



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

“ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΕΡΙΟΥ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΕ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ
ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΣΤΗΝ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ, ΓΙΑ ΤΗΝ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ
ΚΕΛΙΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ – SOFC”



ΔΗΜΗΤΡΗΣ ΣΑΡΑΝΤΑΡΙΔΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Π. ΤΣΙΑΚΑΡΑΣ

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΚΑΘΗΓΗΤΩΝ: Β. ΜΠΟΝΤΟΖΟΓΛΟΥ

Ν. ΑΝΔΡΙΤΣΟΣ

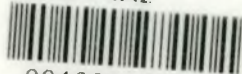
ΒΟΛΟΣ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2003



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ & ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»

Αριθ. Εισ.: 2527/1
Ημερ. Εισ.: 03-03-2004
Δωρεά:
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ ΜΜΒ
2003
ΣΑΡ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000070522

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία που πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας (ΕΣΜΕ) του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, είναι αποτέλεσμα προσωπικής προσπάθειας, αλλά φυσικά και επαφής με ανθρώπους των οποίων τη συμβολή δε θα μπορούσα να μην αναγνωρίσω.

Έτσι, νιώθω ιδιαίτερα την ανάγκη να ευχαριστήσω αρχικά τον επιβλέποντα καθηγητή και δάσκαλο, κ. Παναγιώτη Τσιακάρα, τόσο για την καθοδήγησή του κι εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου στα δυο αυτά χρόνια της συνεργασίας μας, όσο και για το ότι κατάφερε να μου μεταδώσει το “μικρόβιο”, όπως το αποκαλεί, της συνεχούς αναζήτησης κι έρευνας. Σημαντικότερη εμπειρία θεωρώ και τη συνεργασία μου με τον Δρ. Φραγκίσκο Κουτελιέρη και την Δρ. Μαρία Γούλα, από την οποία αποκόμισα επιστημονικά, κι όχι μόνο, οφέλη και γι’ αυτό τους ευχαριστώ θερμά. Θα ήθελα ακόμη να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους τους συναδέλφους με τους οποίους συνεργάστηκα στο εργαστήριο, και ιδιαίτερα στη Σωτηρία Κόντου και στον Κώστα Κυριακόπουλο, χωρίς την πολύτιμη βοήθεια των οποίων αυτή η εργασία δε θα είχε ολοκληρωθεί.

Ευχαριστώ την καλή μου, τη Μαρία Παυλίδου, που ήταν πάντα δίπλα μου σε αυτή την πολύ απαιτητική φάση της φοιτητικής μου ζωής, και οι παρατηρήσεις κι έμπρακτη βοήθεια της οποίας συνετέλεσαν σημαντικά στη διαμόρφωση του τελικού κειμένου.

Τέλος, δε θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τους φίλους που απόκτησα (ξέρετε εσείς ποιοι είστε) κατά τη διάρκεια της πενταετούς φοίτησής μου, και φυσικά τους γονείς μου, που στηρίζουν πάντοτε τις επιλογές μου, ηθικά και υλικά.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ – ΒΑΣΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ	3
2.1	Εισαγωγή	3
2.2	Περιβάλλον – Ενέργεια – Οικονομία	4
2.2.1	Διαμορφούμενη πραγματικότητα	4
2.2.2	Οικονομία Υδρογόνου	6
2.3	Τα Κελιά Καυσίμου (Fuel Cells)	8
2.3.1	Ιστορική αναδρομή	9
2.3.2	Αρχές λειτουργίας - Ανατομία κελίων καυσίμου	11
2.3.3	Ανάλυση Θερμοδυναμικής – Χημικής Κινητικής	12
	<i>Θερμική Απόδοση</i>	13
	<i>Απόδοση 2ου νόμου</i>	16
	<i>Χημική Κινητική</i>	17
2.3.4	Τύποι κελίων καυσίμου	19
	<i>Αλκαλικού Ηλεκτρολύτη (Alkaline Fuel Cell - AFC)</i>	19
	<i>Ηλεκτρολύτη Φωσφορικού Οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cell PAFC)</i>	21
	<i>Ηλεκτρολύτη Πολυμερικής Μεμβράνης (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEM)</i>	22
	<i>Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)</i>	23
	<i>Ηλεκτρολύτη Στερεών Οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)</i>	24
2.4	Εμπορευματοποίηση	25
2.4.1	Μη κινητές μονάδες παραγωγής ισχύος (stationary units)	25
	<i>Γερμανία</i>	25
	<i>Γαλλία</i>	26
2.4.2	Κινητές μονάδες (mobile units)	26
	<i>Αυτοκίνητα</i>	26
	<i>Λεωφορεία</i>	27
2.4.3	Φορητές μονάδες (portable units)	28
2.4.4	Τάσεις στη Β. Αμερική	28
2.4.5	Ωθούσες δυνάμεις κι εμπόδια	29
2.4.6	Απαραίτητες προϋποθέσεις για μαζική παραγωγή	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ – SOFC	31

3.1 Εισαγωγή	31
3.2 Γεωμετρία	32
3.2.1 Planar	32
3.2.2 Tubular	34
3.3 Συστατικά Στοιχεία – Υλικά	36
3.3.1 Άνοδοι	37
3.3.2 Ηλεκτρολύτες	38
<i>Αγωγοί ιόντων οξυγόνου</i>	39
<i>Απατίτες (Apatites)</i>	43
<i>Πρωτονιακοί αγωγοί</i>	43
3.3.3 Κάθοδοι	43
<i>Περοβσκίτες-μικτοί αγωγοί</i>	44
3.3.4 Διασυνδέσεις	46
<i>Κεραμικού τύπου</i>	47
<i>Μεταλλικού τύπου</i>	47
3.4 Καύσιμα	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	52
4.1 Εισαγωγή	52
4.2 Σύστημα Τροφοδοσίας	54
4.2.1 Ψηφιακά Ροόμετρα Μάζας (Digital Mass Flow Controllers)	54
<i>Περιγραφή</i>	54
<i>Αρχή Λειτουργίας</i>	55
4.2.2 Κορεστής	56
4.2.3 Θερμαντικός Μανδύας	57
4.2.4 Συμπυκνωτής	57
4.2.5 Ροόμετρο φουσαλίδας	58
4.3 Σύστημα Αντιδραστήρα	59
4.3.1 Αντιδραστήρας	59
4.3.2 Φούρνος-Variac-Θερμοστοιχείο-Θερμορυθμιστής	60
<i>Αρχή Λειτουργίας Θερμοστοιχείου</i>	61
4.4 Σύστημα Ανάλυσης	62
4.4.1 Αέριος Χρωματογράφος (Gas Chromatograph)	62
<i>Γενικές Αρχές λειτουργίας</i>	62
<i>Περιγραφή ανάλυσης</i>	63
4.4.2 Αναλυτές αερίων	65
<i>Ανάλυση H₂</i>	65

<i>Ανάλυση CO, CO₂, CH₄</i>	66
4.5 Σύστημα Καταγραφής κι Επεξεργασίας	66
4.6 Βαθμονόμηση - Σφάλματα	67
4.7 Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας	67
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	Η ΑΙΘΑΝΟΛΗ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΟ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ
	ΚΕΛΙΟΥ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΥΠΟΥ SOFC
	69
5.1 Εισαγωγή	69
5.2 Η Επιλογή της Αιθανόλης	70
5.2.1 Οικονομική Ανάλυση	71
5.2.2 Το “σενάριο αιθανόλης”	72
5.3 Αναμόρφωση Αιθανόλης στην Αέρια Φάση	74
5.3.1 Θερμοδυναμική Ανάλυση	75
5.3.2 Πείραμα	80
<i>Μεγέθη</i>	81
<i>Αποτελέσματα</i>	84
5.4 Συμπεράσματα – Προτάσεις	101
<i>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ – ΑΝΑΦΟΡΕΣ</i>	103

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

	Σελ.
Σχήμα 2.1 Εκτιμώμενη ανθρωπογενής συνεισφορά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου/αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη [http1]	4
Σχήμα 2.2 Όγκος εμφανιζόμενων κοιτασμάτων πετρελαίου ανά 5ετία [1]	5
Σχήμα 2.3 Το κελί του Grove (Grove cell) [http3]	9
Σχήμα 2.4 Αναπαράσταση της βασικής δομής και λειτουργίας του κελιού καυσίμου [http4]	11
Σχήμα 2.5 Σύγκριση αντιστρεπτού έργου κύκλου Carnot και ηλεκτροχημικού κελιού [8]	15
Σχήμα 2.6 Οι μονάδες κελιών καυσίμου συμπαραγωγής (250 kW) και συνδυασμού με αεριοστρόβιλο (0.5 MW) της Siemens-Westinghouse [http5]	25
Σχήμα 2.7 Υλοποιήσεις με κελιά καυσίμου στο χώρο της αυτοκίνησης [13]	27
Σχήμα 2.8 Υλοποιήσεις κελιών καυσίμου-λεωφορείων [13]	28
Σχήμα 3.1 Αναπαράσταση του τρόπου λειτουργίας κελιών καυσίμου τύπου SOFC [http6]	32
Σχήμα 3.2 Το SOFC planar γεωμετρίας [http7]	33
Σχήμα 3.3 Το μονολιθικό SOFC [6]	33
Σχήμα 3.4 Δομή και τρόπος λειτουργίας του radial planar SOFC [http8]	33
Σχήμα 3.5 Ανατομία αυλωτής γεωμετρίας [15]	34
Σχήμα 3.6 Σύγκριση της διαδρομής του ρεύματος μεταξύ tubular και HPD SOFC [http10]	35
Σχήμα 3.7 Σύγκριση της επίδοσης μεταξύ tubular και HPD SOFC [14]	35
Σχήμα 3.8 Η φθοριτική (AO ₂) δομή. Οι κόκκινες θέσεις αντιστοιχούν σε θέσεις κατιόντος και οι μπλε σε θέσεις οξυγόνου [41]	40
Σχήμα 3.9 Η ιοντική αγωγιμότητα κάποιων από τα πιο υποσχόμενα οξειδία ως συνάρτηση της θερμοκρασίας [41]	41
Σχήμα 3.10 Η περοβσκιτική (ABO ₃) δομή, όπου η κόκκινη σφαίρα είναι το κατιόν Α, οι πράσινες τα κατιόντα Β και οι μπλε τα ιόντα οξυγόνου [41]	42

Σχήμα 3.11	Αναπαράσταση της δομής $A_2BO_4+\delta$, όπου οι κόκκινες σφαίρες είναι τα κατιόντα B, οι κίτρινες τα κατιόντα A και οι μπλε τα ιόντα οξυγόνου. Δείχνεται επίσης μια θέση παρεμβολής οξυγόνου [41]	45
Σχήμα 3.12	Βήματα επεξεργασίας αέριων, υγρών και στερεών καυσίμων για τη τροφοδοσία διατάξεων SOFC [57]	50
Σχήμα 4.1	Αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης	53
Σχήμα 4.2	Ψηφιακό ροόμετρο μάζας [63]	55
Σχήμα 4.3	Απεικόνιση λειτουργίας αναλογικού ρυθμιστή [63]	55
Σχήμα 4.4	Ροή του αερίου μέσα από τον θερμικό αγωγό, στον οποίο αυξάνεται η θερμοκρασία από T_0 σε T_1 [63]	56
Σχήμα 4.5	Σχεδιάγραμμα κορεστή	56
Σχήμα 4.6	Κατανομή θερμοκρασίας στο φούρνο	60
Σχήμα 4.7	Αποτύπωση χρωματογραφήματος με τη βοήθεια του χρωματογράφου, κατάλληλου λογισμικού και H/Y του εργαστηρίου	64
Σχήμα 5.1	Σύγκριση της μέγιστης θεωρητικής μέσης ΗΕΔ συστοιχίας SOFC τροφοδοτούμενης με διάφορα καύσιμα	70
Σχήμα 5.2	Σύγκριση των μέγιστων (βέλτιστες συνθήκες) θεωρητικών αποδόσεων για το μεθάνιο, την αιθανόλη, τη μεθανόλη και τη βενζίνη	71
Σχήμα 5.3	Ανταγωνιστικότητα κόστους του κάθε σεναρίου χρήσης καυσίμου με το σενάριο του φυσικού αερίου (θ : σχέση κόστους ανά kg, ξ : σχέση κόστους ανά Joule ηλεκτρικής ενέργειας)	72
Σχήμα 5.4	Ο κύκλος ζωής της αιθανόλης	73
Σχήμα 5.5	Επίδραση της θερμοκρασίας στο σύνορο ενανθράκωσης (BMR) (A: , B: , C:)	79
Σχήμα 5.6	Επίδραση της θερμοκρασίας στο BRF (A: , B: , C:)	80
Σχήμα 5.7	Ποσοστιαία μετατροπή αιθανόλης παρουσία ατμού σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για λόγο $\rho = 3$	85

Σχήμα 5.8 Ποσοστιαία μετατροπή αιθανόλης και διοξειδίου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για λόγο $\rho = 3$	86
Σχήμα 5.9 Ποσοστιαία μετατροπή αιθανόλης και διοξειδίου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για λόγο $\rho = 5$	86
Σχήμα 5.10 Ποσοστιαία μετατροπή αιθανόλης και διοξειδίου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για λόγο $\rho = 8.5$	87
Σχήμα 5.11 Εκλεκτικότητες προϊόντων αναμόρφωσης αιθανόλης με ατμό σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για λόγο $\rho = 3$	88
Σχήμα 5.12 Σχηματική περιγραφή του μηχανισμού αναμόρφωσης αιθανόλης με υδρατμό, η οποία αντικατοπτρίζει τα πειραματικά αποτελέσματα συναρτήσει της θερμοκρασίας (Σχ. 5.11)	88
Σχήμα 5.13 Εκλεκτικότητες προϊόντων αναμόρφωσης αιθανόλης με διοξείδιο σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για λόγο $\rho = 3$	91
Σχήμα 5.14 Εκλεκτικότητες προϊόντων αναμόρφωσης αιθανόλης με διοξείδιο σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για λόγο $\rho = 5$	91
Σχήμα 5.15 Εκλεκτικότητες προϊόντων αναμόρφωσης αιθανόλης με διοξείδιο σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για λόγο $\rho = 8.5$	92
Σχήμα 5.16 Σχηματική περιγραφή του μηχανισμού αναμόρφωσης αιθανόλης με διοξείδιο	92
Σχήμα 5.17 Μεταβολή λόγου προϊόντων H_2/CO σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για $\rho = 3, 5, 8.5$	95
Σχήμα 5.18 Ποσοστιαίος σχηματισμός άνθρακα σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για $\rho = 3, 5, 8$	96
Σχήμα 5.19 Κατανομή θερμοκρασίας στο φούρνο	97
Σχήμα 5.20 Ποσοστιαίος σχηματισμός άνθρακα με προσθήκη νερού (3:1 αιθανόλη - νερό) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για $\rho = 3, 5, 8$	98
Σχήμα 5.21 Διάγραμμα Arrhenius για την αντίδραση διάσπασης της αιθανόλης	99
Σχήμα 5.22 Διάγραμμα Arrhenius για την αντίδραση του διοξειδίου	100
Σχήμα 5.23 Διάγραμμα Arrhenius για το σχηματισμό του μονοξειδίου	100
Φώτο 3.1 Συστοιχία αυλωτού SOFC	34

Φώτο 4.1 Ο κορεστής της διάταξης	56
Φώτο 4.2 Ο συμπυκνωτής της διάταξης	58
Φώτο 4.3 Ροόμετρο φυσαλίδας	58
Φώτο 4.4 Αντιδραστήρας PFR	59
Φώτο 4.5 Σύστημα φούρνου-αντιδραστήρα-θερμοστοιχείου	61

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

	Σελ.
Πίνακας 2.1 Πληθυσμός κι απαιτήσεις σε ενέργεια/ηλεκτρισμό [1]	5
Πίνακας 2.2 Πλεονεκτήματα (+) και μειονεκτήματα (-) των κελιών καυσίμου	8
Πίνακας 2.3 Τύποι κελιών καυσίμου με τα αντίστοιχα κύρια χαρακτηριστικά τους [1, 5, 9]	20
Πίνακας 4.1 Κυριότεροι τύποι θερμοστοιχείων, η θερμοηλεκτρική τους ικανότητα και το εύρος θερμοκρασιών χρήσης τους [63]	62
Πίνακας 5.1 Βασικές αντιδράσεις της διεργασίας αναμόρφωσης και οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης E	101



ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ταχύτατοι ρυθμοί ανάπτυξης του δυτικού κόσμου και οι επακόλουθες ραγδαίες εξελίξεις κι επιπτώσεις σε περιβάλλον και οικονομία καθιστούν αναγκαία τη διερεύνηση νέων τεχνολογικών λύσεων στα σχετικά με την παραγωγή, διαχείριση και διανομή ενέργειας ζητήματα. Ο σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι να συμβάλλει στη διαμόρφωση τέτοιων λύσεων, προτείνοντας, αφενός, την αξιοποίηση μιας εναλλακτικής, υψηλά αποτελεσματικής τεχνολογίας, όπως είναι τα κελιά καυσίμου (fuel cells), και αφετέρου, τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως είναι η αιθανόλη.

Στη δομή της εργασίας διακρίνονται δυο κεντρικές θεματικές ενότητες. Η πρώτη (Κεφ. 2, 3) ασχολείται διεξοδικά με την τεχνολογία των κελιών καυσίμου, ενώ η δεύτερη (Κεφ. 4, 5) με την περίπτωση της χρήσης αιθανόλης για την τροφοδοσία κελιών καυσίμου τύπου SOFC, και με το αντίστοιχο πείραμα που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο ΕΣΜΕ.

Συγκεκριμένα, στο Κεφ. 2 γίνεται αρχικά μια προσπάθεια αποτύπωσης της διαμορφούμενης κατάστασης όσον αφορά ζητήματα περιβάλλοντος, ενέργειας και

οικονομίας, με έμφαση στο ρόλο που μπορεί να διαδραματίσει η τεχνολογία των κελιών καυσίμου σε μια ενδεχόμενη εγκαθίδρυση της “οικονομίας υδρογόνου”. Στη συνέχεια λόγος γίνεται για το τι είναι τα κελιά καυσίμου, ποια η πορεία τους στο χρόνο, ποιες αρχές και νόμοι διέπουν τη λειτουργία τους, σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται, όπως και ποια είναι η σχέση τους με την εμπορευματοποίηση και την αγορά.

Το Κεφ. 3 απασχολεί αποκλειστικά η τεχνολογία των κελιών καυσίμου στερεών οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC). Ουσιαστικά πρόκειται για μια ανασκόπηση της πρόσφατης βιβλιογραφίας σε θέματα που σχετίζονται με τα χρησιμοποιούμενα, σε κάθε τμήμα του κελιού, υλικά. Αναφέρονται ακόμη τα ειδικά χαρακτηριστικά του τύπου αυτού όπως και περιγράφονται οι διάφορες γεωμετρίες που έχουν αναπτυχθεί.

Στο Κεφ. 4 γίνεται αναλυτική παρουσίαση της πειραματικής διάταξης, με περιγραφή των επιμέρους τμημάτων και της συνολικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

Το τελευταίο κεφάλαιο (Κεφ. 5) καταπιάνεται αρχικά με τις τεχνολογικές, οικονομικές και περιβαλλοντικές παραμέτρους, όπως και τα προκύπτοντα πλεονεκτήματα της χρήσης αιθανόλης για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με τη βοήθεια συσκευών SOFC. Στη συνέχεια παρατίθεται η θεωρητική – θερμοδυναμική ανάλυση της αναμόρφωσης αιθανόλης κι ακολουθούν τα πειραματικά αποτελέσματα, τα οποία εστιάζονται στην περίπτωση της αναμόρφωσης της αιθανόλης στην αέρια φάση με διοξείδιο του άνθρακα ή/και νερό προς παραγωγή αερίου σύνθεσης ($H_2 + CO$). Βάρος δίνεται στις παρατηρούμενες από τις αντιδράσεις εκλεκτικότητες του H_2 και του CO , στην περιγραφή του μηχανισμού της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης, προτείνοντας ενδεχόμενα ενδιάμεσα στάδια, όπως και στο σχηματισμό άνθρακα.

Τέλος, συνοψίζονται τα εξαγόμενα συμπεράσματα και γίνονται κάποιες προτάσεις για περαιτέρω ερευνητική δραστηριότητα με σκοπό την πιο ολοκληρωμένη κάλυψη του ζητήματος αναμόρφωσης της αιθανόλης.



ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ - FUEL CELLS

ΒΑΣΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει τη σχετική με τα κελιά καυσίμου βασική θεωρία, και σκοπό έχει να κάνει οικείες στον αναγνώστη τις αντίστοιχες έννοιες και τη γενικότερη φιλοσοφία που κρύβεται πίσω από αυτήν την τεχνολογία. Έτσι, αρχικά γίνεται μια σύντομη περιγραφή της παρούσας κατάστασης στα ζητήματα που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση περιβάλλοντος – ενέργειας – οικονομίας, και το ρόλο που θα διαδραματίσουν σε αυτά η “οικονομία υδρογόνου” και τα κελιά καυσίμου.

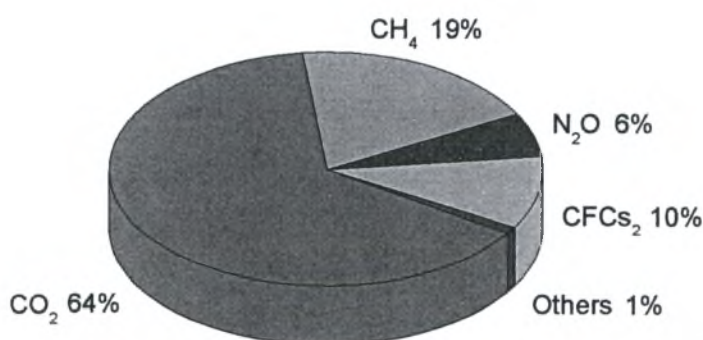
Η συνέχεια αφιερώνεται αποκλειστικά στην τεχνολογία των κελιών καυσίμου, περιγράφοντας το τι είναι, πώς λειτουργούν και το πώς έχουν εξελιχθεί μέσα στο χρόνο. Παρατίθενται λεπτομέρειες της αντίστοιχης θερμοδυναμικής και χημικής κινητικής που περιγράφει τη λειτουργία τους, κι αναλύονται οι διάφοροι τύποι με τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά τους. Τέλος, η προσοχή εστιάζεται στο ζήτημα της εμπορευματοποίησης των κελιών καυσίμου, καταγράφοντας τις τελευταίες εξελίξεις σε Ευρώπη κι Αμερική, και προσδιορίζοντας τις ωθούσες δυνάμεις για την εμπορική τους βιωσιμότητα.

2.2 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ – ΕΝΕΡΓΕΙΑ – ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ

2.2.1 Διαμορφούμενη πραγματικότητα

Η ρύπανση του περιβάλλοντος, σε επίπεδα που η ανθρωπότητα δεν έχει ξανά συναντήσει, απειλεί κυριολεκτικά τη βιωσιμότητα του πλανήτη κι αποτελεί θέμα συζήτησης σχεδόν σε όλες τις εκφράσεις της πολιτικής, οικονομικής και κοινωνικής ζωής. Αν και το ζήτημα της περιβαλλοντικής συνείδησης και της αντίστοιχης παιδείας δεν εξαντλείται σε τέτοιες συζητήσεις, η παράθεση αριθμών και στοιχείων συντελεί αναμφισβήτητα στην καλύτερη περιγραφή της διαμορφούμενης πραγματικότητας.

Έτσι, αποτελεί πλέον σήμερα γενικώς αποδεκτό γεγονός, ότι το αποκαλούμενο “φαινόμενο του θερμοκηπίου”, και η επακόλουθη από αυτό αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη, οφείλεται στα εκπεμπόμενα από την καύση ορυκτών καυσίμων αέρια, και κυρίως το CO₂ (Σχ. 2.1). Ενδεικτική της σοβαρότητας της κατάστασης είναι η ανοδική τάση της θερμοκρασίας τα τελευταία 25 χρόνια, κατά 2.3, 1.3 και 1.7°C, σύμφωνα με τα τρία γνωστά κέντρα που μελετούν το φαινόμενο αυτό, δηλαδή, το Princeton στις ΗΠΑ, το Humbert στη Γερμανία και το IPCC του Λονδίνου στη Μ.Β. Επιπλέον, σύμφωνα με το Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ, οι εκπομπές άνθρακα αναμένεται να αυξηθούν κατά 54% από αυτές του 1990 μέχρι το 2015, θερμαίνοντας τον πλανήτη κατά 1.7-4.9°C στην περίοδο 1990-2100.



