.1 Πειραματική διάταξη

- Αέρια ( $O_2/N_2, N_2$ ) συνολικού όγκου  $10\text{ m}^3$  το καθένα σε φιάλες υπό πίεση (200 Atm).
- Δοχείο κορεστή αιθανόλης.
- Δίκτυο σωληνώσεων από χαλύβδινους σωλήνες διαμέτρου  $1/8''$ .
- Κέντρο ελέγχου των αερίων (Panel).
- Ψηφιακά ροόμετρα μάζας (Mass Flow Controllers).
- Μετασχηματιστή τάσης με μεταβλητή αντίσταση.
- Θερμορυθμιστή για την ρύθμιση και τον έλεγχο της θερμοκρασίας.
- Θερμοστοιχείο για τη μέτρηση της θερμοκρασίας.
- Τρεις διοδικές βαλβίδες, για λόγους ασφαλείας και μια τετραοδική για την παράκαμψη του αντιδραστήρα.
- Ηλεκτρικά θερμαινόμενο φούρνο.
- Ροόμετρο φυσαλίδας στην έξοδο των αερίων.

Το σύστημα ανάλυσης των αντιδρώντων και των προϊόντων αερίων αποτελείται από:

- Φασματογράφο μάζας (Omnistar Balzer).
- Αέριο χρωματογράφο (Shimadzu GC-14B).
- Αναλυτές αερίων (Hartmann&Braun).

Τα αέρια βρίσκονται σε μεταλλικές φιάλες σε πίεση 200 bar. Με τη βοήθεια μανοεκτονωτών είναι δυνατό να επιτευχθεί η επιθυμητή πίεση εξόδου, η οποία για τις συγκεκριμένες πειραματικές μετρήσεις είναι 1 atm.

Τα αντιδρώντα αέρια που χρησιμοποιούνται για τα πειράματα διέρχονται διαμέσου ενός δικτύου σωληνώσεων από ανοξείδωτο ατσάλι (stainless steel), εξωτερικής διαμέτρου 1/8 inches, από τις φιάλες σε ένα κέντρο ελέγχου αποτελούμενο από διοδικές βαλβίδες. Στη συνέχεια, το κάθε αέριο διέρχεται από ψηφιακό ροόμετρο μάζας με το οποίο γίνεται και η ηλεκτρονική ρύθμιση της απαιτούμενης ροής.

### 3.2.1 Αρχή λειτουργίας ψηφιακού ροόμετρου μάζας

Τα ψηφιακά ροόμετρα μάζας παρέχουν μεγάλη ακρίβεια στις μετρήσεις ροής των αερίων. Τα κύρια μέρη ενός ροόμετρου μάζας είναι ο μετρητής της ροής της μάζας και ο αναλογικός ρυθμιστής.

Ο μετρητής της ροής μάζας χωρίζει τη ροή του αερίου μεταξύ ενός θερμικού αισθητήρα και ενός παρακαμπτηρίου αγωγού, στον οποίο ρέει η κύρια μάζα του αερίου. Το ηλεκτρονικό σύστημα του μετρητή μάζας ενισχύει το σήμα του αισθητήρα και ρυθμίζει την έξοδο του. Το άλλο κύριο μέρος του ροόμετρου, ο αναλογικός ρυθμιστής, αποτελείται από μία ηλεκτρομαγνητική βαλβίδα και από το ηλεκτρονικό σύστημα ρύθμισης της. Ο ρυθμιστής μετατοπίζει την βαλβίδα στην επιθυμητή θέση, στην οποία επιτυγχάνεται η ροή που θέλει ο χρήστης.

Για τη μέτρηση της ροής μάζας χρησιμοποιείται η ειδική θερμοχωρητικότητα ( $c_p$ ), η οποία είναι γνωστή για τα περισσότερα αέρια. Θεωρώντας τη θερμοχωρητικότητα σταθερή, για μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας, από τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής ισχύει:

$$q=mc_p\Delta T \quad (3.1)$$

Με  $q$  συμβολίζεται η μεταφορά θερμότητας προς το αέριο που ρέει, με  $m$  η ροή μάζας του αερίου, με  $c_p$  η ειδική θερμοχωρητικότητα του αερίου και  $\Delta T$  η διαφορά θερμοκρασίας του αερίου, όπως αυτό ρέει μέσα στον αγωγό.

Η θερμοκρασιακή διαφορά υπολογίζεται από το θερμικό αισθητήρα, ο οποίος λειτουργεί βάση της γέφυράς Wheatstone. Μετρώντας τη μεταφορά θερμότητας και με γνωστή την ειδική θερμοχωρητικότητα, υπολογίζεται η ροή μάζας του αερίου.

Η ρύθμιση της ροής γίνεται από τον αναλογικό ρυθμιστή (βαλβίδα) ηλεκτρομαγνητικά με τη βοήθεια ενός πηνίου, που στο εσωτερικό του είναι τοποθετημένο ένα έμβολο. Όταν το έμβολο ανυψώνεται, σπώνεται το ακροφύσιο και η ροή διέρχεται μέσα από την οπή.

### 3.2.2 Αρχή λειτουργίας θερμοστοιχείου

Ένα θερμοστοιχείο αποτελείται από δύο διαφορετικούς αγωγούς. Η επιλογή του υλικού των αγωγών καθορίζει τη φύση του θερμοστοιχείου. Το κάθε θερμοστοιχείο παρουσιάζει χαρακτηριστικά λειτουργίας, τα οποία ανταποκρίνονται στη σωστή μέτρηση, μόνο σε μία συγκεκριμένη περιοχή θερμοκρασιών. Η επιλογή του υλικού και κατά συνέπεια του θερμοζεύγους βασίζεται στα παρακάτω κριτήρια:

- Στην περιοχή των θερμοκρασιών που πρόκειται να μετρηθεί.
- Στην ευαισθησία του ή αλλιώς στη θερμοηλεκτρική του ικανότητα.
- Στη συμπεριφορά που παρουσιάζει στις υψηλές θερμοκρασίες (όπως σταθερότητα στη μέτρηση και αντίσταση στην οξείδωση).

Οι συνηθέστεροι τύποι θερμοζευγών, όπως καθορίστηκαν από διεθνείς κανονισμούς (αρχικά υπήρχε ο κανονισμός NFE 18-001 της 31/12/58, ο οποίος συμπληρώθηκε από τον κανονισμό NFC 42-321 της 31/11/78), καθώς επίσης και τα κυριότερα χαρακτηριστικά τους φαίνονται στον πίνακα 3.2.1.



**Πίνακας 3.2.1** Κυριότεροι τύποι θερμοστοιχείων και τα χαρακτηριστικά τους.

ΦΥΣΗ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΣΤΟΙΧΕΙΟΥ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ
Τύπος S Pt 10% Rh/Pt	$\pm 2,5^{\circ}\text{C}$ από 0 έως $600^{\circ}\text{C}$ $\pm 0,4\%$ από 600 έως $1600^{\circ}\text{C}$
Τύπος J Fe/Cu-Ni	$\pm 3^{\circ}\text{C}$ από 0 έως $400^{\circ}\text{C}$ $\pm 0,75\%$ από 400 έως $800^{\circ}\text{C}$
Τύπος T Cu/Cu-Ni	$\pm 2\%$ από $-100$ έως $-40^{\circ}\text{C}$ $\pm 0,8^{\circ}\text{C}$ από $-40$ έως $+100^{\circ}\text{C}$ $\pm 0,75\%$ από $+100$ έως $+350^{\circ}\text{C}$
Τύπος K Ni-Cr/Ni-Al	$\pm 3^{\circ}\text{C}$ από 0 έως $400^{\circ}\text{C}$ $\pm 0,75\%$ από 400 έως $1250^{\circ}\text{C}$

Η λειτουργία του θερμοστοιχείου στηρίζεται στο φαινόμενο Peltier, κατά το οποίο μεταξύ δύο σημείων σύνδεσης δύο διαφορετικών μετάλλων ή ημιαγωγών, που βρίσκονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες αναπτύσσεται ένα ηλεκτρικό δυναμικό. Σύμφωνα με την παραπάνω θεώρηση το θερμοστοιχείο είναι ένας μεταλλάκτης που μετατρέπει τη διαφορά θερμοκρασίας σε διαφορά δυναμικού.

Η μαθηματική σχέση που συνδέει το αναπτυσσόμενο δυναμικό και τη διαφορά της θερμοκρασίας ( $\Delta T$ ) είναι:

$$V = A(\Delta T) + B(\Delta T)^2 + C(\Delta T)^3 \quad (3.2)$$

Όπου οι συντελεστές A, B και C εξαρτώνται από το είδος του θερμοστοιχείου.

Κατά τη σύνδεση των θερμοστοιχείων με άλλα τμήματα ενός οργάνου (ενισχυτές, διαμορφωτές σημάτων κλπ.) πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι τα θερμοστοιχεία είναι μεταλλάκτες σχετικά χαμηλού δυναμικού εξόδου και μικρής αντίστασης εξόδου. Η έξοδος ενός θερμοστοιχείου μπορεί να μετρηθεί είτε σαν ένταση ρεύματος, είτε σαν δυναμικό.

### 3.2.3 Αέριος χρωματογράφος (FID)

Ο αέριος χρωματογράφος χρησιμοποιείται για την ανάλυση των στοιχείων μιας αντίδρασης. Η αρχή λειτουργίας του είναι η εξής: Όταν τα οργανικά στοιχεία καίγονται σε φλόγα υδρογόνου, τότε στην φλόγα παράγονται ιόντα. Το ηλεκτρόδιο στο οποίο εφαρμόζεται συνεχές δυναμικό, παγιδεύει αυτά τα ιόντα των οποίων το ρεύμα μετριέται με το ηλεκτρόμετρο.

Στην οθόνη του υπολογιστή, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με τον χρωματογράφο, εμφανίζεται η καμπύλη δυναμικού (σήμα) συναρτήσει του χρόνου. Η ολοκλήρωση της καμπύλης οδηγεί στην ποσοτικοποίηση των συστάσεων των στοιχείων της αντίδρασης.

### 3.2.4. Φασματογράφος Μάζας

Η εξέλιξη της φασματογραφίας μάζας έχει σημαδευθεί από ένα ολοένα αυξανόμενο αριθμό εφαρμογών στην επιστήμη και την τεχνολογία. Νέες εφαρμογές και νέες δημιουργίες έχουν πάει από χέρι σε χέρι δημιουργώντας ένα πολύπλοκο σύνολο οργάνων, αλλά όλα μπορούν να γίνουν αντιληπτά εντοπίζοντας τα ιόντα με

τη βοήθεια τριών βασικών στοιχείων: μιας πηγής ιόντων, μιας μεθόδου ανάλυσης των ακτίνων ιόντων σύμφωνα με το λόγο μάζας προς φορτίο και ανιχνευτές ικανούς να μετρήσουν ή να καταγράψουν τα ρεύματα των ακτίνων.

Στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκε ένας τετραπολικός φασματογράφος μάζας. Ο τετραπολικός φασματογράφος μάζας είναι ένα φίλτρο μάζας. Συνδυασμένα δυναμικά DC και RF στους ράβδους που αποτελούν το τετράπολο μπορούν να ρυθμιστούν έτσι ώστε να περνά ένας επιλεγμένος λόγος μάζας προς φορτίο. Όλα τα άλλα ιόντα τα οποία δεν έχουν μια σταθερή τροχιά διαμέσου του τετραπολικού αναλυτή μάζας και έρχονται σε σύγκρουση με τις ράβδους του τετραπόλου. Έτσι ποτέ δεν φτάνουν στον ανιχνευτή.

Οι τύποι που μπορούν να βοηθήσουν στην κατανόηση της λειτουργίας του φασματογράφου μάζας είναι οι εξής:

$$T=eV=(mv^2)/2 \quad (3.3)$$

όπου T η κινητική ενέργεια των ιόντων.

Λύνοντας ως προς την ταχύτητα, παίρνουμε

$$v=\sqrt{(2eV)/m} \quad (3.4)$$

Επίσης ξέροντας ότι το μαγνητικό πεδίο ασκεί μια δύναμη η οποία είναι ίση προς την κεντρομόλο, έχουμε τον εξής τύπο

$$evB=(mv^2)/r \quad (3.5)$$

Αντικαθιστώντας το v παίρνουμε την ακόλουθη σχέση για το λόγο μάζας προς

$$\text{φορτίο} \quad \frac{m}{e}=(B^2r^2)/2V \quad (3.6)$$

Με τη βοήθεια των παραπάνω τύπων μπορούμε να ρυθμίσουμε ανάλογα τις παραμέτρους του φασματογράφου έτσι ώστε να έχουμε την ανίχνευση που ζητάμε.

### 3.3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ

Στο σχήμα 3.3.1 παρουσιάζεται ο τρόπος στήριξης και σύσφιξης του αντιδραστήρα. Το ανοιχτό άκρο του σωλήνα, στο οποίο περιτυλίγεται σφικτά ταινία Teflon (3-4 στρώματα), προσαρμόζεται πάνω σε O-ring από Teflon, το οποίο βρισκόταν σε

κοιλότητα κατάλληλα κατασκευασμένης κεφαλής από ανοξείδωτο χάλυβα. Η λειτουργία σύσφιξης του ανοιχτού μέρους του αντιδραστήρα ήταν ανάλογη με αυτή του Ultratore και οδηγούσε στην καλύτερη δυνατή αεροστεγή προσαρμογή του σωλήνα, της Y.S.Z., στην κεφαλή.

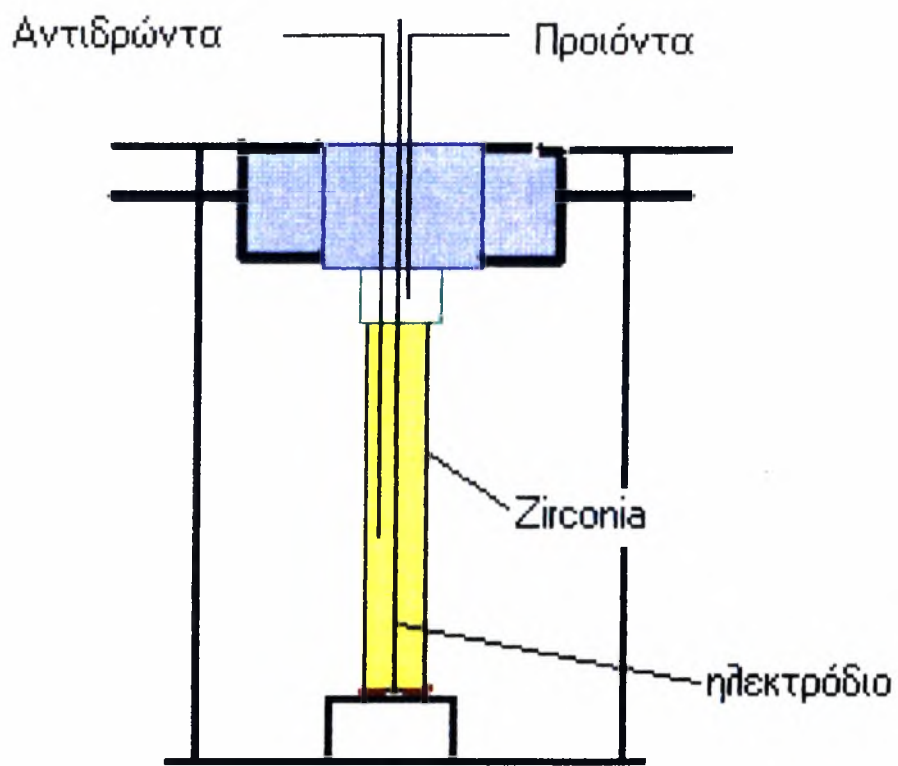
Η ψύξη του τμήματος αυτού του αντιδραστήρα γινόταν με νερό που πέρναγε συνεχώς σε σωλήνα από ανοξείδωτο χάλυβα συγκολλημένο στην κεφαλή, με αποτέλεσμα η θερμοκρασία στο σημείο αυτό να μην ξεπερνούσε τους 100°C. Η είσοδος των αντιδρώντων και η έξοδος των προϊόντων γινόταν με τη βοήθεια ειδικά τοποθετημένων στην κεφαλή διόδων από σωλήνα (1/8") ανοξείδωτου χάλυβα. Τα άκρα της εισόδου και της εξόδου έφθαναν μέχρι το πάνω (ανοιχτό) άκρο του σωλήνα, αυτό δηλαδή που προσαρμοζόταν πάνω στην κεφαλή με τον τρόπο που προαναφέρθηκε. Στο άκρο της διόδου των αντιδρώντων ήταν τοποθετημένος σωλήνας quartz (σαν συνέχεια του άκρου αυτού προς το εσωτερικό του σωλήνα-αντιδραστήρα της Y.S.Z.), με τριχοειδή στένωση στο κάτω άκρο (περίπου 1 cm πάνω από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη).

Με τον τρόπο αυτό τα αντιδρώντα έπεφταν με ταχύτητα πάνω στον καταλύτη, δημιουργώντας έτσι έντονη τύρβη (πρόσκρουση υπό μορφή Jet). Ο τρόπος αυτός διοχέτευσης των αντιδρώντων επέτρεπε την συνεχή τους ανάμιξη, ώστε ο αντιδραστήρας να προσομοιάζεται με αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμιξης (C.S.T.R.), χωρίς να απαιτείται η χρήση άλλου αναδευτήρα. Η χρήση του σωλήνα quartz ήταν απαραίτητη, γιατί σωλήνας από Pyrex δε θα άντεχε στις θερμοκρασίες αντίδρασης (800°C). Ο πυθμένας του σωλήνα της ζιρκονία στηριζόταν πάνω σε βάση από πυρίμαχο μονωτικό υλικό η οποία, με τη σειρά της, στηριζόταν σε μεταλλική βάση από ανοξείδωτο χάλυβα. Τα εξωτερικά ηλεκτρόδια συνδέονταν με το υπόλοιπο ηλεκτρικό κύκλωμα, του ηλεκτροχημικού στοιχείου, με σύρματα ευγενών κυρίως μετάλλων (στην προκειμένη περίπτωση Ag), τα οποία στερεώνονταν ανάμεσα στον πυθμένα του σωλήνα ζιρκονία και στην κεραμική βάση. Τα σύρματα ήταν μονωμένα με λεπτό σωλήνα πορσελάνης.

Η κεφαλή και η μεταλλική βάση συνδέονταν μεταξύ τους με τέσσερις μεταλλικές ράβδους(ντίξες), ώστε να είναι δυνατή η καλή επαφή των εξωτερικών ηλεκτροδίων(μέτρησης και αναφοράς) με τα σύρματα επαφής και να προσφέρεται επίσης μια περαιτέρω σύσφιξη του σωλήνα της ζιρκονίας στα δύο μεταλλικά τμήματα.

Το εσωτερικό ηλεκτρόδιο (ηλεκτρόδιο εργασίας-καταλύτης, στην περίπτωση των ηλεκτροχημικών μετρήσεων) συνδεόταν με το υπόλοιπο ηλεκτρικό κύκλωμα με σύρμα Ag τοποθετημένο μέσα σε λεπτό σωλήνα quartz, ο οποίος στηριζόταν πάνω στην κεφαλή με ultrator fitting και περνούσε μέσα από κεντρική δίοδο της, καταλήγοντας στο πολύ καλά κλεισμένο κάτω του άκρο από το οποίο προεξείχε ένα άκρο του σύρματος. Το άκρο αυτό του σύρματος βρισκόταν σε επαφή με το ηλεκτρόδιο εργασίας –καταλύτη μεταφέροντας τις επιβαλλόμενες ηλεκτρικές μεταβολές.

Τέλος, το όλο σύστημα (κεφαλή- αντιδραστήρας-κεραμική βάση –μεταλλική βάση) είχε τοποθετηθεί μέχρι το ύψος της θέσης της κεφαλής, σε κυλινδρικό κάθετο φούρνο εφοδιασμένο με κατάλληλα ρυθμιζόμενο τροφοδοτικό τάσης (variac). Η μέτρηση και ο έλεγχος της θερμοκρασίας γινόταν με θερμοστοιχείο τύπου K, το οποίο βρισκόταν εξωτερικά σε επαφή με τον πυθμένα του σωλήνα της YSZ στο ύψος του ηλεκτροδίου εργασίας –καταλύτη, που βρίσκεται στο εσωτερικό του σωλήνα. Η ακρίβεια της ρύθμισης της θερμοκρασίας ήταν  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  και γινόταν με τη βοήθεια ψηφιακού ρυθμιστή (DIGITEK).



Σχήμα 3.3.1 Αντιδραστήρας

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV

### ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΧΡΗΣΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΣΕ SOFC ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΣΧΥΟΣ

#### 4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Είναι γνωστό ότι η αιθανόλη βρίσκει πολλές εφαρμογές ως κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή διαφόρων χημικών ενώσεων. Τα τελευταία χρόνια, εξαιτίας οικονομικών και περιβαλλοντικών προβλημάτων άρχισε να γίνεται έντονος ο προβληματισμός σχετικά με την χρήση της ως καύσιμο. Το βασικότερο πλεονέκτημα που παρουσιάζει η αιθανόλη σαν καύσιμο, έναντι των υπολοίπων εναλλακτικών καυσίμων, είναι η παραγωγή της από βιοχημικές διεργασίες. Εξαιτίας αυτού του πλεονεκτήματος η αιθανόλη αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη πηγή ενέργειας. Το γεγονός δε ότι στο μόριο της περιέχεται ένα άτομο οξυγόνου κάνει την καύση της περισσότερο ελεγχόμενη και με λιγότερους ρύπους.

Τα τελευταία χρόνια η αιθανόλη έχει αποτελέσει αντικείμενο έρευνας για παραγωγή υδρογόνου μέσω της αναμόρφωσής της, ή την απευθείας μετατροπή της χημικής της ενέργειας σε ηλεκτρική στα Ηλεκτροχημικά Στοιχεία Καυσίμου. Ο *Vassudeva* και οι συνεργάτες του πραγματοποίησαν τη θερμοδυναμική ανάλυση της αναμόρφωσης της αιθανόλης με νερό, μεταξύ των θερμοκρασιών των 800 – 1200 K και για ένα μεγάλο εύρος του λόγου νερού/αιθανόλη. Παρόμοια εργασία παρουσίασαν ο *Garcia* και *Laborde* για τη θερμοδυναμική ισορροπία για χαμηλές θερμοκρασίες (400 – 800 K) και για τρεις διαφορετικούς λόγους νερού/αιθανόλης, 0.1, 1 και 10 αντίστοιχα. Πρακτικά, ο λόγος νερού/αιθανόλης ίσος με 0.1 δεν βρίσκει εφαρμογή στα Η.Σ.Κ. (Ηλεκτροχημικά Στοιχεία Καυσίμου), ενώ στην περίπτωση που ο λόγος είναι ισοδύναμος με 10 η εφαρμογή κρίνεται ακατάλληλη, επειδή το εν λόγω μίγμα είναι πολύ φτωχό σε αιθανόλη. Επιπλέον θα πρέπει να επισημανθεί ότι στις εργασίες αυτές η θερμοδυναμική ανάλυση πραγματοποιήθηκε χωρίς να ληφθεί υπόψη ο σχηματισμός άνθρακα. Βέβαια το αποτέλεσμα των παραπάνω εργασιών αποδίδει τις βασικές αρχές για την κατανόηση της παραγωγής υδρογόνου, μέσω από τη διεργασία της αναμόρφωσης της αιθανόλης με νερό.

Τα παραπάνω έδωσαν αφορμή στον *Maggio* και τους συνεργάτες του να πραγματοποιήσουν μια εργασία για την απευθείας χρήση της αιθανόλης σε στοιχείο καυσίμου από ηλεκτρολύτη τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC). Τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής απέδειξαν ότι η αιθανόλη παρουσιάζει καλύτερα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά, όπως: α) υψηλή πυκνότητα ρεύματος, β) υψηλότερη Ηλεκτρεγερτική Δύναμη (emf), γ) ενώ η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς είναι σημαντικά υψηλότερη. Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι η αιθανόλη, σε σχέση με τα υπόλοιπα καύσιμα, υπερτερεί σε φυσικά χαρακτηριστικά. Για παράδειγμα: α) εμφανίζει μεγαλύτερο ποσοστό παραγωγής υδρογόνου (6 άτομα H<sub>2</sub> στο μόριο της), β) είναι λιγότερο τοξική από τη μεθανόλη και γ) είναι πιο εύκολο να αποθηκευτεί και να μεταφερθεί σε σύγκριση με τα αέρια καύσιμα (μεθάνιο).

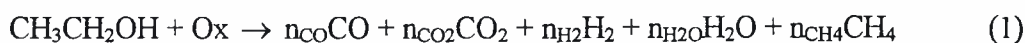
Όσα αναφέρονται παραπάνω αποδεικνύουν ότι η αιθανόλη αποτελεί μια αρκετά υποσχόμενη πρώτη ύλη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στα στοιχεία καυσίμου. Στη συνέχεια παρουσιάζεται η θερμοδυναμική ανάλυση της χρήσης της αιθανόλης σε SOFC, η οποία πραγματοποιήθηκε λαμβάνοντας υπόψη τις αντιδράσεις: α) της αναμόρφωση της αιθανόλης με νερό, β) της αναμόρφωση της αιθανόλης με CO<sub>2</sub>, γ) της μερικής οξείδωση της αιθανόλης, σαν ξεχωριστές διεργασίες για την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος. ***Σε κάθε μια από τις προαναφερθείσες περιπτώσεις, οι υπολογισμοί της θερμοδυναμικής σύστασης πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή όπου ο σχηματισμός άνθρακα ήταν θερμοδυναμικά αδύνατος.*** Η θεώρηση αυτή κρίθηκε αναγκαία καθώς ο σχηματισμός άνθρακα στο ηλεκτρόδιο του στοιχείου καυσίμου οδηγεί σε απενεργοποίηση του. Θα πρέπει τέλος να αναφερθεί ότι η ανάλυση πραγματοποιήθηκε τόσο για καθαρή αιθανόλη όσο και για αζεοτροπική αιθανόλη (μίγμα αιθανόλης με ένα μικρό ποσοστό νερού), με στόχο να προσεγγιστούν στο μέγιστο δυνατό οι πραγματικές συνθήκες.

## 4.2 ΘΕΩΡΙΑ

Για την πραγματοποίηση της προτεινόμενης προσομοίωσης έγινε αρχικά η θερμοδυναμική ανάλυση του συνολικού συστήματος. Το πρώτο βήμα για την ανάλυση αυτή αφορά στην επιλογή των κατάλληλων μερικών αντιδράσεων οι οποίες μπορούν να περιγράψουν καλύτερα τη διεργασία της οξείδωσης της αιθανόλης με νερό, διοξείδιο του άνθρακα και οξυγόνο αντίστοιχα. Επομένως, η συνολική



αντίδραση που θα μπορούσε να περιγράψει την παραπάνω διεργασία είναι η ακόλουθη:



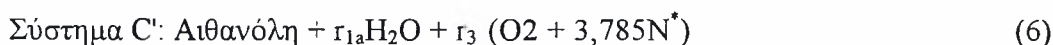
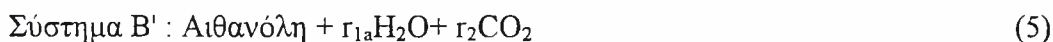
Όπου με  $\text{O}_x$  αναπαριστάται το οξειδωτικό ή μίγμα αυτού.

Τα πιο προσιτά οξειδωτικά για την οξείδωση της αιθανόλης είναι το νερό (σε φάση ατμού), το διοξείδιο του άνθρακα και το οξυγόνο. Αρχικά θεωρούνται τρία συστήματα:



όπου με  $r_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) συμβολίζεται το απαιτούμενο ποσοστό οξειδωτικού.

Στη συνέχεια παίρνοντας υπόψη το γεγονός ότι στην πράξη, για οικονομικούς καθαρά λόγους, είναι άσκοπο να χρησιμοποιείται καθαρή αιθανόλη ως καύσιμο και καθαρό οξυγόνο ως οξειδωτικό, θεωρούνται τα ακόλουθα συστήματα:



όπου το  $r_{1a}$  εκφράζει την αναλογία mole νερού/αιθανόλη στο αζεοτροπικό μίγμα αιθανόλης-νερού, ενώ με  $\text{N}^*$  συμβολίζονται τα στοιχεία που αποτελούν τον αέρα εκτός του οξυγόνου. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το αζεοτροπικό μίγμα αιθανόλης-νερού περιέχει 96 % κ.ο.αιθανόλη και ότι το ποσοστό του οξυγόνου στον αέρα είναι 0,209, τότε το  $r_{1a}$  ισούται με 0,042 και το  $r_3$  με 3,785.

Οι υπολογισμοί που ακολούθησαν για την εύρεση της θερμοδυναμικής σύστασης, για τις αντιδράσεις με νερό,  $\text{CO}_2$  και  $\text{O}_2$  στηρίχθηκαν στη μέθοδο της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας. Η μέθοδος της ελαχιστοποίησης της ενέργειας Gibbs αποτελεί ως γνωστόν κριτήριο ισορροπίας στις χημικές αντιδράσεις. Έτσι, εάν ένα μίγμα χημικών ουσιών δε βρίσκεται σε χημική ισορροπία, τότε οποιαδήποτε αντίδραση λάβει χώρα σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση θα πρέπει να έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ολικής ενέργειας Gibbs του συστήματος. Σε

σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας η ολική ενέργεια Gibbs καθορίζεται από την πρόοδο ( $\varepsilon$ ) της εν λόγω αντίδρασης. Ο βαθμός προόδου μιας χημικής αντίδρασης δηλώνει την έκταση ή το βαθμό στον οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Οι μεταβολές του  $\varepsilon$  ( $d\varepsilon$ ) ισούνται με τις διαφορικές μεταβολές των γραμμομορίων των αντιδρώντων ( $dn_i$ ) προς το στοιχειομετρικό συντελεστή του αντιδρώντος ( $\nu_i$ ) στην εξίσωση της χημικής αντίδρασης ( $d\varepsilon = dn_i/\nu_i$ ). Τα δύο χαρακτηριστικά στοιχεία της ισορροπίας σε δεδομένη θερμοκρασία και πίεση είναι: 1) η ολική ενέργεια Gibbs έχει ελάχιστη τιμή και 2) η παράγωγος της είναι ίση με το μηδέν.

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή αναπτύχθηκε ένα σύστημα 9 μη γραμμικών εξισώσεων με 10 άγνωστες μεταβλητές. Το σύστημα αυτό λύθηκε με επαναληπτική μέθοδο χρησιμοποιώντας το λογισμικό πακέτο Mathematica 3.0 (Wolfram research Ed.). Το προαναφερθέν σύστημα παρουσιάζεται παρακάτω:

$$(\Delta G_{\text{Ethanol}}^f/RT)_T + \ln y_{\text{Ethanol}} + 2 \Lambda_C + 6 \Lambda_H + \Lambda_O = 0 \quad (\alpha)$$

$$(\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^f/RT)_T + \ln y_{\text{H}_2\text{O}} + 2 \Lambda_H + \Lambda_O = 0 \quad (\beta)$$

$$(\Delta G_{\text{CO}}^f/RT)_T + \ln y_{\text{CO}} + \Lambda_C + \Lambda_O = 0 \quad (\gamma)$$

$$(\Delta G_{\text{CO}_2}^f/RT)_T + \ln y_{\text{CO}_2} + \Lambda_C + 2 \Lambda_O = 0 \quad (\delta)$$

$$(\Delta G_{\text{CH}_4}^f/RT)_T + \ln y_{\text{CH}_4} + \Lambda_C + 4 \Lambda_H = 0 \quad (\epsilon)$$

$$\ln y_{\text{H}_2} + 2 \Lambda_H = 0 \quad (\zeta)$$

$$2 y_{\text{Ethanol}} + y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2} + y_{\text{CH}_4} = b_C / n \quad (\eta)$$

$$6 y_{\text{Ethanol}} + 2 y_{\text{H}_2\text{O}} + 4 y_{\text{CH}_4} + 2 y_{\text{H}_2} = b_H / n \quad (\theta)$$

$$y_{\text{Ethanol}} + y_{\text{H}_2\text{O}} + y_{\text{CO}} + 2 y_{\text{CO}_2} = b_O / n \quad (\iota)$$

$$y_{\text{Ethanol}} + y_{\text{H}_2\text{O}} + y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2} + y_{\text{CH}_4} + y_{\text{H}_2} = 1 \quad (\kappa)$$

Στο παραπάνω συμβολίζεται: με  $y_i$  το γραμμομοριακό ισορροπία, με  $b_j$  ο αριθμός των ατομικών μαζών του κάθε στοιχείου  $j$  στο αρχικό σύστημα (αιθανόλη + οξειδωτικό), με  $\Delta G^f$  η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs στις δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, με  $n$  ο συνολικός αριθμός των moles στο μίγμα, ενώ οι συντελεστές  $\Lambda$  αποτελούν τους πολλαπλασιαστές Langrange διαιρεμένους με το γινόμενο  $RT$ . Αξίζει να σημειωθεί ότι εξετάστηκε επίσης και το ενδεχόμενο παρουσίας ακεταλδεΐδης, φορμαλδεΐδης και αιθυλενίου στη θερμοδυναμική ισορροπία, σύμφωνα με πειραματικές μετρήσεις για την παρουσία αυτών των ουσιών κατά την αντίδραση οξειδωτικής της αιθανόλης.

Η θερμοδυναμική ανάλυση για την πιθανότητα σχηματισμού άνθρακα εξετάστηκε λαμβάνοντας υπόψη τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Η παραπάνω ανάλυση κρίθηκε απαραίτητη δεδομένου ότι έπρεπε να αποκλειστεί η περίπτωση σχηματισμού άνθρακα, γιατί καθώς εναποτίθεται άνθρακας στο ηλεκτρόδιο, συγκεκριμένα στην άνοδο, αυτό οδηγεί στην απενεργοποίηση του. Η πιθανότητα αυτή εξετάστηκε θερμοδυναμικά σύμφωνα με την εξίσωση (7) και με τη χρήση της τιμής της ενεργότητας του άνθρακα ( $a_c$ ) η οποία εκφράζει το πιθανό σχηματισμό άνθρακα σε θερμοδυναμική ισορροπία.

Η ενεργότητα του άνθρακα εκφράζεται με την παρακάτω εξίσωση:

$$a_c = K_1 P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2} \quad (4.1)$$

όπου με  $K_1$  συμβολίζεται η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης (7), ενώ με  $P_{\text{CO}}$  και  $P_{\text{CO}_2}$  η μερική πίεση του μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα αντίστοιχα.

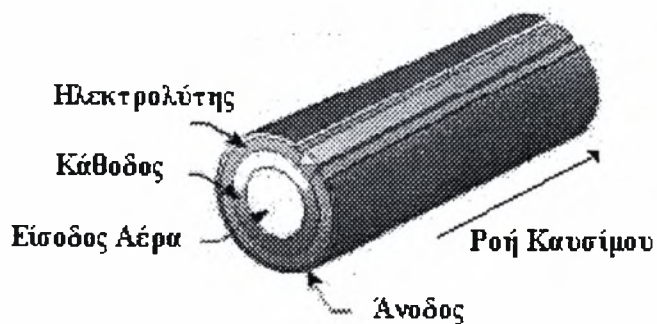
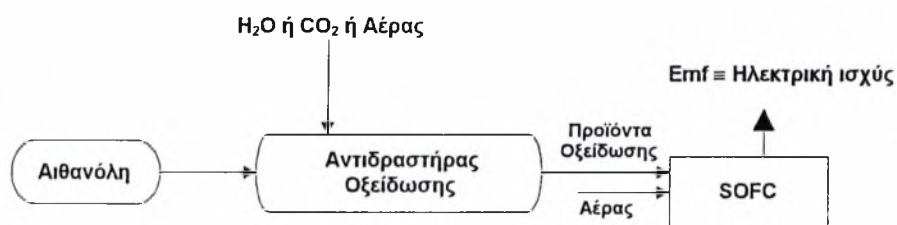
Όταν το  $a_c$  παίρνει τιμές μεγαλύτερες της μονάδας ( $a_c > 1$ ), το σύστημα δεν βρίσκεται σε ισορροπία και λαμβάνει χώρα σχηματισμός άνθρακα. Όταν το  $a_c$  ισούται με την μονάδα ( $a_c = 1$ ), το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία αλλά είναι άγνωστο το εάν και πόσο άνθρακας σχηματίζεται. Στην περίπτωση όπου το  $a_c$  είναι μικρότερο της μονάδας ( $a_c < 1$ ), ο σχηματισμός του άνθρακα είναι θερμοδυναμικά αδύνατος. Τέλος, θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι η ενεργότητα του άνθρακα είναι χαρακτηριστικό του θερμοδυναμικού συστήματος και είναι ανεξάρτητη από την επιλογή της αντίδρασης, η οποία θα οδηγούσε στον σχηματισμό άνθρακα.

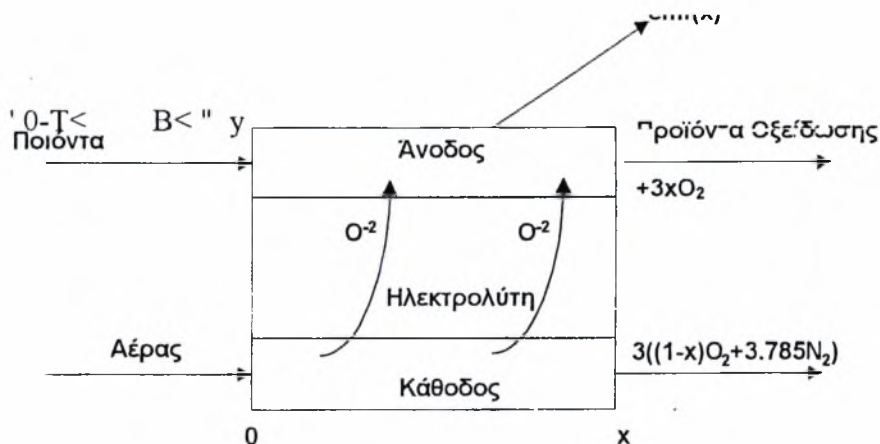
Για την εύρεση των αρχικών συνθηκών (λόγος οξειδωτικού/αιθανόλης) εισάγεται ο όρος : "Οριακός Γραμμομοριακός Λόγος" *BMR (Border Mole Ratio)*. Ο όρος αυτός παριστάνει την ελάχιστη τιμή του γραμμομοριακού λόγου οξειδωτικού/αιθανόλης στην οποία αρχίζει να σχηματίζεται άνθρακας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Οι τιμές του BMR υπολογίζονται λαμβάνοντας υπόψη ότι:

$$1 - \alpha_c \rightarrow 0$$

(4.2)

Το στοιχείο καυσίμου θεωρείται ότι τροφοδοτείται με τα προϊόντα της αντίδρασης (1). Στο σχήμα 4.2.1 παρουσιάζεται σχηματικά η διεργασία αναμόρφωσης της αιθανόλης, ενώ δίνεται και ένα σκαρίφημα του στοιχείου καυσίμου, το οποίο στην προκειμένη περίπτωση είναι σωληνοειδούς μορφής. Όπως μπορεί κανείς να διακρίνει, στην άνοδο εισέρχεται το καύσιμο και στην κάθοδο ο αέρας. Τα ανιόντα του οξυγόνου διέρχονται από την κάθοδο διαμέσου του ηλεκτρολύτη στην άνοδο, όπου και αντιδρούν ηλεκτροχημικά με τα προϊόντα της αντίδρασης (1) και συγκεκριμένα με  $H_2$ ,  $CO$  και  $CH_4$ .





**Σχήμα 4.2.1** Διάταξη οξείδωσης αιθανόλης. Το στοιχείο καυσίμου SOFC και η αναπαράσταση της εισόδου και της εξόδου του στοιχείου καυσίμου.

Οι υπολογισμοί, που πραγματοποιήθηκαν για την Η.Ε.Δ. (emf) που αναπτύσσεται στο στοιχείο καυσίμου καθώς και ως προς την θερμοδυναμική του απόδοση, αναφέρονται στα συστήματα A, B', C', δηλαδή στο σύστημα αιθανόλη + νερό, αζεοτροπικό μίγμα αιθανόλης-νερού + αέρας, αζεοτροπικό μίγμα αιθανόλης-νερού + διοξείδιο του άνθρακα. Επίσης υπολογίστηκαν κατά μήκος της ανόδου τα ποσοστά των συστατικών κατά τη θερμοδυναμική ισορροπία. Θεωρήθηκε ότι το αέριο μίγμα κατά την είσοδο του στο στοιχείο καυσίμου βρισκόταν σε θερμοδυναμική ισορροπία, αλλά κάτω ή ίσο από τις συνθήκες που αρχίζει να σχηματίζεται άνθρακας. Όταν το μίγμα ρέει κατά μήκος της ανόδου, τόσο το υδρογόνο όσο και το μονοξείδιο του άνθρακα οξειδώνεται βαθμιαία ηλεκτροχημικά από το οξυγόνο που διέρχεται αυθόρμητα μέσα από τον στερεό ηλεκτρολύτη. Το αέριο μίγμα, όταν εισέρχεται στο στοιχείο καυσίμου, σύμφωνα με τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς, περιέχει ένα ποσοστό μεθανίου, το οποίο όμως δεν λαμβάνει χώρα κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την είσοδο του το μεθάνιο αναμορφώνεται, με αποτέλεσμα το ποσοστό του να θεωρείται ασήμαντο. Τέλος, κατά την έξοδο από το στοιχείο καυσίμου δεν υπάρχουν καύσιμα συστατικά, παρά μόνο προϊόντα ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) και το αδρανές άζωτο στις περιπτώσεις C και C'.

Για τον υπολογισμό της ηλεκτρεργετικής δύναμης κατά μήκος του στοιχείου θεωρήθηκε ότι η ροή των ανιόντων οξυγόνου διαμέσου του ηλεκτρολύτη είναι ομοιόμορφη. Η ΗΕΔ υπολογίστηκε βάση της εξίσωσης του Nernst :

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}(c)}{p_{O_2}(a)} \quad (4.3)$$

όπου με R συμβολίζεται η παγκόσμια σταθερά των αερίων, με T η θερμοκρασία σε Kelvin, με F η σταθερά του Faraday, ενώ τα a και c αναφέρονται στην άνοδο και στην κάθοδο αντίστοιχα. Η κάθοδος είναι εκτεθειμένη στο ρεύμα του αέρα, επομένως  $p_{O_2}(c) = 0,209$ . Ενώ η μερική πίεση του οξυγόνου στην άνοδο υπολογίζεται από τη σχέση :

$$p_{O_2}(a) = \left( \frac{p_{H_2O}}{K_2 p_{H_2}} \right)^2 \quad (4.4)$$

όπου με  $K_2$  συμβολίζεται η σταθερά αντίδρασης της οξειδωσης του υδρογόνου. Με συνδυασμό των εξισώσεων (4.2.3) και (4.2.4), προκύπτει η σχέση για τον υπολογισμό της Η.Ε.Δ.:

$$E = \frac{RT}{2F} \left( \ln \frac{0.457 K_2 p_{H_2}}{p_{H_2O}} \right) \quad (4.5)$$

Η παραγόμενη ισχύς υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$W = q \bar{U} \quad (4.6)$$

όπου με q συμβολίζεται το ηλεκτρικό φορτίο που διέρχεται μέσα από τον ηλεκτρολύτη και με  $\bar{U}$  η μέση διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται στο στοιχείο. Θεωρώντας συνθήκες ισορροπίας ( $I \rightarrow 0$ ), τότε μπορεί να υποτεθεί ότι  $U \rightarrow E$ . Επομένως η ισχύς που αναπτύσσεται δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$W = q \bar{E} \quad (4.7)$$

όπου η μέση Η.Ε.Δ. υπολογίζεται ολοκληρώνοντας.

Για την οξείδωση 1 mole των καύσιμων προϊόντων της αιθανόλης απαιτούνται 3 moles οξυγόνου. Επομένως για τις περιπτώσεις A, B, B', το q ισούται με 12F. Τα

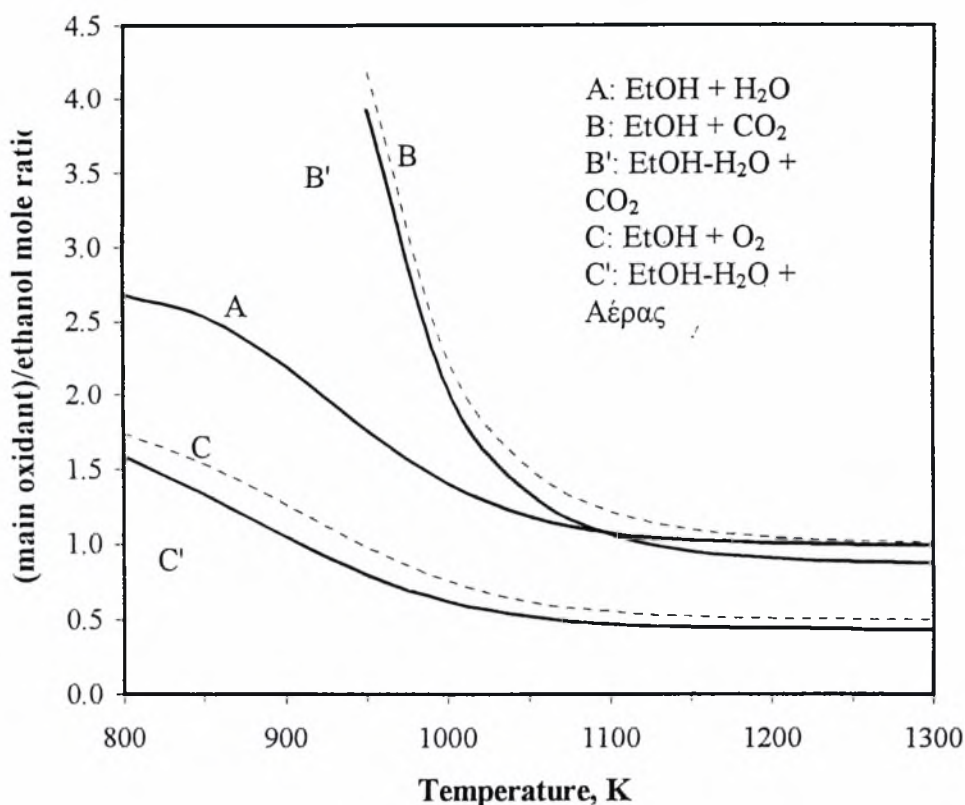
προϊόντα ενός mole αιθανόλης, από τη μερική της οξείδωση, περιέχουν λιγότερα καύσιμα συστατικού και για την ηλεκτροχημική τους οξείδωση απαιτούνται  $(3-r_3)$  mole οξυγόνου. Επομένως για τις περιπτώσεις C και C' το  $q$  ισούται με  $(12 - 4r_3)F$ . Η μέγιστη απόδοση που επιτυγχάνεται στο στοιχείο καυσίμου είναι:

$$\eta = \frac{q\bar{E}}{-\Delta H^\circ} \quad (4.8)$$

όπου με  $-\Delta H^\circ$  συμβολίζεται η ενθαλπία καύσης της αιθανόλης σε κανονικές συνθήκες.

### 4.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ο Οριακός Γραμμομοριακός Λόγος (BMR) υπολογίστηκε για κάθε σύστημα, τόσο για την καθαρή αιθανόλη όσο και για το αζεοτροπικό μίγμα με νερό. Τα αποτελέσματα παριστάνονται στο σχήμα 4.3.1 στο οποίο απεικονίζεται η εξάρτηση του BMR από τη θερμοκρασία. Οι συνεχείς γραμμές αναφέρονται στο αζεοτροπικό μίγμα αιθανόλης-νερού, ενώ οι διακεκομμένες στην καθαρή αιθανόλη.



Σχήμα 4.3.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στο λόγο BMR.

Στο παραπάνω σχήμα παρατηρεί κανείς ότι η πιθανότητα σχηματισμού άνθρακα είναι μικρότερη στην περίπτωση της μερικής οξειδωσης με O<sub>2</sub> σε αντίθεση με την περίπτωση της αναμόρφωσης με CO<sub>2</sub>, κατά την οποία η πιθανότητα σχηματισμού άνθρακα εμφανίζεται αρκετά μεγάλη. Είναι φανερό ότι κατά την μερική οξειδωση με O<sub>2</sub> (υπάρχουν εντονότερες οξειδωτικές συνθήκες) οι τιμές του BMR είναι μικρότερες σε σχέση με τις 2 άλλες περιπτώσεις (αναμόρφωση με νερό και με CO<sub>2</sub>). Η αντίδραση με το CO<sub>2</sub> συνεπάγεται την αύξηση της πιθανότητας σχηματισμού άνθρακα λόγω της επιπλέον παρουσίας άνθρακα στο μόριο του CO<sub>2</sub>. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι τιμές του BMR να εμφανίζονται υψηλότερες απ' ό,τι οι αντίστοιχες τιμές για την αναμόρφωση με νερό. Επίσης συγκρίνοντας την καθαρή αιθανόλη με το αζεοτροπικό μίγμα αιθανόλης-νερού, οι τιμές του BMR που αντιστοιχούν στη δεύτερη περίπτωση εμφανίζονται μικρότερες.

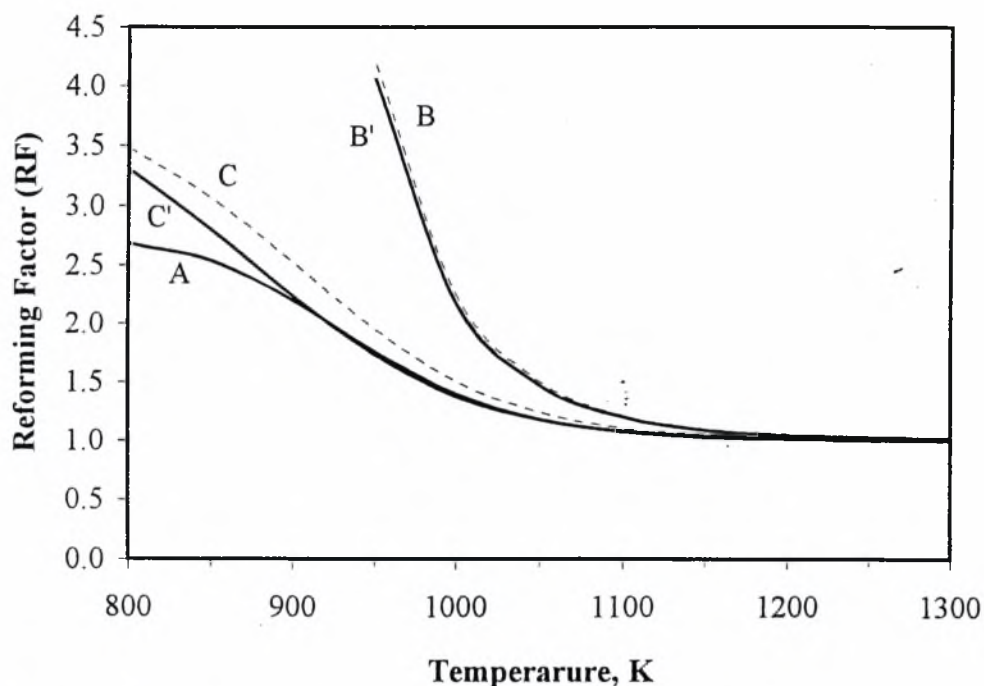
Τα παραπάνω αποτελέσματα γίνονται περισσότερο κατανοητά, εισάγοντας τον Συντελεστή Αναμόρφωσης (*RF*, *Reforming Factor*). Ο όρος αυτός εκφράζει το πλήθος των ατόμων οξυγόνου που περιέχονται στο οξειδωτικό μέσο (καθώς επίσης και στο νερό στην περίπτωση του αζεοτροπικού μίγματος αιθανόλης-νερού), τα οποία είναι ικανά να λάβουν χώρα στην οξειδωση της αιθανόλης. Επομένως, για το διοξείδιο του άνθρακα όπου το μόριο του περιέχει 2 άτομα οξυγόνου ένα μόνο μπορεί



να χρησιμοποιηθεί για την οξείδωση της αιθανόλης. Λαμβάνοντας υπόψη τις εξισώσεις 2-6, η έκφραση για τον Συντελεστή Αναμόρφωσης (RF) είναι:

$$RF = r_1 + r_2 + 2r_3 \quad (4.9)$$

Στο σχήμα 4.3.2 παριστάνεται γραφικά η εξάρτηση του RF από τη θερμοκρασία. Θέτοντας πάλι σαν όριο τον σχηματισμό άνθρακα, χρησιμοποιείται ο όρος: Οριακός Συντελεστής Αναμόρφωση *BRF* (*Border Reforming Factor*). Όπως παρατηρείται για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 1150 K οι τιμές του BRF εμφανίζονται πρακτικά όμοιες και για τα 5 συστήματα, ενώ οι τιμές του BRF για τα συστήματα B και B' είναι σχεδόν όμοιες για όλες τις θερμοκρασιακές περιοχές. Επίσης συγκρίνοντας τα συστήματα C και C' οι τιμές του BRF εμφανίζονται υψηλότερες για σύστημα C'.

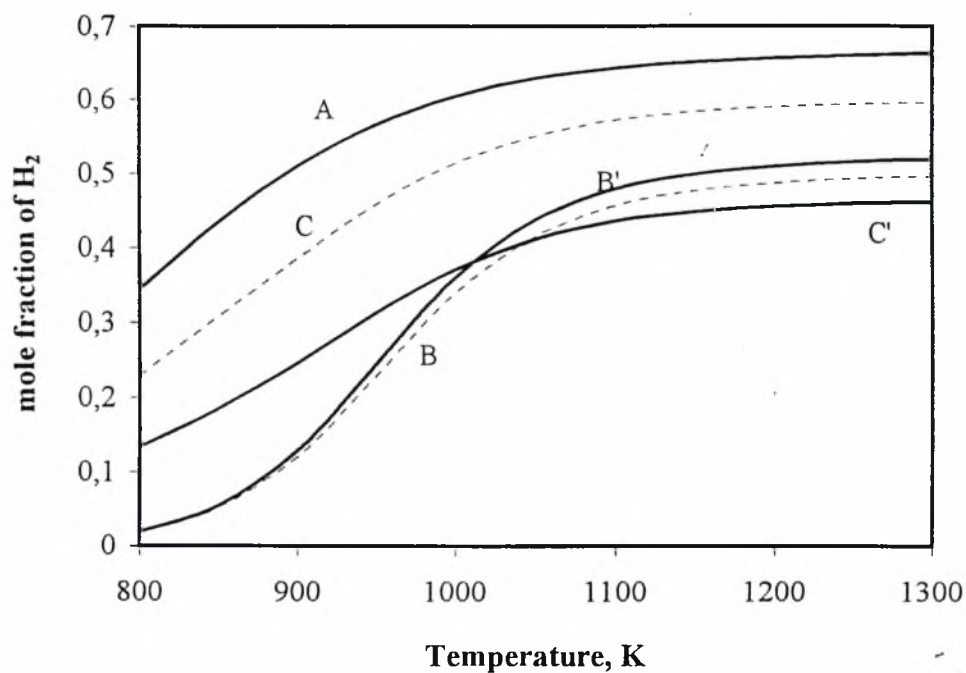


Σχήμα 4.3.2 Επίδραση της θερμοκρασίας στο συντελεστή αναμόρφωσης (RF).