Σχήμα 2.1 Εκτιμώμενη ανθρωπογενής συνεισφορά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου/αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη [http¹]

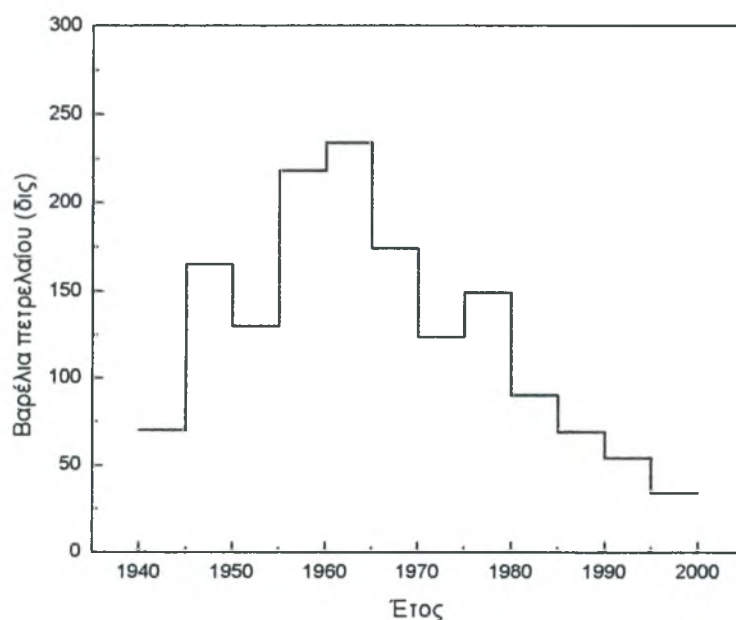
Μια διατύπωση βέβαια για την καταστροφή του περιβάλλοντος, μόνο με όρους αύξησης της θερμοκρασίας του πλανήτη και χωρίς την εμπλοκή ζητημάτων παραγωγής και παροχής ενέργειας, δε θα είχε βάση. Τα περιβαλλοντικά προβλήματα σχετίζονται και

με ζητήματα όπως η ατμοσφαιρική ρύπανση, η κατακρήμνιση όξινων ουσιών, η μείωση του όζοντος, η καταστροφή των δασών και οι εκπομπές ραδιενεργών ουσιών.

Ο πληθυσμός της Γης από την άλλη αυξάνεται με ρυθμό 1.2-2% το χρόνο, με αποτέλεσμα να αναμένεται να φτάσει τα 12 δις. μέχρι το 2050. Συνεπώς, είναι σχεδόν βέβαιο ότι η οικονομία θα συνεχίσει να αναπτύσσεται. Η ζήτηση για υπηρεσίες παροχής ενέργειας αναμένεται να αυξηθεί κι αυτή κατά μια τάξη μεγέθους μέχρι το 2050, ενώ οι βασικές ενεργειακές απαιτήσεις προβλέπεται ότι θα αυξηθούν 1.5 με 3 φορές αν ληφθούν υπόψη τα δεδομένα του Πίνακα. 2.1.

Πίνακας 2.1 Πληθυσμός κι απαιτήσεις σε ενέργεια/ηλεκτρισμό [1]

Έτος	Πληθυσμός (δισ)	Ενεργειακές απαιτήσεις (εκ. βαρέλια/ημέρα)	Απαιτήσεις ηλεκτρισμού (% ενεργειακών απαιτήσεων)
1940	2.4	70	-
1960	3.0	90	-
1970	3.6	100	6
1985	4.8	200	12
1995	5.3	300	15
2000	6.1	350	30
2001	7.2	410	50



Σχήμα 2.2 Ογκος εμφανιζόμενων κοιτασμάτων πετρελαίου ανά 5ετία [1]

Αυτές οι παρατηρήσεις, όπως και το γεγονός ότι τα αποθέματα πετρελαίου συρρικνώνονται (Σχ. 2.2), καταδεικνύουν το ζήτημα της ενέργειας σε βασικό παράγοντα

στις συζητήσεις για αειφόρο ανάπτυξη. Ως απάντηση στην έντονη ζήτηση για καθαρότερες ενεργειακές τεχνολογίες αρκετές ενδεχόμενες λύσεις έχουν προταθεί, με κινητήριο άξονα την εξοικονόμηση ενέργειας μέσω αυξημένων αποδόσεων, τη μείωση στη χρήση ορυκτών καυσίμων και την αξιοποίηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (νερό, ήλιος, άνεμος, βιομάζα, γεωθερμία) κι εναλλακτικών καυσίμων, όπως το υδρογόνο [1].

2.2.2 Οικονομία Υδρογόνου

Αν και πολλοί είναι οι ενδεχόμενοι εναλλακτικοί δρόμοι προς αειφόρο ανάπτυξη, το ενδιαφέρον έχει εσπαστεί τελευταία σε αυτόν της αποκαλούμενης “οικονομίας υδρογόνου”. Ένα ενεργειακό σύστημα βασιζόμενο στο υδρογόνο θεωρείται ως μια βιώσιμη κι επωφελής επιλογή, για την παροχή υψηλής ποιότητας υπηρεσιών ενέργειας σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, με έναν αποτελεσματικό, καθαρό κι ασφαλή τρόπο. Το υδρογόνο αποτελεί έναν ιδανικό, συμπληρωματικό στον ηλεκτρισμό, φορέα, εφόσον δεν περιέχει άνθρακα και παράγει μηδενικούς ρύπους, με το επιπλέον πλεονέκτημα ότι μπορεί να αποθηκευτεί.

Η χρησιμότητά του ενισχύεται από το γεγονός ότι μπορεί να παραχθεί από μια ποικιλία ορυκτών και μη πόρων, επιτρέποντας την ανάλογη με τα χαρακτηριστικά της κάθε περιοχής ανάπτυξη υποδομής. Σε μια πρώτη φάση “οικονομίας υδρογόνου”, η παραγωγή του υδρογόνου θα μπορούσε να γίνει από τα υπάρχοντα ανταγωνιστικά ορυκτά καύσιμα, και σε ένα επόμενο στάδιο, από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, οδηγώντας μακροπρόθεσμα σε τροχιά αειφορίας και προστασίας του περιβάλλοντος. Παρόλα αυτά, για την επίτευξη αυτού του σκοπού, απαιτούνται σημαντικές βελτιώσεις στο κόστος και στις επιδόσεις της παραγωγής, αποθήκευσης, μετατροπής και μεταφοράς του υδρογόνου, όπως και στις τεχνολογίες χρήσης του [2].

Στα 27 χρόνια περίπου που έχουν περάσει από τη δημιουργία της ιδέας της “οικονομίας υδρογόνου”, στο εμπλεκόμενο κίνημα έχουν διαμορφωθεί δυο μεγάλες διεθνείς κοινότητες. Η πρώτη είναι μια κοινότητα ενέργειας υδρογόνου, που περιλαμβάνει αναλυτές παγκόσμιας κλίμακας, επιστήμονες και μηχανικούς ενέργειας, μηχανικούς μεταφορών, φυσικούς, χημικούς κ.α.όλους όσους δηλαδή δουλεύουν στον τομέα της παραγωγής, των μεταφορών, της αποθήκευσης και χρήσης του υδρογόνου ως μέσο ενέργειας (έναντι των συμβατικών ορυκτών καυσίμων). Η δεύτερη είναι μια κοινότητα επιστημόνων και μηχανικών που εργάζονται στον κλάδο των αλληλεπιδράσεων του υδρογόνου με τα υλικά, για τη διασφάλιση της ορθής λειτουργίας των αντίστοιχων

προϊόντων, εξετάζοντας προηγμένες μεθόδους παρασκευής λειτουργικών υλικών, όπως υβρίδια, μεμβράνες, ηλεκτρόδια, καταλύτες κ.α.

Γίνεται λοιπόν φανερό, πως υπάρχει πληθώρα ανθρώπινου δυναμικού που είναι σε θέση να υποστηρίξει και να προωθήσει τις σχετιζόμενες με το υδρογόνο τεχνολογίες. Η μετάβαση, βέβαια, στην “οικονομία υδρογόνου” κι έπειτα στον “πολιτισμό υδρογόνου”, ως αλλαγή εποχής μιας ολόκληρης σφαίρας της ανθρώπινης δραστηριότητας δεν μπορεί, εν γένει, να γίνει χωρίς κόστος. Ολόκληρη η ιστορία του μηχανικού σχεδιασμού το αποδεικνύει. Στην πορεία προς αυτή την κατεύθυνση είναι πιθανό να σημειωθούν παγκόσμια κατορθώματα, να εμφανιστούν σημαντικά εμπόδια ή ακόμα και να παρακωλυθεί η πρόοδος.

Έτσι, από τις σημαντικότερες αποστολές του κινήματος του υδρογόνου θα πρέπει να είναι η πρόβλεψη των εξελίξεων στη χρήση του υδρογόνου και η αποτροπή των αρνητικών τεχνολογικών και κοινωνικών τάσεων, όπως το “σύνδρομο του Hindenburg” [3]. Για το σκοπό αυτό έχει ήδη ξεκινήσει, από οργανισμούς κι εταιρίες [<http>], η φάση της διατύπωσης σεναρίων και σχεδίων ανάπτυξης για το εγγύς μέλλον σχετικά με την “οικονομία του υδρογόνου”.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η Ευρωπαϊκή Ένωση Αιολικής Ενέργειας (European Wind Energy Association, EWEA), ο μεγαλύτερος οργανισμός ανανεώσιμης ενέργειας στον κόσμο, προειδοποιεί ότι μια πρόωρη ώθηση προς την οικονομία υδρογόνου μπορεί να έχει σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Σε πρόσφατη επιστολή της στο High Level Group on Hydrogen & Fuel Cells της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, που αναπτύσσει ένα κείμενο οράματος για ένα “σύστημα αειφόρου ενέργειας και μεταφορών στην Ευρώπη”, υποστηρίζει ότι η ανάπτυξη τεχνολογιών υδρογόνου και κελιών καυσίμου είναι προβληματική, χωρίς την παραγωγή μεγάλης κλίμακας ανανεώσιμης ενέργειας. Κι αυτό, γιατί το υδρογόνο και τα κελιά καυσίμου δεν είναι εν γένει “καθαρά”. Ολόκληρος ο κύκλος ζωής του υδρογόνου πρέπει να εξετασθεί, δεδομένου ότι σήμερα το 98% του παραγόμενου υδρογόνου προέρχεται από ορυκτά καύσιμα, μη συμβάλλοντας ουσιαστικά στην καταπολέμηση των περιβαλλοντικών προβλημάτων [4].

Η σημαντικότερη αυτή παράμετρος μπορεί να ειπωθεί πως είναι και ο κύριος άξονας πάνω στον οποίο στηρίζεται η σκοπιμότητα της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Η αξιοποίηση, δηλαδή, εναλλακτικών τεχνολογιών, όπως είναι τα κελιά καυσίμου, κάνοντας χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως είναι η αιθανόλη (βλέπε Κεφ. 5). Έχει γίνει ήδη όμως λόγος για τα κελιά καυσίμου χωρίς περαιτέρω επεξηγήσεις, και για το λόγο

αυτό το υπόλοιπο του κεφαλαίου αφιερώνεται στη διεξοδική περιγραφή και ανάλυση των δομών και λειτουργιών τους.

2.3 ΤΑ ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (FUEL CELLS)

Η τεχνολογία των κελιών καυσίμου έχει προκύψει σαν μια ιδιαίτερα δελεαστική εναλλακτική λύση έναντι των μηχανών εσωτερικής καύσης –κι όχι μόνο– εξαιτίας της δυνατότητάς τους για μείωση των αρνητικών επιδράσεων στο περιβάλλον και των συνεπειών της χρήσης ορυκτών καυσίμων. Όπως μια μηχανή εσωτερικής καύσης, έτσι και το κελί καυσίμου χρησιμοποιεί κάποιο είδους χημικού καυσίμου σαν πηγή ενέργειας αλλά, όπως σε μια μπαταρία, η χημική ενέργεια μετατρέπεται απευθείας σε ηλεκτρική, χωρίς το ενδιάμεσο πολύπλοκο και σχετικά μη αποδοτικό βήμα της καύσης (combustion). Επιπρόσθετα των υψηλών αποδόσεων και χαμηλών εκπομπών ρύπων, τα κελιά καυσίμου αποτελούν ελκυστική λύση λόγω της πρότυπης και μοναδικής τους φύσης, καθώς και της μηδενικής προκαλούμενης ηχορύπανσης. Αναμφισβήτητος δε, όπως προαναφέρθηκε είναι και ο καθοριστικός ρόλος που θα διαδραματίσουν σε μια ενδεχόμενη διαμόρφωση της οικονομίας με βάση το υδρογόνο [5].

Όπως κάθε υλοποίηση βέβαια, έτσι και τα κελιά καυσίμου διακρίνονται κι από αδύνατα σημεία. Στον Πίνακα 2.2 γίνεται μια προσπάθεια αποτύπωσης των σημαντικότερων πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων της τεχνολογίας αυτής. Το πώς προκύπτουν αυτά και το τι ακριβώς σημαίνουν, γίνεται καλύτερα αντιληπτό από την ανάλυση που ακολουθεί, αφού πρώτα προηγηθεί μια σύντομη ιστορική αναδρομή της εξέλιξης των κελιών καυσίμου.

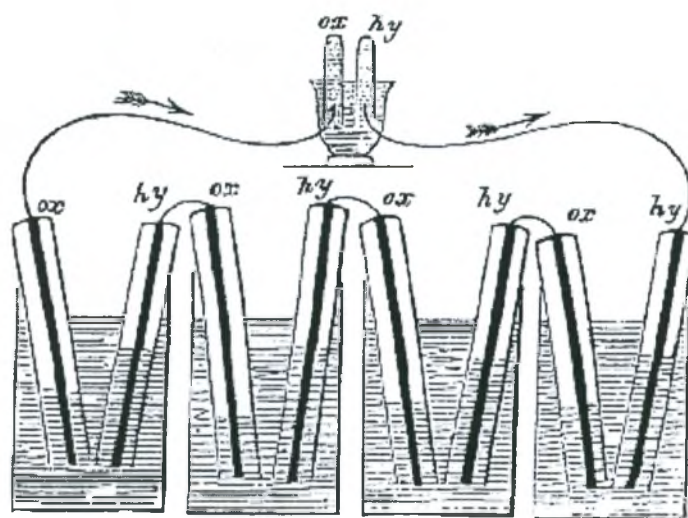
Πίνακας 2.2 Πλεονεκτήματα (+) και μειονεκτήματα (-) των κελιών καυσίμου

+	-
Υψηλή απόδοση	Υψηλό κόστος
Υψηλή πυκνότητα ισχύος	Έλλειψη υποδομής υδρογόνου
Εξαιρετικά χαμηλές εκπομπές ρύπων	Ανάγκη επεξεργασίας καυσίμου
Αμελητέα ηχορύπανση	Επιρροή της απόδοσης επεξεργασίας του καυσίμου στη συνολική απόδοση
Απλότητα διεργασίας	Αναπόδεικτη αξιοπιστία
Μη κινούμενα μέρη	
Εύκολη μεταφορά	

2.3.1 Ιστορική αναδρομή

Παρά το γεγονός ότι έχει επικρατήσει η αντίληψη πως τα κελιά καυσίμου είναι μια σύγχρονη λύση υψηλής τεχνολογίας, η ιστορία τους ξεκινάει πριν από αυτή των μηχανών εσωτερικής καύσης, πριν δηλαδή από περισσότερο από 160 χρόνια. Ο Alessandro Volta (1745-1827) ήταν ο πρώτος που έθεσε τις παρατηρήσεις των ηλεκτρικών φαινομένων σε επιστημονικό επίπεδο. Ο J. W. Ritter (1776-1810), γνωστός ως ιδρυτής της ηλεκτροχημείας, συνέβαλε σημαντικά κι αυτός στην κατανόηση του ηλεκτρισμού. Ο Sir Humphrey Davy, με τη σειρά του, δημιούργησε το 1802 ένα απλοποιημένο κελί καυσίμου βασιζόμενο σε ένα συστατικό, το οποίο παρείχε ένα ασθενές ηλεκτρικό σοκ [1].

Η ανακάλυψη της αρχής λειτουργίας των κελιών καυσίμου αποδίδεται στον Christian Friedrich Schönbein (1829-1868), παρόλα αυτά το όνομα που είναι άμεσα συνδεδεμένο με το πρώτο κελί καυσίμου είναι αυτό του Sir William Grove (1811-1896). Ο Grove ήταν ένας Βρετανός δικηγόρος που εξελίχθηκε σε επιστήμονα και το 1838 παρουσίασε μια προηγμένη μπαταρία υγρού κελιού (wet-cell battery) [1]. Το κελί καυσίμου του, το αποκαλούμενο “Grove cell” (Σχ 2.3), που λειτουργούσε σε θερμοκρασία δωματίου, έκανε χρήση ενός ηλεκτρολύτη αραιού θειικού οξέος, μιας ανόδου υδρογόνου και μιας καθόδου οξυγόνου. Η διάταξη αυτή βασιζόταν στην αντίστροφη διεργασία της ηλεκτρόλυσης του νερού. Εκείνη την εποχή δεν ήταν διαθέσιμες συμβατικές μπαταρίες όπως οι μπαταρίες μολύβδου-οξέος ή κελιά τύπου Leclanche, κι έτσι τα κελιά καυσίμου μπορεί να θεωρηθεί ότι ήταν οι πρώτες διατάξεις παραγωγής υψηλής ηλεκτρικής ισχύος [6].



Σχήμα 2.3 Το κελί του Grove (Grove cell) [http³]

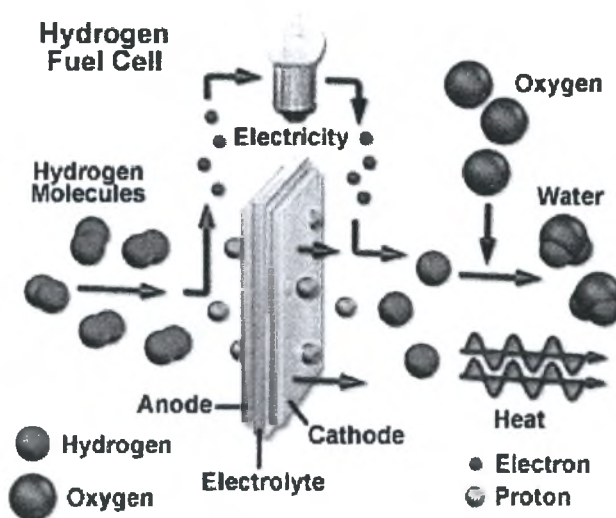
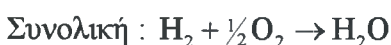
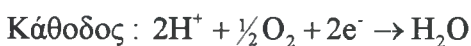
Τα κεραμικά κελιά καυσίμου εμφανίσθηκαν αρκετά αργότερα, με την ανακάλυψη των ηλεκτρολυτών στερεών οξειδίων από τον Nerst το 1899. Ο Ludwig Mond (1839-1909) αφιέρωσε το μεγαλύτερο μέρος της καριέρας του στην ανάπτυξη βιομηχανικής χημικής τεχνολογίας. Ο Mond και ο βοηθός του Carl Langer (1935), πραγματοποίησαν τα πειράματα τους με ένα κελί καυσίμου υδρογόνου-οξυγόνου, το οποίο απέδωσε 6 Amper ανά τετραγωνικό πόδι (μετρώντας την επιφάνεια του ηλεκτροδίου) στα 0.73 Volt. Ο Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932), ένας ιδρυτής του πεδίου της φυσικοχημείας, προσέφερε πολλά στη θεωρητική κατανόηση της λειτουργίας των κελιών καυσίμου. Ο Emil Baur (1873-1944) από την Ελβετία διεξήγαγε έρευνα ευρέου φάσματος σε διαφορετικούς τύπους κελιών καυσίμου, κατά τη διάρκεια του πρώτου μισού του 20^{ου} αιώνα. Η δουλειά του Baur περιελάμβανε συσκευές υψηλής θερμοκρασίας (χρησιμοποίησε λιωμένο ασήμι για ηλεκτρολύτη), καθώς και μία μονάδα που χρησιμοποιούσε στερεό ηλεκτρολύτη από πηλό και μεταλλικά οξείδια. Ο Francis Thomas Bacon (1904-1992) ξεκίνησε την έρευνα σε κελιά καυσίμου με αλκαλικό ηλεκτρολύτη στα τέλη της δεκαετίας του '30.

Το πρώτο κελί κατασκευάστηκε το 1939. Από το 1945, τρεις ερευνητικές ομάδες (Η.Π.Α., Γερμανία και η πρώην Σοβιετική Ένωση) ανέλαβαν τις μελέτες για κάποιους κύριους τύπους γεννητριών, εξελίσσοντας την τεχνολογία τους με σκοπό τη βιομηχανική ανάπτυξη. Αυτές οι δουλειές απέδωσαν τη σύλληψη της ιδέας, ονομαστικά στη Siemens, και στην Pratt και Whitney. Σε συνδυασμό με το πρόγραμμα Apollo, το 1960 η NASA ξόδεψε δεκάδες εκατομμύρια δολάρια σε ένα επιτυχημένο πρόγραμμα που χρησιμοποιούσε κελιά καυσίμου βασισμένα στο υδρογόνο για να τροφοδοτήσει τα ηλεκτρικά συστήματα πάνω στο σκάφος κατά τη διάρκεια του ταξιδιού του Apollo στο φεγγάρι.

Από τα μέσα του '80, οι κυβερνήσεις των Η.Π.Α., Καναδά και Ιαπωνίας αύξησαν σημαντικά τη χρηματοδότηση για την έρευνα κι ανάπτυξη (R&D) των κελιών καυσίμου. Σήμερα, τα κελιά καυσίμου απαντώνται στις διαστημικές πτήσεις (σε σκάφη όπως το Space Shuttle, το Skylab και το Gemini), και στις μεταφορές, ενώ ερευνάται η χρήση τους ως πηγές φορητής ισχύος, ενέργειας οικιακής χρήσης και ισχύος μεγάλης κλίμακας (βλέπε §2.4).

2.3.2 Αρχές λειτουργίας - Ανατομία κελιών καυσίμου

Τα βασικά μέρη ενός κελιού καυσίμου είναι ο ηλεκτρολύτης που άγει ιόντα, η άνοδος και η κάθοδος. Στην τυπική εφαρμογή (Σχ. 2.4), ένα καύσιμο όπως το υδρογόνο εισέρχεται στο διαμέρισμα της ανόδου, κι ένα οξειδωτικό, συνήθως το οξυγόνο, στο διαμέρισμα της καθόδου. Αυτά, μέσω μιας συνολικής χημικής ωθούσας δύναμης αντιδρούν προς παραγωγή νερού, με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας. Στο κελί καυσίμου, παρόλα αυτά, η απλή αυτή χημική αντίδραση παρεμποδίζεται από τον ηλεκτρολύτη που διαχωρίζει το καύσιμο από το οξειδωτικό. Ο ηλεκτρολύτης εξυπηρετεί σαν φράγμα στη διάχυση των αερίων αλλά επιτρέπει τη μεταφορά ιόντων. Έτσι, αν για παράδειγμα ο ηλεκτρολύτης άγει πρωτόνια, το υδρογόνο θα οξειδωθεί στην άνοδο προς σχηματισμό πρωτονίων και ηλεκτρονίων. Τα πρωτόνια, αφού διέλθουν μέσω του ηλεκτρολύτη, θα αντιδράσουν στην κάθοδο με το οξυγόνο και τα ηλεκτρόνια που έρχονται από την άνοδο. Η ροή του ιοντικού φορτίου μέσω του ηλεκτρολύτη πρέπει να εξισορροπείται από τη ροή των ηλεκτρονίων που γίνεται μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, και είναι ακριβώς αυτή η ισορροπία που παράγει την ηλεκτρική ενέργεια. Συνολικά το φαινόμενο μπορεί να περιγραφεί από τις εξής αντιδράσεις:



Σχήμα 2.4 Αναπαράσταση της βασικής δομής και λειτουργίας του κελιού καυσίμου [http⁴]

Η ταξινόμηση των διαφόρων τύπων κελιών καυσίμου, που έχουν αναπτυχθεί ως σήμερα, βασίζεται στον ηλεκτρολύτη διαμέσου του οποίου ανάλογα με την περίπτωση είναι δυνατό να μετακινηθούν πρωτόνια, ιόντα υδροξειδίων-υδροξειλίων, ιόντα οξειδίων ή ανθρακικά ιόντα. Επιθυμητά χαρακτηριστικά ενός ηλεκτρολύτη κελιού καυσίμου είναι όχι μόνο η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα –που συνεπάγεται υψηλή απόδοση– αλλά και η μη διαπερατότητα των αερίων, η αμελητέα ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, η χημική σταθερότητα σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών και η καλή μηχανική συμπεριφορά. Εξαιτίας του γεγονότος ότι η ιοντική αγωγιμότητα είναι μια θερμικά ενεργοποιούμενη διεργασία και το μέτρο της ποικίλει αισθητά από υλικό σε υλικό, το υλικό του ηλεκτρολύτη, υγρό ή στερεό, είναι αυτό που καθορίζει τη θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού.