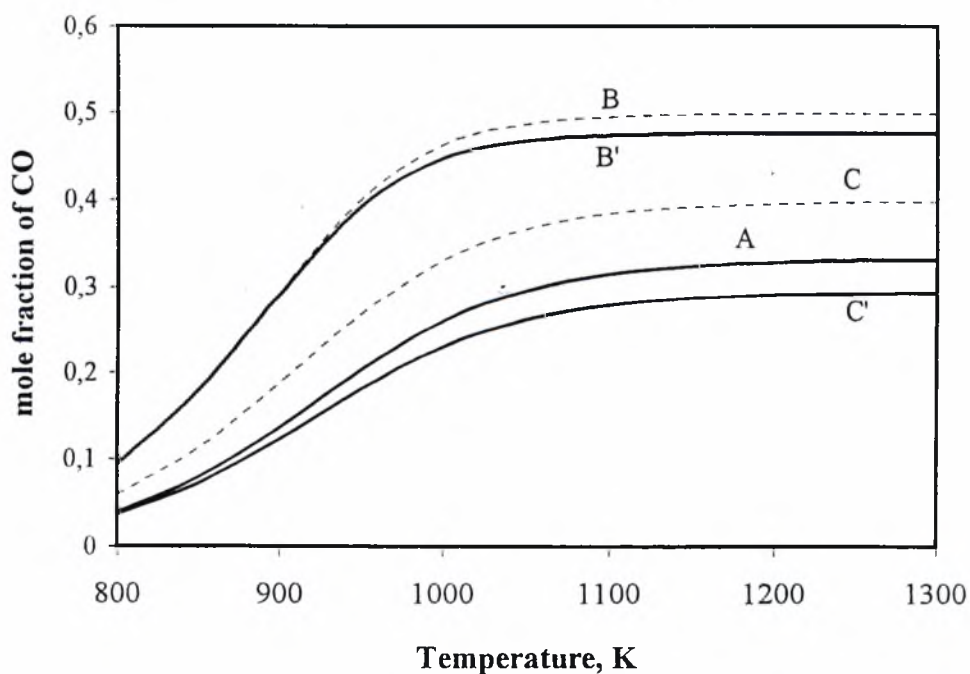
Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι στις περιπτώσεις στις οποίες δεν υπάρχει άνθρακας στο οξειδωτικό (συστήματα A, C και C'), οι τιμές του BRF είναι σχεδόν όμοιες μετά τους 1050 K, ενώ για τα συστήματα A και C' αυτό παρατηρείται μετά τους 900 K.

Στα σχήματα από 4.3.3 έως 4.3.7 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στη θερμοδυναμική σύσταση. Όπως μπορεί κανείς να διαπιστώσει, μετά τους 1100 K δε σημειώνονται αξιόλογες μεταβολές. Αυτό οφείλεται στην σταθερή συμπεριφορά του RF σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 1100 K υπάρχουν μόνο ελάχιστες ποσότητες μεθανίου, νερού και διοξειδίου του άνθρακα στο σύστημα. Στις ίδιες θερμοκρασίες το ποσοστό του υδρογόνου στη

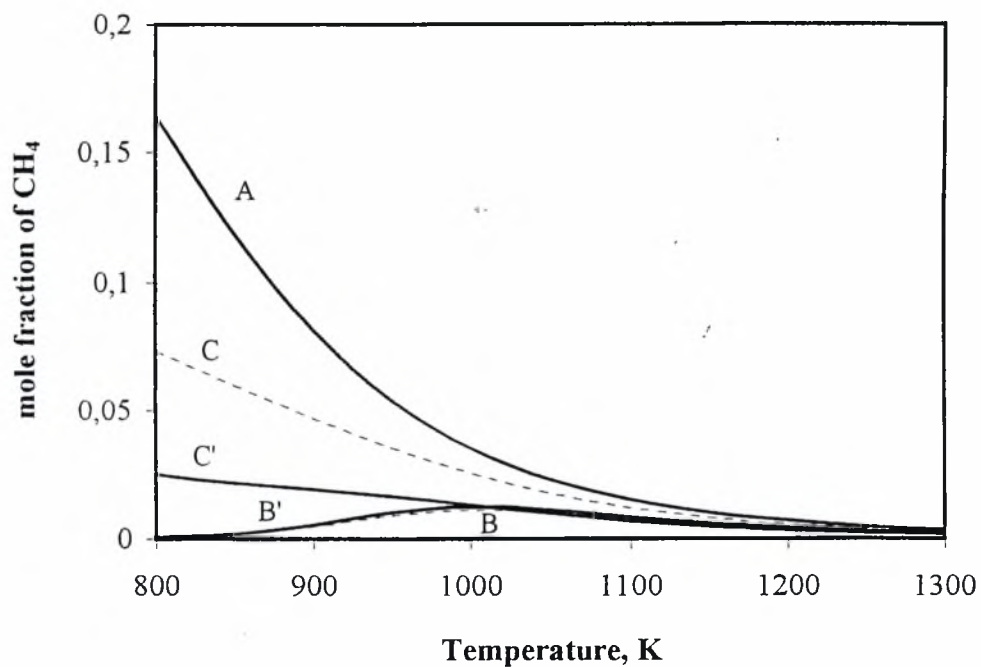
σύσταση του μίγματος εμφανίζεται αρκετά υψηλό και, κυρίως για το σύστημα A. Αντίθετα στην περίπτωση της αναμόρφωσης της αιθανόλης με  $\text{CO}_2$  (σύστημα B και B') το ποσοστό του υδρογόνου εμφανίζεται αρκετά χαμηλό, όπως επίσης και στο σύστημα C'.



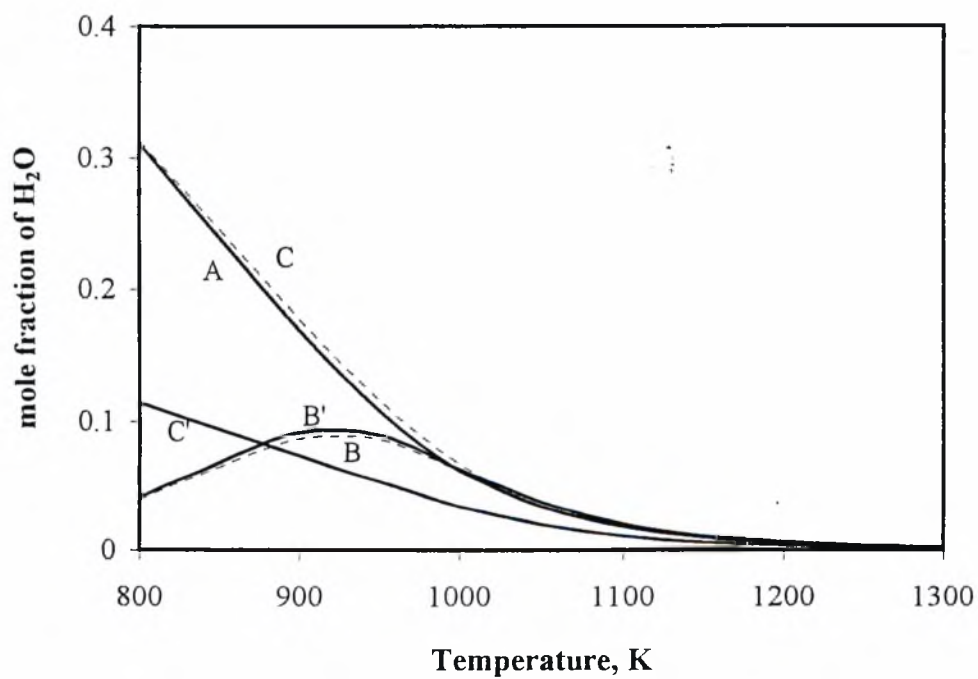
Σχήμα 4.3.3 Επίδραση της θερμοκρασίας στο γραμμομοριακό κλάσμα του  $\text{H}_2$



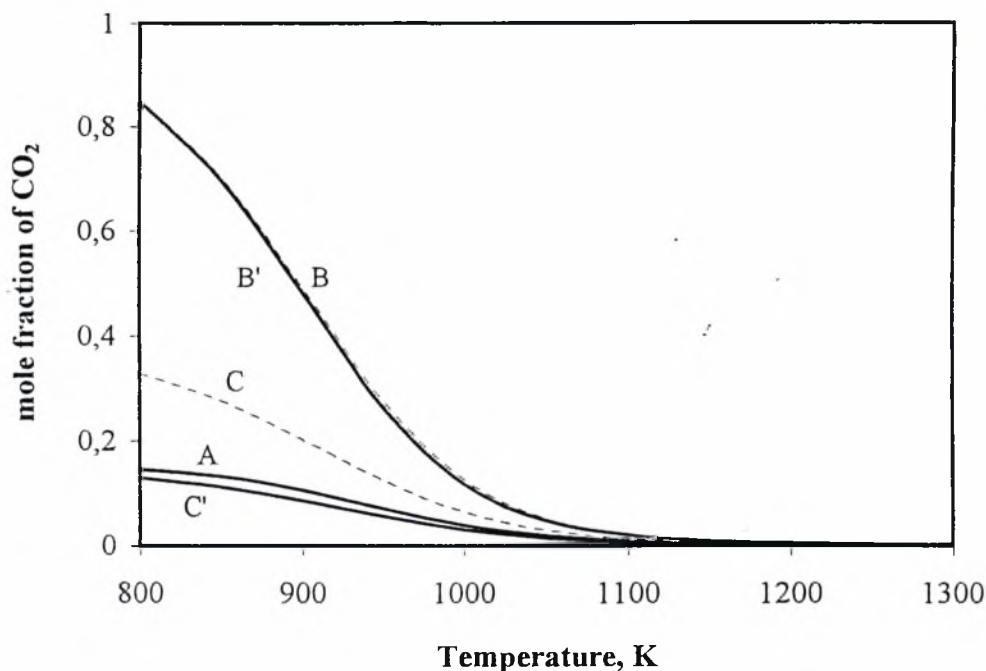
Σχήμα 4.3.4 Επίδραση της θερμοκρασίας στο γραμμομοριακό κλάσμα του  $\text{CO}$ .



Σχήμα 4.3.5 Επίδραση της θερμοκρασίας στο γραμμομοριακό κλάσμα του  $\text{CH}_4$ .

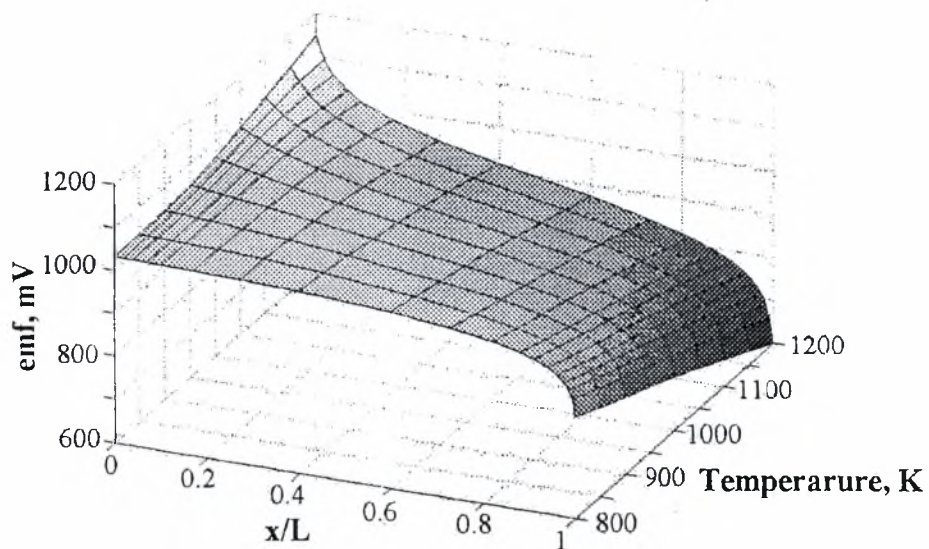


Σχήμα 4.3.6 Επίδραση της θερμοκρασίας στο γραμμομοριακό κλάσμα του  $\text{H}_2\text{O}$ .

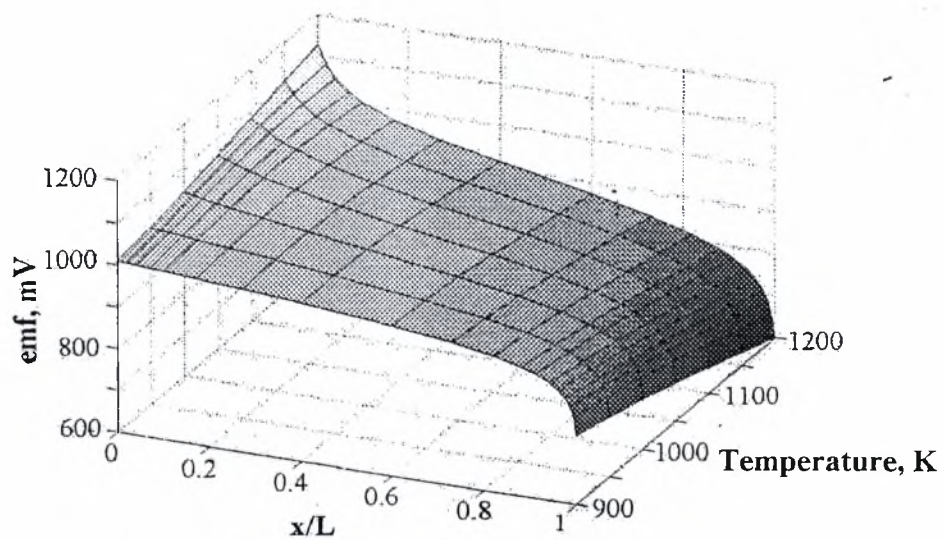


**Σχήμα 4.3.7** Επίδραση της θερμοκρασίας στο γραμμομοριακό κλάσμα του  $\text{CO}_2$ .

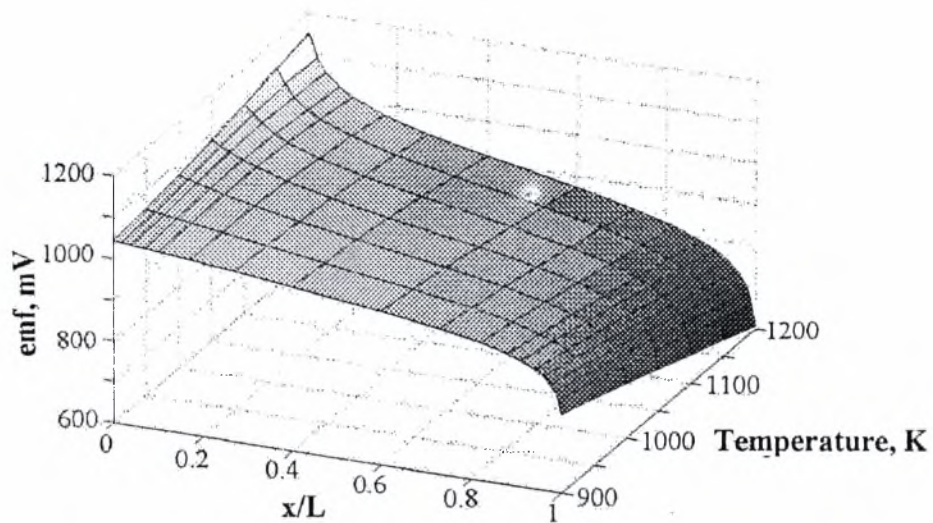
Οι παραπάνω θερμοδυναμικές συστάσεις χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των αρχικών τιμών της Η.Ε.Δ. που αναπτύσσονται στο στοιχείο καυσίμου. Τα σχήματα 4.3.8 έως 4.3.10 απεικονίζουν την κατανομή της Η.Ε.Δ. κατά μήκος του στοιχείου καυσίμου για τις περιπτώσεις Α, Β' και C' αντίστοιχα. Θεωρήθηκε ότι το εισερχόμενο μίγμα βρίσκεται σε συνθήκες στις οποίες είναι θερμοδυναμικά αδύνατος ο σχηματισμός άνθρακα. Επίσης λαμβάνοντας υπόψη ότι στην περίπτωση Β' δεν έχει νόημα η επιλογή του RF μεγαλύτερου από 10, ενώ για την περίπτωση C' η επιλογή του RF μεγαλύτερου από 2 οδηγεί στη μη ηλεκτροχημική οξείδωση (οξείδωση αέριας φάσης) του 40% των καύσιμων προϊόντων της αιθανόλης. Επομένως η χαμηλότερη θερμοκρασία που επιλέχτηκε για τα συστήματα Β' και C' ήταν 900 K. Όπως παρατηρείται από τα σχήματα 4.3.8 έως 4.3.10 η Η.Ε.Δ. δεν παρουσιάζει σημαντικές μεταβολές στις χαμηλές θερμοκρασίες σε αντίθεση με τις υψηλότερες, ενώ κατά μήκος του στοιχείου και ειδικότερα στο μεσαίο τμήμα οι μεταβολές της Η.Ε.Δ. είναι πολύ μικρές.



Σχήμα 4.3.8 Κατανομή της Η.Ε.Δ. κατά μήκος του στοιχείου καυσίμου σε διάφορες θερμοκρασίες, για το σύστημα Α.

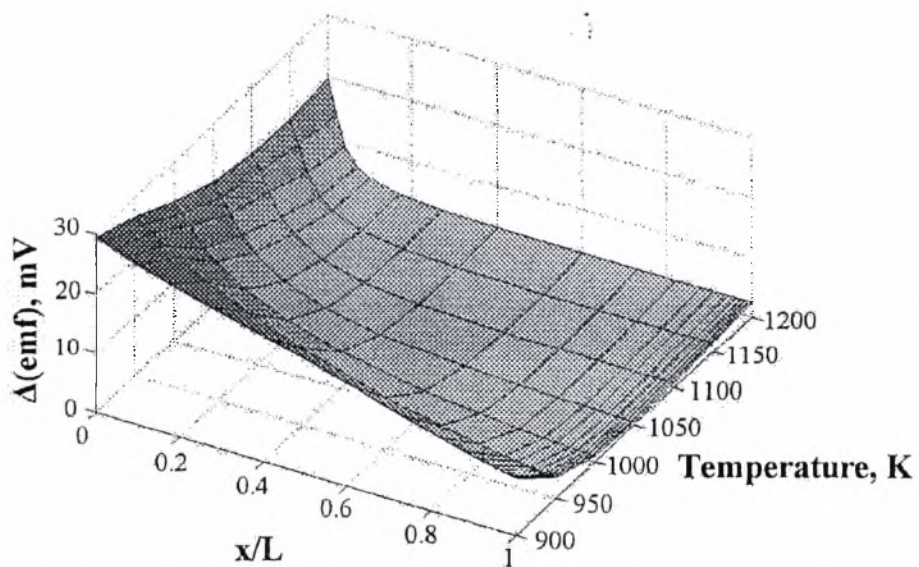


Σχήμα 4.3.9 Κατανομή της Η.Ε.Δ. κατά μήκος του στοιχείου καυσίμου σε διάφορες θερμοκρασίες, για το σύστημα Β'.

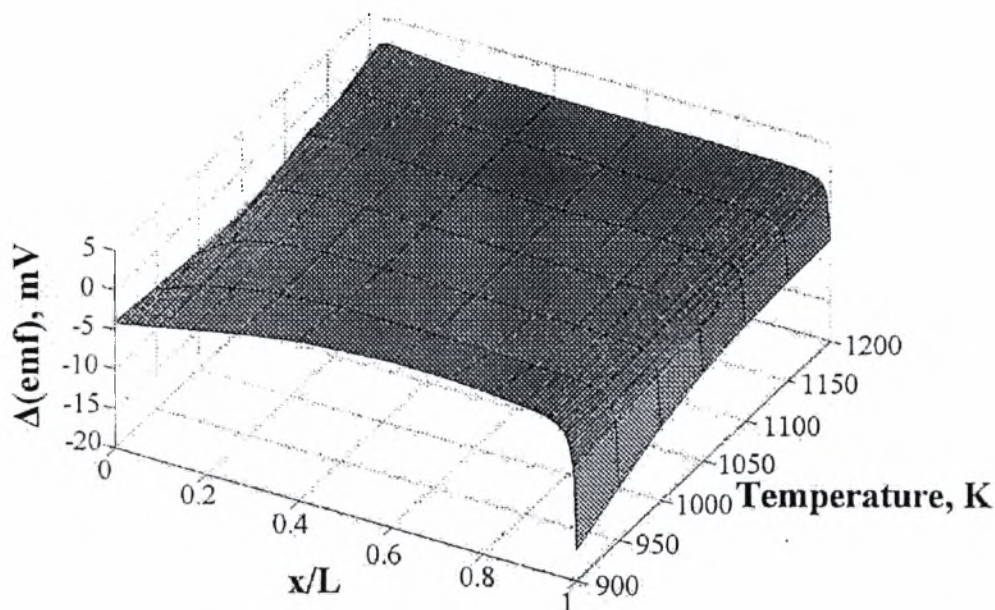


Σχήμα 4.3.10 Κατανομή της Η.Ε.Δ. κατά μήκος του στοιχείου καυσίμου σε διάφορες θερμοκρασίες, για το σύστημα C'.

Στα σχήματα 4.3.11 και 4.3.12 παρουσιάζεται η σύγκριση της διαφοράς των περιπτώσεων A-B' και A-C' αντίστοιχα, εκφρασμένη με τη διαφορά των αντίστοιχων Η.Ε.Δ. ( $\Delta(\text{emf})$ ).



Σχήμα 4.3.11 Διαφορά ΗΕΔ του συστήματος Α με το Β'.

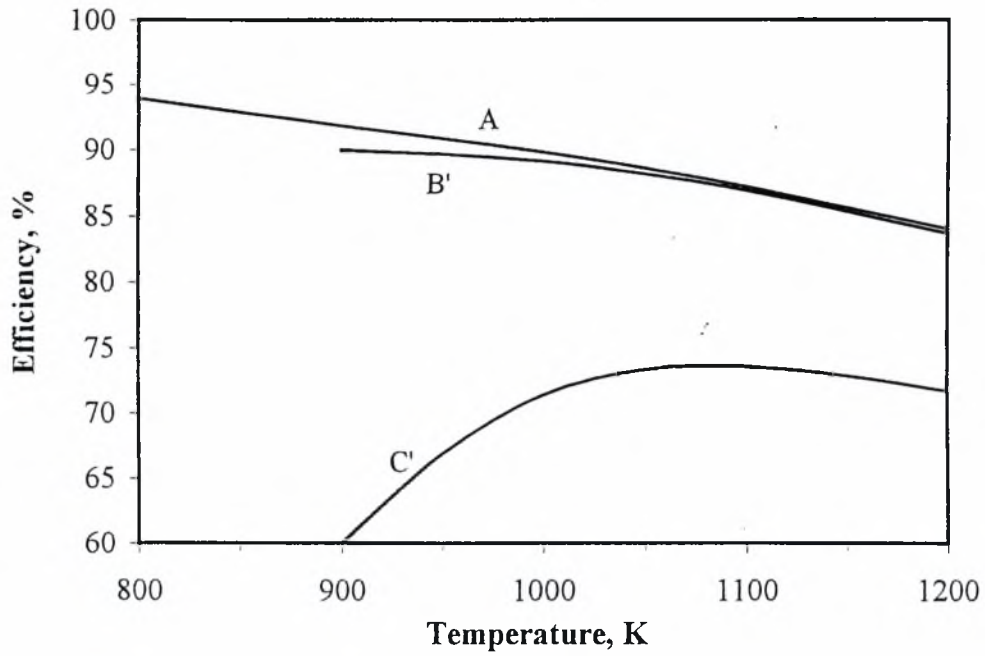


Σχήμα 4.3.12 Διαφορά ΗΕΔ του συστήματος Α με το C'.

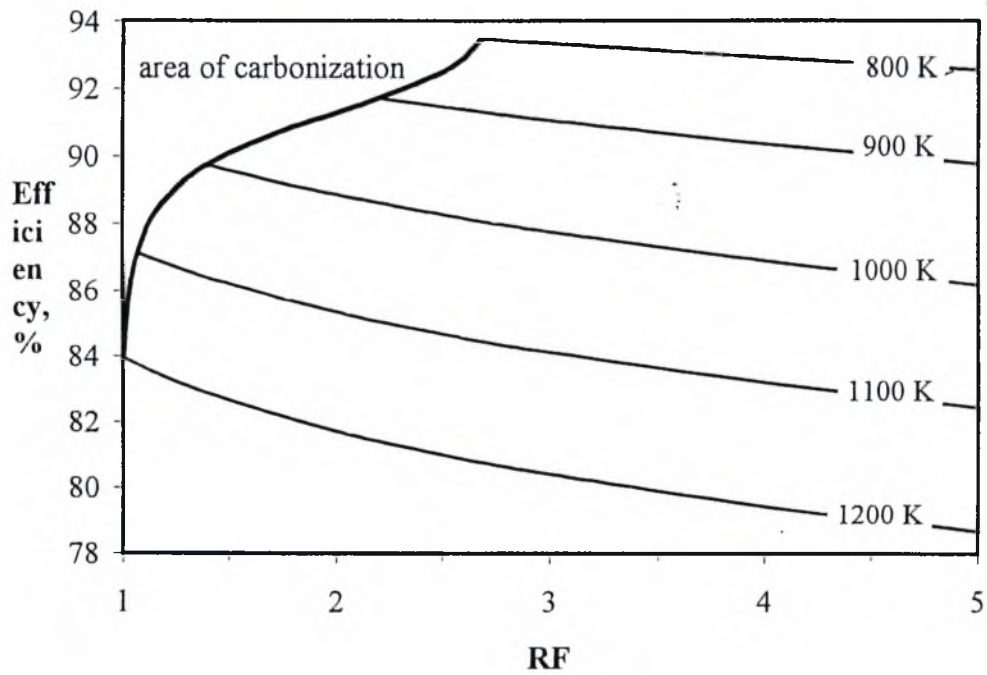
Παρατηρείται ότι δεν σημειώνονται σημαντικές διαφορές, παρά μόνο στα σημεία εισόδου και εξόδου.

Στο σχήμα 4.3.13 παρουσιάζεται η εξάρτηση της μέγιστης θερμοδυναμικής απόδοσης με τη θερμοκρασία. Σύμφωνα με το σχήμα αυτό, για τα συστήματα Α και Β' (αναμόρφωση της αιθανόλης με νερό και  $\text{CO}_2$  αντίστοιχα) η θερμοδυναμική απόδοση παρουσιάζεται υψηλή και αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας. Στην περίπτωση της μερικής οξείδωσης (σύστημα C') η απόδοση αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας και παρουσιάζεται ένα μέγιστο στους 1060 K περίπου. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην οξείδωση που λαμβάνει χώρα στην αέρια φάση, με αποτέλεσμα ένα μεγάλο ποσοστό της αιθανόλης να μην οξειδώνεται ηλεκτροχημικά (στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου).

Στα σχήματα 4.3.14 έως 4.3.16 παρουσιάζεται η εξάρτηση της θερμοδυναμικής απόδοσης από το συντελεστή αναμόρφωσης (RF).

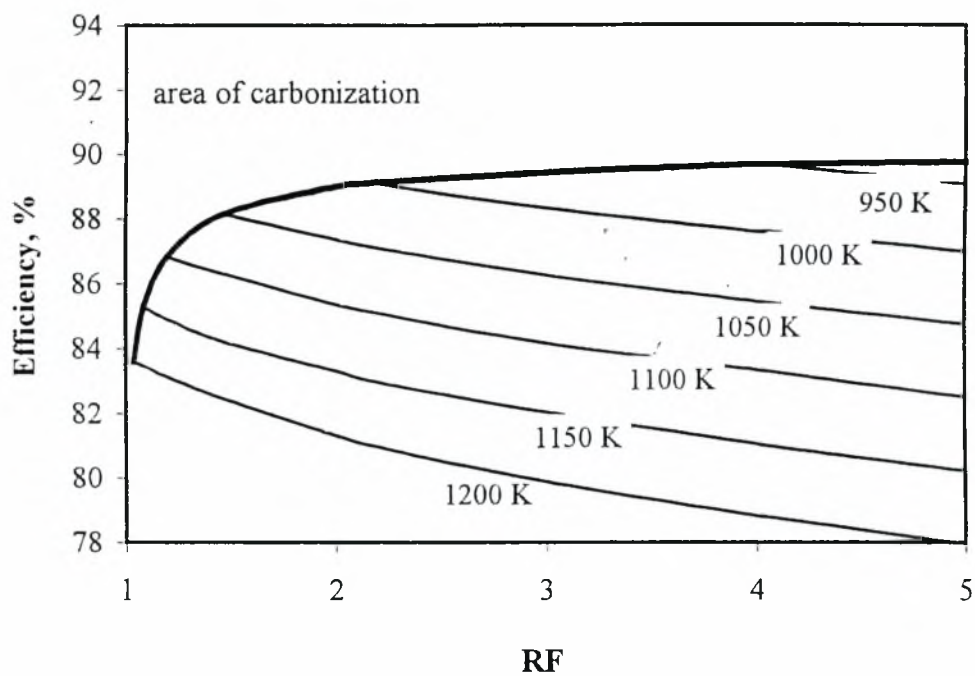


Σχήμα 4.3.13 Εξάρτηση της θερμοδυναμικής απόδοσης από τη θερμοκρασία.

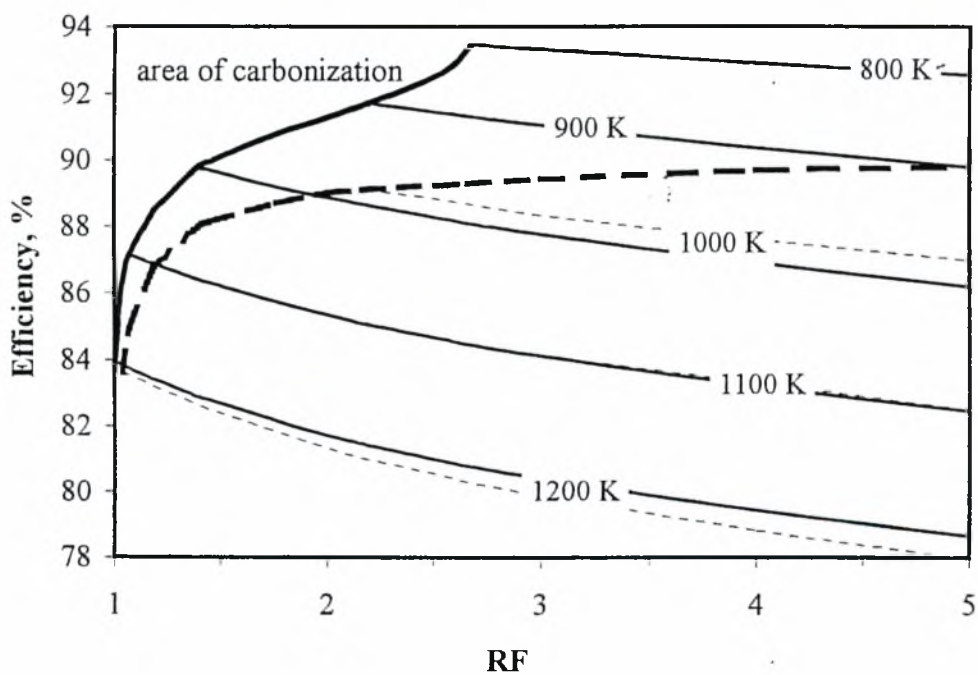


Σχήμα 4.3.14 Εξάρτηση της θερμοδυναμικής απόδοσης από το RF, για το σύστημα A.

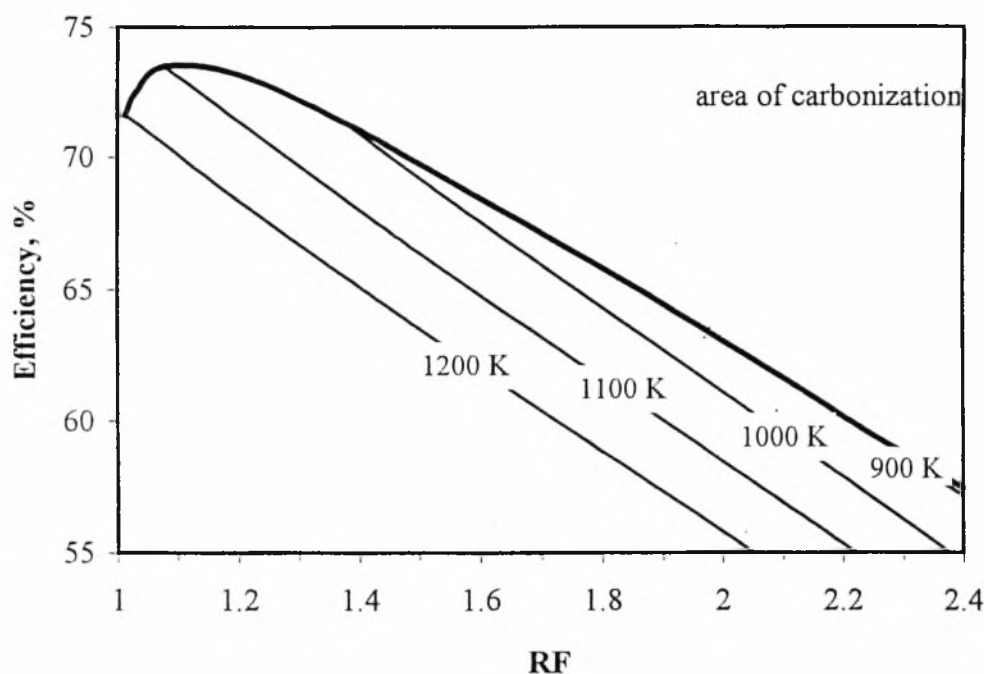




Σχήμα 4.3.15 Εξάρτηση της θερμοδυναμικής απόδοσης από το RF, για το σύστημα B'.



Σχήμα 4.3.16 Σύγκριση των συστημάτων A και B', ως προς την απόδοση, συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 4.3.17 Εξάρτηση της θερμοδυναμικής απόδοσης από το RF, για το σύστημα C'.

Στα σχήματα 4.3.14 και 4.3.15 παρουσιάζεται η θερμοδυναμική απόδοση για τις περιπτώσεις A και B' η οποία είναι υψηλότερη σε χαμηλές θερμοκρασίες και τιμές του RF. Σε όλες τις περιπτώσεις η υψηλότερη απόδοση παρουσιάζεται στο σύστημα A με την τιμή της να είναι περίπου 93% στους 800 K. Όπως παρατηρείται και από τα σχήματα υπάρχει ένα όριο πέρα του οποίου σχηματίζεται άνθρακας. Ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζει το σχήμα 4.3.16 όπου γίνεται η σύγκριση των συστημάτων A και B'. Οι συνεχείς γραμμές δηλώνουν το αζεοτροπικό μίγμα της αιθανόλης, ενώ οι διακεκομμένες την καθαρή αιθανόλη. Όπως κάποιος μπορεί να παρατηρήσει από το σχήμα, κατά την αναμόρφωση της αιθανόλης με νερό η απόδοση είναι υψηλότερη στο θερμοκρασιακό διάστημα μεγαλύτερο των 1100 K και μικρότερο των 950, ενώ στο ενδιάμεσο διάστημα καλύτερη απόδοση παρουσιάζει η αναμόρφωση της αιθανόλης με CO<sub>2</sub>.

Τέλος, σύμφωνα με την προηγούμενη παράγραφο, στην περίπτωση της μερικής οξειδωσης, η απόδοση μειώνεται με μείωση της θερμοκρασίας και αύξηση του συντελεστή αναμόρφωσης.

#### 4.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παραπάνω θερμοδυναμική ανάλυση έδειξε ότι η χρήση της αιθανόλης σε ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη παρουσιάζει υψηλή

θερμοδυναμική απόδοση, στο θερμοκρασιακό διάστημα 800 – 1200 K. Κατά την ανάλυση αυτή διαπιστώθηκε ότι κατά την παροχή των προϊόντων της αναμόρφωσης της αιθανόλης με νερό, η θερμοδυναμική απόδοση εμφανίζεται υψηλότερη σε σχέση με τις υπόλοιπες περιπτώσεις που εξετάστηκαν. Παράλληλα βρέθηκε ότι το ποσοστό του υδρογόνου στο μίγμα τροφοδοσίας είναι αρκετά υψηλό γεγονός που συνεπάγεται τις υψηλές αποδόσεις. Πράγματι, στην περίπτωση αυτή επιτυγχάνονται αποδόσεις 84 με 94 % περίπου. Επιπλέον κατά την αναμόρφωση με νερό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί αιθανόλη, η οποία παράγεται απ' ευθείας από αγροτικά προϊόντα (Βιοαιθανόλη).

Στην περίπτωση της αναμόρφωσης της αιθανόλης με CO<sub>2</sub>, υπολογίστηκαν βαθμοί απόδοσης μεταξύ του 80 και του 90 % περίπου. Αντίθετα, στην περίπτωση της μερικής οξείδωσης ο βαθμός απόδοσης που υπολογίστηκε ήταν λίγο χαμηλότερος με μέγιστο στους 1060 K με τιμή 73,5 %.

## **4.5 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΣΤΕΡΕΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΡΟΦΟΔΟΤΟΥΜΕΝΑ ΜΕ ΑΙΘΑΝΟΛΗ ΚΑΙ ΜΕΘΑΝΙΟ: ΜΙΑ ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ**

### **4.5.1 Εισαγωγή**

Η τεχνολογία των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου είναι μια από τις πολλά υποσχόμενες για την παραγωγή ηλεκτρισμού στο εγγύς μέλλον, εξαιτίας ενός πλήθους σημαντικών πλεονεκτημάτων, όπως είναι οι υψηλές αποδόσεις μετατροπής ενέργειας, η συμβατικότητα της λειτουργίας τους με εναλλακτικά καύσιμα και η μικρή τους περιβαλλοντική επίδραση. Ειδικότερα τα SOFC έχουν μεγαλύτερο ενδιαφέρον γιατί παρουσιάζουν μεγάλη ελαστικότητα στα χρησιμοποιούμενα καύσιμα πράγμα που είναι ανέφικτο για άλλα στοιχεία καυσίμου που λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Μεταξύ των άλλων καυσίμων το μεθάνιο και η αιθανόλη παρουσιάζουν μεγαλύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον.

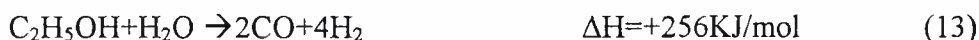
Το μεθάνιο προτάθηκε από πολλούς ερευνητές σαν υποσχόμενο καύσιμο για τα SOFCs, αφού η θερμοκρασία λειτουργίας τους επιτρέπει την καταλυτική δράση του μεθανίου στη μετατροπή αερίου σύνθεσης. Εκτιμώντας αυτό και εξαιτίας της εκτεταμένης έρευνας των καταλυτών που χρησιμοποιούνται για την αναμόρφωση του μεθανίου με υδρατμό, ήταν από τα πρώτα καύσιμα που ερευνήθηκαν πειραματικά σε υψηλές θερμοκρασίες για την λειτουργία κελιών όπως τα SOFC. Η έρευνα σ' αυτό το πεδίο έδειξε ότι στηριζόμενοι σε καταλύτες νικελίου, χαμηλού κόστους μπορούμε να πετύχουμε υψηλές μετατροπές κατά την διάρκεια αναμόρφωσης του μεθανίου. Εξάλλου η θερμοδυναμική συμπεριφορά του μεθανίου κατά την αναμόρφωση με υδρατμό έχει ήδη ερευνηθεί και τα αποτελέσματα έχουν δείξει ότι η υπερβολική ποσότητα υδρατμού στο ρεύμα τροφοδοσίας του αναμορφωτή είναι συχνά απαραίτητη για την αποφυγή σχηματισμού κοκ. Πρακτικά η αναμόρφωση με υδρατμό του μεθανίου είναι συνδυασμός των δύο παρακάτω αντιδράσεων, όπου η (11) ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές πιέσεις.



Από την άλλη μεριά η αντίδραση μετατροπής του νερού σε αέριο στην αντίδραση (12) ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά μένει περισσότερο ανεπηρέαστη από τις αλλαγές στην πίεση. Η αναμόρφωση του μεθανίου έχει θεωρητικά μελετηθεί σε στοιχεία καυσίμου με τηγμένα ανθρακικά άλατα και θα είχε μεγάλο ενδιαφέρον να εκτιμηθεί η ενεργητική ικανότητα του επίσης κατά τη λειτουργία των SOFC.

Τα μειονεκτήματα του μεθανίου σαν καύσιμο τροφοδοσίας σε SOFC μπορούν να συνοψιστούν στην μεγάλη του χημική σταθερότητα και το υψηλό κόστος που απαιτείται για τη μεταφορά και χρήση του από μακρινές περιοχές. Σ' αυτά τα μειονεκτήματα οφείλεται η έρευνα για τα εναλλακτικά καύσιμα όπως είναι η αιθανόλη, που χρήζει μεγάλου ενδιαφέροντος τα τελευταία χρόνια. Παραβλέποντας τα οικονομικά πλεονεκτήματα της παραγωγής της αιθανόλης από τη βιομάζα, αυτό το εναλλακτικό καύσιμο είναι περισσότερο ελκυστικό εξαιτίας της φυσικής του διαθεσιμότητας και της ασφάλειας που παρέχει κατά τη χρήση, την αποθήκευση και την παρασκευή του σαν υγρό καύσιμο. Σαν αποτέλεσμα, της θερμοδυναμικής ανάλυσης της αναμόρφωσης με υδρατμό της αιθανόλης πολλοί ερευνητές ανέλαβαν

τα τελευταία χρόνια. Όλες αυτές οι εργασίες συμφωνούν ότι η αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό περιλαμβάνει την αντίδραση:

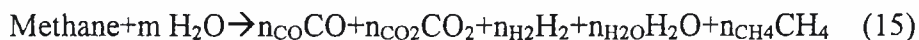
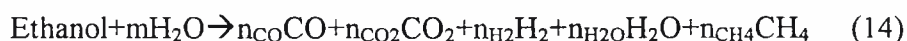


και επίσης τις αντιδράσεις (11) και (12) αφού το μεθάνιο είναι πιθανό να υπάρχει στη θερμοδυναμική ισορροπία. Η θερμοδυναμική ανάλυση της χρήσης της αιθανόλης σε SOFC's έχει ήδη πραγματοποιηθεί από τον Τσιακάρα και τους συνεργάτες του. Σ' αυτή την εργασία η αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό έχει επιλεγεί σαν η πιο οικεία, προκαταρκτική μέθοδος για την εξωτερική λειτουργία του καυσίμου, παρέχοντας απόδοση μετατροπής της χημικής σε ηλεκτρική ενέργεια σ' ένα επίπεδο περίπου 90%.

Στην εν λόγω εργασία η εκτίμηση της ενεργητικής ικανότητας του μεθανίου και της αιθανόλης έγινε με βάση τη θερμοδυναμική ανάλυση της χρήσης τους σαν πρωτογενή καύσιμα στα SOFC. Οι λειτουργίες αναμόρφωσης με υδρατμό της αιθανόλης και του μεθανίου έχουν θερμοδυναμικά ερευνηθεί χρησιμοποιώντας την μέθοδο ελαχιστοποίησης της ενέργειας Gibbs. Η θερμοδυναμική ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασίες γύρω στους 800 με 1200K. Τελικά, η σύγκριση των δύο εναλλακτικών καυσίμων έγινε αναλογικά με τη μέγιστη απόδοση του συστήματος του SOFC και τη θεωρητική ηλεκτρεργετική δύναμη που αναπτύχθηκε κατά τη λειτουργία του SOFC.

#### 4.5.2 Θεωρία

Όπως προκύπτει από προηγούμενες εργασίες περιγράφοντας την σύνθεση του αερίου που προκύπτει από την αναμόρφωση με υδρατμό του μεθανίου και της αιθανόλης, η θερμοδυναμική ισορροπία του αερίου μίγματος περιλαμβάνει πέντε συστατικά με υπολογίσιμες συγκεντρώσεις: το μονοξείδιο του άνθρακα, το διοξείδιο του άνθρακα, το υδρογόνο, τον ατμό και το μεθάνιο. Σαν αποτέλεσμα οι δύο συνολικές αντιδράσεις αναμόρφωσης μπορούν γενικά να εκφραστούν όπως παρακάτω:



Όπου το  $m$  παριστάνει τον συντελεστή αναμόρφωσης (RF) που έχει επιλεγεί. Ο υπολογισμός του μίγματος ισορροπίας που βρέθηκε από τις παραπάνω αντιδράσεις, έχει επιτευχθεί σύμφωνα με τη μέθοδο της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs, που περιγράφεται λεπτομερώς στη βιβλιογραφία. Με βάση αυτή τη μέθοδο έχει δημιουργηθεί και επιλυθεί ένα μαθηματικό μοντέλο ακολουθώντας μια διεθνή μέθοδο σύγκλισης που υποστηρίζεται από το “Mathematica 3.0” (Wolfram research Ed.)

Θεωρώντας ότι ο σχηματισμός άνθρακα στην άνοδο του SOFC αλλοιώνει το χρόνο ζωής λειτουργίας τους και την απόδοσή τους, η πιθανότητα απομάκρυνσης του άνθρακα ελέγχεται θεωρώντας την αντίδραση του Boudouard:



Γι’ αυτό το λόγο ο οριακός παράγοντας αναμόρφωσης πάνω από τον οποίο η εναπόθεση του άνθρακα είναι θερμοδυναμικά αδύνατη υπολογίζεται χρησιμοποιώντας το κριτήριο ανθρακοποίησης:

$$a_c = K_6 P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2} > 1 \quad (4.10)$$

όπου  $K_6$  είναι η σταθερά ισορροπίας της εξίσωσης (7). Ο γεωμετρικός τόπος των σημείων αντιστοιχούν σ’ αυτούς τους οριακούς παράγοντες αναμόρφωσης που είναι γνωστοί σαν “όρια ανθρακοποίησης”. Παρόλα αυτά όλες οι συνθήκες λειτουργίας των SOFC έχουν επιλεγεί ώστε να ανταποκρίνονται σ’ αυτά τα όρια έτσι ώστε η εναπόθεση του άνθρακα στην άνοδο του ηλεκτροκαταλύτη να είναι απίθανη.

Προκειμένου να υπολογισθεί η κατανομή της ηλεκτρεργετικής δύναμης κατά μήκος του καναλιού του SOFC, η ροή του οξυγόνου από την κάθοδο κατά μήκος του στερεού ηλεκτρολύτη θεωρείται ομοιόμορφη. Όσον αφορά αυτό, έχει εξεταστεί η βαθμιαία οξειδωση των αερίων της ισορροπίας καθώς περνάει από το κανάλι του SOFC και το emf έχει υπολογιστεί με βάση την εξίσωση του Nernst:

$$E=(RT/4F)\ln(P_{O_2}(c)/P_{O_2}(a)) \quad (4.3)$$

όπου τα  $a$  και  $c$  στις παρενθέσεις σημαίνουν άνοδο και κάθοδο αντίστοιχα. Θεωρείται ότι ο χώρος της καθόδου τροφοδοτείται από αέρα και επομένως  $P_{O_2}(c) = 0,209$ . Η μερική πίεση του οξυγόνου στην άνοδο υπολογίστηκε θεωρώντας την παρακάτω εξίσωση:

$$P_{O_2}(a) = (P_{H_2O}/K_1 P_{H_2})^2, \quad (4.4)$$

όπου  $K_1$  είναι η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης οξείδωσης του υδρογόνου. Το  $emf$  υπολογίστηκε συνδυάζοντας τις εξισώσεις (4.3) και (4.4) και μια μέση τιμή του  $emf$   $E$  υπολογίστηκε θεωρώντας την αριθμητική ολοκλήρωση της κατανομής του  $emf$  κατά μήκος του καναλιού του κελιού. Τέλος η μέγιστη απόδοση του συστήματος του SOFC υπολογίστηκε από την εξίσωση:

$$\eta = qE/(-\Delta H^\circ) \quad (4.8)$$

όπου  $-\Delta H^\circ$  είναι η θερμότητα καύσης του μεθανίου ή της αιθανόλης στις συνήθεις συνθήκες και  $q$  είναι το ηλεκτρικό φορτίο που περνάει από τον ηλεκτρολύτη, και ισούται με  $q=8F$  στην περίπτωση του μεθανίου και  $q=12F$  στην περίπτωση της αιθανόλης (όπου  $F$  είναι η σταθερά του Faraday,  $F=96484J/mol V$ ).

#### 4.5.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

Οι συνθήκες για το σχηματισμό του άνθρακα στο μίγμα ισορροπίας για την αναμόρφωση με υδρατμό στις περιπτώσεις του μεθανίου και της αιθανόλης, καθορίζουν τα όρια της ανθρακοποίησης (σχ.4.5.1). Όπως φαίνεται, η περιοχή της ενανθράκωσης στην περίπτωση της αναμόρφωσης του μεθανίου είναι μικρότερη, αφού η συνεισφορά των μορίων του μεθανίου σε άνθρακα είναι επίσης μικρότερη, από της αιθανόλης. Είναι αξιοσημείωτο ότι τα δύο όρια ενανθράκωσης σχεδόν ταυτίζονται σε θερμοκρασίες πάνω από τους 1100K, επειδή πάνω από αυτή τη θερμοκρασία ο σχηματισμός του άνθρακα είναι θερμοδυναμικά αδύνατος ακόμα και για στοιχειομετρικές αντιδράσεις αναμόρφωσης ( $RF=1$ ).

Οι υπολογισμοί της κατανομής της ηλεκτρεργετικής δύναμης επιτυγχάνονται για κάθε επιλογή καυσίμου, αποδεικνύοντας και στις δύο περιπτώσεις ότι η θεωρητική ισχύς εξόδου μειώνεται όταν οι συνθήκες λειτουργίας είναι μακριά από τα αντίστοιχα όρια ενανθράκωσης. Τα σχήματα 4.5.2α και 4.5.2β απεικονίζουν την κατανομή της ηλεκτρεργετικής δύναμης κατά μήκος του καναλιού του κελιού για επιλεγμένες συνθήκες στα όρια ενανθράκωσης της αιθανόλης και του μεθανίου αντίστοιχα, για διάφορες θερμοκρασίες. Σ' αυτές τις συνθήκες, τα γραμμομοριακά κλάσματα των καυσίμων προϊόντων (υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα) για το μίγμα ισορροπίας της αναμόρφωσης με υδρογόνο, δίνονται στον πίνακα 1. Όπως φαίνεται στα αντίστοιχα όρια ενανθράκωσης η αναμόρφωση του μεθανίου με υδρατμό δίνει μεγαλύτερο γραμμομοριακό κλάσμα  $H_2$  και μικρότερο  $CO$  στην ισορροπία από την αναμόρφωση της αιθανόλης.

Όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει κανείς στα σχήματα 4.5.2α και 4.5.2β και στις δύο περιπτώσεις το emf παρουσιάζει μια απότομη μείωση στο αρχικό κομμάτι του καναλιού του κελιού, εξαιτίας της γρήγορης οξείδωσης των καυσίμων προϊόντων στο μίγμα ισορροπίας που προκύπτει από την αναμόρφωση με υδρογόνο. Επιπλέον είναι πρακτικά σταθερό στο κύριο τμήμα του SOFC και παρουσιάζει απότομη μείωση στο τμήμα εξόδου επειδή η μερική πίεση του οξυγόνου αυξάνει και τείνει να εξισωθεί με την μερική πίεση του οξυγόνου στην κάθοδο. Τελικά, και στα δύο σχήματα, 4.5.2α και 4.5.2β, η κατανομή του emf παρουσιάζει παρόμοια εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Στο εσωτερικό τμήμα του κελιού οι τιμές του emf αυξάνουν καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, επειδή οι υψηλές θερμοκρασίες επιτρέπουν τον σχηματισμό μεγαλύτερης αναλογίας καυσίμου/ υδρατμού. Από την άλλη, οι τιμές του emf είναι αντιστρόφως ανάλογες με την θερμοκρασία στο τμήμα εξόδου του κελιού, επειδή η ελεύθερη ενέργεια του Gibbs μειώνεται όταν η θερμοκρασία αυξάνεται.

Τα σχήματα 4.5.3α και 4.5.3β απεικονίζουν την εξάρτηση των θερμοδυναμικών αποδόσεων της λειτουργίας του SOFC με αιθανόλη και μεθάνιο σε αντίστοιχες θερμοκρασίες και RF. Όπως φαίνεται η απόδοση του SOFC είναι υψηλότερη για χαμηλές θερμοκρασίες και για τιμές RF κοντά στα όρια ενανθράκωσης. Συγκρίνοντας τα δύο διαγράμματα η χρήση του μεθανίου δίνει ελαφρώς μικρότερες αποδόσεις από την αιθανόλη εξαιτίας της χαμηλότερης θερμότητας καύσης στις συνήθεις συνθήκες. Η μέγιστη απόδοση στην περίπτωση της αιθανόλης έχει υπολογιστεί ότι είναι ίση περίπου με 93,5% και στην περίπτωση του μεθανίου περίπου ίση με 96%.

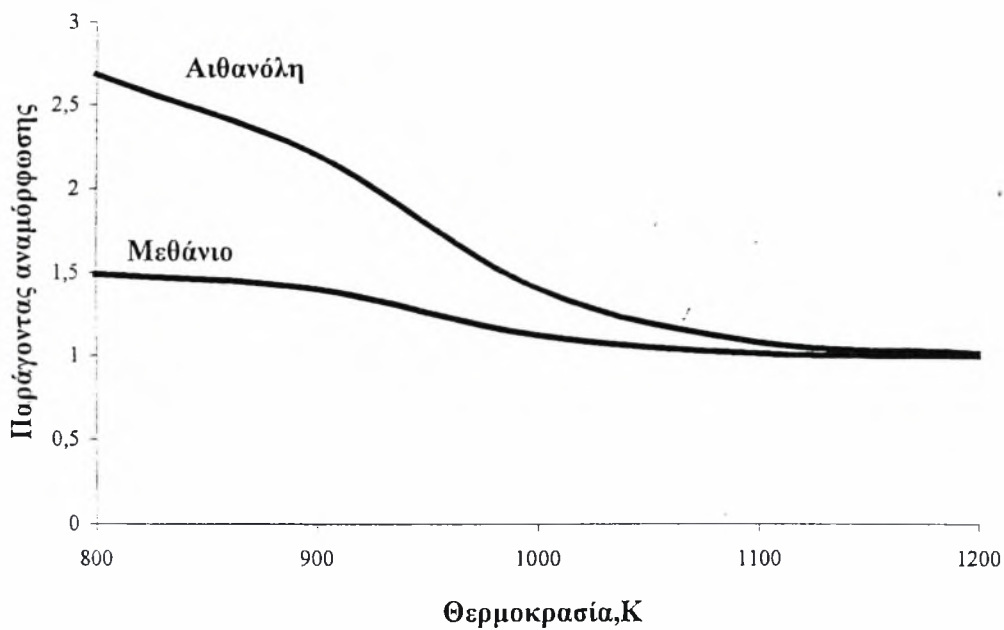


#### 4.5.4 Συμπεράσματα

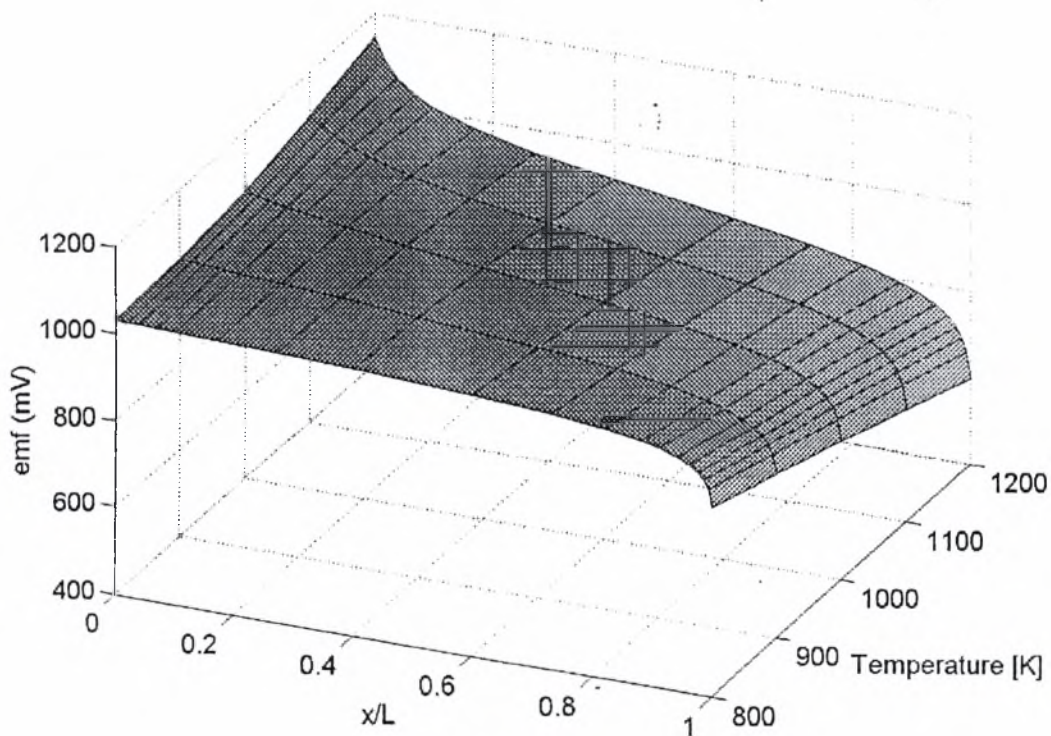
Η συγκριτική μελέτη της αιθανόλης και του μεθανίου ως πιθανά καύσιμα τροφοδοσίας, αποδεικνύει ότι είναι εφικτή η υψηλότερη απόδοση παραγωγής ηλεκτρισμού διαμέσου της εξωτερικής λειτουργίας της αναμόρφωσης με υδρατμό. Έχει βρεθεί ότι η θεωρητική απόδοση της μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική ποικίλει μεταξύ 83,9 και 93,8% για την αιθανόλη και μεταξύ 86,06 και 96,1% για το μεθάνιο, για λειτουργία του SOFC σε θερμοκρασίες γύρω στους 800-1200K. Η απόδοση του SOFC μεγιστοποιήθηκε, όταν η λειτουργία του πραγματοποιήθηκε σε χαμηλή θερμοκρασία και κοντά στο όριο ενανθράκωσης. Η εξερχόμενη ηλεκτρική ισχύς παρουσίασε την ίδια συμπεριφορά και στις δύο περιπτώσεις, αλλά η συσκευή του SOFC με καύσιμη αιθανόλη παρουσίασε πιο σταθερή κατανομή εξερχόμενης ισχύος. Πρακτικά αυτό το πλεονέκτημα μπορεί να αντισταθμίσει τις χαμηλές αποδόσεις στην περίπτωση της αιθανόλης και να ικανοποιήσει τις ενεργειακές πολιτικές για την εκμετάλλευση της αιθανόλης που παράγεται κατευθείαν από τη βιομάζα, στα SOFC.