Κρίσιμο ρόλο στη λειτουργία του κελιού καυσίμου παίζουν τα ηλεκτρόδια/ηλεκτροκαταλύτες. Στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων αρχικά μεταφέρονται οι αέριες ουσίες, οι οποίες συναντώνται με τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια σε ένα χαρακτηριστικό σημείο, το αποκαλούμενο “σύνορο τριών φάσεων” (βλέπε §3.3.1). Σε αυτό το σημείο της καθόδου, πρέπει να ευνοείται η αναγωγή του οξυγόνου, και στο αντίστοιχο της ανόδου, η οξείδωση του καυσίμου. Επομένως, τα ηλεκτρόδια χρειάζεται να είναι πορώδη, ιοντικά και ηλεκτρονιακά αγωγά, ηλεκτροχημικά ενεργά και να έχουν μεγάλες επιφανειακές περιοχές. Είναι σπάνιο ένα υλικό να ανταποκρίνεται σε όλες αυτές τις απαιτήσεις, ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες, και συνεπώς, γίνεται συχνά χρήση σύνθετων ηλεκτροδίων στα οποία το ένα συστατικό είναι ο ηλεκτροκαταλύτης. Επιθυμητά χαρακτηριστικά των ηλεκτροδίων κελιών καυσίμου αποτελούν όχι μόνο η υψηλή ενεργότητα στην προς συζήτηση αντίδραση, αλλά και η χημική και θερμομηχανική συμβατότητα με τον ηλεκτρολύτη, η χημική σταθερότητα σε αναγωγικές (άνοδος) κι οξειδωτικές (κάθοδος) ατμόσφαιρες, η αντίσταση σε δηλητηρίαση λόγω ρύπων στο καύσιμο ή στο οξειδωτικό ρεύμα, και η αρχιτεκτονική σταθερότητα σε λειτουργία μακράς περιόδου [5].

2.3.3 Ανάλυση Θερμοδυναμικής – Χημικής Κινητικής

Για την ανάδειξη του σημαντικού πλεονεκτήματος της υψηλής απόδοσης όπως και για την καλύτερη κατανόηση του τι ακριβώς συμβαίνει κατά τη λειτουργία του κελιού καυσίμου σε μικροσκοπικό επίπεδο, ιδιαίτερα χρήσιμη είναι η θερμοδυναμική και κινητική ανάλυση [8].

Θερμική Απόδοση

Όπως είναι γνωστό η θερμική απόδοση, η_{th} , μιας θερμικής μηχανής δίνεται από τη σχέση [7]

$$\eta_{th} = \frac{W_{net}}{Q_{in}} \quad (2.1)$$

όπου Q_{in} είναι η εκλυόμενη από το καύσιμο θερμότητα, όταν αυτό οξειδώνεται, και W_{net} το αποδιδόμενο μηχανικό έργο. Η μέγιστη θερμική απόδοση που μπορεί να επιτευχθεί από τις θερμικές μηχανές καθορίζεται από τον θεωρητικό κύκλο του Carnot. Η απόδοση αυτή εξαρτάται από το λόγο της χαμηλής θερμοκρασίας, T_L , προς την υψηλή θερμοκρασία, T_H , του θερμοδυναμικού κύκλου (Εξ. 2.2). Λόγω του ότι η χαμηλή θερμοκρασία είναι συνήθως αυτή του περιβάλλοντος, η απόδοση καθορίζεται από την υψηλότερη θερμοκρασία του κύκλου, δηλαδή, όσο υψηλότερη θερμοκρασία τόσο μεγαλύτερη απόδοση.

$$\eta_{th,Carnot} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (2.2)$$

Για την επίτευξη της υψηλότερης δυνατής όμως θερμοκρασίας, το καύσιμο χάνει ένα μέρος της χημικής του ενέργειας σε μη αντιστρεπτές διεργασίες που συμβαίνουν κατά την καύση. Για παράδειγμα, κατά την αδιαβατική καύση του μεθανίου με περίσσεια αέρα, 35% του διαθέσιμης δυνατότητας για παραγωγή έργου καταναλώνεται για την επίτευξη της μέγιστης θερμοκρασίας, πριν ακόμα η θερμική ενέργεια μπορέσει να μετατραπεί σε έργο.

Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία, όπως οι μπαταρίες και τα κελιά καυσίμου, από την άλλη μεριά, λειτουργούν σε σταθερές θερμοκρασίες με τα προϊόντα της αντίδρασης να εξάγονται στην ίδια θερμοκρασία με τα αντιδρώντα. Εξαιτίας αυτής της ισόθερμης αντίδρασης, η περισσότερη από τη χημική ενέργεια των αντιδρώντων μετατρέπεται σε ηλεκτρική, αντί να καταναλωθεί για την αύξηση της θερμοκρασίας στα προϊόντα ηλεκτροχημική μετατροπή συνεπώς είναι λιγότερο μη αντιστρεπτή από την αντίδραση της καύσης. Στα ηλεκτροχημικά κελιά δεν ισχύουν οι περιορισμοί του κύκλου του Carnot σχετικά με τη μέγιστη θερμοκρασία. Το μέγιστο έργο εδώ, $W_{max,cell}$, ισούται με τη

μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs, ΔG , μεταξύ των προϊόντων και των αντιδρώντων.

$$W_{\max, \text{cell}} = -\Delta G \quad (2.3)$$

Το έργο που παράγεται από την κίνηση των ηλεκτρονίων μεταξύ μιας διαφοράς δυναμικού E συμβολίζεται με W_{cell} και εκφράζεται από τη σχέση

$$W_{\text{cell}} = n_e F E \quad (2.4)$$

όπου n_e , ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων ανά mole καυσίμου και F η σταθερά του Faraday.

Για μια άμεση σύγκριση μεταξύ θερμικών μηχανών και ηλεκτροχημικών κελιών χρησιμοποιούνται οι Εξς 2.4, 2.1, οπότε προκύπτει

$$\eta_{\text{th, cell}} = \frac{n_e F E}{HHV} \quad (2.5)$$



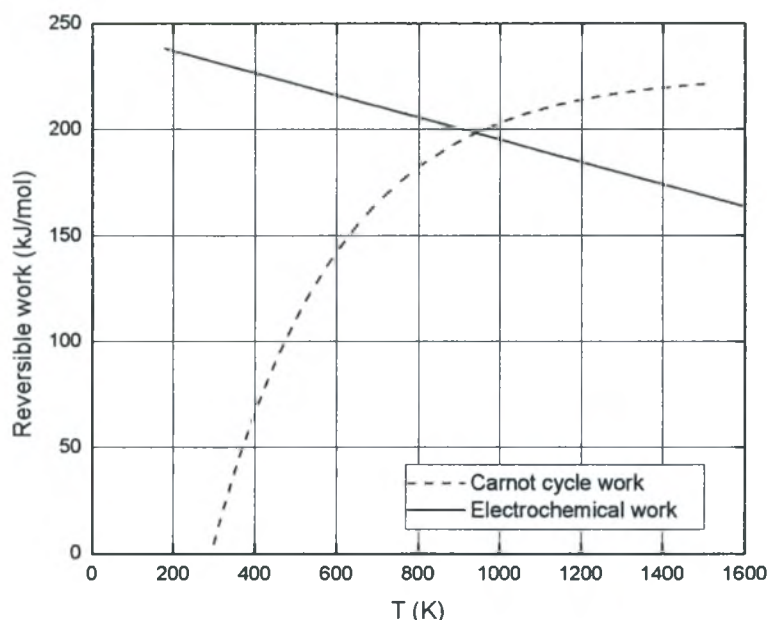
όπου το Q_{in} έχει αντικατασταθεί από την υψηλότερη θερμογόνο δύναμη, HHV , (το νερό στα προϊόντα είναι συμπυκνωμένο). Η μέγιστη θερμική απόδοση για ένα ηλεκτροχημικό κελί δίνεται στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, E° , την κατάσταση ισορροπίας στην οποία δεν παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα από το κελί.

$$\eta_{\text{th, max}} = \frac{n_e F E^\circ}{HHV} \quad (2.6)$$

Το E° μπορεί να προσδιορισθεί από τις Εξ. 2.3, 2.4 κάνοντας χρήση των πινακοποιημένων δεδομένων για την ελεύθερη ενέργεια. Για παράδειγμα, $E^\circ = +1.23 \text{ V}$ για ένα κελί καυσίμου υδρογόνου-οξυγόνου, που σημαίνει ότι η μέγιστη θερμική του απόδοση (στους 25°C , 1 atm) είναι $\eta_{\text{th}} = 0.83$. (Η χαμένη απόδοση αποδίδεται στην παραγόμενη από τις χημικές αντιδράσεις εντροπία). Για να επιτύχει αυτή τη θερμική απόδοση μια μηχανή που βασίζεται στον κύκλο Carnot, η υψηλή της θερμοκρασία θα πρέπει να είναι 1480°C .

Στο Σχ. 2.5, συγκρίνεται το αντιστρεπτό έργο ενός ηλεκτροχημικού κελιού με αυτό μιας θερμικής μηχανής. Το ηλεκτροχημικό κελί είναι σε αυτό το παράδειγμα ένα κελί καυσίμου που χρησιμοποιεί υδρογόνο και οξυγόνο προς παραγωγή νερού. Όσο αυξάνει η

θερμοκρασία, η μεταβολή στην ενέργεια Gibbs της αντίδρασης μειώνεται, έτσι από την Εξ. 2.3 συνεπάγεται πως και το μέγιστο έργο εξόδου του κελιού καυσίμου μειώνεται. Το αντιστρεπτό έργο της θερμικής μηχανής αυξάνεται με τη θερμοκρασία επειδή αυξάνεται η απόδοση του κύκλου Carnot. Κάτω από τους 950 K, το κελί καυσίμου μετατρέπει περισσότερη από τη χημική ενέργεια των αντιδρώντων σε έργο, αλλά πάνω από τους 950 K, η μηχανή Carnot παράγει περισσότερο έργο από την καύση του υδρογόνου.



Σχήμα 2.5 Σύγκριση αντιστρεπτού έργου κύκλου Carnot και ηλεκτροχημικού κελιού [8]

Η θερμική απόδοση των μηχανών των αυτοκινήτων υπολογίζεται συνήθως με όρους ισχύος, έτσι η είσοδος θερμότητας γράφεται σαν ρυθμός σύμφωνα με το ρυθμό εισροής του καυσίμου. Συνδυάζοντας το ρυθμό εισροής, η θερμική απόδοση περιλαμβάνει έναν παράγοντα που σχετίζεται με την πληρότητα της καύσης του καυσίμου. Για τα κελιά καυσίμου το ανάλογο μέγεθος είναι η *αξιοποίηση του καυσίμου* (fuel utilization), ένα μέτρο του καταναλωμένου προς παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος καυσίμου. Σε ηλεκτρολογικούς όρους, ονομάζεται απόδοση ρεύματος (current efficiency), η_I και δίνεται από την Εξ. 2.7. Το αντίστροφό του είναι η στοιχειομετρία καυσίμου, που αποτελεί την ποσότητα του τροφοδοτούμενου καυσίμου σε σύγκριση με την ποσότητα που το κελί χρειάζεται για την παροχή των απαιτούμενων ηλεκτρονίων.

$$\eta_I = \frac{I}{-n_e F N_{\text{fuel}}} = \frac{1}{\text{fuel stoichiometry}} \quad (2.7)$$

Στην Εξ. 2.7, I είναι το ρεύμα σε A και N_{fuel} ο ρυθμός ροής του καυσίμου σε mol/sec. Στην υποθετική περίπτωση της τροφοδοσίας υδρογόνου με ηλεκτρική απόδοση 83%, με ένα mol υδρογόνου να περιέχει 2 mol ηλεκτρονίων, η απόδοση αυτή σημαίνει ότι το 83% του υδρογόνου μετατρέπεται σε ηλεκτρισμό. Το υπόλοιπο 17% είτε εγκαταλείπει το κελί χωρίς να αντιδράσει είτε αντιδρά μη ηλεκτροχημικά. Για κελιά καυσίμου με ροές εισαγωγής κι εξαγωγής, η στοιχειομετρία του καυσίμου είναι μεγαλύτερη της μονάδας (αξιοποίηση μικρότερη του 100%), για την παροχή περίσσειας καυσίμου στα τμήματα του ηλεκτροδίου στο τέλος του καναλιού ροής, διατηρώντας έτσι μια πιο ομοιόμορφη κατανομή συμπεριφοράς πάνω στο ηλεκτρόδιο. Η περίσσεια καυσίμου που εξέρχεται του κελιού μπορεί να ανακυκλωθεί στο ίδιο το κελί ή να αντιδράσει χημικά προς παραγωγή θερμότητας. Τα κελιά καυσίμου χωρίς εξαγωγή μπορεί να κάνουν αξιοποίηση του καυσίμου 100% μιας και το τροφοδοτούμενο καύσιμο καταναλώνεται πλήρως.

Απόδοση 2^{ου} νόμου

Η απόδοση του δεύτερου νόμου, $\eta_{2\text{nd}}$, μιας συσκευής μετατροπής ενέργειας δηλώνει το βαθμό αντιστρεψιμότητας, συγκρίνοντας το πραγματικό έργο με το μέγιστο δυνατό. Για παράδειγμα, η συμπεριφορά μιας πραγματικής θερμικής μηχανής θα διαιρούνταν με το παραγόμενο από τον κύκλο του Carnot έργο όπως φαίνεται στην ακόλουθη εξίσωση.

$$\eta_{2\text{nd}} = \frac{W_{\text{act}}}{W_{\text{rev}}} = \frac{W_{\text{act}}}{W_{\text{Carnot}}} \quad (2.8)$$

Αντίστοιχα, για τα κελιά καυσίμου η απόδοση του 2^{ου} νόμου γίνεται απόδοση διαφοράς δυναμικού.

$$\eta_{2\text{nd}} = \frac{\eta_{\text{act}}}{\eta_{\text{rev}}} = \frac{nFE}{nFE^{\circ}} = \frac{E}{E^{\circ}} \quad (2.9)$$

κι αποτελεί ουσιαστικά μια σύγκριση μεταξύ πραγματικής και μέγιστης τάσης, η οποία τελευταία είναι 1.23 V για ένα κελί υδρογόνου-οξυγόνου στους 25°C και 1 atm. Αν η πραγματική τάση ήταν 0.7 V, η απόδοση του 2^{ου} νόμου θα ήταν 0.57, δηλώνοντας ότι 43% της διαθέσιμης ενέργειας δεν μετατράπηκε σε έργο. Αυτή η εξέργεια έχει χαθεί λόγω των φαινομένων πόλωσης μέσα στο κελί καυσίμου.

Χημική Κινητική

Στην ηλεκτροχημεία, μια χημική αντίδραση περιλαμβάνει τόσο τη μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου όσο και τη μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs. Η ηλεκτροχημική αντίδραση πραγματοποιείται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου ηλεκτρολύτη. Κατά τη μεταφορά από τον ηλεκτρολύτη στο ηλεκτρόδιο το φορτίο πρέπει να υπερβεί ένα φράγμα ενέργειας ενεργοποίησης, του οποίου το ύψος καθορίζει το ρυθμό της αντίδρασης.

Η γενική ημι-αντίδραση για την οξειδωση του αντιδρώντος είναι



όπου το αντιδρών Red χάνει ηλεκτρόνια και γίνεται O_x , το προϊόν της αντίδρασης, και n είναι ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων. Για την αντίθετη κατεύθυνση, το O_x παραλαμβάνει ηλεκτρόνια, υποβαλλόμενο σε αναγωγή προς σχηματισμό Red στην ημι-αντίδραση



Σε ένα ηλεκτρόδιο σε συνθήκες ισορροπίας, πραγματοποιούνται και οι δυο διεργασίες με ίσους ρυθμούς και τα παραγόμενα ρεύματα από τις δυο αντιδράσεις εξισορροπούνται, μη δίνοντας ρεύμα από το ηλεκτρόδιο.



Οι δυο εκφράσεις που περιγράφουν το ηλεκτροχημικό φαινόμενο είναι η εξίσωση του Nernst και η εξίσωση Butler-Volmer. Δεν κρίνεται αναγκαία η λεπτομερής ανάλυση του τρόπου εξαγωγής αυτών, αλλά μια σχετική περιγραφή τους βοηθάει ουσιαστικά στην κατανόηση της λειτουργίας των κελιών καυσίμου.

Έστω η γενική συνολική αντίδραση



Η εξίσωση του Nernst, που αποτελεί έκφραση του δυναμικού, τότε θα είναι

$$E = E^0 - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} \quad (2.14)$$

όπου P οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και προϊόντων. Αν ο παρονομαστής του πηλίκου της αντίδρασης είναι μικρότερος από τον αριθμητή, τότε ο φυσικός λογάριθμος αφαιρείται από το κανονικό δυναμικό του ηλεκτροδίου, μειώνοντας την επίδοση του κελιού καυσίμου. Συνεπώς, η αραίωση των αντιδρώντων αερίων προκαλεί μείωση στη μέγιστη διαφορά δυναμικού που το κελί μπορεί να παράγει. Για παράδειγμα, στην περίπτωση λειτουργίας με προϊόντα αντίδρασης αναμόρφωσης (βλέπε Κεφ. 5) το υδρογόνο μπορεί να είναι διαλυμένο με διοξείδιο του άνθρακα ή οξυγόνο. Αντίστοιχα, αν χρησιμοποιείται αέρας για οξειδωτικό, το γραμμομοριακό κλάσμα του οξυγόνου είναι 0.21.

Η εξίσωση Butler-Volmer από την άλλη, σχετίζεται με το διαρρέον ρεύμα κι έχει τη μορφή

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{-n\beta F\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{n[1-\beta]F\eta}{RT}\right) \right] \quad (2.15)$$

Με η συμβολίζεται η υπέρταση, δηλαδή η διαφορά της πραγματικής από την αντιστρεπτή τάση, β είναι ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου που παίρνει τιμές μεταξύ μηδέν κι ένα, ανάλογα με την κατάσταση μετάβασης της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, i_0 είναι η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής στην κατάσταση ισορροπίας του ηλεκτροδίου, κατά την οποία η υπέρταση και το εξωτερικό ρεύμα είναι μηδέν, και i η πυκνότητα του ρεύματος.

Ο αριστερός όρος της παρένθεσης σχετίζεται με το αναγωγικό μέρος και ο δεξιός με το οξειδωτικό της διεργασίας. Αν η υπέρταση του ηλεκτροδίου είναι θετική, αν η πραγματική τάση, δηλαδή, είναι μεγαλύτερη από την αντιστρεπτή, τότε ο οξειδωτικός όρος γίνεται μεγάλος, ενώ ταυτόχρονα ο αναγωγικός μικρός, και μάλιστα ταχύτατα, εξαιτίας της εκθετικής συνάρτησης. Ταυτόχρονα, η πυκνότητα ρεύματος είναι αρνητική, που αντιστοιχεί στην οξειδωτική αντίδραση κατά την οποία τα ηλεκτρόνια εγκαταλείπουν το ηλεκτρόδιο όπως συμβαίνει στην άνοδο του κελιού καυσίμου. Αν θεωρηθεί ότι η υπέρταση είναι αρνητική, οι ρόλοι αντιστρέφονται, οπότε η αντίδραση του ηλεκτροδίου της καθόδου είναι αυτή που περιγράφεται.

Κατά τη λειτουργία των κελιών καυσίμου, λόγω του ότι η καθοδική αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου απαιτεί σημαντικότερη υπέρταση από ότι η ανοδική αντίδραση, η συμπεριφορά της συνολικής διάταξης μπορεί να περιγραφεί μόνο με τον έναν από τους

εκθετικούς όρους. Η χρήση του ενός μόνο όρου επιτρέπει την αναδιάταξη της εξίσωσης και την επίλυση ως προς την υπέρταση, για μια δεδομένη πυκνότητα ρεύματος.

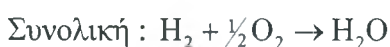
2.3.4 Τύποι κελιών καυσίμου

Οι σημαντικότερες υλοποιήσεις στο χώρο των κελιών καυσίμου, με τα αντίστοιχα κύρια χαρακτηριστικά τους, αποτυπώνονται συνοπτικά στον Πίνακα 2.3. Η κύρια παράμετρος ταξινόμησης, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, είναι ο χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι δε διαφοροποιούνται αισθητά άλλες παράμετροι, όπως η θερμοκρασία λειτουργίας ή η ευαισθησία στη δηλητηρίαση. Πιο αναλυτικά έτσι, διακρίνονται τα ακόλουθα κελιά καυσίμου:

Αλκαλικού Ηλεκτρολύτη (Alkaline Fuel Cell - AFC)

Τα αλκαλικά κελιά καυσίμου χρησιμοποιούν H_2 ως καύσιμο και αποτελούν την απλούστερη υλοποίηση κελιού καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας, τόσο από άποψη σχεδίασης, όσο και λειτουργίας. Ο ηλεκτρολύτης είναι υδροξείδιο του καλίου (KOH) υψηλής συγκέντρωσης (85% κ.β.) για λειτουργία σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (~250°C), ή χαμηλότερης συγκέντρωσης (35-50% κ.β.) για λειτουργία σε θερμοκρασίες <120°C [10]. Τυπική θερμοκρασία λειτουργίας θεωρείται ότι είναι οι 70°C, αν και ακόμα και σε συνθήκες περιβάλλοντος τα επίπεδα ισχύος του αλκαλικού κελιού φτάνουν στο 50% αυτών που παρατηρούνται στην ονομαστική θερμοκρασία [11].

Τα AFC κατέχουν κυρίαρχο ρόλο στη σύγχρονη ιστορία της ανάπτυξης των κελιών καυσίμου, με σημείο αναφοράς τις αρχές του 1960, οπότε και χρησιμοποιήθηκαν για την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας στο διαστημικό όχημα του Apollo. Στα ισχυρά σημεία του AFC περιλαμβάνονται οι υψηλές αποδόσεις στην καύση H_2 με O_2 σε σύγκριση με τις άλλες υλοποιήσεις, λόγω των υψηλών κινητικών του ηλεκτροδίου του O_2 και της ελαστικότητας στη χρήση μεγάλου εύρους ηλεκτροκαταλυτών [10]. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες.



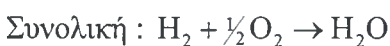
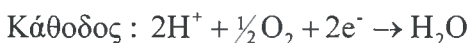
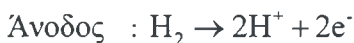
Πίνακας 2.3 Τύποι κελιών καυσίμου με τα αντίστοιχα κύρια χαρακτηριστικά τους [1, 5, 9]

Τύπος	Ηλεκτρολύτης	Καύσιμο	Οξειδωτικό	Κινούμενο ión	Θερμοκρασία Λειτουργίας (°C)	Πίεση Λειτουργίας (atm)	Όριο δηλητηρίασης	Απόδοση (%)
AFC	υγρό KOH	H ₂	O ₂ αέρας	OH ⁻	70-250	1-10	Μηδενικό CO ₂ CO, S	50-55
PAFC	H ₃ PO ₄	H ₂	O ₂ αέρας	H ⁺	150-220	1-8	< 1-2% CO < 50 ppm S	40-50
PEM	Θετικά Πολυμερή (Nafion TM)	H ₂ αλκοόλες	O ₂ αέρας	(H ₂ O) _n H ⁺	70-120	1-5	< 50 ppm CO Μηδενικό S	40-50
MCFC	(Na, K) ₂ CO ₃	υδρογον/αέρες CO H ₂	CO ₂ /O ₂ αέρας	CO ₃ ²⁻	500-700	1-3	< ppm S	50-60
SOFC	(Zr, Y)O _{2,δ}	υδρογον/αέρες CO H ₂	O ₂ αέρας	O ²⁻	600-1000	1	< 10-100 ppm S	45-60

Τα σημαντικότερα μειονεκτήματα των αλκαλικών κελιών είναι η προβληματική λειτουργία με αέρα –σχηματίζεται αδιάλυτο K_2CO_3 στην κάθοδο–, η δηλητηρίαση των ηλεκτροδίων από το CO ή από θειούχες ενώσεις, και η αναγκαιότητα απομάκρυνσης του κύριου προϊόντος, του νερού, το οποίο διαφορετικά διαλύει το KOH και μειώνει την απόδοση του κελιού.