**Πίνακας 4.5.1** Σύγκριση γραμμομοριακών κλασμάτων H<sub>2</sub> και CO στις αντιδράσεις αιθανόλης και μεθανίου για διάφορους οριακούς παράγοντες αναμόρφωσης.

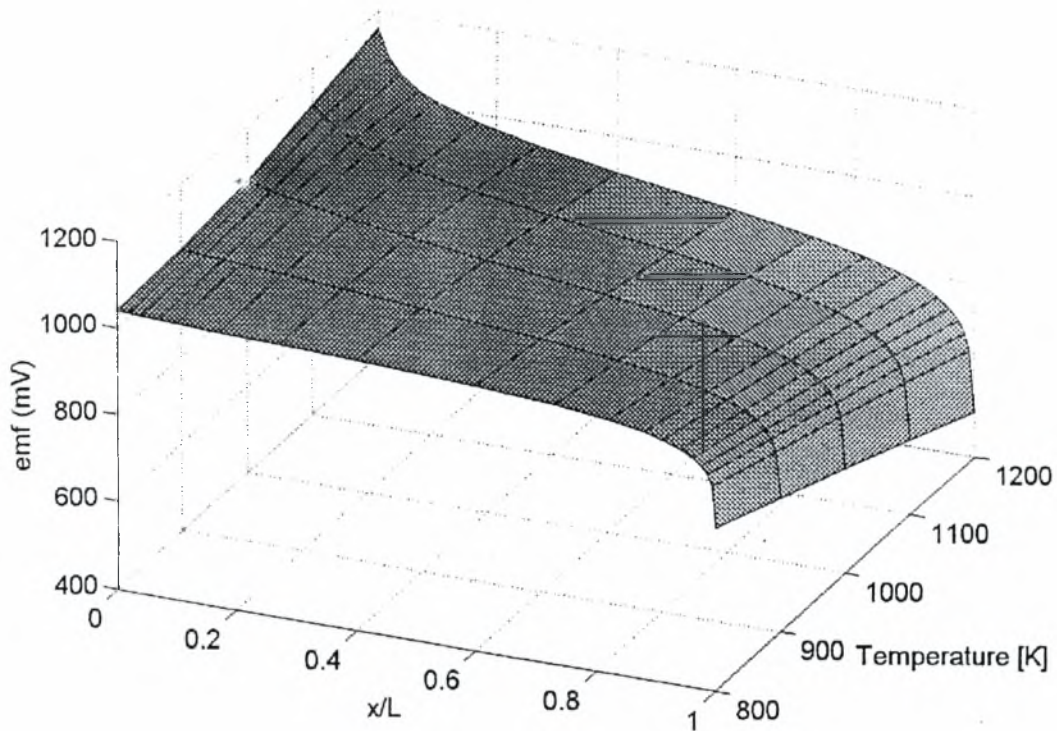
Θερμοκρασία, K	Μεθάνιο			Αιθανόλη		
	Οριακός παράγοντας αναμόρφωσης	Γραμμομοριακό κλάσμα του H <sub>2</sub> (%)	Γραμμομοριακό κλάσμα του CO (%)	Οριακός παράγοντας αναμόρφωσης	Γραμμομοριακό κλάσμα του H <sub>2</sub> (%)	Γραμμομοριακό κλάσμα του CO (%)
800	1.486	40.206	2.739	2.68	34.336	3.815
850	1.455	49.49	6.012	2.534	43.267	7.783
900	1.396	57.609	10.622	2.196	50.834	13.609
950	1.25	63.895	15.674	1.76	56.517	20.304
1000	1.118	68.247	19.721	1.398	60.369	26.004
1050	1.04	70.967	22.209	1.179	62.8	29.637
1100	1.004	72.561	23.52	1.072	64.275	31.529
1150	0.991	73.481	24.18	1.024	65.148	32.44
1200	0.988	74.02	24.519	1.004	65.673	32.873



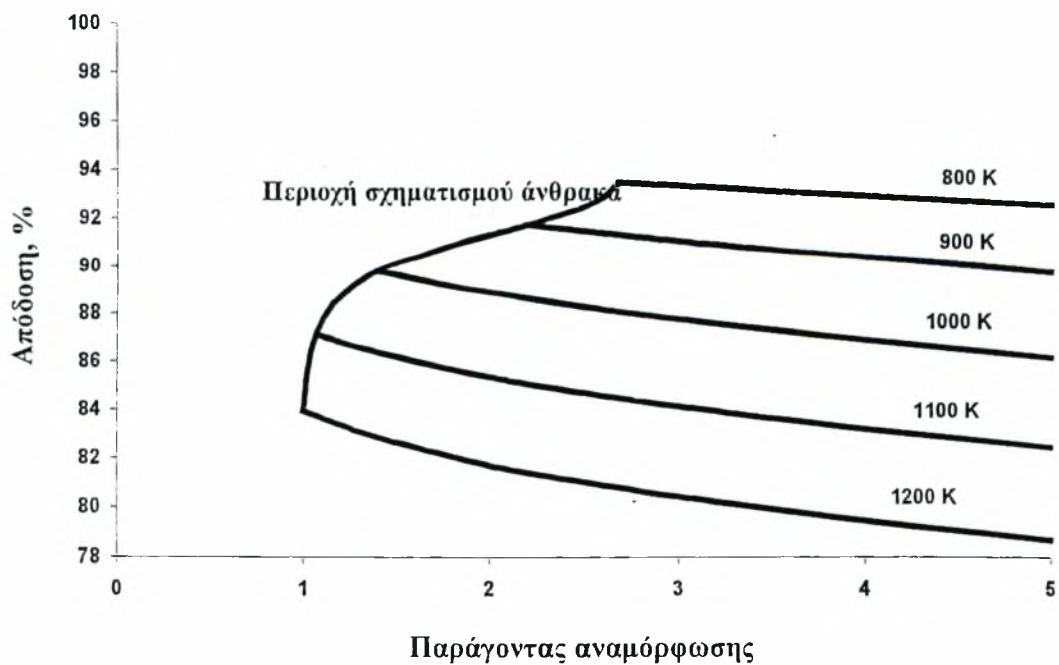
Σχήμα 4.5.1. Εξάρτηση του παράγοντα αναμόρφωσης της αιθανόλης και του μεθανίου από την θερμοκρασία.



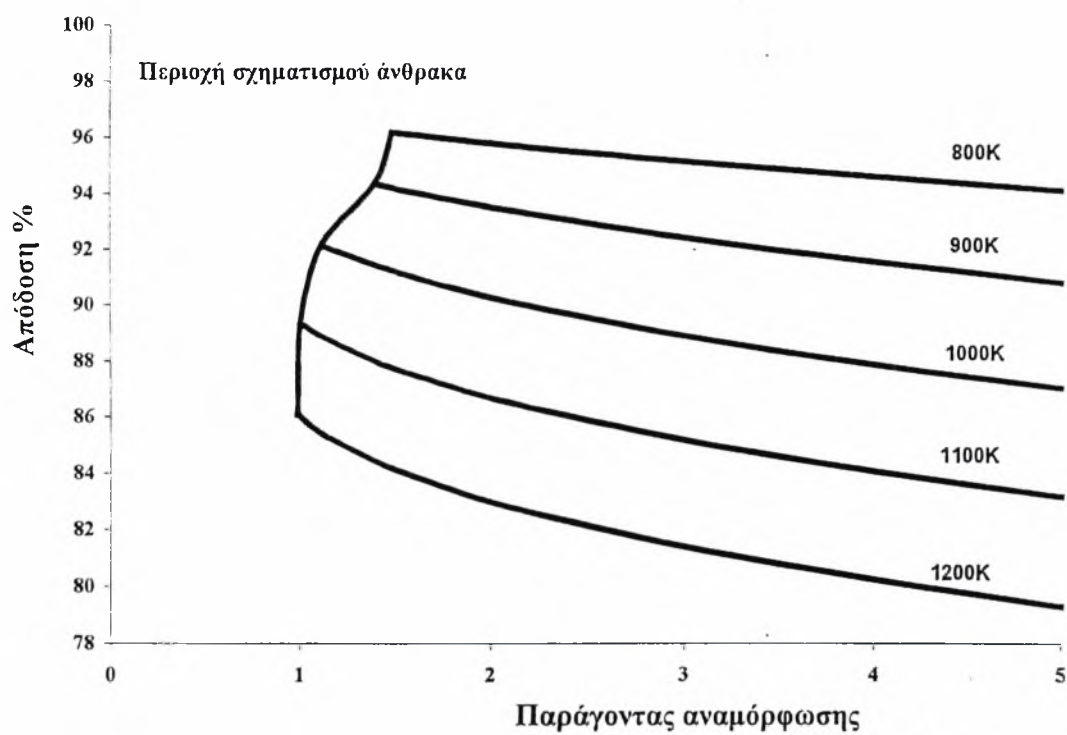
Σχήμα 4.5.2 α) Κατανομή της HEΔ για διάφορες θερμοκρασίες κατά μήκος του Η.Σ.Κ. (ΑΙΘΑΝΟΛΗ)



Σχήμα 4.5.2 β) Κατανομή της ΗΕΔ για διάφορες θερμοκρασίες κατά μήκος του Η.Σ.Κ.(ΜΕΘΑΝΙΟ)



Σχήμα 4.5.3 α) Εξάρτηση της θερμοδυναμικής απόδοσης του Η.Σ.Κ. από τον παράγοντα αναμόρφωσης. (ΑΙΘΑΝΟΛΗ)



Σχήμα 4.5.3 β) Εξάρτηση της θερμοδυναμικής απόδοσης του Η.Σ.Κ. από τον παράγοντα αναμόρφωσης. (ΜΕΘΑΝΙΟ)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ V

### ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ ΤΟΥ Pt ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΤΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ.

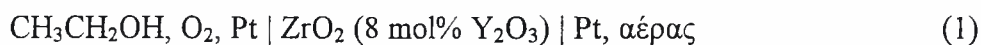
#### 5.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες, οι όροι “ηλεκτροχημική προώθηση” (electrochemical promotion) ή μη-Φαρανταϊκή ηλεκτροχημική τροποποίηση της καταλυτικής ενεργότητας, (NEMCA) θεωρήθηκαν οι καταλληλότεροι για να περιγράψουν εκείνες τις περιπτώσεις στις οποίες η ηλεκτροχημεία είναι σε θέση να ενεργοποιήσει την κατάλυση. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι η καταλυτική συμπεριφορά των μετάλλων που εναποτίθενται σε στερεούς ηλεκτρολύτες μπορεί να μεταβληθεί δραματικά διαμέσου της πόλωσης της διεπιφάνειας μέταλλο/στερεός ηλεκτρολύτης. Το φαινόμενο αυτό έγινε δυνατό να περιγραφεί τόσο πειραματικά όσο και θεωρητικά σε πλήθος εργασιών και με εφαρμογές σε διαφορετικές ετερογενείς αντιδράσεις κυρίως από την ερευνητική ομάδα του καθηγητή κ. Βαγενά στο Πανεπιστήμιο Πατρών.

Το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής προώθησης της καταλυτικής ενεργότητας των μετάλλων απέκτησε τεράστιο ερευνητικό ενδιαφέρον καθώς παρατηρήθηκε ότι είναι σε θέση να μεταβάλλει δραματικά τους ρυθμούς των καταλυτικών αντιδράσεων, με τρόπο αντιστρεπτό και προβλέψιμο. Επιπλέον, η πόλωση της διεπιφάνειας του

μετάλλου (καταλύτη) με το στερεό ηλεκτρολύτη έδειξε σε αρκετές περιπτώσεις τη δυνατότητα ελέγχου και μεταβολής της εκλεκτικότητας χρήσιμων χημικών προϊόντων των ετερογενών αντιδράσεων. Τα αποτελέσματα της ερευνητικής δραστηριότητας στο πεδίο της ηλεκτροχημικής προώθησης των καταλυτικών αντιδράσεων συνοψίζονται πλέον σε αρκετές πρόσφατες εργασίες, ή σαν κεφάλαια στα βιβλία της ηλεκτροχημείας στερεάς κατάστασης .

Σε αυτό το κεφάλαιο εξετάζεται η επίδραση της ηλεκτροχημικής άντλησης ιόντων οξυγόνου στην καταλυτική ενεργότητα του λευκόχρυσου κατά την αντίδραση οξείδωσης της αιθανόλης σε ηλεκτροχημικό στοιχείο στερεού ηλεκτρολύτη της μορφής:



σε θερμοκρασίες μεταξύ 300 και 350°C και σε ατμοσφαιρική πίεση. Η αντίδραση της καταλυτικής οξείδωσης της αιθανόλης θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική τόσο εξαιτίας της πιθανής μελλοντικής εφαρμογής της για παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος σε ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου όσο και εξαιτίας της δυνατότητας εκμετάλλευσής της για χημική συμπαραγωγή χρήσιμων προϊόντων (λ.χ. της ακεταλδεΐδης). Με βάση αυτό το ενδιαφέρον, το παρόν κεφάλαιο εξετάζει την ύπαρξη, την έκταση και τα αποτελέσματα του φαινομένου της ηλεκτροχημικής προώθησης κατά την καταλυτική οξείδωση της αιθανόλης πάνω σε λευκόχρυσο.

## **5.2 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΠΡΟΩΘΗΣΗΣ.**

Η ερευνητική δραστηριότητα των προηγούμενων ετών, οδήγησε στη διατύπωση ορισμένων παρατηρήσεων που βρέθηκαν κοινές σε όλες τις μελέτες του φαινομένου της ηλεκτροχημικής προώθησης. Τα κύρια κοινά χαρακτηριστικά όλων των προηγούμενων εργασιών που εστιάστηκαν στο φαινόμενο NEMCA μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

I. Για ένα μεγάλο εύρος συνθηκών οι ρυθμοί των καταλυτικών αντιδράσεων εξαρτώνται εκθετικά από την Ωμική πτώση του δυναμικού του καταλύτη,  $V_{WR}$ , σύμφωνα με τη γενική σχέση:

$$\ln (r/r_0) = \alpha F(V_{WR} - V_{WR}^*)/RT \quad (5.1)$$

όπου  $r_0$  συμβολίζεται ο κανονικός (σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος) ρυθμός της καταλυτικής αντίδρασης, ενώ με  $\alpha$  και  $V_{WR}^*$  οι ειδικές σταθερές του καταλύτη και της αντίδρασης. Η παράμετρος  $\alpha$  παίρνει συνήθως τιμές μεταξύ  $-1$  και  $1$ . Ανάλογα με το πρόσημο της, οι καταλυτικές αντιδράσεις χαρακτηρίζονται ηλεκτροφοβικές ( $\alpha > 0$ ) ή ηλεκτροφιλικές ( $\alpha < 0$ ).

II. Η τάξη μεγέθους (συνήθως μεταξύ  $1$  και  $10^5$ ) της απόλυτης τιμής  $|\Lambda|$  του παράγοντα προσαύξησης του ρυθμού  $\Lambda$  που ορίζεται στη σχέση:

$$\Lambda = \frac{\Delta r}{I/2F} \quad (5.2)$$

(όπου  $\Delta r$  είναι η μεταβολή του καταλυτικού ρυθμού της αντίδρασης εξαιτίας της ηλεκτροχημικής προώθησης και  $I/2F$  είναι ο ρυθμός άντλησης ιόντων  $O^{2-}$  προς ( $I > 0$ ) ή από ( $I < 0$ ) τον καταλύτη), μπορεί να εκτιμηθεί από τη σχέση:

$$\Lambda = \frac{2F r_0}{I_0}, \quad (5.3)$$

όπου  $I_0$  είναι το ρεύμα ανταλλαγής της διεπιφάνειας καταλύτη/στερεός ηλεκτρολύτης. Επομένως, προκειμένου να παρατηρηθεί ηλεκτροχημική προώθηση μεγάλης έκτασης, δηλ.  $|\Lambda| \gg 1$ , απαιτείται η διεπιφάνεια να υφίσταται υψηλή πόλωση (χαμηλό ρεύμα ανταλλαγής  $I_0$ ).

III. Κατά τη διάρκεια μιας δυναμικής γαλβανοστατικής μεταβολής του ρυθμού της καταλυτικής αντίδρασης, η σταθερά του χρόνου χαλάρωσης,  $\tau$ , που εκφράζει το

χρόνο που απαιτείται, ώστε ο ρυθμός να γίνει ίσος με το 63% της σταθεροποιημένης τιμής του, έχει τιμή της τάξης:

$$\tau = \frac{2FN}{I}, \quad (5.4)$$

όπου με  $N$  παριστάνεται το πλήθος των ενεργών κέντρων στην επιφάνεια του καταλύτη. Η παρατήρηση αυτή δείχνει ότι η ηλεκτροχημική προώθηση μεταβάλλει τις καταλυτικές ιδιότητες ολόκληρου του καταλύτη και δεν περιορίζεται στην περιοχή της τριεπιφανειακής ηλεκτρολύτη-καταλύτη-αέρια φάση.

Οι παραπάνω παρατηρήσεις αποτελούν ημι-ποσοτικοποιημένα συμπεράσματα από τις μεταβολές που επιτυγχάνονται στους δεσμούς χημειορρόφησης των αντιδρώντων και των προϊόντων των ετερογενών αντιδράσεων, εξαιτίας του μηχανισμού ηλεκτροχημικής μετακίνησης των ιόντων  $O^{2-}$  που επιδρά στο έργο εξόδου του καταλύτη.

### 5.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραματικών μετρήσεων περιγράφηκε ήδη στο κεφάλαιο 3. Η συνολική μονάδα απαρτιζόταν από το τμήμα τροφοδοσίας των αερίων και σχηματισμού του μίγματος των αντιδρώντων, από το τμήμα φούρνου/αντιδραστήρα και από το τμήμα ανάλυσης των αντιδρώντων και προϊόντων. Το μίγμα των αντιδρώντων σχηματιζόταν με κατάλληλη συντροφοδοσία ρευμάτων 5.5% κ.ο.  $O_2$  διαλυμένου σε άζωτο και καθαρού αζώτου (99.999% κ.ο.) σε κορεστή που περιείχε καθαρή αιθανόλη σε συνθήκες 25°C και 1bar. Η ρύθμιση των ροών τροφοδοσίας πριν τον κορεστή πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ψηφιακών ροόμετρων μάζας (Brooks series 5800).

Ο αντιδραστήρας ήταν κυλινδρικός σωλήνας από ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (8 mol%  $Y_2O_3$  σε  $ZrO_2$ ), κλειστός επίπεδα στο κάτω του άκρο και συνολικού όγκου 30cm<sup>3</sup>. Στο εσωτερικό τοίχωμα του κλειστού κάτω άκρου του αντιδραστήρα εναποτέθηκε ένα λεπτό πορώδες στρώμα Pt τύπου Engelhard A1121 που χρησίμευσε σε ρόλο καταλύτη-ηλεκτροδίου εργασίας του στοιχείου. Με τον ίδιο τρόπο εναποτέθηκαν δύο διακριτά στρώματα Pt στο εξωτερικό τοίχωμα της YSZ που ήταν εκτεθειμένα στον ατμοσφαιρικό αέρα και αποτέλεσαν τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς του ηλεκτροχημικού στοιχείου.



Προηγουμένως, με στόχο την απομάκρυνση ενδεχομένων ακαθαρσιών, ο σωλήνας θερμάνθηκε πολύ αργά στους 900°C και κατόπιν ψύχθηκε επίσης αργά στους 25°C όπου και εκπλύθηκε με ακετόνη και απιονισμένο νερό. Αφού ολοκληρώθηκε η επάλειψη της πάστας του λευκόχρυσου επακολούθησε ξήρανση του σωλήνα (και των ηλεκτροδίων) για 30min στους 120°C και αμέσως μετά, θέρμανσή του σε φούρνο, με αργή παροχή αέρα, μέχρι τους 500°C. Στη θερμοκρασία αυτή ο σωλήνας παρέμεινε δύο ώρες για να γίνει αργά η καύση του διαλύτη της πάστας του λευκόχρυσου και να προσκολληθούν όσο το δυνατό καλύτερα οι κρυσταλλίτες του Pt στις επιφάνειες της YSZ. Έπειτα από την καύση του οργανικού διαλύτη ακολούθησε αύξηση της θερμοκρασίας του φούρνου μέχρι τους 850°C. Η θέρμανση σε αυτή τη θερμοκρασία έγινε προκειμένου να σταθεροποιηθεί ο καταλύτης αφού υποστεί πρώτα, σε κάποιο βαθμό, πυροσυσσωμάτωση με συνέπεια το σχηματισμό χονδρόκοκκων κρυσταλλιτών. Η επίτευξη αυτής της χονδρόκοκκης δομής είναι επιθυμητή ώστε να μειωθεί η έκταση της τριεπιφάνειας (μέταλλο-στερεός ηλεκτρολύτης-αέρια φάση) και συνεπώς να μειωθεί και η τιμή της πυκνότητας του ρεύματος ανταλλαγής. Σε αυτή τη θερμοκρασία ο σωλήνας παρέμεινε για περίπου 30min. Σε όλα τα στάδια, η αύξηση της θερμοκρασίας έγινε με αργό ρυθμό και με ταχύτητα περίπου 200°C/h. Η αργή θέρμανση θεωρήθηκε απαραίτητη προκειμένου να αποφευχθεί τόσο η πιθανή θραύση του σωλήνα όσο και ο σχηματισμός “σκασιμάτων” (blistering) στα ηλεκτρόδια.

Το πάχος του καταλυτικού στρώματος που αποτέλεσε τον καταλύτη και το ηλεκτρόδιο εργασίας του ηλεκτροχημικού στοιχείου ήταν της τάξης των 5μm. Η φαινόμενη επιφάνεια του καταλυτικού στρώματος ήταν 2cm<sup>2</sup> και η πραγματική του επιφάνεια μετρήθηκε ίση με 50cm<sup>2</sup> χρησιμοποιώντας ειδική τεχνική με χρήση O<sub>2</sub> και C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Επιπλέον, το πλήθος των ενεργών κέντρων N του καταλύτη μετρήθηκε ίσο με περίπου 4x10<sup>8</sup> g-atom Pt.

Για την πραγματοποίηση των πειραματικών μετρήσεων, στο ηλεκτροχημικό στοιχείο επιβλήθηκαν διαφορετικά θετικά ηλεκτρικά ρεύματα από σύστημα ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη (AMEL SYSTEM 5000). Τα ηλεκτρικά ρεύματα επιβάλλονταν μεταξύ του καταλύτη και του ηλεκτροδίου μέτρησης ενώ παράλληλα γινόταν η μέτρηση της ωμικής μείωσης του δυναμικού  $V_{WR}$  ανάμεσα στον καταλύτη και στο ηλεκτρόδιο αναφοράς. Τέλος, η ανάλυση τόσο των αντιδρώντων όσο και των προϊόντων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια φασματογράφου μάζας (Balzers Omnistar), αέριου χρωματογράφου με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (Shimadzu GC 14B) και διάταξης εν' σειρά αναλυτών αερίων (Hartmann & Braun Advance Optima).

## 5.4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 5.4.1. Ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα της τριεπιφάνειας

Είναι γνωστό ότι για να εκτιμηθεί το μέγεθος των καθαρά καταλυτικών τροποποιήσεων στις οποίες μπορεί να οδηγήσει η επιβολή ρεύματος (ή δυναμικού) σ' ένα καταλυτικό σύστημα, είναι απαραίτητο να εκτιμηθεί αρχικά το μέγεθος της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας της τριεπιφάνειας που σχηματίζεται μεταξύ των κόκκων του καταλύτη, του στερεού ηλεκτρολύτη και της αέριας φάσης. Το μέγεθος αυτό αναφέρεται κυρίως στην ένταση των ηλεκτροκαταλυτικών δράσεων που λαμβάνουν χώρα στην τριεπιφάνεια και κατά τη διάρκεια των οποίων πραγματοποιείται μεταφορά καθαρού φορτίου.

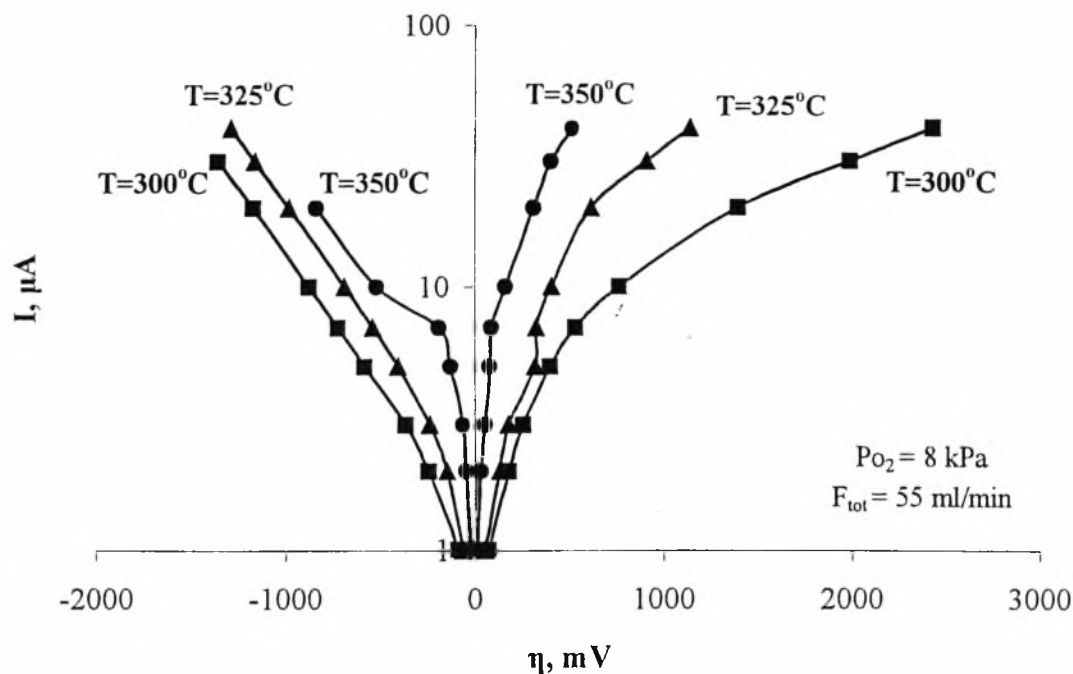
Μέτρο αυτής της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας της τριεπιφάνειας αποτελεί η τιμή του ρεύματος ανταλλαγής  $I_0$ . Η τιμή του  $I_0$  συνδέεται με την πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής,  $i_0$ , με τη σχέση:

$$i_0 = \frac{I_0}{A} \quad (5.5)$$

όπου  $A$  είναι η γεωμετρική επιφάνεια του καταλύτη ( $\text{cm}^2$ ). Ο υπολογισμός αυτής της παραμέτρου γίνεται με τη βοήθεια της εξίσωσης των Butler και Volmer, σύμφωνα με την οποία:

$$I = I_0 [\exp(\alpha_a F \eta_{a,j} / RT) - \exp(\alpha_c F \eta_{a,j} / RT)] \quad (2.20)$$

Με τη βοήθεια αυτής της εξίσωσης, υπολογίστηκαν στη συγκεκριμένη περίπτωση η τιμή του ρεύματος ανταλλαγής,  $I_0$ , και οι τιμές των συντελεστών μεταφοράς φορτίου  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$ .



Σχήμα 5.4.1. Επίδραση της υπέρτασης,  $\eta$ , στο ρεύμα που διαρρέει τον καταλύτη (Tafel Plot).

Στο σχήμα 5.4.1, παρουσιάζεται η επίδραση της υπέρτασης,  $\eta$ , στο λογάριθμο του ρεύματος,  $I$ , για θετικά και αρνητικά ρεύματα, για σταθερή σύσταση αερίων ( $P_{\text{ethanol}} = 28$  kPa,  $P_{\text{O}_2} = 8$  kPa στην έξοδο του αντιδραστήρα)<sup>1</sup> σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η υπέρταση,  $\eta$ , ορίζεται από τη σχέση:

$$\eta = V_{\text{WR}} - V_{\text{WR}}^0 \quad (5.6)$$

όπου  $V_{\text{WR}}^0$  είναι η τιμή του δυναμικού του καταλύτη,  $V_{\text{WR}}$ , σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος ( $I=0$ ). Από τις κλίσεις των γραμμικών τμημάτων (περιοχές Tafel) των καμπυλών του σχήματος 5.4.1, υπολογίστηκαν οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου ενώ από τις αντίστοιχες αποτέμνουσες ( $\eta=0$ ) υπολογίστηκαν οι τιμές του ρεύματος ανταλλαγής (Πίνακας 5.4.1).

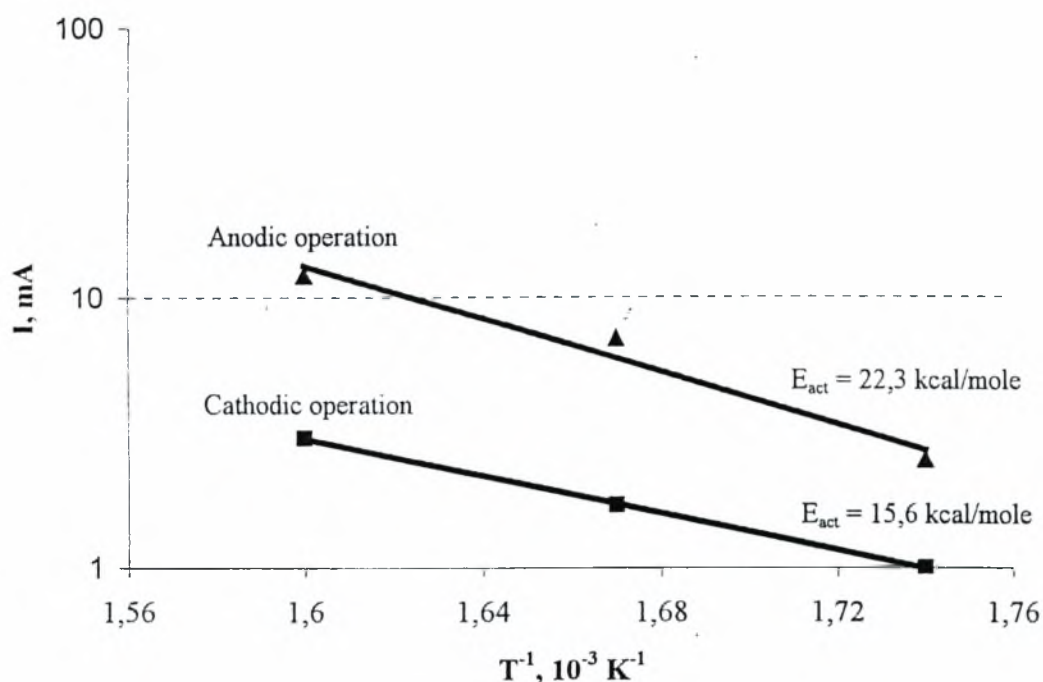
<sup>1</sup> Εφόσον ο αντιδραστήρας της YSZ είναι συνεχούς ροής και πλήρους ανάδευσης (CSTR) οι συστάσεις των αερίων ακριβώς πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη είναι οι ίδιες με εκείνες στην έξοδο του αντιδραστήρα.

**Πίνακας 5.4.1.** Τιμές των ρευμάτων ανταλλαγής και των συντελεστών μεταφοράς φορτίου κατά την ανοδική ( $I > 0$ ) και καθοδική λειτουργία ( $I < 0$ )

Temperature, °C	$I_{0, \text{anodic}}$ $\mu\text{A}$	$I_{0, \text{cathodic}}$ $\mu\text{A}$	$\alpha_{\text{anodic}}$	$\alpha_{\text{cathodic}}$
300	2.5	1	0.1	0.12
325	7	1.7	0.105	0.13
350	12	3	0.14	0.16

Όπως παρατηρείται, οι τιμές του ρεύματος ανταλλαγής είναι σημαντικά υψηλότερες στην περίπτωση της ανοδικής λειτουργίας. Αντίστοιχα, οι ανοδικοί συντελεστές μεταφοράς φορτίου είναι χαμηλότεροι. Οι τιμές του ρεύματος ανταλλαγής που υπολογίστηκαν είναι αρκετά χαμηλοί, γεγονός που υποδηλώνει την υψηλή πολωσιμότητα της διεπιφάνειας Pt/YSZ. Όπως αναφέρθηκε, η υψηλή πολωσιμότητα αποτελεί ένδειξη της δυνατότητας εμφάνισης ηλεκτροχημικής προώθησης σε μεγάλη έκταση.

Στο σχήμα 5.4.2 απεικονίζεται η εξάρτηση του ρεύματος ανταλλαγής από τη θερμοκρασία. Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης στην περίπτωση της καθοδικής λειτουργίας ( $I < 0$ ) υπολογίστηκε ίση με  $E_{\text{act}} = 15.6$  kcal/mole ενώ στην περίπτωση της ανοδικής λειτουργίας ( $I > 0$ ) η αντίστοιχη τιμή βρέθηκε ίση με  $E_{\text{act}} = 22.3$  kcal/mole. Οι τιμές αυτές εκφράζουν την ενέργεια που απαιτείται για τη μεταφορά των φορτίων στις αντίστοιχες διεπιφάνειες καθόδου/ηλεκτρολύτη και ανόδου/ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 5.4.2. Θερμοκρασιακή εξάρτηση του ρεύματος ανταλλαγής.

Αξίζει να τονιστεί ότι σχετικά με τη δυνατότητα εμφάνισης του φαινομένου της ηλεκτροχημικής προώθησης δεν ενδιαφέρει τόσο ο ακριβής προσδιορισμός των βημάτων που εμπλέκονται στη μεταφορά φορτίου όσο η τιμή της ποσότητας  $I_0$ . Η ποσότητα αυτή καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τον αδιαστατοποιημένο παράγοντα προσαύξησης του ρυθμού της ετερογενούς αντίδρασης,  $\Lambda$ , όπως δείχνει η σχέση:

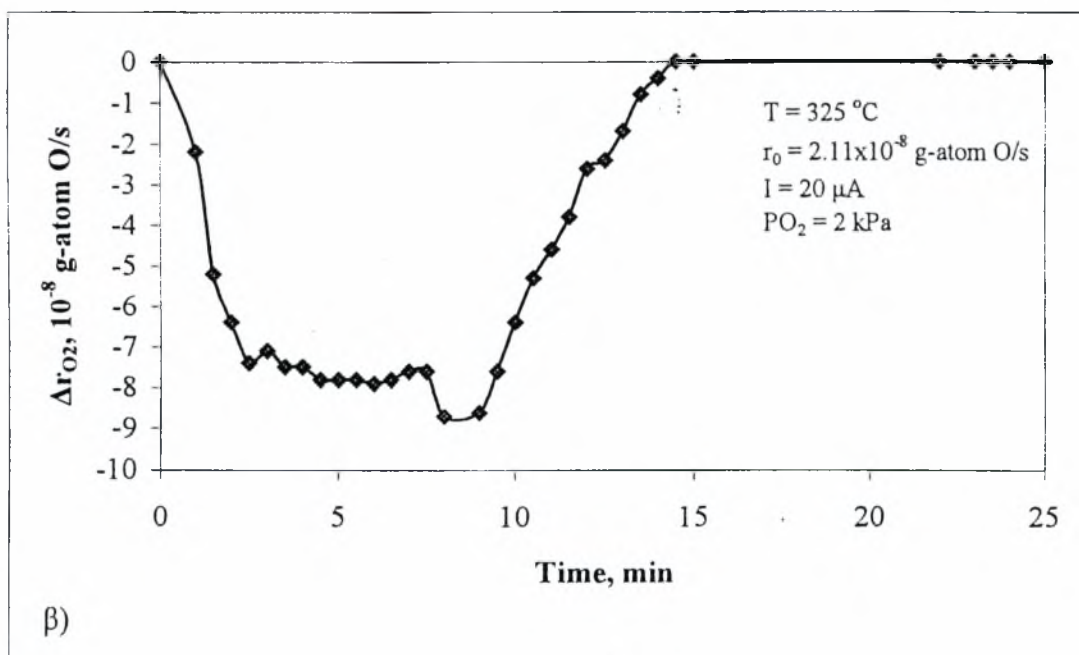
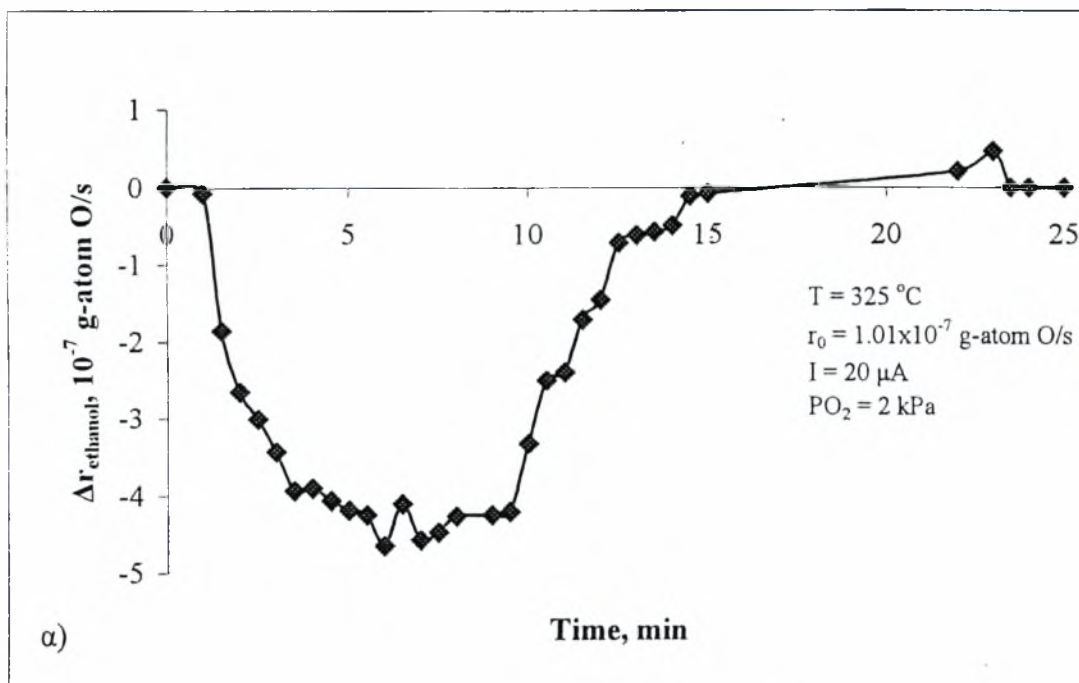
$$\Lambda = \frac{2F\Gamma_0}{I_0}, \quad (5.3)$$

όπου  $\Gamma_0$  είναι ο καταλυτικός ρυθμός της χημικής αντίδρασης σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος ( $I=0$ ) και  $F$  είναι η σταθερά του Faraday.

#### 5.4.2. Δυναμική συμπεριφορά (Galvanostatic Transients)

Η επαβολή θετικών ηλεκτρικών ρευμάτων μεταξύ των ηλεκτροδίων μέτρησης και εργασίας του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα, βρέθηκε ότι είναι σε θέση να επηρεάσει το ρυθμό της καταλυτικής οξείδωσης της αιθανόλης με τρόπο αντιστρεπτό και προβλέψιμο. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες

325 - 350°C όπου η κύρια καταλυτική αντίδραση είναι αυτή της αφυδρογόνωσης της αιθανόλης προς σχηματισμό ακεταλδεΐδης.



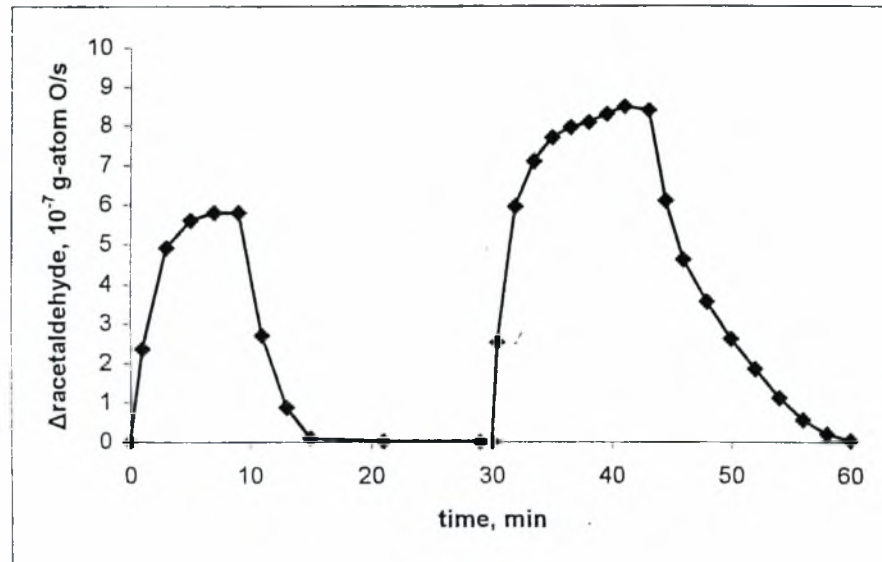
Σχήμα 5.4.3. Δυναμική απόκριση των διαφορών των ρυθμών κατανάλωσης α) της αιθανόλης και β) του οξυγόνου στην επιβολή ρεύματος  $I=20\mu\text{A}$ .

Επιβάλλοντας ένα σταθερό ρεύμα έντασης  $I$  (γαλβανοστατική λειτουργία) επιτυγχάνεται σταθερή ροή ιόντων οξυγόνου ( $\text{O}^{2-}$ ) προς την καταλυτική επιφάνεια με ρυθμό,  $I/2F$  (σε g-atom O/s).

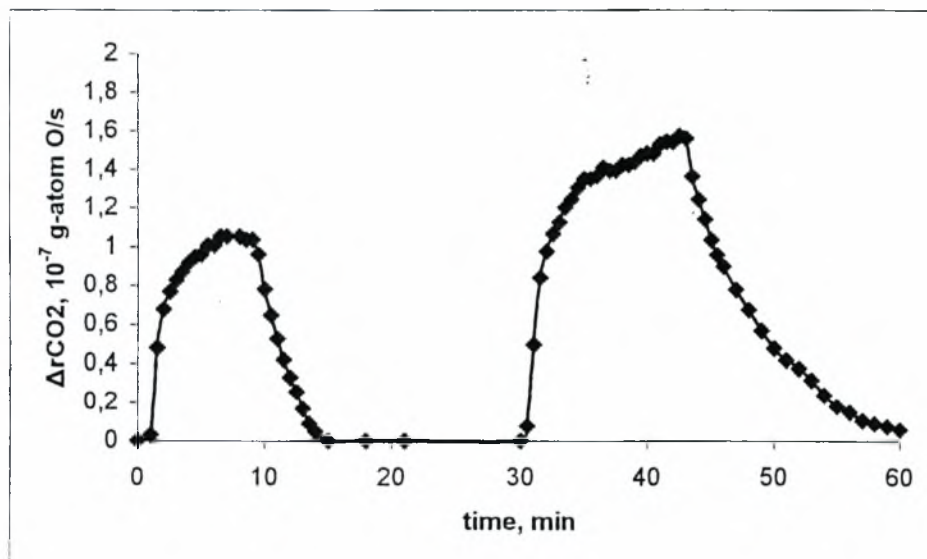
Όπως περιγράφεται στο σχήμα 5.4.3, το κύκλωμα κλείνει την χρονική στιγμή  $t=0$  επιβάλλοντας στο ηλεκτροχημικό στοιχείο ηλεκτρικό ρεύμα  $I=20\mu\text{A}$ . Η ηλεκτροχημική άντληση των ιόντων  $\text{O}^{2-}$  στον καταλύτη έχει σαν συνέπεια τη σταδιακή αύξηση των ρυθμών κατανάλωσης της αιθανόλης και του οξυγόνου. Συγκεκριμένα, ο ρυθμός κατανάλωσης της αιθανόλης μεταβάλλεται από  $r_0 = 1.01 \times 10^{-7}$  g-atom O/s στις συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, σε περίπου  $4.5 \times 10^{-7}$  g-atom O/s έπειτα από την επιβολή του ρεύματος και την σταθεροποίησή της στη νέα τιμή. Παρόμοια, ο ρυθμός της κατανάλωσης του οξυγόνου αυξάνεται επίσης από  $r_0 = 2.11 \times 10^{-8}$  g-atom O/s σε περίπου  $8.2 \times 10^{-8}$  g-atom O/s. Αυτή η ηλεκτροχημική άντληση των ιόντων οξυγόνου παρατηρήθηκε ότι επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό της καταλυτικής οξειδωσης της αιθανόλης. Στα σχήματα 5.3α και 5.3β απεικονίζεται η δυναμική μεταβολή των ρυθμών κατανάλωσης της αιθανόλης και του οξυγόνου (των αντιδρώντων) έπειτα από την επιβολή θετικού ρεύματος  $I=20\mu\text{A}$ . Η σταθεροποίηση των ρυθμών στις νέες τιμές το κύκλωμα ξαναανοίγει τη χρονική στιγμή  $t=9\text{min}$  και παρατηρείται ότι οι ρυθμοί επανακτούν τις αρχικές τιμές τους  $r_0$ , υποδεικνύοντας την αντιστρεπτικότητα του φαινομένου.

Αυτή η συμπεριφορά των αντιδρώντων της αντίδρασης αντισταθμίζεται φυσικά από αυξήσεις στους ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων της. Έτσι, στα σχήματα 5.4.4 έως 5.4.7 απεικονίζεται η δυναμική συμπεριφορά των βασικών προϊόντων της αντίδρασης (της ακεταλδεϋδης και του διοξειδίου του άνθρακα) στη διαδοχική επιβολή ρευμάτων έντασης  $I=20\mu\text{A}$  και  $I=40\mu\text{A}$ , για δύο διαφορετικές μερικές πιέσεις οξυγόνου ίσες με 2 και 8 kPa. Όπως παρατηρείται, η αύξηση της έντασης του επιβαλλόμενου ρεύματος οδηγεί σε μεγαλύτερες αυξήσεις στους ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων. Επιπλέον, οι αυξήσεις των ρυθμών σχηματισμού είναι επίσης μεγαλύτερες για μεγαλύτερες μερικές πιέσεις οξυγόνου.

Οι δυναμικές συμπεριφορές των ρυθμών κατανάλωσης των αντιδρώντων και σχηματισμού των προϊόντων της αντίδρασης, έτσι όπως καταγράφηκαν από τις πειραματικές μετρήσεις και περιγράφηκαν στα σχήματα 5.4.3 έως 5.4.7, υποδεικνύουν την ύπαρξη του φαινομένου της ηλεκτροχημικής προώθησης (NEMCA) του λευκόχρυσου.

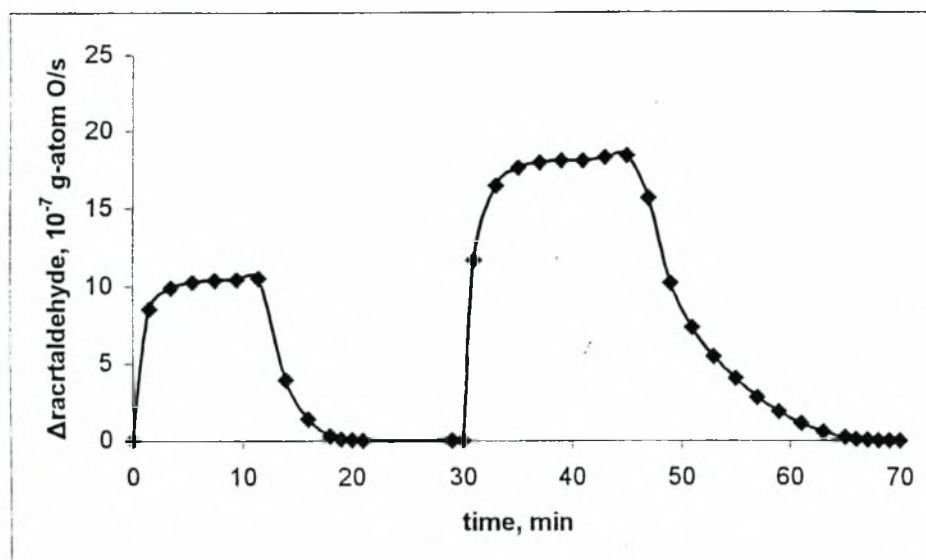


Σχήμα 5.4.4 Δυναμική απόκριση της διαφοράς του ρυθμού σχηματισμού της ακεταλδεύδης στη διαδοχική επιβολή ρευμάτων  $I=20\mu\text{A}$  και  $I=40\mu\text{A}$ , για μερική πίεση  $P_{\text{O}_2}=2\text{kPa}$ .

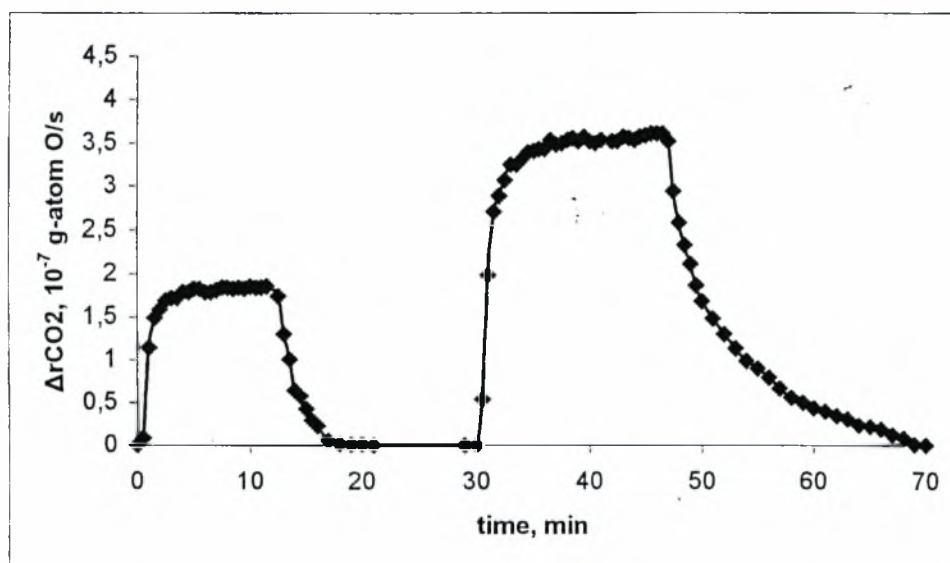


Σχήμα 5.4.5. Δυναμική απόκριση της διαφοράς του ρυθμού σχηματισμού του διοξειδίου του άνθρακα στη διαδοχική επιβολή ρευμάτων  $I=20\mu\text{A}$  και  $I=40\mu\text{A}$ , για μερική πίεση οξυγόνου  $P_{\text{O}_2}=2\text{kPa}$ .





**Σχήμα 5.4.6** Δυναμική απόκριση της διαφοράς του ρυθμού σχηματισμού της ακεταλδεύδης στη διαδοχική επιβολή ρευμάτων  $I=20\mu\text{A}$  και  $I=40\mu\text{A}$ , για μερική πίεση οξυγόνου  $P_{\text{O}_2}=8\text{kPa}$ .



**Σχήμα 5.4.7** Δυναμική απόκριση της διαφοράς του ρυθμού σχηματισμού του διοξειδίου του άνθρακα για την διαδοχική επιβολή ρευμάτων  $I=20\mu\text{A}$  και  $I=40\mu\text{A}$  για  $P_{\text{O}_2}=8\text{kPa}$ .

Ένα γενικό χαρακτηριστικό του φαινομένου της ηλεκτροχημικής προώθησης είναι ότι η σταθερά του χρόνου χαλάρωσης (relaxation time)  $\tau$ , του καταλυτικού ρυθμού κατανάλωσης της αιθανόλης (ο χρόνος που απαιτείται από τη στιγμή  $t=0$  μέχρι ο ρυθμός της αντίδρασης να φτάσει το 63% της σταθεροποιημένης τιμής της) είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τη θεωρητική τιμή:

$$\tau = \frac{2FN}{I}, \quad (5.4)$$

που εκφράζει τον χρόνο που απαιτείται για το σχηματισμό ενός μονομοριακού στρώματος ιόντων  $O^{2-}$  σε καταλυτική επιφάνεια  $N$  ενεργών κέντρων. Στις περιπτώσεις των δυναμικών μεταβολών που περιγράφηκαν προηγουμένως, οι πειραματικές τιμές του χρόνου  $\tau$  μετρήθηκαν σε ικανοποιητική συμφωνία με τις αντίστοιχες θεωρητικές όπως παρουσιάζει ο παρακάτω πίνακας:

**Πίνακας 5.4.2**

Πειραματικές και θεωρητικές τιμές του χρόνου  $\tau$ .