Ηλεκτρολύτη Φωσφορικού Οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cell PAFC)

Τα προβλήματα που επέφερε η παρουσία CO_2 στα αλκαλικά κελιά καυσίμου προσανατόλισαν την έρευνα στη χρήση όξινων ηλεκτρολυτικών μέσων. Σε θερμοκρασίες άνω των $150^\circ C$, το φωσφορικό οξύ βρίσκεται στην πολυμερισμένη του μορφή, ως πυροφωσφορικό οξύ, έχοντας υψηλή αγωγιμότητα και χαμηλή χημειορρόφηση στην πλατίνα, ευνοώντας την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Έτσι, το 1967 την εμφάνισή του έκανε το κελί καυσίμου φωσφορικού οξέος (100% συγκέντρωση στον ηλεκτρολύτη), που αναμφισβήτητα αποτελεί την κυρίαρχη υλοποίηση στα κελιά καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας, καθώς είναι και το πρώτο εμπορικά διαθέσιμο. Πέραν της αντοχής του σε CO_2 , ο τύπος αυτός διακρίνεται από τη χαμηλή πίεση ατμών, την υψηλή διαλυτότητα του οξυγόνου, το μικρό βαθμό διάβρωσης και τη μεγάλη γωνία επαφής. Το εύρος της θερμοκρασίας λειτουργίας είναι $150 - 220^\circ C$, αν και τυπικές θερμοκρασίες θεωρούνται οι $190 - 210^\circ C$. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε αυτή την περίπτωση είναι οι ακόλουθες

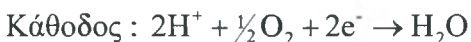
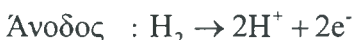


Λόγω της αναπόφευκτης απώλειας σε ηλεκτρολύτη, κατάλληλα μέσα για την αναπλήρωσή του είναι ενσωματωμένα στη διάταξη, όπως κι ενεργό σύστημα ψύξης που χρησιμοποιεί αέρα, νερό ή διηλεκτρικό υγρό [11].

Στα αρνητικά του PAFC συγκαταλέγονται το υψηλό κόστος των ηλεκτροδίων, μιας και χρησιμοποιούνται πολύτιμα μέταλλα (πλατίνα), τόσο για την άνοδο, όσο και για την κάθοδο, η ανάγκη αναμόρφωσης του καυσίμου σε H_2 πριν την τροφοδοσία και ο περιορισμός του διοχετευόμενου CO σε επίπεδα μέχρι 1 με 3 % κ.ο. για την αποφυγή δηλητηρίασης του καταλύτη [10].

Ηλεκτρολύτη Πολυμερικής Μεμβράνης (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEM)

Ο ηλεκτρολύτης σε αυτόν τον τύπο είναι μια μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων, από θειικά ή άλλα πολυμερή, που αποτελεί άριστο πρωτονιακό αγωγό [10]. Η άνοδος και η κάθοδος, στην απλούστερη μορφή, σχηματίζονται είτε απευθείας από σωματίδια μετάλλου, είτε από καταλυτικά σωματίδια άνθρακα προσκολλημένα στη μεμβράνη. Σαν συλλέκτες ρεύματος χρησιμοποιούνται πορώδη στρώματα άνθρακα ή γραφίτη [11]. Οι αντιδράσεις στα επιμέρους τμήματα για τροφοδοσία με υδρογόνο έχουν ως εξής

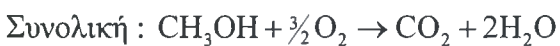
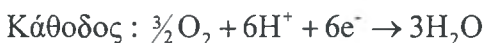
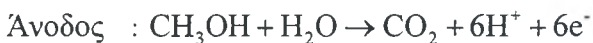


Οι θερμοκρασίες λειτουργίας κυμαίνονται μεταξύ 70 και 120°C κι εξαιτίας αυτών των χαμηλών τιμών, η χρήση καταλυτών πολύτιμων μετάλλων είναι επιβεβλημένη [11]. Αν και το μόνο υγρό σε αυτή τη διάταξη είναι το νερό, ελαχιστοποιώντας τα φαινόμενα διάβρωσης, ιδιαίτερα κρίσιμο για τη συνολική απόδοση είναι το ζήτημα της διαχείρισής του στη μεμβράνη. Το κελί πρέπει να λειτουργεί σε συνθήκες κατά τις οποίες το παραγόμενο νερό δεν εξατμίζεται με ταχύτερο ρυθμό απ' ό τι σχηματίζεται, καθώς η μεμβράνη πρέπει να είναι ενυδατωμένη συνεχώς [10]. Επιπλέον, το ρεύμα τροφοδοσίας πρέπει να είναι πλούσιο σε υδρογόνο, περιέχοντας ποσότητα CO λιγότερη από 50 ppm, διότι αλλιώς υπάρχει κίνδυνος δηλητηρίασης της ανόδου. Έτσι, αναγκαία είναι η χρήση αναμορφωτών πολλών σταδίων.

Τα PEM, βέβαια από την άλλη, εξαιτίας της χρήσης στερεού ηλεκτρολύτη, εμφανίζουν υψηλή αντίσταση σε φαινόμενα crossover, και λόγω της χαμηλής απαιτούμενης θερμοκρασίας, μπορούν να τεθούν σε λειτουργία γρήγορα, αν και η αποβαλλόμενη θερμότητα δεν μπορεί να αξιοποιηθεί για συμπαραγωγή. Εργαστηριακές δοκιμές έχουν δείξει ότι τα PEM μπορούν να λειτουργούν σε πολύ υψηλές πυκνότητες ρεύματος.

Τα παραπάνω πλεονεκτήματα των PEM, συν το μικρό των διαστάσεων και βάρους τους, έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για εφαρμογές αυτοκίνησης και συσκευών καθημερινής χρήσης, όπως τα κινητά τηλέφωνα και οι φορητοί υπολογιστές (βλέπε §2.4) [11].

Τελευταία εξέλιξη στην τεχνολογία της διάταξης αυτής αποτελεί η τροφοδοσία μεθανόλης προς άμεση οξείδωση προκειμένου να αποφευχθεί το στάδιο της αναμόρφωσης, και ταυτόχρονα, να διατηρηθεί ο υψηλός λόγος ισχύος/βάρους των PEM. Η χρήση μεθανόλης ως καύσιμο προσφέρει μια πληθώρα πλεονεκτημάτων, όπως το ότι μεταφέρεται, αποθηκεύεται και διανέμεται εύκολα λόγω της υγρής φάσης της, είναι φτηνή, άφθονη και τα μόνα προϊόντα της καύσης της είναι CO₂ και H₂O. Η διεργασία έχει ως εξής

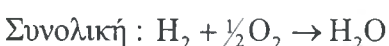
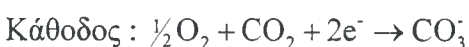
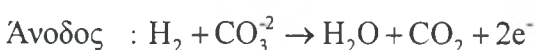


Τα βασικότερα προβλήματα που αντιμετωπίζει η διάταξη αυτή είναι οι χαμηλές κινητικές στην άνοδο που επιβάλλουν τη χρήση βελτιωμένων καταλυτών, η αργή αναγωγή του οξυγόνου στην κάθοδο και τα σημαντικά επίπεδα crossover της μεθανόλης στη μεμβράνη, που παρατηρούνται κι οδηγούν στην υποβάθμιση της απόδοσης.

Παρά των παραπάνω δυσκολιών, η διάταξη αυτή αποτελεί ίσως την πιο ανταγωνιστική πρόταση έναντι των μηχανών εσωτερικής καύσης. Αξίζει τέλος να αναφερθεί ότι σημαντικές προσπάθειες πραγματοποιούνται στην κατεύθυνση της άμεσης τροφοδοσίας των PEM με αιθανόλη, στις οποίες έχει εμπλακεί και το ΕΣΜΕ [12].

Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)

Τα προβλήματα της χρήσης πολύτιμων μετάλλων και της δηλητηρίασης του καταλύτη από το CO μπορούν να αντιμετωπιστούν με τη σχεδίαση κελιών καυσίμου που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Μια τέτοια συσκευή είναι το κελί καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων. Ο ηλεκτρολύτης του αποτελείται συνήθως από ένα ευτηκτικό μίγμα 68% Li₂CO₃ / 32% K₂CO₃, που συγκρατείται πάνω σε ένα πορώδες στρώμα LiAlO₂ [11]. Η λειτουργία του, στους 600–700°C, περιγράφεται από τις ακόλουθες αντιδράσεις.



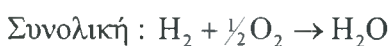
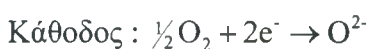
Το μονοξειδίο του άνθρακα, όχι μόνο δεν αποτελεί πρόβλημα σε αυτή τη διάταξη, αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί κι ως καύσιμο σύμφωνα με την αντίδραση water-gas shift (βλέπε Εξ. 5.50). Όσον αφορά την τροφοδοσία καυσίμου στο κελί, η λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες κάνει δυνατή την εφαρμογή άμεσης (μέσα στο κελί) ή έμμεσης (πριν το κελί) αναμόρφωσης υδρογονανθράκων (βλέπε §3.4).

Εκτός των παραπάνω πλεονεκτημάτων, τα MCFC μπορούν να βρουν εφαρμογή και σε συνδυασμένους κύκλους παραγωγής ενέργειας, όπου η εκμετάλλευση των υψηλών ποσοτήτων θερμότητας από το κελί είναι δυνατή. Ακόμη ενδείκνυται και για την αξιοποίηση βιο-καυσίμων, καθώς ο εμπλουτισμός σε CO₂ βελτιώνει τη λειτουργία της καθόδου.

Στα μειονεκτήματα της διάταξης συγκαταλέγονται η σχετικά αργή αναγωγή του οξυγόνου [11], η αναγκαιότητα ύπαρξης νερού στο καύσιμο τροφοδοσίας, για την αποφυγή σχηματισμού άνθρακα σύμφωνα με την αντίδραση Boudouard (βλέπε Εξ. 5.25), και παροχής CO₂ στην κάθοδο, συνήθως μέσω ανακύκλωσης των προϊόντων της ανόδου, το γεγονός ότι ο ηλεκτρολύτης είναι πολύ διαβρωτικός και διακρίνεται από κινητικότητα [10], και τέλος οι επιδράσεις στη μηχανική σταθερότητα και τη διάρκεια ζωής των υλικών, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας.

Ηλεκτρολύτη Στερεών Οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)

Σε σημαντικά υψηλές θερμοκρασίες εξαφανίζονται οι κινητικοί περιορισμοί της καθόδου και είναι δυνατή η χρήση κεραμικών αγωγών ιόντων οξυγόνου, που παρουσιάζουν πολύ υψηλή αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες πάνω από 900°C [11]. Τις ιδιότητες αυτές αξιοποιούν τα κελιά καυσίμου στερεών οξειδίων, που χρησιμοποιούν συνήθως σαν ηλεκτρολύτη Y₂O₃-stabilized ZrO₂ (βλέπε §3.3.2), δίνοντας τις αντιδράσεις



Τα σημαντικότερα προβλήματα σχετίζονται με τη μηχανική σταθερότητα-φθορά και τις θερμικές ιδιότητες των προς χρήση υλικών κάτω από αυτές τις ακραίες συνθήκες. Η περιορισμένη ευελιξία στην έναρξη και λήξη λειτουργίας του SOFC καθιστά πιθανότερη τη χρήση του σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας [11]. Δεν κρίνεται αναγκαία

η παράθεση περισσότερων στοιχείων στο σημείο αυτό, καθώς διεξοδικότερη ανάλυση του τύπου αυτού ακολουθεί στο επόμενο κεφάλαιο.

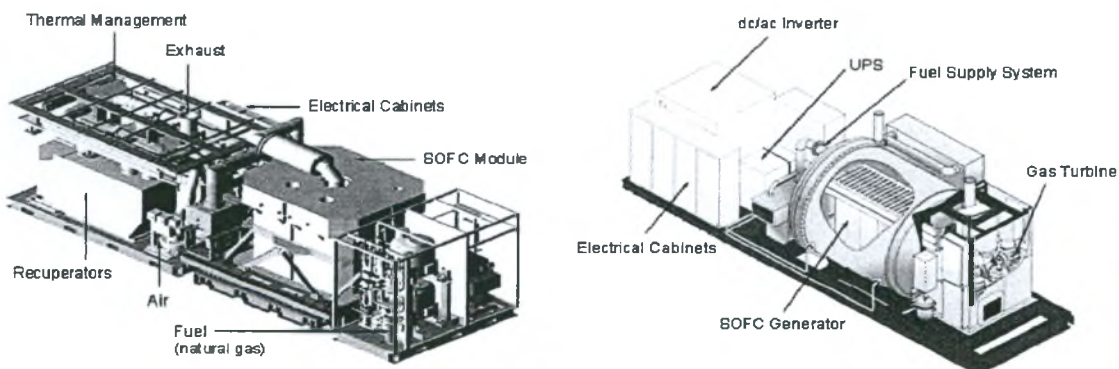
2.4 ΕΜΠΟΡΕΥΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ

Το κεφάλαιο αυτό ολοκληρώνεται με την καταγραφή των τελευταίων εξελίξεων [13] στο χώρο της εμπορευματοποίησης των κελιών καυσίμου, όπως και με μια ανάλυση για την ανάπτυξη αυτής, προκειμένου να τονισθεί ο ρόλος που η τεχνολογία αυτή θα διαδραματίσει στο άμεσο μέλλον, και φυσικά να αναδειχθεί η βαρύτητα της παρούσας εργασίας.

2.4.1 Μη κινητές μονάδες παραγωγής ισχύος (stationary units)

Γερμανία

Η πρωτοπόρος στα συστήματα παραγωγής ενέργειας μεγάλης κλίμακας με κελιά καυσίμου, φίρμα Siemens-Westinghouse, μετά από επιτυχείς δοκιμές αντίστοιχων συστημάτων σε Ευρώπη κι Αμερική, σχεδιάζει δυο μεγάλες γραμμές παραγωγής για την υλοποίηση ενός συστήματος συμπαραγωγής 250 kW κι ενός υβριδικού με αεριοστρόβιλο ισχύος 0.5 MW (Σχ. 2.6).



Σχήμα 2.6 Οι μονάδες κελιών καυσίμου συμπαραγωγής (250 kW) και συνδυασμού με αεριοστρόβιλο (0.5 MW) της Siemens-Westinghouse [http⁵]

Οι Vailant και Plug Flow, δυο από τους μεγαλύτερους κατασκευαστές κελιών καυσίμου, ανέπτυξαν από κοινού μια διάταξη κελιών καυσίμου (FCHA) για θέρμανση, που πρόκειται να δοκιμασθεί σε ένα ευρύ ευρωπαϊκό πλάνο το 2004/2005. Είναι το πρώτο σύστημα παραγωγής ενέργειας που προορίζεται για την τροφοδοσία ηλεκτρισμού και θέρμανσης σε ένα τετράγωνο διαμερισμάτων 6-10 οικογενειών και μικρού μεγέθους

εταιριών. Η ηλεκτρική του ισχύς είναι 4.6 kW και η θερμική περίπου 10 kW. Ένας θερμικός συμπυκνωτής προβλέπεται να παρέχει επιπλέον 28 kW_{th} το χειμώνα. Η τροφοδοσία της διάταξης θα γίνεται με υδρογόνο μέσω αναμόρφωσης φυσικού αερίου.

Το Μάρτιο του 2001, οι United Technology Comp., International Fuel Cells (IFC) και Buderus Heiztechnik ανακοίνωσαν τη συνεργασία τους για την ανάπτυξη κι εμπορία συστημάτων κελιών καυσίμου για οικιακή χρήση. Οι δοκιμές τέτοιων μονάδων είχαν ανακοινωθεί για τα μέσα του 2003 και σκοπεύουν στη χρήση φυσικού αερίου για την παραγωγή 5 kW ενέργειας.

Οι Nuvera Fuel Cells και RWE Group ανακοίνωσαν με τη σειρά τους το Μάιο του 2001 τη συνεργασία τους για την ανάπτυξη, κατασκευή κι εμπορία συνδυασμένων συστημάτων θέρμανσης και ηλεκτρισμού κελιών καυσίμου ισχύος 50 kW, με σκοπό την εμπορευματοποίηση του προϊόντος το 2004.

Η Sulzer Hexis Ltd., Ελβετία, υπέγραψε το Νοέμβριο του 2000 συμφωνία με την EWE, εταιρεία διανομής ενέργειας, για την παροχή 155 συστημάτων –το “HXS 1000 Premiere”– κατά το χρονικό διάστημα 2001 με 2003. Το HXS 1000 Premiere τροφοδοτείται με φυσικό αέριο κι έχει ισχύ εξόδου 1 kW_{el} και 2.5 kW_{th}.

Γαλλία

Η EDF, εταιρεία παροχής ηλεκτρισμού με 31 εκατομμύρια πελάτες στη Γαλλία, πραγματοποίησε το 2001 επιτυχημένες δοκιμές με σύστημα κελιών καυσίμου ισχύος 3 kW_{el} της IdaTech, Bend, Oregon, εταιρίας με πρωταγωνιστικό ρόλο στις αντίστοιχες διατάξεις μικρού μεγέθους και κόστους, που είναι ικανές να καλύψουν τις ανάγκες ενός νοικοκυριού.

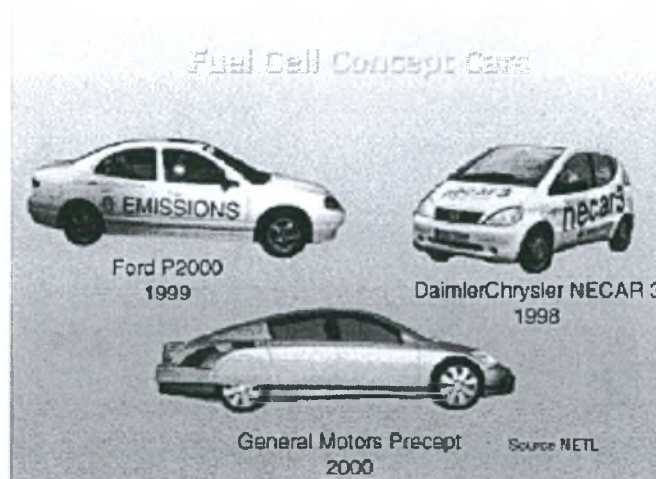
Η Gaz de France, από την άλλη, ως μεγάλη εταιρεία διαχείρισης φυσικού αερίου στον ευρωπαϊκό χώρο, προωθεί την εγκατάσταση έξι μονάδων κελιών καυσίμου συμπαραγωγής Beta της H Power. Οι δοκιμές θα πραγματοποιηθούν σε ένα πρότυπο σπίτι στο πάρκο έρευνας κι ανάπτυξης της Gaz de France σε προάστιο του Παρισιού και το σύστημα θα παράγει ενέργεια μεταξύ 3 και 10 kW_{el}.

2.4.2 Κινητές μονάδες (mobile units)

Αυτοκίνητα

Το μοντέλο της Ford P2000 (Σχ. 2.7) είναι το ελαφρύτερο μεσαίου μεγέθους οικογενειακό sedan αυτοκίνητο και χρησιμοποιεί ένα προηγμένο υβριδικό σύστημα προώθησης. Κάνει

χρήση είτε μιας μηχανής εσωτερικής καύσης, είτε ενός συστήματος κελιού καυσίμου/μπαταρίας, που αντλεί ενέργεια από μια διάταξη αποθήκευσης. Κλειδί στην επιτυχία του μοντέλου θεωρείται η μείωση βάρους κατά 1200 pounds περίπου και η επάρκεια καυσίμου ίση με 60 μίλια το γαλόνι.



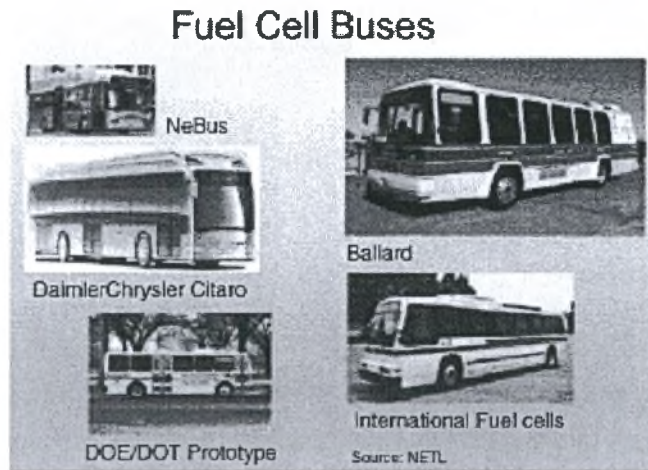
Σχήμα 2.7 Υλοποιήσεις με κελιά καυσίμου στο χώρο της αυτοκίνησης [13]

Η πιο δημοφιλής αναμφισβήτητα υλοποίηση είναι της DaimlerChrysler, με τα μοντέλα NECAR 3/4/5 που βασίζονται στην επιτυχημένη πλατφόρμα της A-class (Σχ. 2.7). Το NECAR 3 χρησιμοποιεί μεθανόλη και φτάνει την ταχύτητα των 120 km/h. Το NECAR 4 που παρουσιάστηκε το 1999 κάνει χρήση καθαρού υδρογόνου και συνεπώς εκπέμπει μηδενικούς ρύπους. Στο NECAR 5 πραγματοποιείται αναμόρφωση της μεθανόλης προς υδρογόνο πάνω στο όχημα ανεβάζοντας την ισχύ κατά 50%, μειώνοντας ταυτόχρονα στο μισό το βάρος της μηχανής σε σχέση με το NECAR 3.

Η συμμετοχή της General Motor's στην PNGV (Partnership for a New Generation of Vehicles), μια κοινή προσπάθεια της κυβέρνησης των ΗΠΑ και της οικιακής και αυτοκινητικής βιομηχανίας, πέτυχε την κατασκευή του Precept 2000 (Σχ. 2.7), ενός αυτοκινήτου με τα υψηλότερα επίπεδα οικονομίας καυσίμου από όλα τα οχήματα που έχουν παρουσιαστεί. Κατέχει το παγκόσμιο ρεκόρ σε αεροδυναμική επίδοση, διατείνεται υπερ-αποδόσεις και υβριδικό σύστημα προώθησης dual-axle. Το Precept ήταν ο πρόγονος του νέου πρωτοτύπου "AUTOnomy", το οποίο είναι ένα εξολοκλήρου αυτοκίνητο κελιών καυσίμου, που παρουσιάστηκε στο σαλόνι του Παρισιού το Σεπτέμβριο του 2002.

Λεωφορεία

Το NeBus της DaimlerChrysler βρίσκεται στους δρόμους ήδη από το 1997 (Σχ.2.8). Έχει αυτονομία καυσίμου για 250 km και τελική ταχύτητα 80 km/h. Το 2003 ξεκινάει η μεταφορά 30 λεωφορείων τύπου Citaro (κινούμενα με κελιά καυσίμου της Ballard) σε 10 πόλεις της Ευρώπης (Σχ. 2.8). Το 2000, η Ballard Power Systems ολοκλήρωσε 2 χρόνια επιτυχημένων δοκιμών με 6 λεωφορεία που μετέφεραν συνολικά 200 000 επιβάτες και διήνυσαν πάνω από 118 000 km.



Σχήμα 2.8 Υλοποιήσεις κελιών καυσίμου-λεωφορείων [13]

2.4.3 Φορητές μονάδες (portable units)

Εταιρίες όπως οι Sony, Motorola, Samsung, Panasonic, Casio, NEC και άλλες αναπτύσσουν κελιά καυσίμου για εφαρμογές όπως τα κινητά τηλέφωνα και οι φορητοί Η/Υ. Για παράδειγμα αναμένεται από την Manhattan Scientifics, Los Alamos, New Mexico η εισαγωγή ενός κινητού τηλεφώνου με 4 φορές περισσότερο χρόνο ομιλίας από τα σημερινά.

2.4.4 Τάσεις στη Β. Αμερική

Σύμφωνα με δηλώσεις του H. Frank Gibbard (CEO, H Power Corporation), η μαζική εμπορευματοποίηση των κελιών καυσίμου προβλέπεται σε ένα βάθος 10 χρόνων για τα αντίστοιχα οχήματα και 5 για τις σταθερές μονάδες παραγωγής ισχύος. Είναι εμφανής η πρόοδος που έχει γίνει τον τελευταίο καιρό στην τεχνολογία SOFC για σταθμούς παραγωγής ενέργειας.

Η California Fuel Cell Partnership (CAFCP) αποτελεί την προσπάθεια των μεγαλύτερων εμπλεκόμενων εταιριών και φορέων (από DaimlerChrysler και Toyota μέχρι

το Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ) για την ανάπτυξη τεχνολογικής υποδομής εναλλακτικών καυσίμων, συμπεριλαμβανομένων σταθμών παραγωγής ενέργειας από υδρογόνο και μεθανόλη. Οι δραστηριότητες έχουν προγραμματιστεί για το 2003, αλλά υπάρχουν σχέδια για επέκταση μέχρι το 2007.