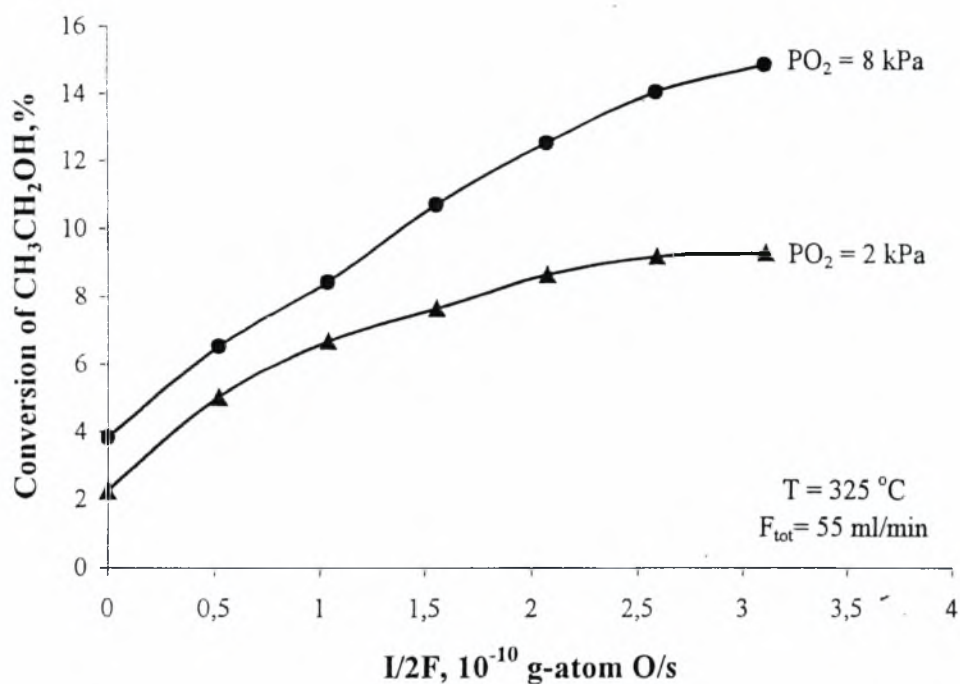
Ένταση επιβαλλόμενου ρεύματος, $I$ ( $\mu A$ )	Μερική πίεση οξυγόνου (kPa)	Πειραματική τιμή του χρόνου $\tau$ (min)	Θεωρητική τιμή του χρόνου $\tau$ (min)
20	2	2.8	6.4
20	8	1.3	6.4
40	2	2	3.2
40	8	1.3	3.2

### 5.4.3. Επίδραση του ρεύματος σε σταθεροποιημένη κατάσταση.

Στο σχήμα 5.4.8 απεικονίζεται η σταθεροποιημένη επίδραση του ρεύματος,  $I$ , (εκφρασμένη με το ρυθμό άντλησης ιόντων  $O^{2-}$ ,  $I/2F$ ) στη μετατροπή της αιθανόλης, στη θερμοκρασία των  $325^\circ C$  και για δύο διαφορετικές μερικές πιέσεις οξυγόνου ίσες με 2 και 8 kPa.

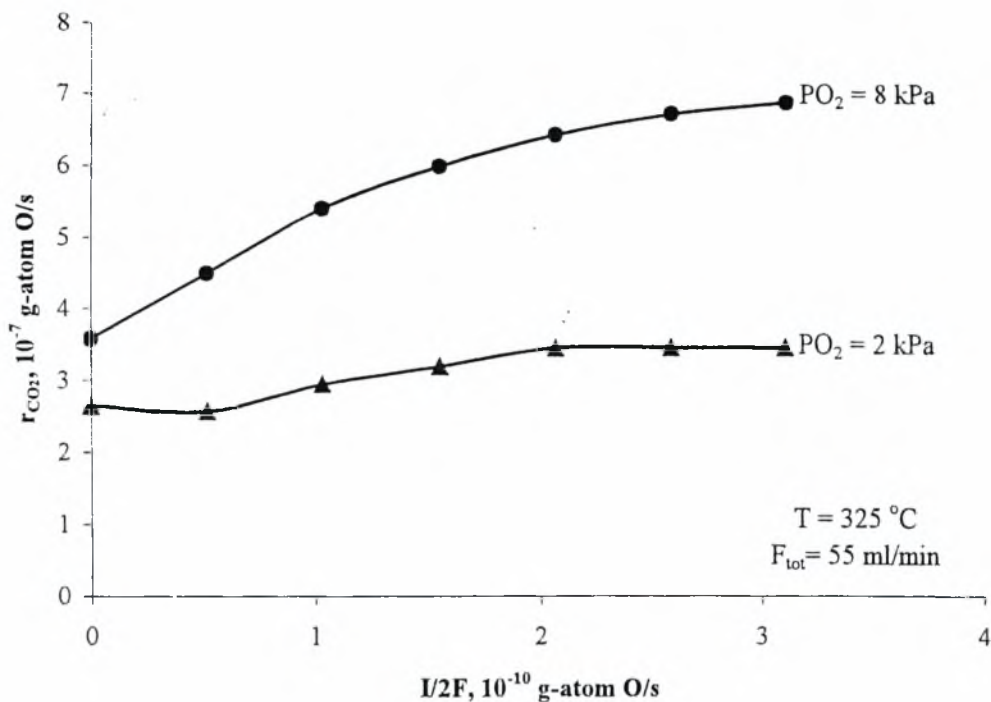
Παρατηρείται με ευκολία ότι η αύξηση των επιβαλλόμενων ρευμάτων οδηγεί σε αυξήσεις της μετατροπής της αιθανόλης εξαιτίας του φαινομένου της ηλεκτροχημικής προώθησης. Ασφαλώς, η μετατροπή της αιθανόλης είναι μεγαλύτερη σε υψηλότερες μερικές πιέσεις οξυγόνου, όμως και στις δύο περιπτώσεις παρατηρείται ότι η επιβολή

ρεύματος  $I = 60 \mu\text{A}$  ( $I/2F = 3.11 \times 10^{-10} \text{ g-atom O/s}$ ) αυξάνει τη μετατροπή της αιθανόλης κατά περίπου 400% σε σύγκριση με την μετατροπή της σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος ( $I=0$ ).

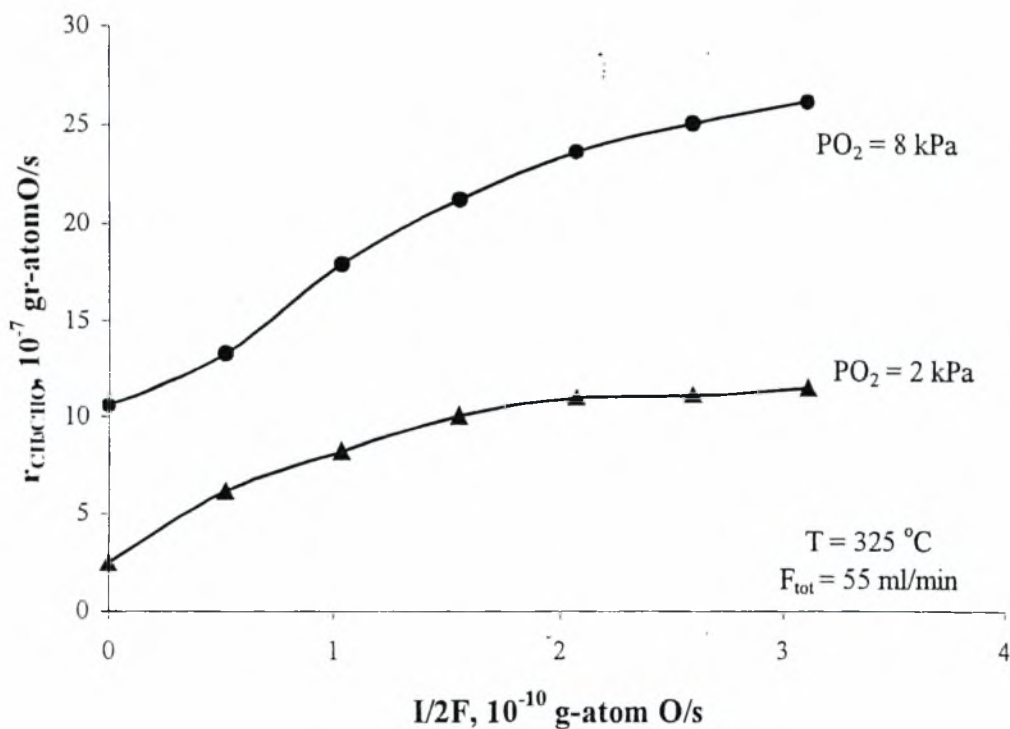


Σχήμα 5.4.8 Επίδραση του ρεύματος στη μετατροπή της αιθανόλης.

Παρόμοια, τα σχήματα 5.4.9 και 5.4.10 απεικονίζουν την επίδραση του ρεύματος στους ρυθμούς σχηματισμού του διοξειδίου του άνθρακα και της ακεταλδεύδης.



Σχήμα 5.4.9 Επίδραση του ρεύματος στο ρυθμό σχηματισμού του διοξειδίου του άνθρακα.



Σχήμα 5.4.10 Επίδραση του ρεύματος στο ρυθμό σχηματισμού της ακεταλδεύδης

Συγκρίνοντας τα δύο αυτά διαγράμματα (5.4.9 και 5.4.10) παρατηρείται ότι η επιβολή των ρευμάτων επηρεάζει κυρίως το ρυθμό σχηματισμού της ακεταλδεύδης.

Συγκεκριμένα, οι λόγοι  $\rho = i/i_0$  που επιτυγχάνονται με τη σταθεροποίηση της ηλεκτροχημικής προώθησης υπολογίζονται, σε όλες τις περιπτώσεις, για την περίπτωση της ακεταλδεύδης να έχουν τιμές:

$$1 < \rho_{\text{acetaldehyde}} < 4.8$$

ενώ στην περίπτωση του μονοξειδίου του άνθρακα:

$$1 < \rho_{\text{carbon dioxide}} < 1.9.$$

Οι παρατηρήσεις αυτές βρίσκονται σε συμφωνία με το μηχανισμό της αντίδρασης στο εύρος των πειραματικών μετρήσεων (300-350°C) εφόσον, όπως αναφέρθηκε, οι συνθήκες οδηγούν κυρίως στη μερική οξείδωση της αιθανόλης και στην αφυδρογόνωσή της προς ακεταλδεύδη.

Η αντίδραση της αφυδρογόνωσης ευνοείται και θεωρητικά από την επιβολή των θετικών ρευμάτων. Η ηλεκτροχημική άντληση ιόντων  $O^-$  στον καταλύτη προκαλεί θεωρητικά τη μείωση του έργου εξόδου των ηλεκτρονίων, ή με άλλα λόγια, την αύξηση της διαθεσιμότητας των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του καταλύτη που εκτίθεται στην τροφοδοσία των αντιδρώντων. Ο μηχανισμός αυτός οδηγεί τελικά στην ηλεκτρόφοβη (ή πυρηνόφιλη) συμπεριφορά του Pt που εμφανίζει τάση προσρόφησης πρωτονίων ( $H^+$ ). Αυτή η θεωρητική εξήγηση αποτελεί στην ουσία και εξήγηση του φαινομένου της ηλεκτροχημικής προώθησης (NEMCA) καθώς όλες οι μελέτες που έχουν γίνει για την εξέτασή του συνηγορούν σ' ένα μηχανισμό ενεργοποίησης και διασποράς των ηλεκτρονίων του ηλεκτρονιακού νέφους του καταλύτη προς την επιφάνειά του.

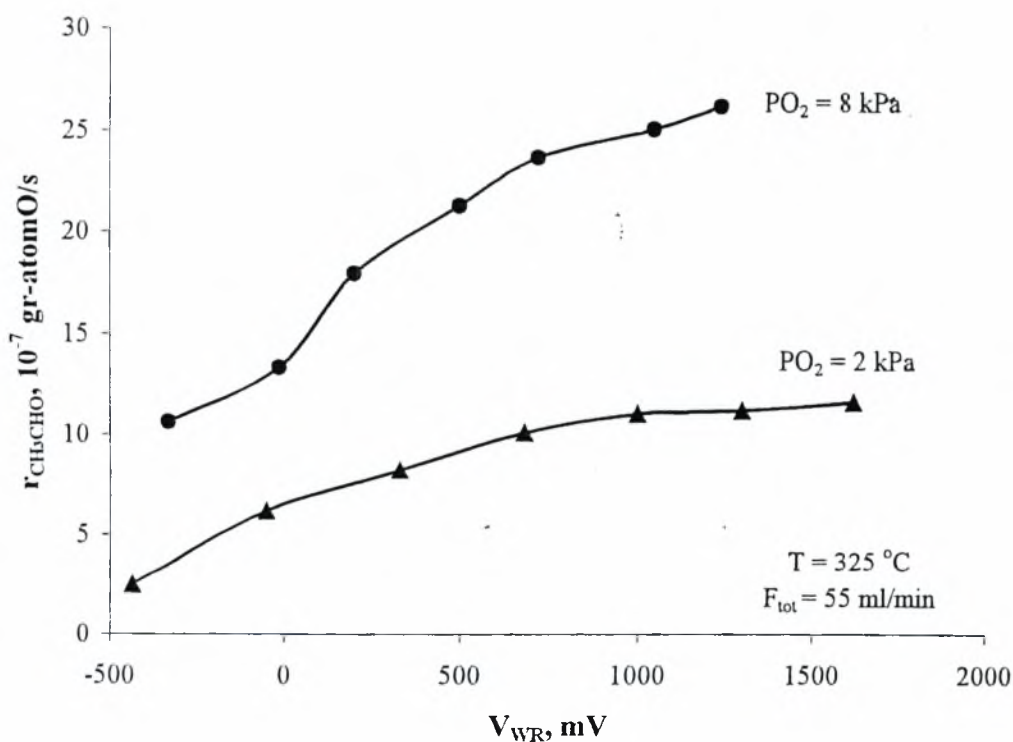
#### 5.4.4. Η επίδραση του δυναμικού του καταλύτη.

Η επιβολή των θετικών ρευμάτων μεταξύ των ηλεκτροδίων μέτρησης και εργασίας (καταλύτη) προκαλεί τη μεταβολή του δυναμικού του καταλύτη<sup>1</sup>,  $V_{WR}$ , το οποίο μετράται σε

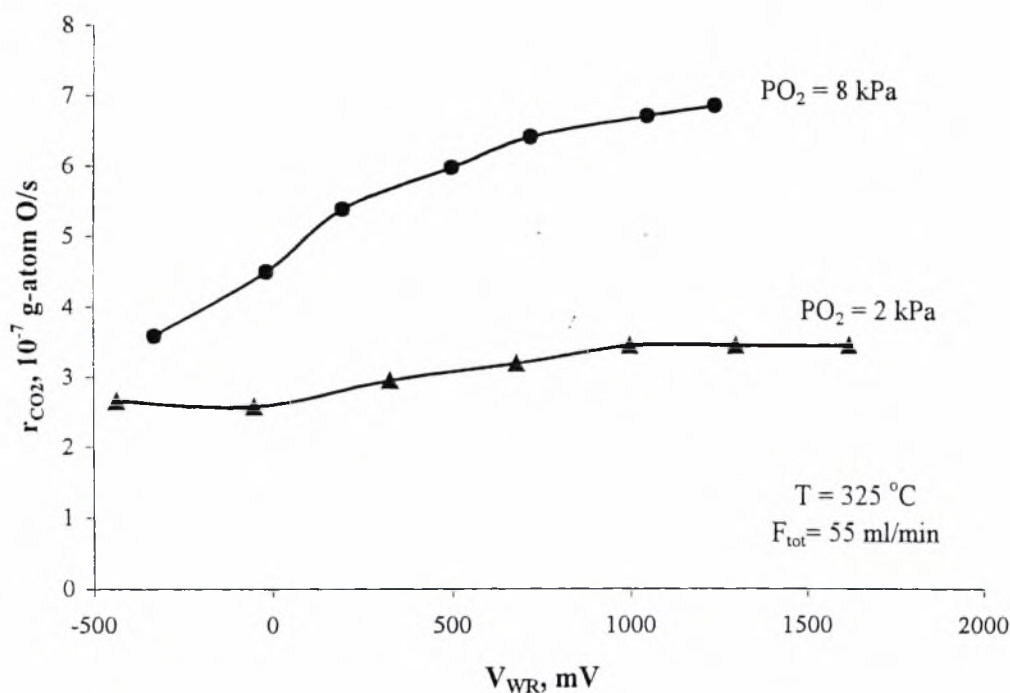
<sup>1</sup> σε σχέση με το δυναμικό του σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος,  $V^o_{WR}$ .

σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς του στοιχείου (reference electrode). Συγκεκριμένα, η αύξηση των θετικών ρευμάτων που επιβάλλονται στο στοιχείο αυξάνει επίσης και το δυναμικό του καταλύτη. Η επίδραση του δυναμικού,  $V_{WR}$ , στους ρυθμούς σχηματισμού της ακεταλδεύδης και του διοξειδίου του άνθρακα απεικονίζεται αντίστοιχα στα σχήματα 5.4.11 και 5.4.12.

Από τα διαγράμματα παρατηρείται ότι το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος μετρήθηκε ίσο με  $-435$  mV και  $-330$  mV για τις περιπτώσεις με  $P_{O_2} = 2$  kPa και  $P_{O_2} = 8$  kPa αντίστοιχα. Αντίστοιχα τα μέγιστα σταθεροποιημένα δυναμικά του καταλύτη (στην περίπτωση του μέγιστου επιβαλλόμενου ρεύματος των 60mA) ήταν ίσα με 1620 και 1240 mV. Οι τιμές των μέγιστων δυναμικών αποτέλεσαν και την αιτία για την οποία δεν επιβλήθηκαν υψηλότερα ρεύματα, καθώς υπήρχε κίνδυνος να ξεπεραστεί το δυναμικό αναγωγής της σταθεροποιημένης ζirkονίας.



Σχήμα 5.4.11 Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό σχηματισμού της ακεταλδεύδης.



**Σχήμα 5.4.12** Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό σχηματισμού του  $CO_2$ .

#### 5.4.5. Η έκταση της ηλεκτροχημικής προώθησης.

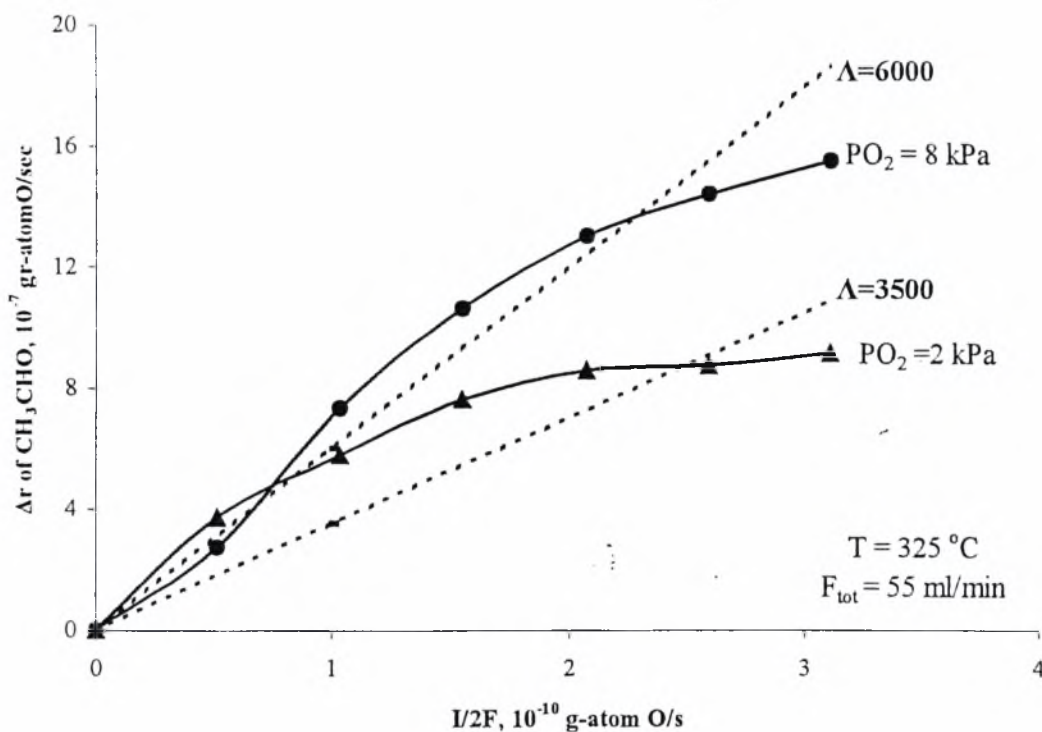
Η εξέταση της επίδρασης των θετικών ρευμάτων μέχρι αυτό το σημείο έχει αποδείξει την ύπαρξη του φαινομένου της ηλεκτροχημικής προώθησης της καταλυτικής ενεργότητας του λευκόχρυσου. Με βάση τις μελέτες που έχουν γίνει παλαιότερα και τα συμπεράσματα που θεμελιώνουν σήμερα τη θεωρία του φαινομένου NEMCA, η ποσοτικοποίηση της έκτασης του φαινομένου είναι δυνατό να γίνει χρησιμοποιώντας τον αδιαστατοποιημένο παράγοντα προσαύξησης του ρυθμού της αντίδρασης:

$$\Lambda = \frac{\Delta r}{I/2F}, \quad (5.3)$$

όπου με  $\Delta r$  παριστάνεται η διαφορά του καταλυτικού ρυθμού της σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος από το σταθεροποιημένο ρυθμό της σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος ( $\Delta r = r - r_0$ ) και  $I/2F$  είναι ο ρυθμός ηλεκτροχημικής άντλησης ιόντων οξυγόνου ( $O^{2-}$ ) προς τον καταλύτη. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η συνολική μεταβολή,  $\Delta r$ , του ρυθμού της αντίδρασης της οξείδωσης της αιθανόλης μπορεί να εκφραστεί από το άθροισμα των μεταβολών στους ρυθμούς κατανάλωσης των

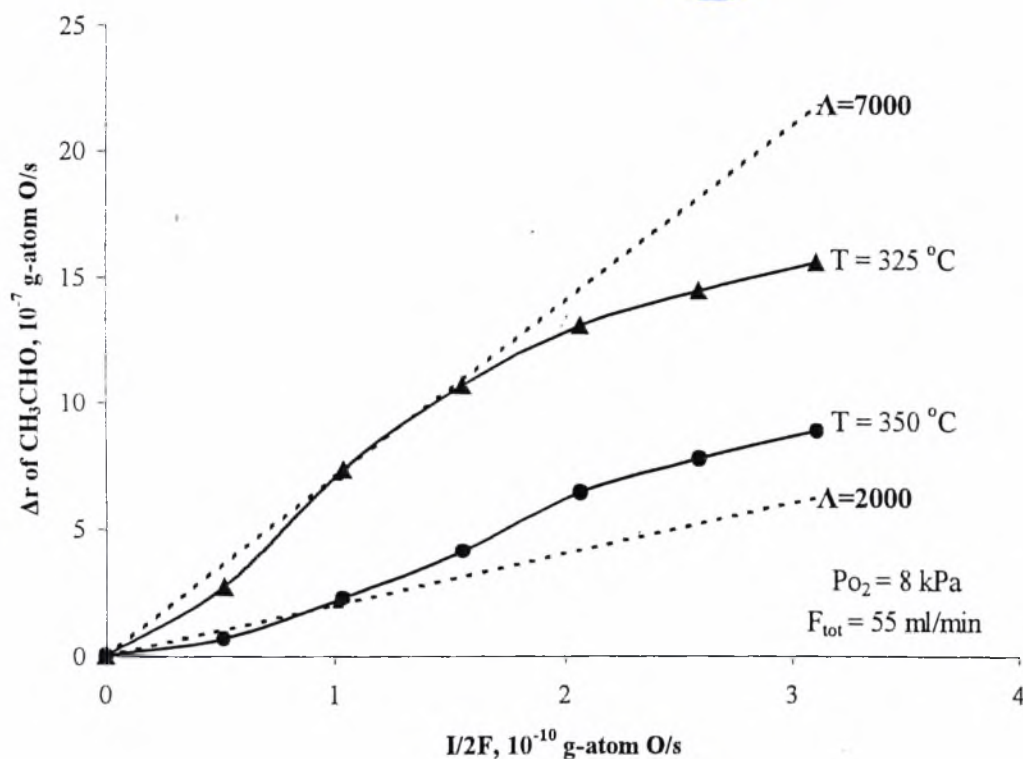
αντιδρώντων (αιθανόλη και οξυγόνο) ή στους ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ).

Στα σχήματα 5.4.13 και 5.4.14 απεικονίζεται η εξάρτηση της μεταβολής των ρυθμών σχηματισμού της ακεταλδεύδης (εξαιτίας της ηλεκτροχημικής προώθησης) από το ρυθμό ηλεκτροχημικής άντλησης ιόντων  $\text{O}^{2-}$ , για δύο διαφορετικές μερικές πιέσεις οξυγόνου (2 και 8 kPa) και για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες πειραμάτων (325 και 350°C).



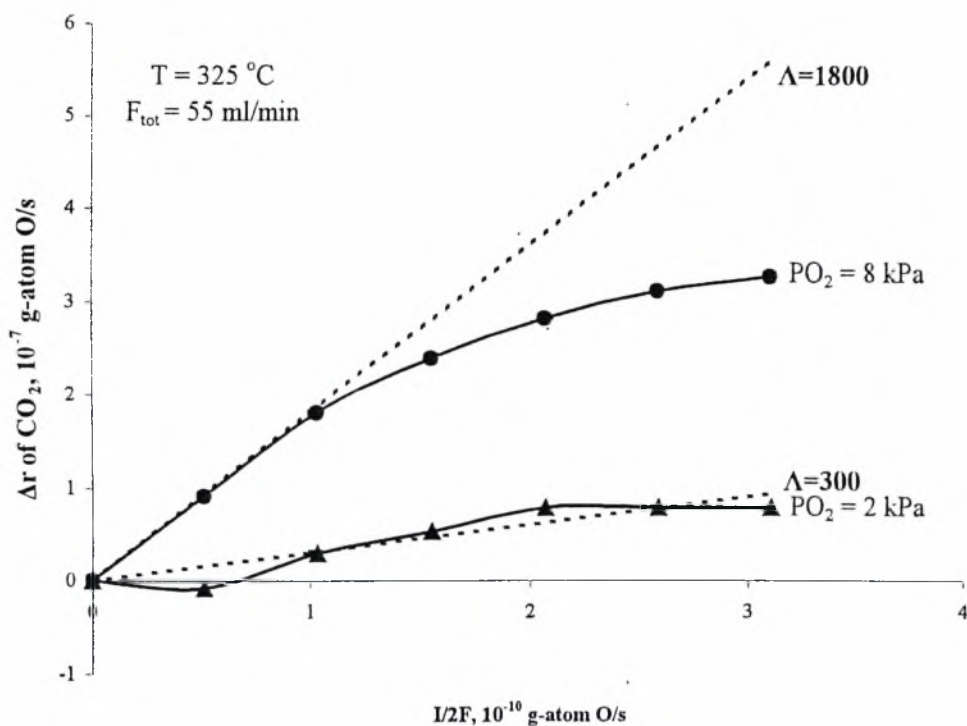
**Σχήμα 5.4.13.** Επίδραση του ρεύματος στην προσαύξηση του ρυθμού σχηματισμού της ακεταλδεύδης, για δύο διαφορετικές μερικές πιέσεις οξυγόνου.



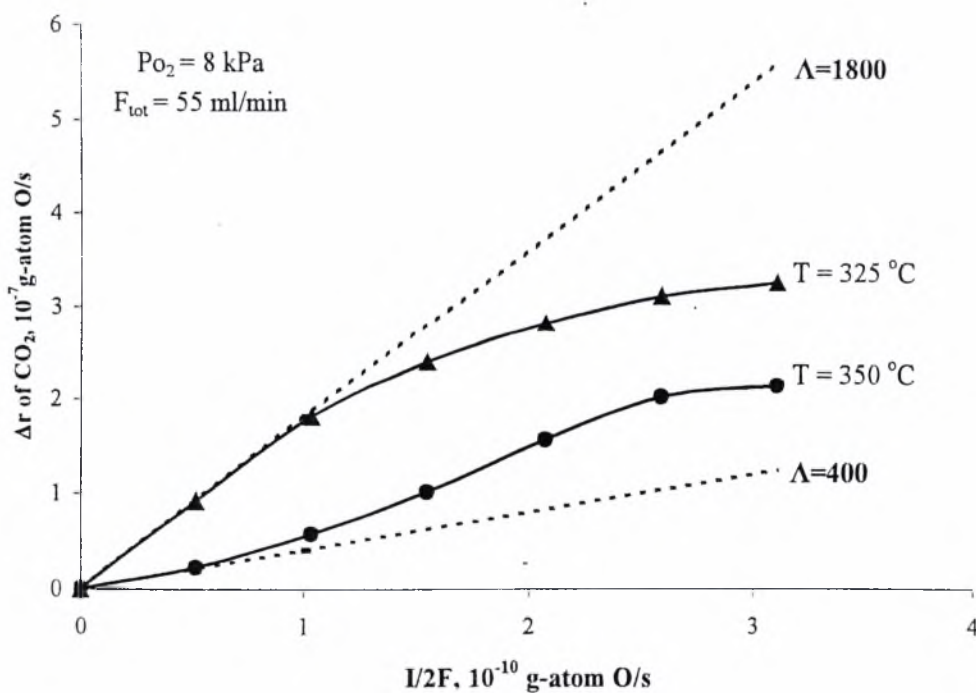


**Σχήμα 5.4.14.** Επίδραση του ρεύματος στην προσαύξηση του ρυθμού σχηματισμού της ακεταλδεύδης, για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες.