2.4.5 Ωθούσες δυνάμεις κι εμπόδια

Είναι γεγονός πως η τεχνολογία των κελιών καυσίμου βρίσκεται σε “δοκιμασία” τα τελευταία 30 χρόνια. Η υιοθέτησή της ανακοινώθηκε πολλές φορές αλλά αναβλήθηκε. Επιπρόσθετα, περισσότερα από 16 δις € έχουν επενδυθεί μέχρι σήμερα, οδηγώντας σε μια μεγάλη, υψηλά κεφαλαιοποιημένη αγορά. Τα κρίσιμα ερωτήματα που τίθενται είναι:

- ⇒ Θα είναι τα κελιά καυσίμου υπό “δοκιμασία” για άλλα 30 χρόνια;
- ⇒ Θα είναι μια υπόθεση δοκιμής μόνο;
- ⇒ Θα υποστηρίζονται έπ’ αόριστο;
- ⇒ Πόσες γενιές προϊόντων θα χρειαστούν;
- ⇒ Πόσο καιρό θα πάρει η εμπορευματοποίηση;

Αναμφισβήτητα, καθοριστικό ρόλο για την επικράτηση των ανανεώσιμων τεχνολογιών θα διαδραματίσει η εξάντληση των αποθεμάτων πετρελαίου. Δεν είναι όμως μόνο αυτή η παράμετρος, καθώς το ζήτημα εισαγωγής νέων τεχνολογιών είναι αρκετά πιο σύνθετο.

Σύμφωνα με μια πηγή της Siemens AG, οι νέες συσκευές χρειάζονται διαφορετικό χρόνο η κάθε μια για να φτάσει τα 100 εκ. καταναλωτών στις ΗΠΑ. Το ραδιόφωνο για παράδειγμα χρειάστηκε 90 χρόνια, το τηλέφωνο 70, η τηλεόραση 50, η καλωδιακή 25, ο Η/Υ 20, το κινητό τηλέφωνο 15 και η πρόσβαση στο Internet λιγότερο από 5 χρόνια. Με κάθε νέο προϊόν ο χρόνος αυτός γίνεται όλο και μικρότερος. Έτσι, η εδραίωση των τεχνολογιών υδρογόνου και των κελιών καυσίμου αναμένεται να πάρει ακόμη μικρότερο χρονικό διάστημα. Παρόλα αυτά, οι πρώτες εμφανείς επιτυχίες, οι αποκαλούμενες “killer applications”, θα είναι τελείως απροσδόκητες.

Από την άλλη μεριά, οι επιτυχίες των τεχνολογιών, όπως τα κινητά τηλέφωνα και το διαδίκτυο, ήρθαν όταν οι καταναλωτές, πρώτον συνειδητοποίησαν τα πλεονεκτήματα αυτών των προϊόντων, και δεύτερον το κόστος απόκτησής τους έγινε προσιτό. Στην αρχή, δεν υπήρχε στην κυβερνητική ατζέντα η προώθηση αυτών των τεχνολογιών· αρκούσε η επιρροή των καταναλωτών μέσω της εκτίμησης και του καθορισμού της προσωπικής τους αξιολόγησης του προϊόντος. Το κόστος παραγωγής δεν είναι ο παράγοντας που

συνεισφέρει στον καθορισμό της τιμής του αγαθού. Αυτό γίνεται από τον καταναλωτή σύμφωνα με την αντιλαμβανόμενη “προστιθέμενη αξία”. Η “προστιθέμενη αξία” είναι η ωθούσα δύναμη πίσω από την επιτυχία ενός προϊόντος (ή υπηρεσίας) και το προϊόν (ή η υπηρεσία), εξαιτίας αυτού του γεγονότος, θα βρει το μερίδιό του στην αγορά σύμφωνα με τους νόμους της προσφοράς και της ζήτησης. Κυρίως με καταναλωτικά αγαθά που προσθέτουν κάτι ιδιαίτερο και κάνουν την καθημερινή ζωή μας πιο άνετη. Αυτά, δε χρειάζονται την κυβερνητική υποστήριξη, αν και σε μερικές περιπτώσεις συμφέρει την εκάστοτε κυβέρνηση η ανάπτυξη νέων τεχνολογιών. Μια τέτοια περίπτωση ήταν το 2001 όταν 6 εταιρίες τηλεπικοινωνιών πλήρωσαν στη γερμανική κυβέρνηση 45 δις \$ απλώς και μόνο για καθαρό αέρα, τις μελλοντικές συχνότητες UMTS.

2.4.6 Απαραίτητες προϋποθέσεις για μαζική παραγωγή.

Για να επιτευχθεί είσοδος στην αγορά νωρίς, είναι πρώτα αναγκαίο να δημιουργηθεί στον καταναλωτή ενθουσιασμός κι ανυπομονησία για τη χρησιμοποίηση της νέας τεχνολογίας. Πρέπει να δοθούν κίνητρα και συγκεκριμένες διασφαλίσεις, όπως αξιοπιστία και χρησιμότητα. Μόνο όταν εγγυηθούν αυτές οι παράμετροι, η τιμή θα διαδραματίσει έναν λιγότερο σημαντικό ρόλο. Αναμφισβήτητα, καθοριστικής σημασίας είναι η στάση, και το πώς θα επηρεαστεί αυτή, της πολιτικής ηγεσίας, των ΜΜΕ και των εμπλεκόμενων εταιριών σχετικά με τη βιωσιμότητα της λύσης που ακούει στο όνομα υδρογόνο-κελιά καυσίμου. Τέλος, μόνο μέσα σε ένα κλίμα γενικότερου προβληματισμού για θέματα ασφάλειας ενέργειας κι επιβάρυνσης του περιβάλλοντος υπάρχουν σοβαρές πιθανότητες για την προώθηση της μαζικής παραγωγής των κελιών καυσίμου και την εμφάνισή τους στην αγορά το συντομότερο.

Ακριβώς επειδή η σύγχρονη κοινωνία διαφαίνεται πως έχει μπει σε τροχιά ικανοποίησης των παραπάνω προϋποθέσεων, κι επειδή οι φορείς γνώσης και τεχνολογίας πρέπει να πιέσουν προς αυτή την κατεύθυνση, μεγάλη έκταση της παρούσας εργασίας καταπιάνεται με την περιγραφή κι ανάλυση της τεχνολογίας των κελιών καυσίμου. Το κεφάλαιο που ακολουθεί ασχολείται συγκεκριμένα με τα κελιά καυσίμου τύπου SOFC (των οποίων, όπως αναφέρθηκε, αναμένεται να προηγηθεί η μαζική παραγωγή), για την τροφοδοσία των οποίων πραγματοποιήθηκε το πειραματικό μέρος της εργασίας.

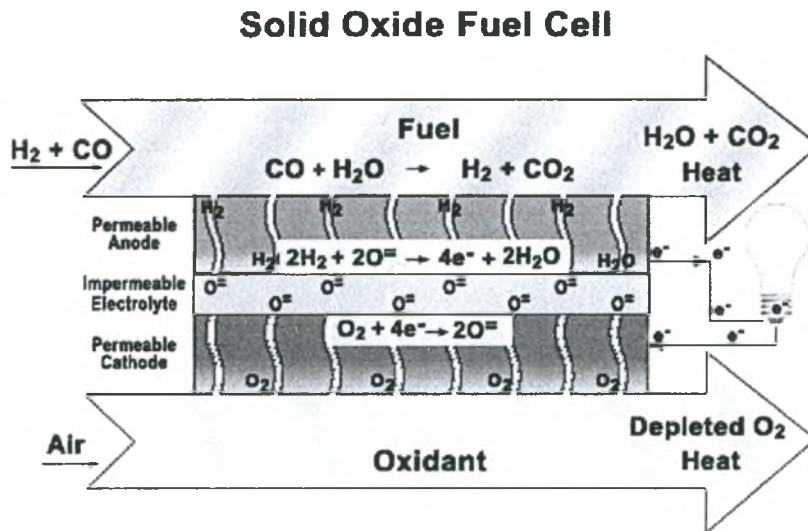


ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ - SOFC

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μετά τη γενικότερη περιγραφή κι ανάπτυξη των κελιών καυσίμου και των αντίστοιχων τύπων τους, στο κεφάλαιο αυτό η προσοχή εστιάζεται στα κελιά καυσίμου στερεών οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cell-SOFC). Τα κύρια χαρακτηριστικά που διαφοροποιούν τον τύπο αυτό από τους υπόλοιπους είναι ο στερεός ηλεκτρολύτης, στον οποίο το κινούμενο ιόν είναι το οξυγόνο, και η λειτουργία τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Η φιλοσοφία σχεδιασμού και λειτουργίας που διέπει τα SOFC είναι όμοια με αυτή των υπολοίπων τύπων κελιών καυσίμου. Σχηματικά μπορεί να αποδοθεί στο Σχ. 3.1.

Ξεκινώντας, λοιπόν, από τη μορφολογική και γεωμετρική περιγραφή, στη συνέχεια αναλύονται οι λειτουργικές και τεχνολογικές παράμετροι όλων των συστατικών στοιχείων, με έμφαση στα χρησιμοποιούμενα υλικά, και τέλος, εξετάζεται το ζήτημα του προς τροφοδοσία καυσίμου.



Σχήμα 3.1 Αναπαράσταση του τρόπου λειτουργίας κελιών καυσίμου τύπου SOFC [http⁶]

3.2 ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ

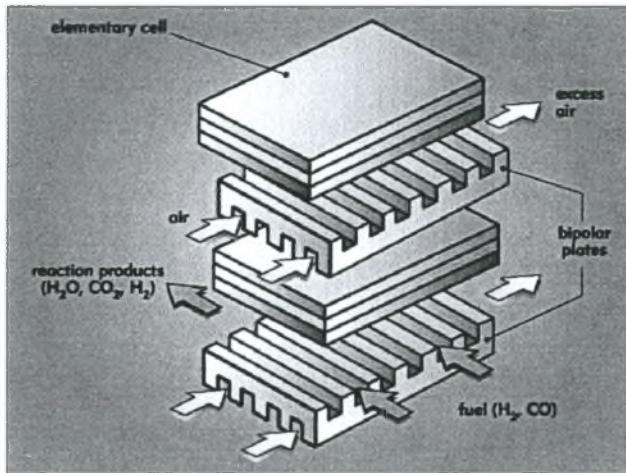
Τα κελιά καυσίμου στερεών οξειδίων εμφανίζονται σε διάφορες παραλλαγές σχήματος και μορφής. Τα βασικά σχέδια που έχουν καθιερωθεί για αυτόν τον τύπο κελιών είναι δυο: το επίπεδο (planar) και το αυλωτό (tubular). Στις περισσότερες των περιπτώσεων, οι διατάξεις SOFC αποτελούνται από έναν αριθμό κελιών στοιβαγμένα μεταξύ τους σχηματίζοντας μια συστοιχία (stack), έτσι ώστε να παρουσιάζουν προηγμένες επιδόσεις.

3.2.1 Planar

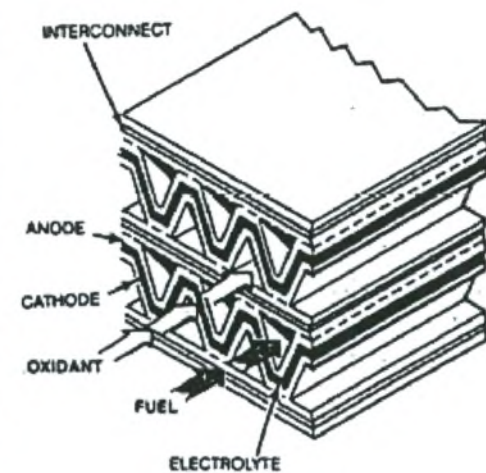
Τα τυπικά planar SOFC είναι επίπεδες πλάκες συνδεδεμένες μεταξύ τους και τοποθετημένες η μια πάνω στην άλλη προς σχηματισμό μιας συστοιχίας (Σχ. 3.2) [1]. Σε αυτή τη διάταξη, το καύσιμο κι ο αέρας ρέουν μέσα από τα κανάλια των δυο αντίστοιχων διπολικών πλακών (bipolar plates) κι αντιδρούν στα ηλεκτρόδια σύμφωνα με τη διεργασία που έχει προαναφερθεί.

Κατά τις δυο τελευταίες δεκαετίες, έχει εμφανιστεί σημαντικός αριθμός παραλλαγών της επίπεδης γεωμετρίας. Ο “μονολιθικός” (monolithic) σχεδιασμός (Σχ. 3.3) προτάθηκε από το Argonne National Laboratory το 1984 [6]. Αυτή η γεωμετρία έχει την ιδιότητα της παραγωγής υψηλής πυκνότητας ισχύος εξαιτίας του σχετικά μικρού μεγέθους του κελιού και της μεγάλης ενεργής επιφάνειας. Πιο συγκεκριμένα, η πυκνότητα ισχύος έχει υπολογιστεί στα 8 kW/kg ή 4 kW/l. Παρά τις υψηλές όμως προσδοκίες, η βιωσιμότητά του σε εφαρμογές υψηλής κλίμακας δεν αποδείχτηκε ποτέ λόγω της ανεπαρκούς

ανάπτυξης κατάλληλων υλικών και διεργασιών παρασκευής. Η Chubu Electric Power Co και η Mitsubishi Heavy Industry έχουν αναπτύξει έναν τροποποιημένο μονολιθικό σχεδιασμό με την ονομασία Mono Block Layer Built (MOLAB), παρουσιάζοντας επιτυχή αποτελέσματα.

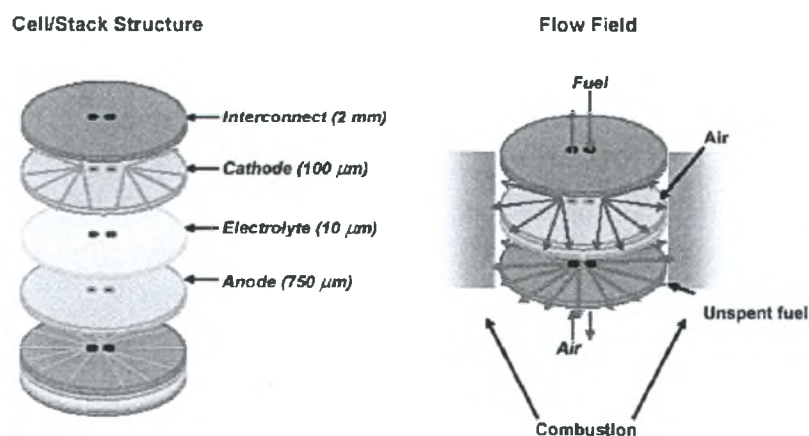


Σχήμα 3.2 Το SOFC planar γεωμετρίας [http⁷]



Σχήμα 3.3 Το μονολιθικό SOFC [6]

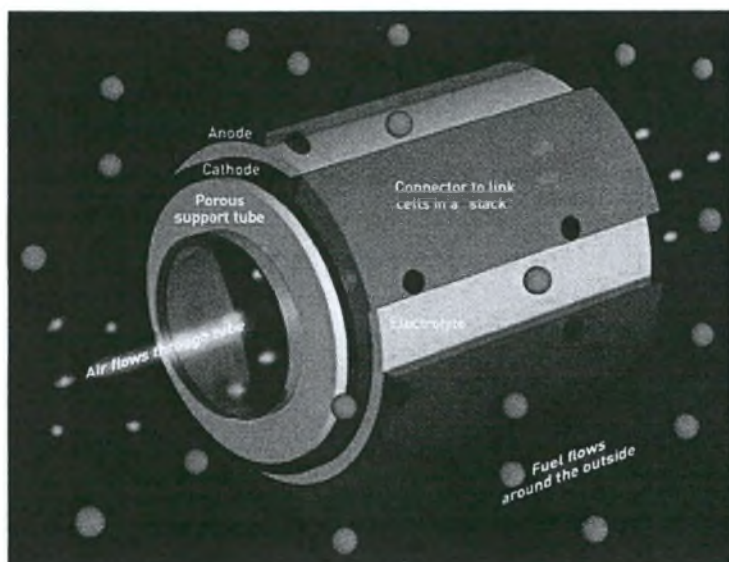
Σαν επέκταση του επίπεδου σχεδιασμού, αξίζει να σημειωθεί η περίπτωση της ακτινικής επίπεδης (radial planar) γεωμετρίας (Σχ. 3.4), στην οποία το καύσιμο δε ρέει κατά μήκος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου μέσω ενός καναλιού, αλλά διαχέεται μέσω της πορώδους μικροδομής του ηλεκτροδίου από το κέντρο προς την περιφέρεια του δίσκου [1].



Σχήμα 3.4 Δομή και τρόπος λειτουργίας του radial planar SOFC [http⁸]

3.2.2 Tubular

Στην αυλωτή (tubular) διάταξη, το κελί είναι ένας σωλήνας κλειστός στο ένα άκρο (Φώτο 3.1). Κατά τη λειτουργία, το οξειδωτικό (οξυγόνο ή αέρας) εισάγεται μέσω ενός τοποθετημένου μέσα στο κελί κεραμικού σωλήνα. Το οξειδωτικό, στη συνέχεια, εκφορτίζεται κοντά στο κλειστό άκρο του κελιού κι εκρέει από το δακτυλιοειδή χώρο που σχηματίζεται από το κελί και τον ομοαξονικό σωλήνα. Το καύσιμο, από την άλλη, ρέει στην εξωτερική επιφάνεια του κελιού από το κλειστό προς το ανοικτό άκρο, οξειδούμενο ηλεκτροχημικά και συνεπώς παράγοντας ηλεκτρισμό (Σχ. 3.5). Τέλος, το μη καταναλούμενο μέρος του αέρα, που εξέρχεται του κελιού, καίγεται με το μερικώς αντιδρών καύσιμο [14].



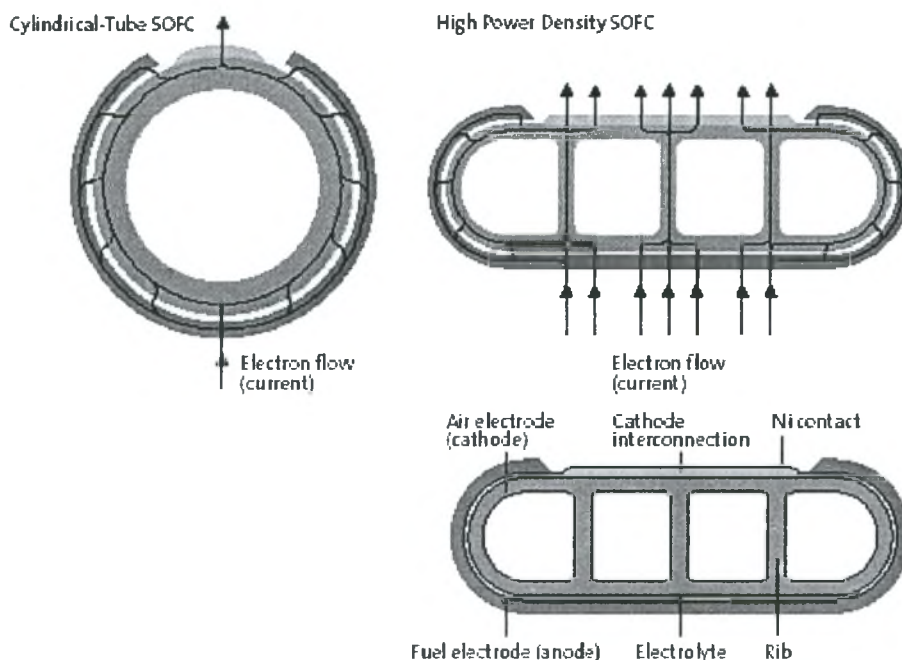
Σχήμα 3.5 Ανατομία αυλωτής γεωμετρίας [15]



Φώτο. 3.1 Συστοιχία αυλωτού SOFC [http⁹]

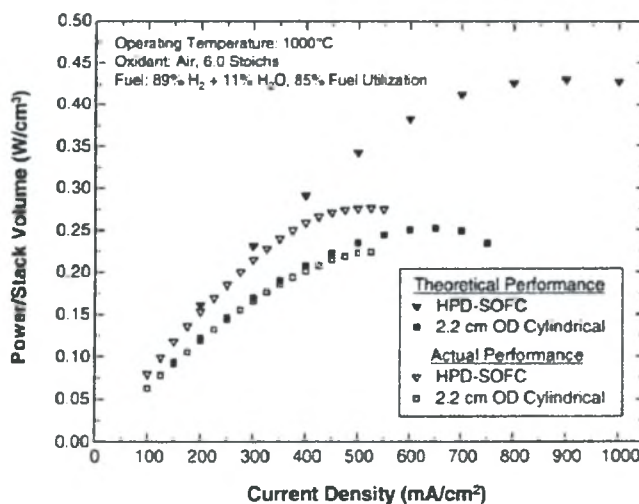
Μια εναλλακτική γεωμετρία που συνδυάζει όλα τα πλεονεκτήματα του αυλωτού κελιού, όπως η μη απαίτηση μόνωσης υψηλών θερμοκρασιών (high temperature seal), ενώ παρέχει υψηλή ισχύ ανά μονάδα μήκους και υψηλότερη ογκομετρική πυκνότητα ισχύος, είναι το αποκαλούμενο υψηλής πυκνότητας ισχύος SOFC (HPD-SOFC) (Σχ. 3.6). Αυτό το σχέδιο διαφέρει από το κλασικό κυλινδρικό στο ότι είναι πεπλατυσμένο κι έχει ενσωματωμένες νευρώσεις (ribs) στο ηλεκτρόδιο του αέρα, που συμπεριφέρονται ως γέφυρες για τη ροή του ρεύματος. Αυτές οι νευρώσεις επιτρέπουν τη μείωση της διαδρομής του ρεύματος, που με τη σειρά της επιφέρει μείωση στην εσωτερική αντίσταση του κελιού. Επιπλέον, εξαιτίας αυτής της μειωμένης εσωτερικής αντίστασης, η παρουσία των νευρώσεων επιτρέπει τη χρήση λεπτότερων καθόδων, με αποτέλεσμα τη μείωση της

πόλωσής τους (ένα παχύτερο ηλεκτρόδιο αέρα οδηγεί το οξυγόνο σε μεγαλύτερη διαδρομή διάχυσης από την αέρια φάση στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη και άρα, σε μεγαλύτερη πόλωση). Τέλος, οι νευρώσεις σχηματίζουν κανάλια αέρα που ελαχιστοποιούν την ανάγκη για χρήση ομοαξονικών αγωγών τροφοδοσίας του.



Σχήμα 3.6 Σύγκριση της διαδρομής του ρεύματος μεταξύ tubular και HPD SOFC [http¹⁰]

Στο Σχ. 3.7 γίνεται μια σύγκριση της θεωρητικά αναμενόμενης και της πραγματικής επίδοσης μεταξύ μιας συστοιχίας κελιών καυσίμου tubular και HPD-SOFC [14].



Σχήμα 3.7 Σύγκριση της επίδοσης μεταξύ tubular και HPD SOFC [14]

Συμπερασματικά, μπορεί να ειπωθεί ότι και οι δυο βασικές γεωμετρίες έχουν τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματά τους. Ο αυλωτός σχεδιασμός δεν απαιτεί μόνωση υψηλών θερμοκρασιών και παρουσιάζει σημαντική μηχανική στιβαρότητα. Παρόλα αυτά, έχει υψηλό κόστος, τόσο από άποψη υλικών, όσο και διεργασιών. Ο επίπεδος σχεδιασμός, από την άλλη μεριά, έχει πολύ μικρότερο κόστος, αλλά οι μηχανικές του ιδιότητες είναι φτωχές κι απαιτεί μόνωση υψηλών θερμοκρασιών.

Η κυλινδρική διάταξη αναπτύσσεται από εταιρίες όπως η Siemens-Westinghouse (Γερμανία/ΗΠΑ) και η MHI (Ιαπωνία), ενώ η επίπεδη, από εταιρίες όπως η CFCL (Αυστραλία), η Rolls Royce (MB), η Global Thermoelectric (Καναδάς), η SOFCo (ΗΠΑ) και η Sulzer Hexis (Ελβετία) [16].

3.3 ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ – ΥΛΙΚΑ

Η ανάπτυξη των κατάλληλων υλικών είναι ίσως ο πιο καθοριστικός παράγοντας για την επιτυχή πορεία των κελιών καυσίμου. Έτσι, στην παρούσα εργασία κρίθηκε σκοπιμότερη η ανάλυση των επιμέρους συστατικών στοιχείων του SOFC έχοντας ως κύριο άξονα τα χρησιμοποιούμενα υλικά και τις αντίστοιχες τελευταίες εξελίξεις στο χώρο. Τα υλικά αυτά του κάθε τμήματος του SOFC πρέπει να καλύπτουν τις συγκεκριμένες ανάγκες για τις οποίες προορίζεται η λειτουργία τους. Έτσι η επιλογή τους γίνεται βάση των παρακάτω γενικών κριτηρίων [1, 14].

- ☞ Ικανοποιητική αγωγιμότητα, αντίστοιχη του κάθε συστατικού στοιχείου, για την πραγματοποίηση των επιθυμητών λειτουργιών του κελιού.
- ☞ Επαρκής χημική και δομική σταθερότητα στις συνθήκες λειτουργίας και παρασκευής.
- ☞ Αμελητέα αντιδραστικότητα και διαχυτότητα μεταξύ των στοιχείων του κελιού.
- ☞ Συμβατότητα θερμικής διαστολής μεταξύ των στοιχείων για την αποφυγή αστοχιών και ρωγμών κατά τη λειτουργία.
- ☞ Σημαντική πορώδη ικανότητα των ηλεκτροδίων για τη μεταφορά των αερίων στα ενεργά κέντρα
- ☞ Χαμηλό κόστος.

Η επιλογή βέβαια των κατάλληλων υλικών εξαρτάται σε ένα επόμενο επίπεδο κι από το επιλεγόμενο προς τροφοδότηση καύσιμο –υδρογόνο, μεθάνιο ή άλλοι υδρογονάνθρακες– ή από τον επιθυμητό τύπο αντίδρασης, δηλαδή, εσωτερική αναμόρφωση ή απευθείας οξείδωση (βλέπε §3.4). Ιδιαίτερης σημασίας είναι και η θερμοκρασία λειτουργίας. Η μείωσή της –από τους περίπου 1000°C στους 500-600°C– προτάθηκε σχετικά νωρίς στην εξέλιξη των SOFC [17], αλλά δεν είναι παρά μόνο πρόσφατα που έντονες ερευνητικές προσπάθειες παρατηρούνται προς αυτή την κατεύθυνση. Αποτέλεσμα, η ανάπτυξη νέων, οικονομικά αποτελεσματικών μεθόδων που βασίζονται στις διεργασίες παρασκευής λεπτών νηματίων (thin film) της βιομηχανίας ηλεκτρονικών [1], και που οδηγούν σε κελιά υποστηριζόμενων ηλεκτροδίων ή ηλεκτρολυτών [18, 19], διαμορφώνοντας ένα λιγότερο διακριτό σχήμα ανόδου-ηλεκτρολύτη-καθόδου.

3.3.1 Άνοδοι

Ο ρόλος της ανόδου είναι να καταλύει αποτελεσματικά το τροφοδοτούμενο καύσιμο με τα εισερχόμενα μέσω του ηλεκτρολύτη ιόντα του οξυγόνου. Λόγω του ότι παράγονται ηλεκτρόνια κατά την αντίδραση, η άνοδος πρέπει να είναι ηλεκτρονιακά αγωγίμη, σταθερή στο αναγωγικό περιβάλλον του καυσίμου και να διακρίνεται από επαρκές πορώδες για την ελεύθερη μετακίνηση του καυσίμου και των προϊόντων προς και από την άνοδο αντίστοιχα. Ένα τυπικό υλικό που ικανοποιεί τις παραπάνω απαιτήσεις είναι το νικέλιο, Ni. Παρόλα αυτά, η θερμική διαστολή του νικελίου είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτή της YSZ, που είναι το πιο αντιπροσωπευτικό υλικό για ηλεκτρολύτες (βλέπε §3.3.2). Επιπλέον, το νικέλιο είναι επιρρεπές, στις θερμοκρασίες λειτουργίας του κελιού, σε φαινόμενα τήξης, επιφέροντας έτσι μείωση στο πορώδες της ανόδου. Αυτά τα προβλήματα παρακάμπτονται με τη χρήση ενός σύνθετου κεραμικού-μεταλλικού υλικού (cermet) από Ni και YSZ [20–24]. Σε αυτή την περίπτωση, η YSZ αποτρέπει την τήξη των σωματιδίων του νικελίου και παρέχει συμβατότητα με τον ηλεκτρολύτη στη θερμική διαστολή κι αυξημένη ιοντική αγωγιμότητα για την επέκταση της ζώνης αντίδρασης στην άνοδο, που είναι γνωστή ως “σύνορο των τριών φάσεων” (three-phase boundary, TPB), [25, 14].

Η ηλεκτροχημική αντίδραση μπορεί να λάβει χώρα μόνο στο TPB, όπου η αέρια φάση, ο ιοντικός αγωγός και ο ηλεκτρονιακός αγωγός συνυπάρχουν. Αν υπάρχει ασυνέχεια στη σύνδεση οποιασδήποτε από τις τρεις αυτές φάσεις η αντίδραση δε μπορεί

να πραγματοποιηθεί. Ομοίως, αν τα ιόντα από τον ηλεκτρολύτη ή τα μόρια της αέριας φάσης του καυσίμου δεν καταφέρουν να φτάσουν στο κέντρο (site) της αντίδρασης, ή ακόμα, αν τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να απομακρυνθούν από αυτό, τότε αυτό το σημείο δε μπορεί να συνεισφέρει στη λειτουργία του κελιού [25]. Το μέγεθος του TPB εξαρτάται από τη δομή και τη σύσταση, παρόλα αυτά έχει εκτιμηθεί με θεωρητικές και πειραματικές μεθόδους ότι αυτό εκτείνεται κατά όχι περισσότερο από περίπου 10μm από τον ηλεκτρολύτη στο ηλεκτρόδιο της ανόδου.

Το Ni, το οποίο συνήθως αποτελεί το 30 με 50% της ανόδου, προτιμάται για εκείνες τις εφαρμογές που κάνουν χρήση διεργασιών εσωτερικής αναμόρφωσης, καθώς είναι εξαιρετικός καταλύτης για την αναμόρφωση με υδρατμό (βλέπε §3.4). Στα SOFC απευθείας οξείδωσης όμως, ή σε συνθήκες αναμόρφωσης, που ο λόγος υδρατμού προς καύσιμο είναι μικρότερος του δυο, η χρήση του Ni οδηγεί στο ανεπιθύμητο φαινόμενο του σχηματισμού άνθρακα (coking). Από την άλλη μεριά, όταν εφαρμόζονται υψηλοί λόγοι υδρατμού προς καύσιμο εμφανίζονται θερμικές βαθμίδες που εισαγάγουν τάσεις στο κελί [25, 26, 16].

Προκειμένου να αποφευχθεί η εναπόθεση άνθρακα χωρίς τη χρήση περίσσειας ατμού, έχει σημειωθεί ένα ευρύ πεδίο πειραματισμών. Αυτοί περιλαμβάνουν προσπάθειες για μείωση της καταλυτικής δραστηριότητας του νικελίου με προσθήκη Fe, Cu ή CaO στο Ni/YSZ cermet [27, 28], όπως και τη χρήση Pt, Rd, Ti και Ru, ως καταλύτες αναμόρφωσης. Συγκεκριμένα, τα Ru/YSZ και Ti/YSZ [29, 30] cermet έχουν επιδείξει εξαιρετική δραστηριότητα και υψηλή αντίσταση στο σχηματισμό άνθρακα. Ενθαρρυντικά αποτελέσματα έχουν σημειωθεί ακόμη στην περίπτωση της προσθήκης Ru, Ni ή Ti σε $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CrO}_3$ χρωμίτες [31, 32] για τη χρήση υδρογονανθράκων ή υδρογόνου.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι έρευνες υλικών ανόδου για την απευθείας ηλεκτροχημική οξείδωση των υδρογονανθράκων, και ειδικότερα του μεθανίου, οι οποίες έχουν προσανατολιστεί προς τη χρήση Pd-SDC (Samaria Doped Ceria), Ni-SDC [32–35], Cu-SDC [36] και CuO-ZrO_2 [37]. Τέλος, δραστηριότητα όσον αφορά την αναμόρφωση/μερική οξείδωση του μεθανίου παρατηρείται στη χρήση GDC (Gadolinium Doped Ceria) υλικών [38–40].

3.3.2 Ηλεκτρολύτες

Όπως οι υγροί ηλεκτρολύτες, έτσι και οι στερεοί που χρησιμοποιούνται στις διατάξεις SOFC έχουν την ιδιότητα της αγωγής ιόντων. Αυτά μπορεί να είναι είτε ιόντα οξυγόνου

(αγωγοί ιόντων οξυγόνου), είτε ιόντα υδρογόνου (πρωτονιακοί αγωγοί). Το μεγαλύτερο βάρος της έρευνας κι εφαρμογών για SOFC, βέβαια, έχει δοθεί στους στερεούς ηλεκτρολύτες αγωγής ιόντων οξυγόνου, των οποίων οι βασικές αρχές λειτουργίας και παρασκευής περιγράφονται στη συνέχεια [41], μαζί με την ταξινόμηση και τις τελευταίες εξελίξεις αυτών.

Αγωγοί ιόντων οξυγόνου

Στους αγωγούς ιόντων οξυγόνου, το ρεύμα δημιουργείται από την κίνηση των ιόντων οξειδίων μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Αυτή η κίνηση είναι αποτέλεσμα της θερμικά ενεργοποιούμενης “μεταπήδησης” των ιόντων οξυγόνου, που κινούνται από τη μια θέση του κρυσταλλικού πλέγματος στην άλλη, στην κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου. Η ιοντική αγωγιμότητα, συνεπώς, εξαρτάται ισχυρά από τη θερμοκρασία, και σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να προσεγγίσει τιμές κοντά στα 1 S cm^{-1} , τιμή συγκρίσιμη με την αγωγιμότητα που παρουσιάζουν οι υγροί ηλεκτρολύτες.

Η παραπάνω αξιοσημείωτη ιδιότητα των στερεών αυτών προϋποθέτει ότι οι μη καταλαμβανόμενες θέσεις του κρυστάλλου είναι ίσες με αυτές που καταλαμβάνονται από ιόντα οξυγόνου και ότι η εμπλεκόμενη ενέργεια για τη μετανάστευση από τη μια θέση στην άλλη πρέπει να είναι μικρότερη από 1 eV. Αν και λόγω του μεγάλου μεγέθους των ιόντων οξυγόνου θα περίμενε κανείς πως θα ήταν τα μεταλλικά ιόντα αυτά που μεταναστεύουν κάτω από αυτές τις συνθήκες, στην πραγματικότητα δε συμβαίνει κάτι τέτοιο. Γίνεται φανερό, λοιπόν, πως τα υλικά που παρουσιάζουν αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου θα πρέπει να έχουν ιδιαίτερα ασυνήθιστες δομές, με μερικώς κατειλημμένες θέσεις οξυγόνου, καθιστώντας αυτόματα τα υποψήφια οξείδια σε έναν σχετικά μικρό αριθμό.

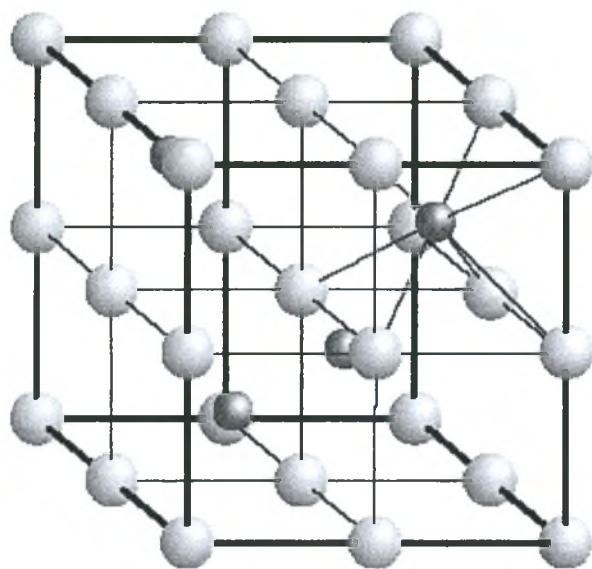
Οι περισσότεροι αγωγοί ιόντων οξυγόνου είναι στην πραγματικότητα μικτοί αγωγοί –άγουν δηλαδή και ηλεκτρόνια– και μόνο πολύ λίγοι μπορούν να χαρακτηρισθούν ως καθαροί αγωγοί ιόντων. Αυτό συμβαίνει, γιατί ακόμα και πολύ μικρές συγκεντρώσεις φορέων ηλεκτρονίων είναι ικανές να οδηγήσουν σε σημαντική κυκλοφορία ηλεκτρονίων, εξαιτίας της πολύ μεγάλης κινητικότητας των τελευταίων και των αντίστοιχων οπών σε σχέση με αυτή των ιόντων.

Αυτή η εικόνα παραλείπει βέβαια το γεγονός ότι στις περισσότερες τεχνολογικές εφαρμογές η χρήση των υλικών αυτών γίνεται κάτω από ακραίες συνθήκες, κατά τις οποίες εφαρμόζεται ή ενεργοποιείται κάποια βαθμίδα μερικής πίεσης οξυγόνου. Ένας

ηλεκτρολύτης, για παράδειγμα, κελιού καυσίμου που τροφοδοτείται με υδρογόνο στην άνοδο και οξυγόνο στην κάθοδο θα πρέπει να διατηρείται σταθερά στους 800°C ή παραπάνω.

Φθοριτες (Fluorites)

Τα φθοριτικά οξείδια (fluorite oxides) είναι κλασσικά υλικά αγωγών ιόντων οξυγόνου. Η κρυσταλλική τους δομή αποτελείται από ένα απλό κυβικό πλέγμα οξυγόνου με εναλλάξ τα χωρικά κέντρα κατειλημμένα από κατιόντα με αριθμό συνδιάταξης οκτώ (Σχ. 3.8). Ο γενικός τύπος τους είναι AO_2 , όπου A είναι ένα μεγάλο τετρασθενές κατιόν. Υλικά με αυτή τη δομή είναι το διοξείδιο του ουρανίου (UO_2), το διοξείδιο του θορίου (ThO_2) και η



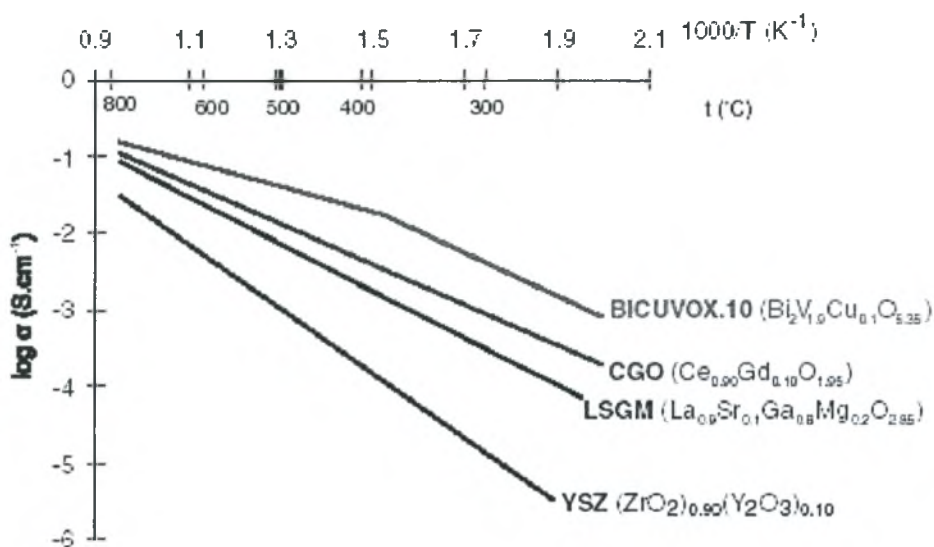
Σχήμα 3.8 Η φθοριτική (AO_2) δομή. Οι κόκκινες θέσεις αντιστοιχούν σε θέσεις κατιόντος και οι μπλε σε θέσεις οξυγόνου [41]

δημήτρια (CeO_2). Το κατιόν Zr^{4+} είναι πολύ μικρό για να διατηρήσει τη φθοριτική δομή και σχηματίζεται είτε σε υψηλές θερμοκρασίες, είτε όταν το ιόν του ζirkονίου αντικαθίσταται μερικώς από ένα άλλο (συνήθως μεγαλύτερο) κατιόν. Αυτή η αντικατάσταση, σύμφωνα με την ορολογία της τεχνολογίας των ημιαγωγών, ονομάζεται *ντοπάρισμα* (doping). Το ντοπάρισμα πραγματοποιείται συνήθως με την αντικατάσταση κατιόντων χαμηλού σθένους στο πλέγμα, με συνέπεια την εισαγωγή διαθέσιμων θέσεων οξυγόνου, έτσι ώστε να διατηρείται η συνολική

ουδετερότητα φορτίου. Αυτές οι διαθέσιμες θέσεις οξυγόνου τροφοδοτούν τις ισοδύναμες θέσεις, επιτρέποντας στα ιόντα οξυγόνου να μεταναστεύσουν, καθιστώντας την ύπαρξή τους ως βασική προϋπόθεση για υψηλή ιοντική αγωγιμότητα.

Μια επιπλέον ιδιαίτερη ιδιότητα της φθοριτικής δομής είναι ότι μπορεί να διατηρήσει υψηλό βαθμό υποκατάστασης και επακόλουθη μη-στοιχειομετρία, διαμορφώνοντας έτσι σημαντικό βαθμό αταξιών. Το ντοπάρισμα των φθοριτικών οξειδίων επιτυγχάνεται, συνήθως, με αντικατάσταση του κατιόντος με μια σπάνια ή αλκαλική γαία. Παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι οι ντοπαρισμένες ζirkονίες, όπως η yttria-stabilised zirconia (YSZ)

με γενικό τύπο $Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$. Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.9, συνθέσεις με αντικατάσταση Y κοντά στο 10% επιδεικνύουν πολύ υψηλή αγωγιμότητα στους 800°C και πάνω, και αποτελούν την κατάλληλη επιλογή ηλεκτρολύτη για εφαρμογές στην περιοχή πάνω από αυτή τη θερμοκρασία. Αύξηση της συγκέντρωσης του πρόσθετου συστατικού οδηγεί στην εισαγωγή περισσότερων διαθέσιμων θέσεων στο πλέγμα, και θα έπρεπε να συνεπάγεται και υψηλότερη αγωγιμότητα. Δυστυχώς όμως αυτή η αντιστοιχία παρατηρείται μόνο σε χαμηλές συγκεντρώσεις ντοπαρίσματος. Μια πρόχειρη ανάλυση θα έλεγε ότι η μέγιστη αγωγιμότητα παρατηρείται όταν είναι διαθέσιμες οι μισές ενδοπλεγματικές θέσεις οξυγόνου. Παρόλα αυτά, αυτό που παρατηρείται είναι ότι η αγωγιμότητα φτάνει σε ένα μέγιστο σε σχετικά μικρό βαθμό ντοπαρίσματος, εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων του κατιόντος αντικατάστασης με την καταναλώτρια φορτίου θέση που εισαγάγει.



Σχήμα 3.9 Η ιοντική αγωγιμότητα κάποιων από τα πιο υποσχόμενα οξείδια ως συνάρτηση της θερμοκρασίας [41]

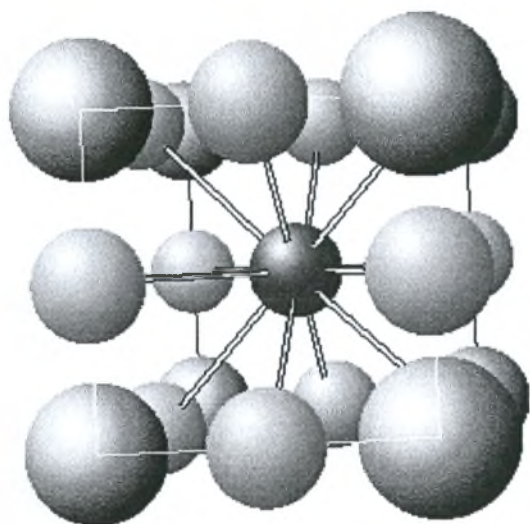
Προκύπτει έτσι, από πειραματικές και θεωρητικές μετρήσεις, ότι για την παρασκευή καλών αγωγών ιόντων οξυγόνου, εκτός από την εισαγωγή διαθέσιμων θέσεων, είναι επιβεβλημένη και η όσο το δυνατόν μικρότερη διατάραξη του κρυσταλλικού πλέγματος. Έτσι εξηγείται και το γεγονός γιατί κάποιοι από τους καλύτερους αγωγούς ιόντων οξυγόνου είναι τα $Zr_{1-x}Sc_xO_{2-\delta}$ και $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ [42, 43], στα οποία το “εγγενές” κατιόν και αυτό της αντικατάστασης έχουν πολύ μικρή διαφορά μεγέθους. Η Zirconia-Scandia δεν πολύ προτιμάται για λόγους κόστους, αλλά το επόμενο καλύτερο υλικό, YSZ, είναι το

τυπικό υλικό για SOFC υψηλών θερμοκρασιών, με το GCO να αποτελεί ισχυρό υποψήφιο για κελιά που λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες (έως και 550°C).

Περοβσκίτες (Perovskites)

Η δομή του περοβσκίτη (Σχ. 3.10) είναι σχετικά απλή κι έχει τη στοιχειομετρία ABO_3 . Τυπικά το A είναι ένα μεγάλο κατιόν σπάνιας γαίας και το B ένα μικρότερο, συνήθως μέταλλο μετάπτωσης, κατιόν. Το ενδιαφέρον με αυτή τη δομή είναι ακριβώς ότι υπάρχουν δυο κατιόντα που μπορούν να αντικατασταθούν, οδηγώντας έτσι σε πολύ μεγαλύτερο αριθμό πιθανών αγωγών ιόντων οξυγόνου.

Κάποια από αυτά τα υλικά χαρακτηρίζονται ως καθαροί αγωγοί ιόντων και χρησιμοποιούνται σαν ηλεκτρολύτες σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες (650-800°C). Από τους περοβσκίτες που έχουν εξετασθεί μέχρι σήμερα μόνο τα υλικά που βασίζονται στο



Σχήμα 3.10 Η περοβσκιτική (ABO_3) δομή, όπου η κόκκινη σφαίρα είναι το κατιόν A, οι πράσινες τα κατιόντα B και οι μπλε τα ιόντα οξυγόνου [41]

$LaGaO_3$ έχει βρεθεί ότι είναι κατάλληλα για ιοντικές εφαρμογές [44]. Συγκεκριμένα, τα LSGM υλικά έχουν καλύτερη συμπεριφορά από κάποιους φθορίτες σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Έχει ενδιαφέρον η περαιτέρω ανάπτυξη αυτών με την πρόσθεση μικροποσοτήτων Co στη B θέση, η οποία έχει βρεθεί ότι βελτιώνει τη συμπεριφορά, ενώ αποτελέσματα έχουν δημοσιευθεί [45, 46] για την περίπτωση του $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ δίνοντας συγκρινόμενες τιμές αγωγιμότητας με αυτές του ντοπαρισμένου CeO_2 [5].

Lamox

Σε μια προσπάθεια παρέκκλισης από το συμβατικό τρόπο σκέψης όσον αφορά τους αγωγούς ιόντων, η ομάδα του Lacotte στο Le Mans της Γαλλίας ανέπτυξε την οικογένεια των Lamox οξειδίων αγωγών ιόντων. Τα υλικά που βασίζονται στο $La_2Mo_2O_9$ συστατικό είναι ανταγωνιστικά των υπάρχοντων ηλεκτρολυτών σε θερμοκρασίες άνω των 600°C, στους οποίους πραγματοποιείται α-β μετάπτωση φάσης. Συνδεδεμένη με αυτή τη μετάβαση είναι η δραματική βελτίωση στην ιοντική αγωγιμότητα κατά δυο περίπου τάξεις μεγέθους, έτσι ώστε να έχει παρατηρηθεί η τιμή των 0.03 S cm^{-1} στους 720°C περίπου.

Απατίτες (Apatites)

Μια πρόσφατη εξέλιξη στο χώρο είναι τα οξείδια δομής apatite. Διάφορες ερευνητικές ομάδες έχουν προτείνει συνθέσεις της μορφής $\text{La}_{10-x}\text{Ge}_6\text{O}_{26+y}$ και $\text{La}_{10-x}\text{Si}_6\text{O}_{26+y}$. Αυτά τα υλικά έχει εξακριβωθεί ότι έχουν σχετικά υψηλά επίπεδα κινητικότητας ιόντων οξειδίων με ντοπάρισμα υλικού Sr, με το $\text{La}_9\text{SrGe}_6\text{O}_{26.5}$ να δίνει $0,14 \text{ S cm}^{-1}$ στους 950°C . Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, αυτή η σύνθεση έχει υψηλότερα επίπεδα ιοντικής αγωγιμότητας από την YSZ, κατά μισή τάξη μεγέθους περίπου. Αν και αυτές οι επιδόσεις είναι ενθαρρυντικές, απαιτούνται ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες για τη σύνθεση και την παρασκευή τους, και λίγα είναι γνωστά για τη συμβατότητά τους με τα ήδη υπάρχοντα υλικά ηλεκτροδίων.

Πρωτονιακοί αγωγοί

Αν και οι αγωγοί ιόντων οξυγόνου έχουν κυριαρχήσει στο χώρο των κελιών καυσίμου τύπου SOFC, οι πρωτονιακοί αγωγοί εμφανίζονται τελευταία σαν μια βιώσιμη και πολλά υποσχόμενη λύση.