Στα διαγράμματα αυτά, οι ευθείες διακεκομμένες γραμμές εκφράζουν γραμμές σταθερών παραγόντων  $\Lambda$  και έχουν προκύψει από τη σχέση (5.2). Όπως παρατηρείται, η ηλεκτροχημική προώθηση του λευκοχρύσου ενισχύει το ρυθμό της αφυδρογόνωσης της αιθανόλης (σχηματισμού ακεταλδεύδης) κατά ένα παράγοντα προσαύξησης της τάξης του  $10^3$ . Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι η ηλεκτροχημική προώθηση ευνοείται στις υψηλότερες μερικές πιέσεις οξυγόνου και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ιδιαίτερα στην περίπτωση των πειραματικών μετρήσεων με  $P_{\text{O}_2} = 8 \text{ kPa}$  σε θερμοκρασία  $325^\circ\text{C}$ , η πόλωση της διεπιφάνειας Pt/YSZ παρατηρήθηκε να προσαυξάνει το ρυθμό σχηματισμού της ακεταλδεύδης μέχρι και  $\Lambda=10^4$  φορές. Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και για την περίπτωση του  $\text{CO}_2$ , όπως απεικονίζουν τα σχήματα 5.4.15 και 5.4.16. Παρόλα αυτά, όπως ήταν αναμενόμενο, η προσαύξηση των ρυθμών σχηματισμού του  $\text{CO}_2$  δεν υπερβαίνει την τιμή  $\Lambda=1800$ .



Σχήμα 5.4.15. Επίδραση του ρεύματος στην προσαύξηση του ρυθμού του  $\text{CO}_2$ , για δυο διαφορετικές πιέσεις οξυγόνου.



Σχήμα 5.4.16. Επίδραση του ρεύματος στην προσαύξηση του ρυθμού του  $\text{CO}_2$ , για δυο διαφορετικές θερμοκρασίες.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην έκταση του φαινομένου της ηλεκτροχημικής προώθησης μπορεί να γίνει κατανοητή υπενθυμίζοντας τη θεωρητική έκφραση του παράγοντα προσαύξησης  $\Lambda$  (σχέση 5.3):

$$\Lambda = \frac{2F\Gamma_0}{I_0}$$

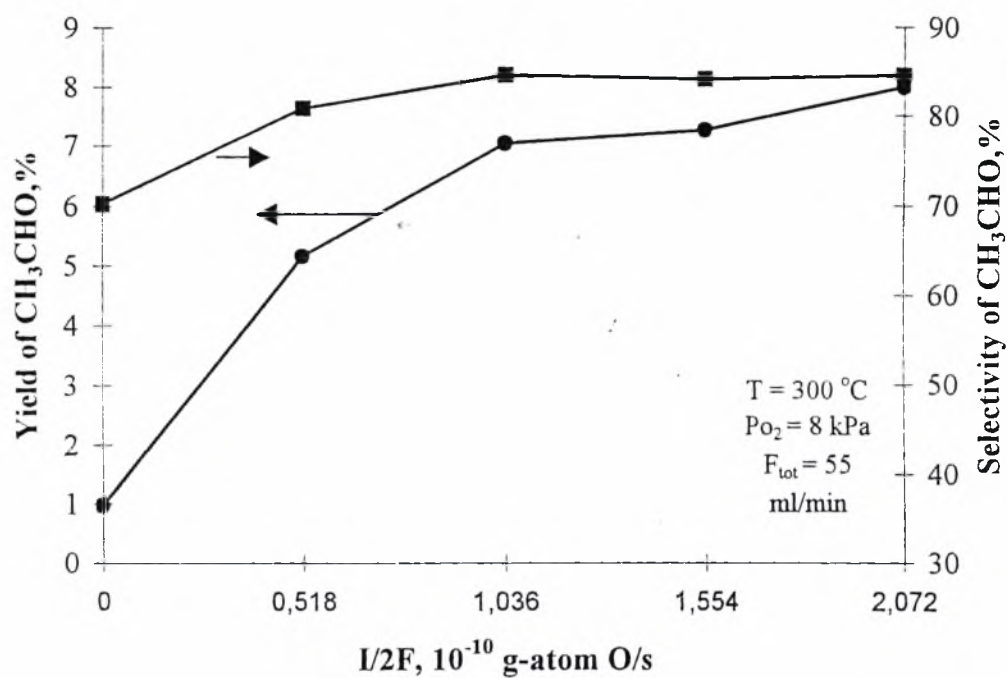
και την εξίσωση των Butler και Volmer (2.20). Είναι φανερό ότι η προσαύξηση του ρυθμού,  $\Lambda$ , είναι ανάλογη του  $I_0^{-1}$ , ενώ το  $I_0$  αυξάνεται εκθετικά με τη θερμοκρασία. Στην ουσία, αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο οι μελέτες του φαινομένου της ηλεκτροχημικής προώθησης περιορίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, συμπεραίνεται ότι η συμπεριφορά που παρατηρείται είναι μη-Φαρανταϊκή δεδομένου ότι ο καταλυτικός ρυθμός της αντίδρασης οξειδωσης της αιθανόλης μπορεί να υπερβεί μέχρι και  $10^4$  φορές τον Φαρανταϊκό ρυθμό της ηλεκτροχημικής μεταφοράς ιόντων  $O^{2-}$ ,  $1/2F$ . Παρόλα αυτά, όπως ήδη αναφέρθηκε, η αύξηση του καταλυτικού ρυθμού της αντίδρασης,  $\rho$ , είναι σχετικά μικρή (της τάξης του 10).

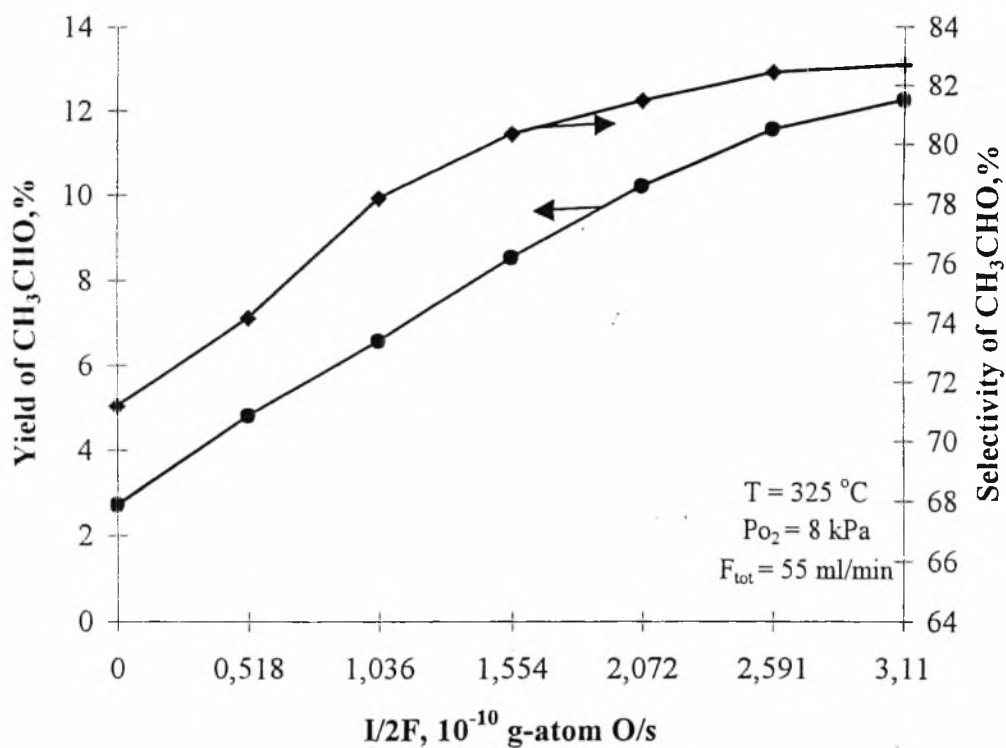
#### 5.4.6 Επίδραση της ηλεκτροχημικής προώθησης στην εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης.

Η αντίδραση της οξειδωσης της αιθανόλης παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την παραγωγή χρήσιμων χημικών προϊόντων, όπως λ.χ. η ακεταλδεΐδη. Δεδομένου ότι το κόστος της ακεταλδεΐδης είναι υψηλότερο από αυτό της αιθανόλης είναι επιθυμητή η ανάπτυξη μεθόδων μετατροπής της αιθανόλης σε αυτό το χημικό προϊόν.

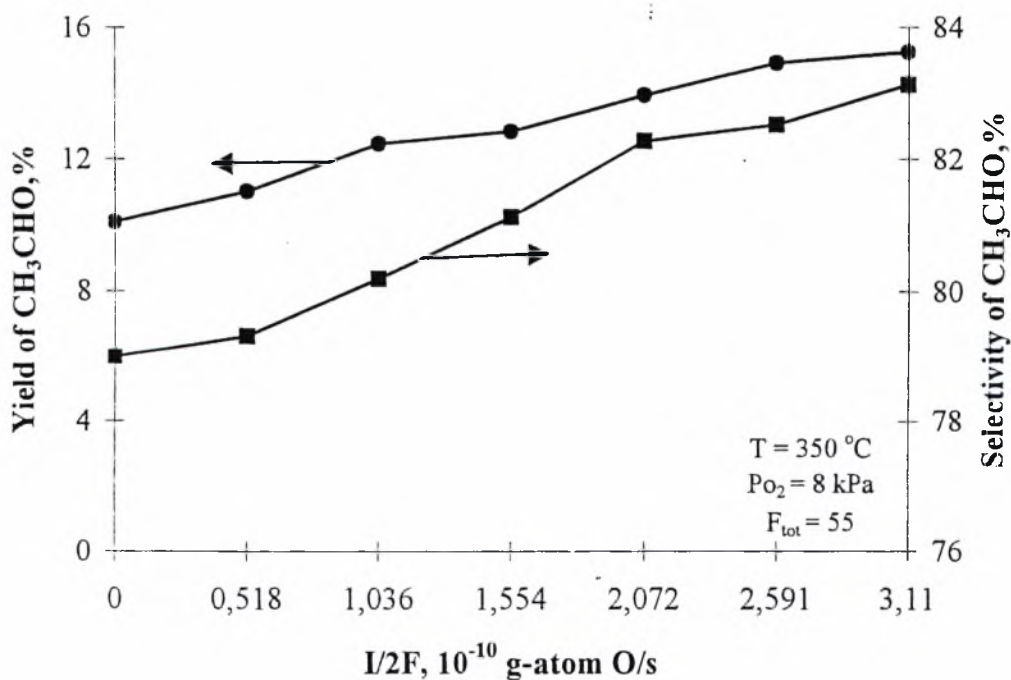
Στα σχήματα 5.4.17, 5.4.18 και 5.4.19 απεικονίζεται η επίδραση της ηλεκτροχημικής προώθησης στην εκλεκτικότητα και στην αποδοτικότητα (yield = εκλεκτικότητα x μετατροπή της αιθανόλης) της ακεταλδεΐδης, για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (300, 325 και 350°C). Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται ότι τόσο η εκλεκτικότητα όσο και η αποδοτικότητα της ακεταλδεΐδης αυξάνονται με την αύξηση της ηλεκτροχημικής άντλησης ιόντων  $O^{2-}$ .



Σχήμα 5.4.17. Επίδραση της ηλεκτροχημικής προώθησης στην αποδοτικότητα και στην εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης, σε θερμοκρασία  $300^\circ\text{C}$ .

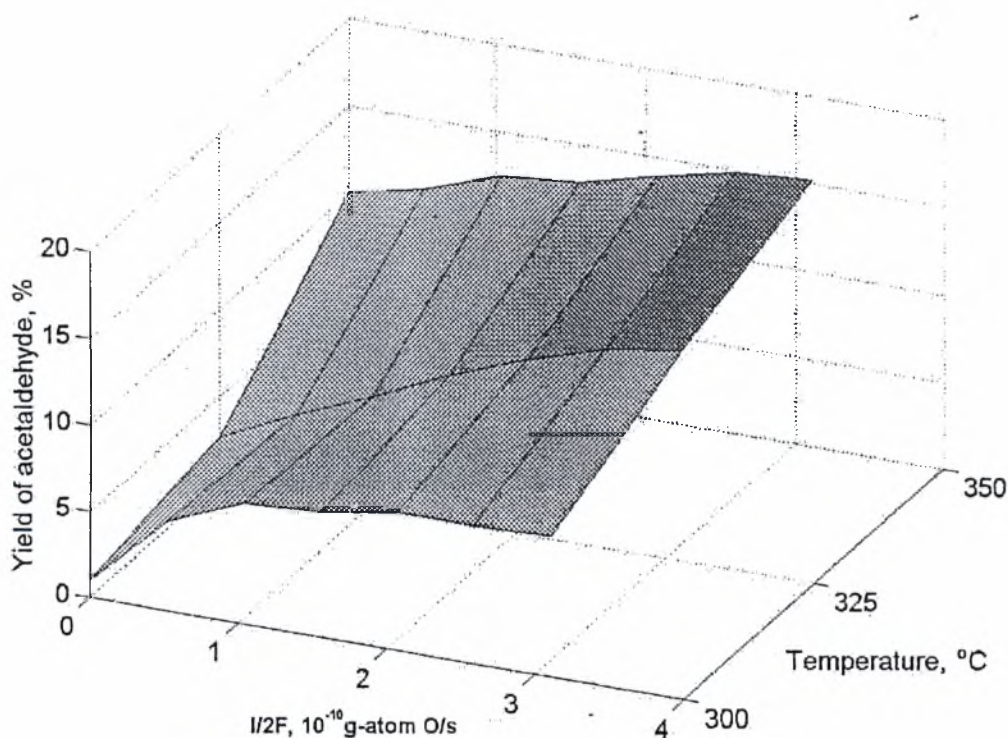


Σχήμα 5.4.18. Επίδραση της ηλεκτροχημικής προώθησης στην αποδοτικότητα και στην εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης, σε θερμοκρασία  $325\text{ }^\circ\text{C}$ .



Σχήμα 5.4.19. Επίδραση της ηλεκτροχημικής προώθησης στην αποδοτικότητα και στην εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης, σε θερμοκρασία  $350\text{ }^\circ\text{C}$ .

Ο προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών ηλεκτροχημικής προώθησης (θερμοκρασία, ένταση επιβαλλόμενου ρεύματος) για τη μεγιστοποίηση της ποσότητας της παραγόμενης ακεταλδεύδης δεν είναι δυνατό να βασιστεί στις τιμές της εκλεκτικότητάς της εφόσον αυτές δεν αποτελούν ποσοτικό μέτρο της παραγωγής της. Αντίθετα, η επιλογή των συνθηκών προς αυτή την κατεύθυνση είναι δυνατό να γίνει με μέτρο την αποδοτικότητά της, όπως συνοψίζει το διάγραμμα 5.4.20. Σε αυτό απεικονίζεται η κατανομή της αποδοτικότητας της ακεταλδεύδης στο εύρος των ρευμάτων και των θερμοκρασιών που εξετάστηκαν σε αυτό το κεφάλαιο. Όπως απεικονίζεται η αποδοτικότητα (%) της ακεταλδεύδης αυξάνεται με την αύξηση τόσο των επιβαλλόμενων ρευμάτων όσο και της θερμοκρασίας. Έτσι, οι βέλτιστες συνθήκες ηλεκτροχημικής προώθησης προς αυτό το σκοπό θεωρούνται στη θερμοκρασία των 350°C για επιβολή ρευμάτων  $20\mu\text{A} \leq I \leq 60\mu\text{A}$ , οπότε και επιτυγχάνονται αποδοτικότητες  $12.46\% \leq \text{yield}_{\text{acetaldehyde}} \leq 15.23\%$ .



**Σχήμα 5.4.20.** Η επίδραση των συνθηκών της ηλεκτροχημικής προώθησης στην αποδοτικότητα της παραγόμενης ακεταλδεύδης ( $P_{\text{O}_2} = 8\text{kPa}$ ).

## 5.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάστηκε η ύπαρξη, η έκταση και η επίδραση του φαινομένου της ηλεκτροχημικής προώθησης (NEMCA) κατά την αντίδραση της οξείδωσης της αιθανόλης παρουσία καταλύτη Pt. Τα αποτελέσματα της μελέτης αποδεικνύουν ότι η πόλωση της διεπιφάνειας Pt/YSZ είναι σε θέση να μεταβάλλει δραματικά και αντιστρεπτά το ρυθμό της καταλυτικής αφυδρογόνωσης της αιθανόλης προς ακεταλδεύδη. Η έκταση της ηλεκτροχημικής προώθησης βρέθηκε να είναι της τάξης του  $10^4$  για συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας ( $325^{\circ}\text{C}$ ) και σχετικά υψηλών μερικών πιέσεων οξυγόνου (8 kPa). Επιπλέον, η μελέτη εστιάστηκε στη βελτιστοποίηση των συνθηκών της ηλεκτροχημικής προώθησης με στόχο τη μεγιστοποίηση της αποδοτικότητας της αντίδρασης προς σχηματισμό ακεταλδεύδης. Σαν αποτέλεσμα, παρατηρήθηκε ότι η αποδοτικότητα της αντίδρασης σε ακεταλδεύδη είναι δυνατό να αυξηθεί από 12.46 έως 15.23% σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας ( $350^{\circ}\text{C}$ ) με επιβολή ρευμάτων μεταξύ 20 και 60  $\mu\text{A}$ .

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

#### 6.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μετά την ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας εξάγονται τα εξής συμπεράσματα:

1. Η αιθανόλη αναμφισβήτητα αποτελεί ένα εναλλακτικό οικολογικό καύσιμο το οποίο εγγυάται χαμηλές εκπομπές ρύπων.
2. Η τεχνολογία των fuel cells υπόσχεται μεγάλες αποδόσεις στην μετατροπή ενέργειας σε ηλεκτρική .
3. Εξετάσαμε την απόδοση των συστημάτων SOFC χρησιμοποιώντας αιθανόλη με τρεις διαφορετικούς συνδυασμούς οξειδωτικών ( $O_2, H_2O, CO_2$ ) και διαπιστώσαμε ότι η μερική οξείδωση της αιθανόλης παρουσιάζει την μικρότερη απόδοση. Σε όλα τα συστήματα παρατηρήθηκαν αποδόσεις πάνω από 70%.
4. Τα αποτελέσματα της μελέτης της ηλεκτροχημικής προώθησης του λευκόχρυσου κατά την αντίδραση καταλυτικής οξείδωσης της αιθανόλης αποδεικνύουν ότι η πόλωση της διεπιφάνειας Pt/YSZ είναι σε θέση να μεταβάλλει δραματικά και αντιστρεπτά το ρυθμό της καταλυτικής αφυδρογόνωσης της αιθανόλης προς ακεταλδεύδη.

Επίσης, παρατηρήθηκε σαν αποτέλεσμα της ηλεκτροχημικής προώθησης ότι η αποδοτικότητα της αντίδρασης σε ακεταλδεύδη είναι δυνατό να αυξηθεί από 12,46 έως 15,23% σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας(350°C) με επιβολή ρευμάτων μεταξύ 20 και 60  $\mu A$ .



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Gerard J.Kleywegt and Willem L.Driessen, Chemistry in Britain,44,(1988).
2. Westinghouse Electric Corporation,Proc. of 2<sup>nd</sup> Int.Symp. on "Solid Oxide Fuel Cell", in Athens,Greece,25,(1991).
3. Vayenas C.G., Bebelis S., Yentekakis J. "Non Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity:A status report Catal. Today 11(3),303(1992).
4. Ionotransport and Polarization Studies in a Proton Conducting Solid Electrolyte Cell.P-H.Hung, P.Tsiakaras and M.Stoukides. Solid State Ionics,77,305,(1995).
5. Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity.The oxidation of CH<sub>4</sub> on Pt.P.Tsiakaras and C.G.Vayenas J.Catal. 140,53,(1993).
6. "Electrode Polarization and Electrical Properties of the La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ Interface:Effect of Gas Phase Composition and Temperature".P.Tsiakaras,G.Marnellos,C.Athanasiou,M.Stoukides,J.Elen Elshof,B.J.M.Bouwmeester and H.Verwij,Solid State Ionics 1451,86-88,(1996).
7. "Solid Electrolyte for insitu Promotion of Catalyst Surfaces:The NEMCA Effect".C.G.Vayenas,S.Bebelis,I.V.Yentekakis,P.Tsiakaras,H.Karavasili and Ch.Karavasilis in Frontiers in Catalysis, Guszi et al.(Eds),Studies in Surface and Catalysis,Elsevier,Amsterdam,75,2139-2142,13,(1993).
8. "The use of SOFC as Chemical Reactor:Non-Faradaic Catalysis"S.Bebelis,Ch.Karavasilis,H.Karavasili,P.Tsiakaras,I.V.Yentekakis and C.G.Vayenas.Proc.2<sup>nd</sup> Intl.Conference on SOFC,Athens,Greece,pp.353-356,Offic.Publ.of the EEC,Luxemburg(1991).
9. European patent Appl.90600021.1"Metal-Solid electrolyte cartalyst"C.G.Vayenas,S.Bebelis,I.V.Yentekakis and P.Tsiakaras(1990).
10. E.C.Subbarao,Solid Electrolytes and their Applications,N.Y.USA(1980).
11. P.Hangemuller and W.Van Gool,Solid Electrolytes,Academic PressInc.,New York,(1978).
12. J.O.M. Bockris and A.K.N.Reddy,Modern Electrochemistry,2,Plenum Press,NewYork,(1977).
13. D.Y.Wang and A.S.Nowick,J.Electrochemistry Soc. 126(7),1155,(1979).
14. D.Y.Wang and A.S.Nowick,J.Electrochemistry Soc. 126(7),1166,(1979).
15. D.Y.Wang and A.S.Nowick,J.Electrochemistry Soc. 127(1),113,(1980).
16. Biofuels-Ethanol for Sustainable Transportation,U.S.Department of Energy,USA,1999.

17. Edward S.Cassedy, Peter Z.Grossman "Introduction to Energy.Resources,Technology,and Society"(1998).
18. Χρήστος Θ.Μαλλιάρος 'Περιβάλλον, Ρύπανση, Τεχνικές Αντιρρύπανσης.Αέρια,υγρά και στερεά απόβλητα.'(2000).
19. Charles Y.Wereko-Brobby Essel B.Hagen. "Biomass Conversion and Technology."(1996).
20. S.Douvartzides, C.Athnasiou, N.Georgakakis and P.Tsiakaras,Ionics,4,157-160,(1998).
21. S.Douvartzides and P.Tsiakaras. Accepted for publication in Solid State Ionics(2000).
22. T-R.Ling, Z-B.Chen and M-D.Lee, Applied Catalysis A:General,136,191-203,(1996).
23. A.K.Demin, N.I.Timofeeva and V.Antonucci,Proc.1<sup>st</sup> European SOFC Forum 3-7,Luzern,Switzerland.Vol.,1.277-286.(1994).
24. A.K.Demin, N.I.Timofeeva and V.Antonucci,Proc.2<sup>nd</sup> European SOFC Forum.6-10,Oslo,Norway.Vol.1.213-219,(1996).
25. P.Tsiakaras, A.K.Demin, S.Douvartzides and N.Georgakakis,Ionics,205-213,5,(1999).
26. S.Cavallaro and S.Freni, Int.J.Hydrogen Energy,21,465-469.(1996).
27. Clarke S.H., Dicks A.L., Pointon K., Smith T.A., and Swann A., Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells. Catalysis Today,38:p.411-423,(1997).
28. Maggio G.,Freni S., and Cavallaro S., Light Alcohols/Methane Fuelled Molten Carbonate Fuel Cells: A comparative Study. Journal of Power Sources,74:p.17-23.(1998).
29. Garcia E.Y. and Laborde M.A., Hydrogen production by the steam reforming of ethanol:thermodynamic analysis. International Journal of Hydrogen Energy,16(5):p.307-312.(1991).
30. Vasudeva K., Mitra N., Umasankar P., and Dhingra S.C.,Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis. International Journal of Hydrogen Energy,21(1):p.13-18(1996).
31. Fishtik I., Alexander A., Datta R., and Geana D.,A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions: International Journal of Hydrogen Energy.25:p.31-45(2000).
32. Tsiakaras P., Demin A., Douvartzides S., and Georgakakis N.,Ethanol Utilization in Solid Oxide Fuel Cells: A Thermodynamic Approach.Ionics,5:p.206-212(1999).
33. Vayenas C.G., Jacksic M.M., Bebelis S.I. and Neophytides S.G., The electrochemical activation of catalytic reactions, in Modern Aspects of Electrochemistry, J.O'M. Bockris.et.al.,Editors.Plenum Press: New York,U.S.A.P.57-202.(1996).

34. Vayenas C.G., Bebelis S.I., Yentekakis I.V., and Neophytides S.G., Electrocatalysis and Electrochemical Reactors, in The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry, Gellings P.J. and Bouwmeester H.J.M., Editors, CRC Press Inc.p.445-480.(1997).
35. Stoukides M., Solid-electrolyte membrane reactors: Current experience and future outlook.Catal.Rev.-Sci.Eng.,p.1-70,(2000).
36. Vayenas C.G., Electrochemical promotion: Electrochemistry can activate catalysis. The Electrochemical Society Interface,p.34-37(1996).
37. Belayev V.D., Politova T.I.and Sobyenin V.A., Effect of non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity, Solid State Ionics.136-137:721-725(2000).
38. Tsiakaras P. and Vayenas C.G., Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity.VII. The case of Methane Oxidation on Platinum. Journal of Catalysis,140:p.53-70(1993).
39. Douvartzides S. And Tsiakaras P., Catalytic and electrocatalytic oxidation of ethanol over  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CO}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  perovskite-type catalyst. Solid State Ionics,136-137:849-855(2000).
40. Wang D.I. and Nowick A.S., Journal of Electrochemical Society,128:p.55(1981).



## ΠΗΓΕΣ INTERNET

41. Photosynthesis and biomass: <http://www.fao.org/docrep/w7241e/w7241e05.htm>
42. Ethanol production technologies : <http://www.hawaii.gov/dbedt/ert/ethanol/ch4.html>
43. Markets and values for Ethanol and co-products:  
<http://www.hawaii.gov/dbedt/ert/ethanol/ch5.html>
44. Συμβολή του Λιγνίτη στην Εθνική Οικονομία: [http://www.dei.gr/oryx/1\\_3.htm](http://www.dei.gr/oryx/1_3.htm)
45. Κοζάνη-Πτολεμαΐδα-Αμυνταίο Το άρρωστο τρίγωνο του λιγνίτη:  
<http://www.knet.gr/kozani/enviroment/tempoart/kz01.htm>
46. Λιγνιτικό Κέντρο Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου: [http://www.dei.gr/oryx/2\\_5.htm](http://www.dei.gr/oryx/2_5.htm)
47. Αποθέματα- Ποιότητα Λιγνίτη: [http://www.dei.gr/oryx/1\\_2.htm](http://www.dei.gr/oryx/1_2.htm)
48. Community Rules for State Aid to the Coal Industry:  
<http://europa.eu.int/en/comm/dg17/coalaid2.htm>
49. Η περιβαλλοντική και οικονομική διάσταση του βαθμού απόδοσης των συμβατικών σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Αμιλίου Μπούσκος (αναδημοσίευση από το περιοδικό «ΔΕΛΤΙΟ Π.Σ.Δ.Μ.-Η.», τ.317/99):  
[http://www.prattcin.gr/m990430/title11\\_right.htm](http://www.prattcin.gr/m990430/title11_right.htm)