Στην περίπτωση του υλικού BaZrO_3 , σε αναλογία με τους αγωγούς ιόντων οξυγόνου περοβσκίτες, η μεταφορά πρωτονίων επιτυγχάνεται ντοπάροντάς το αρχικά με ένα τρισθενές στοιχείο (όπως η Y) στη Zr θέση, έτσι ώστε να εισαχθούν διαθέσιμες θέσεις O. Το υλικό στη συνέχεια εκτίθεται σε ατμόσφαιρες που περιέχουν νερό, με τις ρίζες υδροξυλίου αυτού να τοποθετούνται στις σχηματιζόμενες διαθέσιμες θέσεις O, και το εναπομείναν πρωτόνιο να προσδένεται σε κάποιο άλλο άτομο οξυγόνου του κρυσταλλικού πλέγματος. Αυτός όμως ο δεσμός των πρωτονίων είναι ασθενής, κι έτσι η μεταφορά φορτίου επιτυγχάνεται καθώς αυτά μεταπηδούν από το ένα άτομο οξυγόνου στο άλλο.

Σε σύγκριση με άλλους συσχετιζόμενους περοβσκίτες, όπως οι BaCeO_3 και SrCeO_3 που έχουν εξετασθεί, το BaZrO_3 προσφέρει υψηλή αγωγιμότητα κι εξαιρετική χημική σταθερότητα έναντι της αντίδρασης με CO_2 . Παρόλα αυτά, είναι ιδιαίτερα δυσκατέργαστο, με αποτέλεσμα η επεξεργασία πυκνών ηλεκτρολυτικών νηματίων από αυτό το υλικό να παραμένει σημαντική πρόκληση [5].

3.3.3 Κάθοδοι

Ο ρόλος της καθόδου, σε αντιστοιχία με αυτόν της ανόδου, είναι να επιτυγχάνει ικανοποιητική διασπορά του οξυγόνου στην επιφάνειά της και να άγει τα ηλεκτρόνια που

φθάνουν από την άνοδο για την πραγματοποίηση της αναγωγής του οξυγόνου στο TPB, με ταυτόχρονη ικανοποίηση των απαιτήσεων για συμβατότητα. Για το σκοπό αυτό έχει αναπτυχθεί μια πληθώρα περοβσκιτικών κι άλλων υλικών.

Περοβσκίτες-μικτοί αγωγοί

Σημαντικές εξελίξεις έχουν σημειωθεί στο χώρο των περοβσκιτών και των περοβσκιτικών μικτών αγωγών ιόντων-ηλεκτρονίων για χρήση ως υλικά καθόδων στα SOFC [41]. Αν και περισσότερη από αυτή τη δουλειά έχει γίνει για εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών με ηλεκτρολύτες ζirkονίας, πρόσφατα η προσοχή έχει εστιαστεί στις εφαρμογές χαμηλότερων θερμοκρασιών με χρήση ντοπαρισμένου CeO_2 ηλεκτρολύτη. Τα κριτήρια κι εδώ για την επιλογή του καλύτερου υλικού για την κάθοδο δε βασίζονται μόνο στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά, αλλά και στην ικανοποιητική συμβατότητα με τον ηλεκτρολύτη. Συνεπώς, είναι αναγκαία η βελτιστοποίηση των περοβσκιτικών οξειδίων μέσω στρατηγικών ντοπαρίσματος.

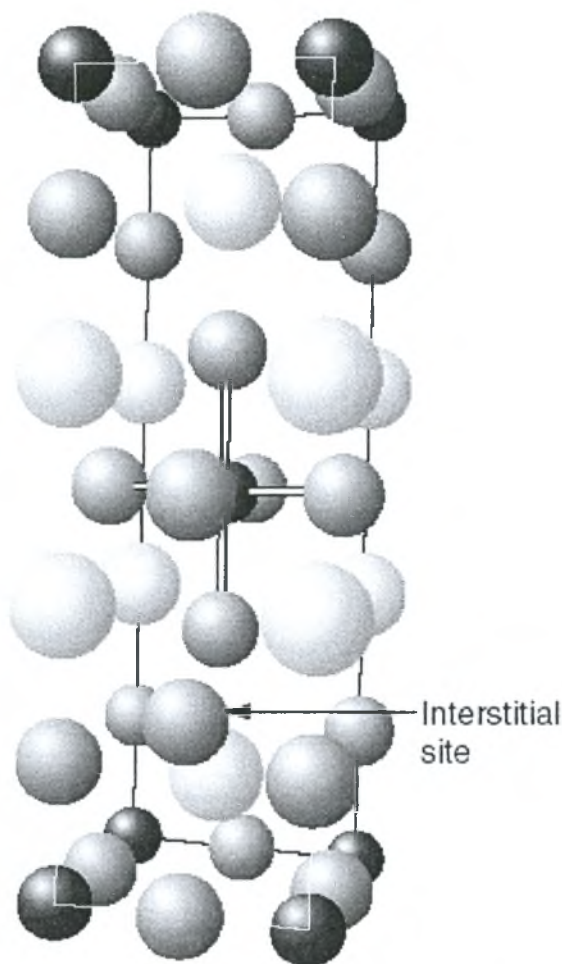
Στις αρχικές υποψήφιες για καθοδική χρήση ενώσεις περιλαμβάνονταν οι LaCoO_3 , BaCoO_3 και LaMnO_3 [47] περοβσκίτες. Είχε βρεθεί ότι κάθε μια από αυτές τις στοιχειομετρικές συνθέσεις ήταν ακατάλληλη όσον αφορά τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες, αλλά ότι με ντοπαρίσμα της A θέσης με μια αλκαλική γαία, όπως το Sr, ή La στην περίπτωση του BaCoO_3 [48], μπορούσε να επιτευχθεί δραματική βελτίωση της συμπεριφοράς της καθόδου. Από αυτές τις έρευνες αποδείχτηκε ότι η ιοντική αγωγιμότητα του $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) ήταν από τις υψηλότερες και η ηλεκτρική του αγωγιμότητα σχετικά χαμηλή, ενώ το Mn ανάλογο (LSM) [49] βρέθηκε να έχει ηλεκτρική αγωγιμότητα της τάξης των 300 S cm^{-1} , αλλά φτωχή ιοντική. Αντικατάσταση της La θέσης με Pr ($\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$) υποστηρίζεται ότι βελτιώνει περαιτέρω τις ηλεκτρικές ιδιότητες [50].

Είναι φανερό, λοιπόν, πως κάθε υλικό έχει τόσο πλεονεκτήματα, όσο και μειονεκτήματα, αν και για την περίπτωση του LSC, οι θερμομηχανικές του ιδιότητες καθιστούν τη χρήση του με τους υπάρχοντες ηλεκτρολύτες σχεδόν απαγορευτική. Έτσι, προτάθηκε από ερευνητικές ομάδες στο Imperial College of London και το πανεπιστήμιο του Missouri η λύση του συν-ντοπαρίσματος με Fe στη B θέση σχηματίζοντας τη σύνθεση $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ [41, 51]. Ο σίδηρος βρέθηκε ότι μειώνει το συντελεστή θερμικής διαστολής επιφέροντας όμως και μικρή μείωση στην ιοντική αγωγιμότητα σε χαμηλές κυρίως θερμοκρασίες. Παραλλαγή του παραπάνω υλικού, το $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

(LSNF) έδειξε, από την άλλη, μειωμένη ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες άνω των 600°C [52]. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν ακόμα και πρόσφατες έρευνες σε $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$ [53] και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ [54] συστήματα. Ανάμεσα στις ελκυστικές προτάσεις για υλικά καθόδου είναι επιπλέον οι Gd περοβσκίτες και οι συνθέσεις $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC) που έχουν αναπτυχθεί στο Imperial College of London και λειτουργούν σε θερμοκρασίες τόσο χαμηλές όσο οι 500°C.

Παρόλα τα προβλήματα των περοβσκιτικών καθόδων τύπου LSM, αρκετοί εμπορικοί

κατασκευαστές, όπως η Siemens Westinghouse, η Rolls Royce και η Sulzer-Hexis έχουν υιοθετήσει τη χρήση τους κι ενδέχεται να τις χρησιμοποιήσουν στην πρώτη γενιά εμπορικά διαθέσιμων SOFC.



Σχήμα 3.11 Αναπαράσταση της δομής $\text{A}_2\text{BO}_{4+\delta}$, όπου οι κόκκινες σφαίρες είναι τα κατιόντα B, οι κίτρινες τα κατιόντα A και οι μπλε τα ιόντα οξυγόνου. Δείχνεται επίσης μια θέση παρεμβολής οξυγόνου [41]

K_2NiF_4

Καθώς η ανάπτυξη των περοβσκιτικών οξειδίων φαίνεται να είναι κοντά στη βέλτιστη, ενδιαφέρον έχει εκδηλωθεί για εναλλακτικούς τύπους μικτών αγωγών και ειδικότερα τη δομή K_2NiF_4 ($\text{A}_2\text{BO}_{4+\delta}$) (Σχ. 3.11), στην οποία υπάρχουν επίπεδα ABO_3 διαχωριζόμενα από AO. Είναι αυτή η ιδιαίτερη δομή που παρουσιάζει ενδιαφέρον, μιας κι επιτρέπει μεγάλη ελαστικότητα στη στοιχειομετρία του οξυγόνου. Συγκεκριμένα, είναι δυνατή η ενσωμάτωση πρόσθετου οξυγόνου στο δίκτυο των θέσεων παρεμβολής

που σχηματίζεται από τη στοιχειομετρία των τεσσάρων οξυγόνων. Καθώς το υλικό οξειδώνεται, η περίσσεια οξυγόνου ($\delta > 0$) καταλαμβάνει μερικώς αυτές τις θέσεις παρεμβολής, πληρώνοντας τα κριτήρια για ιοντική αγωγιμότητα.

Έρευνες στο Imperial College of London και το πανεπιστήμιο του Aveiro της Πορτογαλίας πάνω σε $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ υλικά έδωσαν ανταγωνιστικά αποτελέσματα στους 500-

800°C, και η ανάπτυξη δοκιμαστικών κελιών από $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Pr}$) στο Institut de Chimie de la Matière Condensée στο Bordeaux [55] κατέδειξε τη σημασία χρήσης εναλλακτικών στοιχείων για τη βελτίωση της συμπεριφοράς.

3.3.4 Διασυνδέσεις

Ο ρόλος της διασύνδεσης (interconnection), ανεξαρτήτως επίπεδης ή κυλινδρικής γεωμετρίας, είναι διπλός. Παρέχει ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ της ανόδου ενός κελιού και της καθόδου του γειτονικού του, και λειτουργεί ως φυσικό φράγμα για την προστασία του υλικού της καθόδου από το αναγωγικό περιβάλλον του καυσίμου στην πλευρά της ανόδου, και ισοδύναμα προστατεύει το υλικό της ανόδου από το οξειδωτικό περιβάλλον της καθόδου. Τα κριτήρια για την επιλογή υλικών διασύνδεσης μπορεί να ειπωθεί ότι είναι τα πιο αυστηρά σε σχέση με τα υπόλοιπα δομικά στοιχεία του κελιού καυσίμου. Συγκεκριμένα, η βαθμίδα του χημικού δυναμικού που απορρέει από τις σημαντικές διαφορές στη μερική πίεση του οξυγόνου, μεταξύ του οξειδωτικού και του καυσίμου, θέτει σοβαρότατους περιορισμούς στην επιλογή υλικών για διασύνδεση. Προκειμένου οι διασυνδέσεις να εξυπηρετούν το σκοπό για τον οποίο προορίζονται πρέπει να τηρούνται οι ακόλουθες προϋποθέσεις [56]:

- ☑ Κάτω από συνθήκες λειτουργίας SOFC, πρέπει να επιδεικνύουν εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα, κατά προτίμηση κοντά στο 100%.
- ☑ Πρέπει να έχουν επαρκή σταθερότητα όσον αφορά τις διαστάσεις, τη μικροδομή, τη χημεία και τη φάση, σε θερμοκρασίες λειτουργίας κοντά στους 800°C, τόσο σε αναγωγικές όσο κι οξειδωτικές ατμόσφαιρες, μιας κι εκτίθενται στο καύσιμο, από τη μια, και στο οξυγόνο από την άλλη μεριά.
- ☑ Η διαπερατότητα για το οξυγόνο και το υδρογόνο πρέπει να είναι ιδιαίτερα μικρή για την ελαχιστοποίηση της απευθείας ανάμιξης του οξυγόνου και του καυσίμου κατά τη λειτουργία του κελιού. Γίνεται φανερό από την εξίσωση του Nernst (βλέπε Εξ. 2.14) ότι μικρή μείωση στη μερική πίεση του οξυγόνου και υδρογόνου, προκαλούμενη από ενδεχόμενη διαρροή στις διασυνδέσεις, μπορεί να οδηγήσει σε αξιοσημείωτη μείωση της τάσης ανοιχτού κυκλώματος, επηρεάζοντας αρνητικά την ηλεκτρική απόδοση του κελιού. Για διασυνδέσεις κεραμικού τύπου η μη διαπερατότητα αερίου μπορεί να επιτευχθεί μόνο με πλήρη συμπίκνωση κατά την παρασκευή.

- ☑ Η σταθερά θερμικής διαστολής (Thermal Expansion Coefficient - TEC) των διασυνδέσεων πρέπει να είναι συγκρίσιμη με αυτή των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη, έτσι ώστε να ελαχιστοποιούνται οι θερμικές τάσεις κατά την έναυση και παύση της λειτουργίας της συστοιχίας των κελιών καυσίμου.
- ☑ Εξαιρετική αντίσταση σε οξειδωση, θείωση κι ανθρακοποίηση απαιτείται όταν χρησιμοποιούνται μεταλλικές διασυνδέσεις.
- ☑ Η διασύνδεση πρέπει να είναι εύκολη στην κατασκευή για την προώθηση της μαζικής παραγωγής.
- ☑ Πρέπει τέλος να παρουσιάζει επαρκή αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες, κυρίως στην επίπεδη γεωμετρία στην οποία εξυπηρετεί και σαν δομικό στοιχείο.

Οι χρησιμοποιούμενες στο χώρο υλοποιήσεις διακρίνονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες: τις διασυνδέσεις που κατασκευάζονται από κεραμικά υλικά και αυτές που κατασκευάζονται από μεταλλικά. Αναλυτικά, οι εξελίξεις στους δυο τύπους περιγράφονται στη συνέχεια.

Κεραμικού τύπου

Η έρευνα των κατάλληλων υλικών για διασυνδέσεις έχει εστιαστεί στην οικογένεια των σύνθετων κεραμικών οξειδίων με περοβσκιτική δομή. Το LaCrO_3 είναι το πιο σύνηθες υποψήφιο υλικό μιας και παρουσιάζει σχετικά υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, τόσο σε αναγωγικές, όσο κι οξειδωτικές ατμόσφαιρες, μέτρια σταθερότητα στα περιβάλλοντα του κελιού καυσίμου και αρκετά καλή συμβατότητα με τα άλλα μέρη του κελιού, όσον αφορά τη φάση, τη μικροδομή και τη θερμική διαστολή. Για την περαιτέρω βελτίωση των επιδόσεων αυτού του οξειδίου, συχνά γίνεται ντοπάρισμα των La ή Cr θέσεων με Sr, Ca και Mg, Fe, Ni, Cu, Co, αντίστοιχα. Το ντοπαρισμένο LaCrO_3 αποτελεί μέχρι σήμερα το υλικό προτίμησης για εφαρμογές διασύνδεσης SOFC αυλωτής γεωμετρίας.

Μεταλλικού τύπου

Στην επίπεδη γεωμετρία ο ρόλος της διασύνδεσης/διπολικής πλάκας επεκτείνεται και στη λειτουργία ως μέσο μηχανικής υποστήριξης των κεραμικών τμημάτων, κατασκευαστικής σύνδεσης των εξωτερικών εσόδων κι εξόδων και ως κανάλι διανομής του αερίου. Τα κεραμικά του τύπου LaCrO_3 δεν μπορούν να ικανοποιήσουν τις παραπάνω προϋποθέσεις, εξαιτίας του υψηλού κόστους κατασκευής των ανάλογων μεγάλου μεγέθους και υψηλής πολυπλοκότητας διασυνδέσεων.

Την απάντηση σε αυτό το σημείο έρχονται να δώσουν οι μεταλλικές διασυνδέσεις, που προσφέρουν υψηλότερη ηλεκτρονιακή και θερμική αγωγιμότητα από το LaCrO_3 , καθώς και χαμηλό κόστος, ευκολία στην κατασκευή και λειτουργικότητα. Παρόλα αυτά, για τη βιωσιμότητά τους σε επίπεδες γεωμετρίες πρέπει να παρουσιάζουν επαρκή μηχανική αντοχή στη θερμοκρασία λειτουργίας, ικανοποιητική αντοχή σε οξείδωση, διάβρωση και σχηματισμό άνθρακα, και καλή θερμική και χημική συμβατότητα με τα υλικά των ηλεκτροδίων. Παράλληλα με την προσπάθεια αντικατάστασης του LaCrO_3 , σημειώνεται και η τάση για μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας μεταξύ 600 και 800°C, μιας και οι μεταλλικές διασυνδέσεις το επιτρέπουν. Γεγονός είναι όμως ότι δεν υπάρχει εμπορικά διαθέσιμο κράμα χαμηλού κόστους που να πληροί όλες τις παραπάνω προϋποθέσεις. Οι μέχρι τώρα προσπάθειες έχουν εστιαστεί σε κράματα χρωμίου και σιδήρου.

Τα κράματα χρωμίου προτιμώνται ως υλικά διασυνδέσεων, λόγω της μέτριας και αρκετά καλής τους αντίστασης σε οξείδωση και διάβρωση, αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα, έχει αναφερθεί ότι το Cr_2O_3 έχει σχετικά μικρότερη ηλεκτρική αντίσταση από άλλα οξειδία σε υψηλές θερμοκρασίες. Από την άλλη, τα Al_2O_3 , SiO_2 και MgO οξειδία είναι από τα πιο επιρρεπή σε υψηλές θερμοκρασίες, κι έτσι ο σχηματισμός τους στις μεταλλικές διασυνδέσεις είναι ανεπιθύμητος.

Μια άλλη ελκυστική ιδιότητα των κραμάτων χρωμίου είναι ότι η θερμική τους διαστολή είναι όμοια με αυτή των κεραμικών τμημάτων του SOFC. Η υψηλή, όμως, ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του Cr_2O_3 αντισταθμίζεται από το μεγάλο ρυθμό ανάπτυξης αυτού, ώστε ένας συνδυασμός των δυο ιδιοτήτων να πρέπει να γίνει για την επίτευξη της βέλτιστης λύσης. Για τη βελτίωση δε της αντίστασης σε οξείδωση των κραμάτων αυτών, γίνεται πρόσμιξη μικρών ποσοτήτων αντιδραστικών στοιχείων, όπως τα Y, Ce, La και Zr, σε μορφή μετάλλου ή οξειδίου. Μια εγγενής αδυναμία των κραμάτων χρωμίου είναι ο σχηματισμός πτητικού Cr σε συνθήκες λειτουργίας SOFC. Η επικάλυψη με ντοπαρισμένους LaCrO_3 περοβσκίτες προβάλλει ως πολλά υποσχόμενη λύση για την αποφυγή εξάτμισης του χρωμίου, τη μείωση της κλίμακας οξειδίου και τη βελτίωση της χημικής συμβατότητας με τα υπόλοιπα τμήματα του SOFC, με την προϋπόθεση ότι η ηλεκτρική αντίσταση δεν αυξάνεται αισθητά.

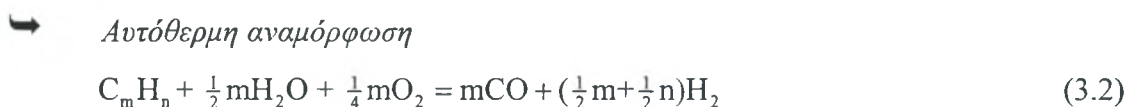
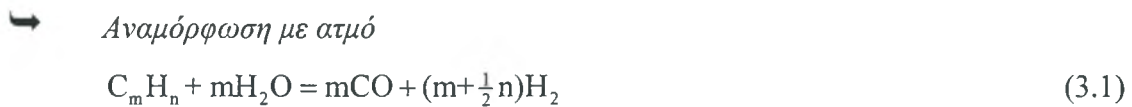
Σε σύγκριση με τα κράματα του χρωμίου, αυτά του σιδήρου είναι ανταγωνιστικά όσον αφορά την ολκιμότητα, τη λειτουργικότητα και το χαμηλό κόστος. Δυο είναι οι βασικοί τύποι αυτών των κραμάτων που ερευνώνται για ενδεχόμενη εφαρμογή ως υλικά διασυνδέσεων: τα Fe-Cr-Mn και Fe-Cr-W, λόγω της σχετικά μικρής TEC. Και οι δυο

τύποι περιέχουν τουλάχιστον 17% κ.β. Cr, εμφανίζοντας κι αυτοί το πρόβλημα της πτητικότητας του Cr. Υλικά του τύπου Fe-Cr-Ni και Fe-Cr-Ti, από την άλλη, δεν ενδείκνυνται, εξαιτίας της απότομης αύξησης βάρους που παρουσιάζουν λόγω οξείδωσης. Αντίθετα, η πρόσμιξη μιας σπάνιας γαίας, όπως η Y, επιβραδύνει αισθητά την οξειδωτική κινητική. Σχετικά με τη συμβατότητα της θερμικής διαστολής των κραμάτων σιδήρου με αυτή του ηλεκτρολύτη, το σύστημα Fe18Cr9W παρουσιάζει την καλύτερη συμπεριφορά. Επιπλέον, η πρόσμιξη μικροποσοτήτων La, Ce ή misch μετάλλου (La+Ce) είναι καθοριστικής σημασίας για την εξασφάλιση μιας βραδείας ανάπτυξης της οξείδωσης. Ίχνη Zr κάτω του 1% κ.β. έχει βρεθεί ότι βελτιώνουν αποτελεσματικά την αντίσταση σε οξείδωση του Fe18Cr9W.

3.4 ΚΑΥΣΙΜΑ

Η ευελιξία στην επιλογή καυσίμου για την τροφοδοσία κελιών καυσίμου τύπου SOFC αποτελεί αναμφισβήτητα ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα αυτής της υλοποίησης. Οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας και η δυνατότητα για εξωτερική/εσωτερική αναμόρφωση κι απευθείας οξείδωση υδρογονανθράκων είναι που διαμορφώνουν το μεγάλο εύρος επιλογών.

Η εξωτερική αναμόρφωση αναφέρεται στην αντίδραση του υδρογονάνθρακα με νερό προς παραγωγή H₂ και CO πριν αυτός εισαχθεί στο SOFC, ενώ η εσωτερική στην πραγματοποίηση της αντίδρασης αυτοθερμικά μέσα στο θάλαμο της ανόδου. Οι γενικές αντιδράσεις για τις παραπάνω διεργασίες περιγράφονται ως εξής [57]:

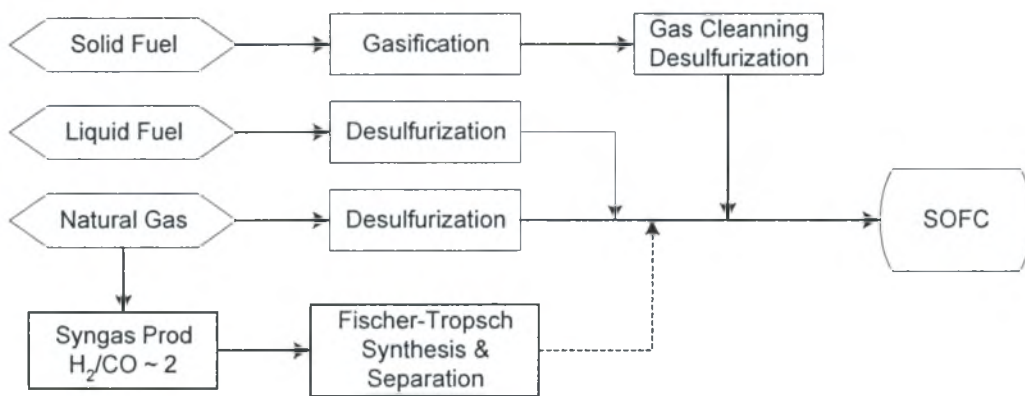


Όπως γίνεται φανερό, ανεξαρτήτως χρησιμοποιούμενου καυσίμου, αυτό που ουσιαστικά συμμετέχει στην ηλεκτροχημική οξείδωση είναι το μίγμα H₂ + CO με τις συνολικές αντιδράσεις



Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αντίθεση με την περίπτωση των κελιών PEM, στα οποία το CO αποτελεί ισχυρό δηλητήριο για τον καταλύτη, στα SOFC αυτό χρησιμοποιείται ως καύσιμο.

Οι αυστηροί περιορισμοί που ισχύουν όσον αφορά τα επίπεδα θείου κι αρωματικών ουσιών που περιέχουν τα καύσιμα, όπως κι ο κίνδυνος δηλητηρίασης των εμπλεκόμενων με την επεξεργασία καταλυτών, διαμορφώνουν το ακόλουθο σχήμα επεξεργασίας συμβατικών καυσίμων για την τροφοδοσία του SOFC (Σχ. 3.12)



Σχήμα 3.12 Βήματα επεξεργασίας αέριων, υγρών και στερεών καυσίμων για τη τροφοδοσία διατάξεων SOFC [57]

Ο ισχυρότερος υποψήφιος για την τροφοδοσία των SOFC, στην πρώτη φάση εμπορευματοποίησής τους, δε θα μπορούσε να είναι άλλος από το φυσικό αέριο, αν αναλογιστεί κανείς την ήδη υπάρχουσα υποδομή, το χαμηλό κόστος και τις σχετικά υψηλές επιδόσεις που αυτό προσφέρει. Άλλα συμβατικά καύσιμα τα οποία έχουν εξετασθεί είναι το βουτάνιο [36], το προπάνιο, το ντίζελ και το υγροποιημένο αέριο πετρελαίου (Liquefied Petroleum Gas – LPG) [58]. Στις εναλλακτικές λύσεις μπορούν να συμπεριληφθούν αυτές της χρήσης δι-μεθυλ-αιθέρα [59] ή αμμωνίας [60].

Η μόνη πρόταση όμως που έρχεται με αξιώσεις να συμβάλει στα σχέδια για αειφόρο ανάπτυξη κι απεμπλοκή από τα ορυκτά καύσιμα είναι αυτή της χρήσης βιομάζας. Το προκύπτον από την επεξεργασία της βιομάζας καύσιμο μπορεί να είναι είτε αέριο (βιοαέριο) [61, 62], είτε υγρό, όπως η αιθανόλη. Η τελευταία αυτή λύση αποτελεί

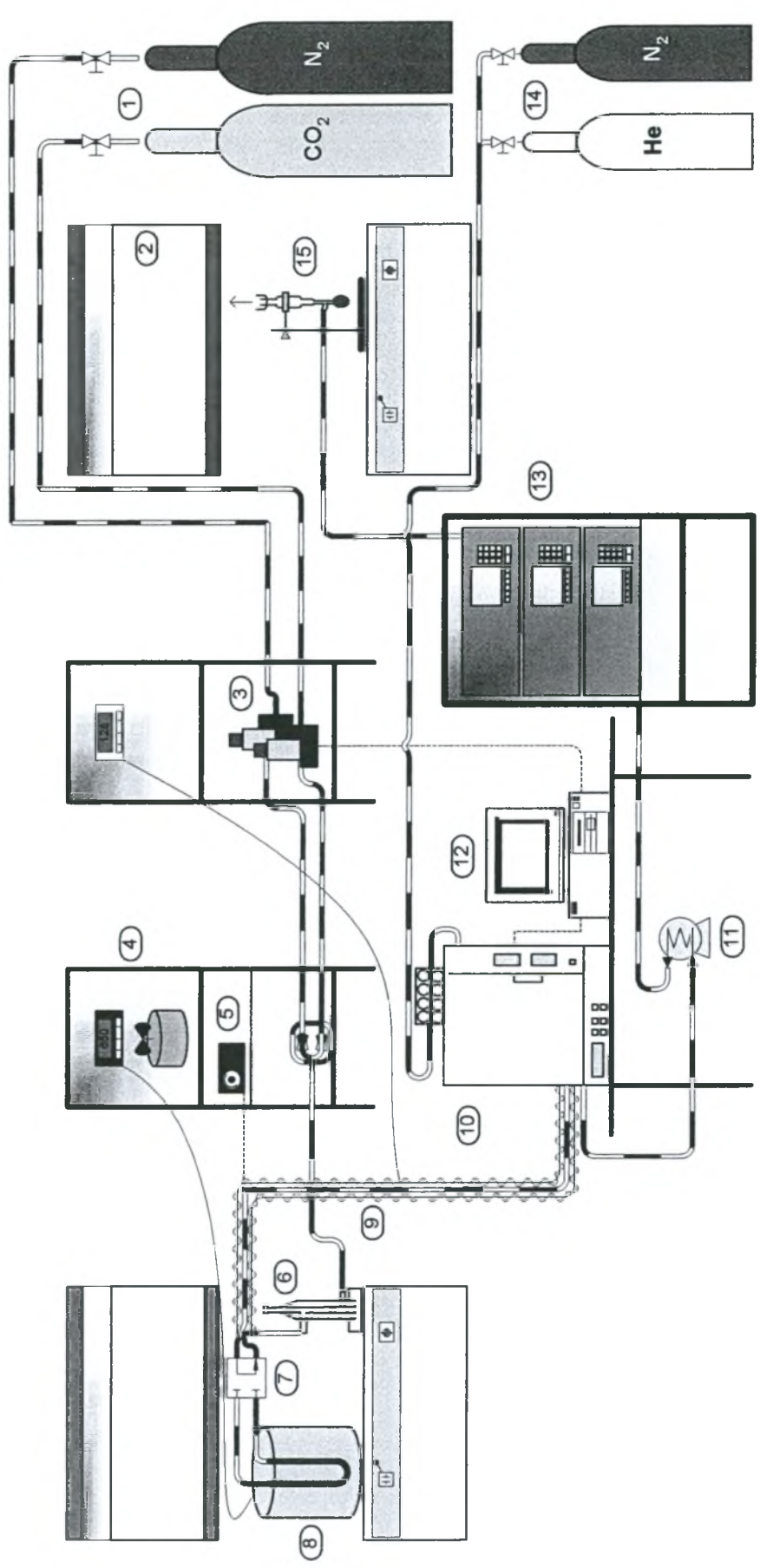
και το προς διερεύνηση θέμα του πειραματικού μέρους της παρούσας εργασίας, η σπουδαιότητα του οποίου αναλύεται διεξοδικά στο 5^ο κεφάλαιο. Πριν όμως την παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων, λόγος γίνεται για την πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε.



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Για την πραγματοποίηση των πειραματικών μετρήσεων, των οποίων τα αποτελέσματα και η σκοπιμότητα συζητούνται στο επόμενο κεφάλαιο, χρησιμοποιήθηκε η διάταξη που έχει σχεδιαστεί κι αναπτυχθεί στο εργαστήριο ΕΣΜΕ (Σχ. 4.1). Στο κείμενο που ακολουθεί αναλύονται διεξοδικά τα σημαντικότερα τμήματα αυτής και περιγράφεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε. Συγκεκριμένα, γίνεται διάκριση των τμημάτων της διάταξης σε σύστημα τροφοδοσίας, σύστημα αντιδραστήρα, σύστημα ανάλυσης και σύστημα καταγραφής κι επεξεργασίας. Τέλος, πριν την περιγραφή της ακολουθούμενης διαδικασίας, λόγος γίνεται για ζητήματα βαθμονόμησης και σφάλματος.



- | | | | |
|-------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| 1. Φιάλες αερίων τροφοδοσίας | 6. Κορεστής | 11. Συμπυκνωτής | Θερμοστοχείο |
| 2. Απαιγωγός | 7. Τετραοδική βαλβίδα bypass | 12. Η/Υ | Σωλήνωση |
| 3. Ψηφιακά ροόμετρα μάζας | 8. Σύστημα φούρνου-αντιδραστήρα | 13. Αναλυτές αερίων | Ηλεκτρική/Ηλεκτρονική σύνδεση |
| 4. Σύστημα θερμορρυθμιστή-γιαγιάς | 9. Θερμιαντικός μανδύας | 14. Φιάλες αερίων χρωματογράφου | |
| 5. Τροφοδοτικό θερμομαντικού μανδύα | 10. Αέριος χρωματογράφος | 15. Ροόμετρο φυσαλίδας | |

Σχήμα 4.1 Αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης

4.2 ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ

Το σύστημα τροφοδοσίας αερίων ή υγρών στην αέρια φάση που χρησιμοποιήθηκε μπορεί να διακριθεί στα ακόλουθα συστατικά στοιχεία:

- Αέρια σε φιάλες υπό πίεση (200 atm)
- Δίκτυο σωληνώσεων χαλύβδινων σωλήνων διαμέτρου 1/8"
- Θερμαντικός μανδύας επένδυσης σωληνώσεων
- Διοδικές και τετραοδικές βαλβίδες για τη σωστή διανομή των αερίων
- Ψηφιακά ροόμετρα μάζας (Digital Mass Flow Controllers)
- Κορεστής
- Συμπυκνωτής ατμών
- Ροόμετρο φυσαλίδας
- Απαγωγός αερίων

4.2.1 Ψηφιακά Ροόμετρα Μάζας (Digital Mass Flow Controllers)

Περιγραφή

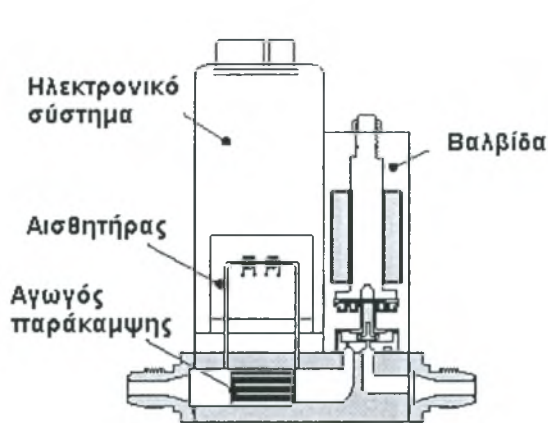
Για τον έλεγχο της ροής των αερίων χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα ψηφιακά ροόμετρα μάζας Brooks 5850S Smart Mass Flow Controllers. Η επιλογή ψηφιακών ροόμετρων, σε σύγκριση με αυτή των αναλογικών, εξασφαλίζει μεγαλύτερη ακρίβεια στον έλεγχο της ροής των αερίων, ευκολία στο χειρισμό τους κι άμεση επικοινωνία με ηλεκτρονικό υπολογιστή για την αυτοματοποίηση της διεργασίας με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού.

Το ψηφιακό ροόμετρο (Σχ. 4.2) αποτελείται από δυο βασικά μέρη:

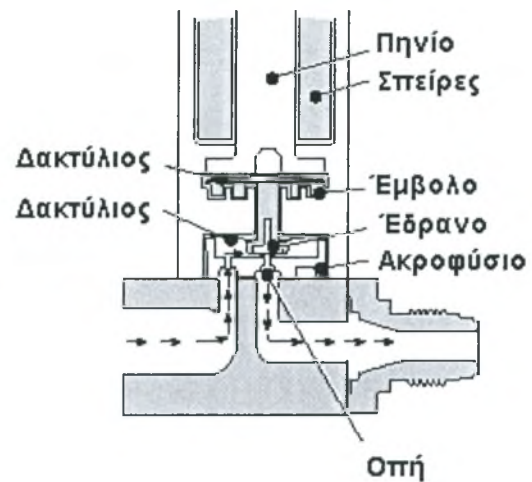
1. Τον μετρητή ροής μάζας και
2. τον αναλογικό ρυθμιστή.

Ο μετρητής ροής μάζας χωρίζει τη ροή του αερίου μεταξύ ενός θερμικού αισθητήρα κι 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 κι από το ηλεκτρονικό σύστημα ρύθμισης της. Ο ρυθμιστής μετατοπίζει τη βαλβίδα, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή ροή.



Σχήμα 4.2 Ψηφιακό ροόμετρο μάζας [63]



Σχήμα 4.3 Απεικόνιση λειτουργίας αναλογικού ρυθμιστή [63]

Αρχή Λειτουργίας

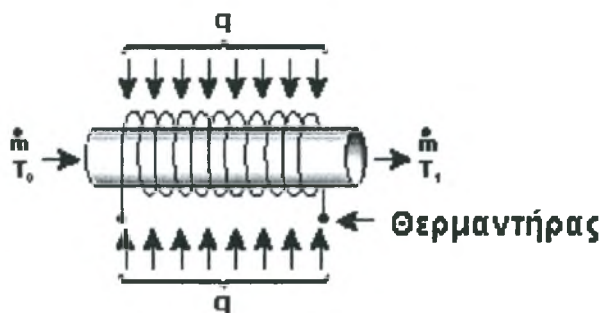
Η μέτρηση της ροής της μάζας του αερίου βασίζεται στην ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση, C_p , αυτού, η οποία είναι γνωστή για τα περισσότερα αέρια. Από τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής, και θεωρώντας το C_p σταθερό, ισχύει:

$$\dot{q} = \dot{m}C_p\Delta T \quad (4.1)$$

Όπου \dot{q} το ποσό της μεταφερόμενης ανά μονάδα χρόνου θερμότητας προς το αέριο που ρέει, \dot{m} η ροή της μάζας του αερίου ανά μονάδα χρόνου και ΔT η μεταβολή θερμοκρασίας του αερίου καθώς αυτό ρέει μέσα στον αγωγό (Σχ. 4.4). Η θερμοκρασιακή διαφορά μετρείται με έναν θερμικό αισθητήρα ο οποίος είναι μέρος ενός κυκλώματος Wheatstone. Έτσι, γνωρίζοντας το C_p του αερίου, το \dot{q} και το ΔT η ροή μάζας του αερίου μπορεί να υπολογισθεί από τη σχέση

$$\dot{m} = \frac{\dot{q}}{C_p\Delta T} \quad (4.2)$$

Η ρύθμιση της ροής γίνεται από τον αναλογικό ρυθμιστή (βαλβίδα) (Σχ. 4.3) ηλεκτρομαγνητικά, μέσω ενός πηνίου, που στο εσωτερικό του είναι τοποθετημένο ένα έμβολο. Όταν το έμβολο ανυψώνεται, σηκώνεται το ακροφύσιο και η ροή διέρχεται μέσα από την οπή.

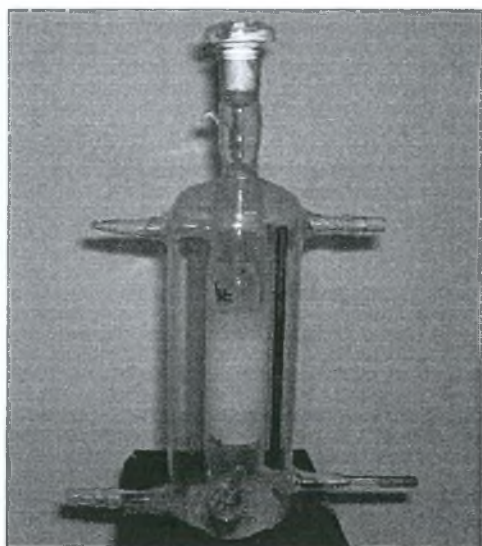


Σχήμα 4.4 Ροή του αερίου μέσα από τον θερμικό αγωγό, στον οποίο αυξάνεται η θερμοκρασία από T_0 σε T_1 [63]

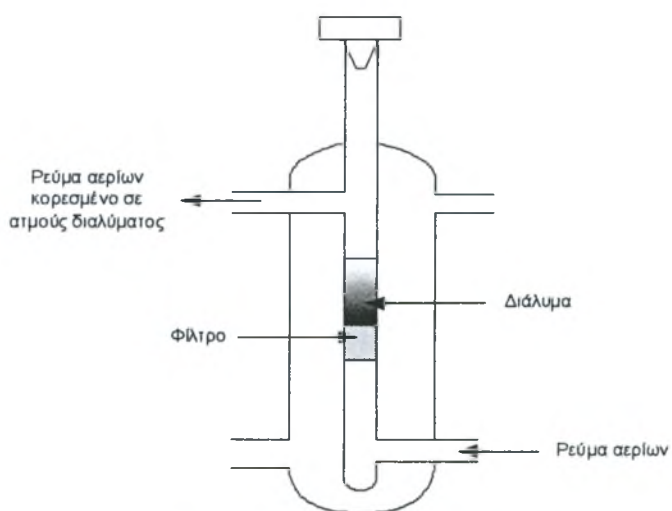
4.2.2 Κορεστής

Ο κορεστής (Φώτο 4.1) είναι η συσκευή η οποία χρησιμοποιείται για τον εμπλουτισμό ενός ρεύματος αερίου σε ένα υγρό συστατικό. Όπως φαίνεται στο Σχ. 4.5, αυτή διακρίνεται σε τέσσερα τμήματα:

1. Είσοδος αερίου ρεύματος
2. Πορώδες Φίλτρο
3. Υγρό διάλυμα δεδομένης αναλογίας (ξηρής αιθανόλης ή αιθανόλης – νερού)
4. Έξοδος αερίου ρεύματος



Φώτο 4.1 Ο κορεστής της διάταξης



Σχήμα 4.5 Σχεδιάγραμμα κορεστή

Είναι γνωστό ότι για δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ένα αέριο μπορεί να περιέχει μια μέγιστη ποσότητα ατμών ενός υγρού, η οποία είναι συνάρτηση της τάσης

ατμών αυτού. Στην κατάσταση αυτή το αέριο ονομάζεται κορεσμένο. Με τη βοήθεια του κορεστή λοιπόν, επιτυγχάνεται το επιθυμητό προς αντίδραση μίγμα των αερίων-υγρών που στη συνέχεια τροφοδοτεί τον αντιδραστήρα. Κατά την εκτέλεση του πειράματος, το ρεύμα αερίων (N_2/CO_2), που έχει πίεση 1 atm, εισέρχεται στη συσκευή που βρίσκεται σε θερμοκρασία $T = 30^\circ C$, και ύστερα από την πάροδο του απαραίτητου χρονικού διαστήματος (περίπου 1h για ροή $100\text{cm}^3/\text{min}$) το ρεύμα πλέον περιέχει τη μέγιστη ποσότητα ατμών του διαλύματος που μπορεί να συγκρατήσει.

4.2.3 Θερμαντικός Μανδύας

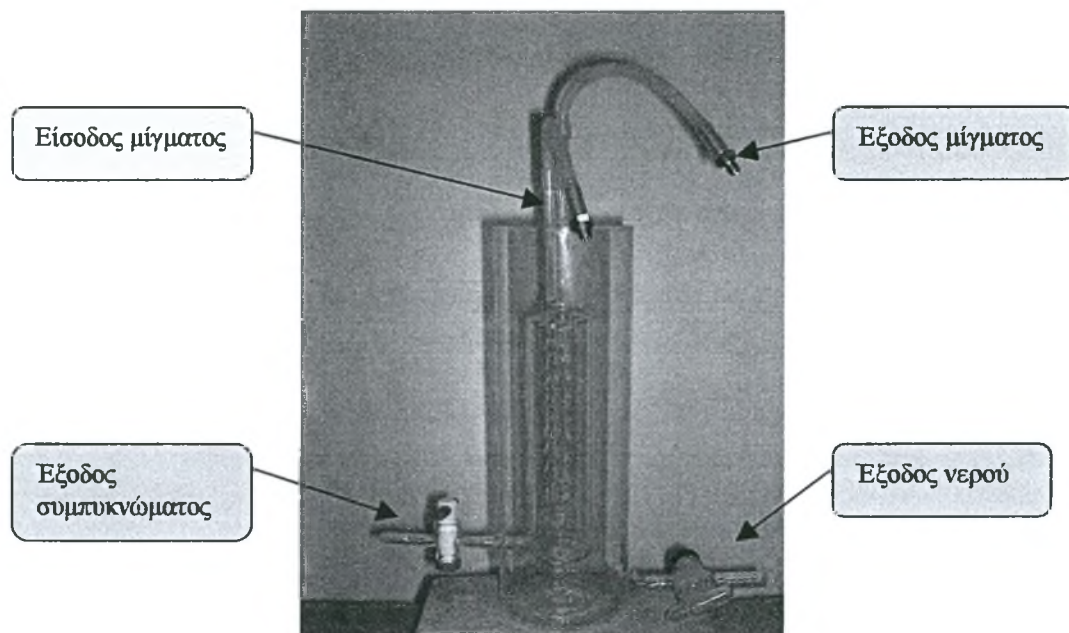
Από την έξοδο του αντιδραστήρα και μέχρι την είσοδο του χρωματογράφου (Σχ. 4.1) οι σωληνώσεις πρέπει να βρίσκονται σε θερμοκρασία περίπου $130^\circ C$, ούτως ώστε να μην υγροποιείται κανένα μέρος των εξερχόμενων του αντιδραστήρα ατμών, με πιθανή επικάθεισή τους στα τοιχώματα των σωληνώσεων. Για το σκοπό αυτό, οι σωληνώσεις του τμήματος αντιδραστήρα-χρωματογράφου επικαλύπτονται με ειδικό θερμαντικό μανδύα, στον οποίο η παροχή ηλεκτρικής ενέργειας γίνεται με κατάλληλο τροφοδοτικό, ενώ το ρόλο του ελέγχου της επιβαλλόμενης θερμοκρασίας αναλαμβάνει ένα θερμοστοιχείο (βλέπε §4.3.2).

4.2.4 Συμπυκνωτής

Ο συμπυκνωτής χρησιμοποιείται για τη συμπύκνωση των ατμών που υπάρχουν στο αέριο μίγμα κατά την έξοδο του από τον αέριο χρωματογράφο και την αποφυγή της εισόδου τους στους αναλυτές αερίων. Πιθανή είσοδος υδρατμών και στη συνέχεια συμπύκνωση τους σε αυτές τις συσκευές έχει σαν συνέπεια, αφενός τη λανθασμένη εμφάνιση αποτελεσμάτων, κι αφετέρου την καταστροφή των εξαρτημάτων ανάλυσης. Κατά την έξοδο από τον χρωματογράφο το αέριο μίγμα έχει θερμοκρασία περίπου $100^\circ C$, με αποτέλεσμα τα διάφορα υγρά που υπάρχουν να βρίσκονται στην αέρια φάση.

Ο συμπυκνωτής (Φώτο. 4.2) αποτελείται από το εσωτερικό δοχείο, στο οποίο γίνεται η κυκλοφορία του μίγματος, και το εξωτερικό, στο οποίο τοποθετείται πάγος για τη διατήρηση της θερμοκρασίας στους $2-3^\circ C$, και κατά συνέπεια την ικανοποιητική συμπύκνωση των ατμών. Για την όσο το δυνατό μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα της συγκεκριμένης διεργασίας, το εσωτερικό δοχείο είναι έτσι διαμορφωμένο, με αυλακώσεις και καμπυλώσεις, για τη μεγιστοποίηση της επιφάνειας εναλλαγής θερμότητας. Στο κάτω άκρο του υπάρχει βαλβίδα για την απομάκρυνση του συμπυκνώματος, που στην

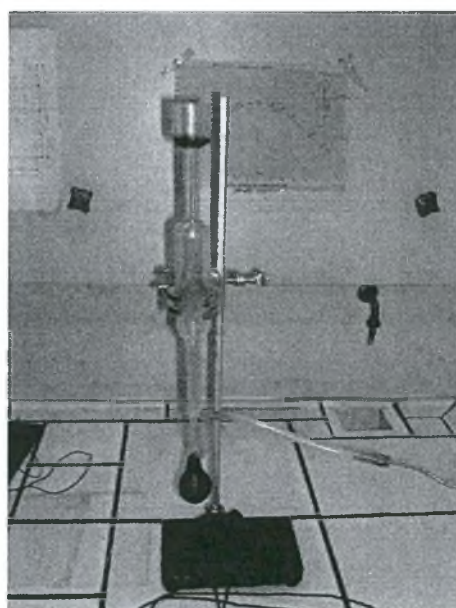
περίπτωση της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης που μελετήθηκε τα πιθανά συστατικά του είναι το νερό, η αιθανόλη και η ακεταλδεΐδη. Τέλος, η απομάκρυνση του προερχόμενου από το λιώσιμο του πάγου νερού από το εξωτερικό δοχείο επιτυγχάνεται με ανάλογη βαλβίδα που βρίσκεται στο κάτω άκρο του.



Φώτο 4.2 Ο συμπυκνωτής της διάταξης

4.2.5 Ροόμετρο φυσαλίδας

Για τον υπολογισμό της ογκομετρικής παροχής (cc/min) του αντιδρώντος μίγματος χρησιμοποιείται ροόμετρο φυσαλίδας, που τοποθετείται στο τελευταίο τμήμα των σωληνώσεων ροής των αερίων, ακριβώς πριν αυτά οδηγηθούν στον απαγωγό κι εξέλθουν στην ατμόσφαιρα. Η διάταξη αυτή (Φώτο 4.3) πρόκειται ουσιαστικά για ένα κυλινδρικό γυάλινο δοχείο με διαβαθμίσεις στη διάμετρο, το πάνω άκρο του οποίου είναι ανοιχτό, ενώ το κάτω σφραγίζεται με λαστιχένια “φούσκα” μέσα στην οποία τοποθετείται σαπουνόνερο. Καθώς το αέριο μίγμα εισέρχεται στο ροόμετρο, περνά μέσα από



Φώτο 4.3 Ροόμετρο φυσαλίδας

το σαπουνόνερο δημιουργώντας αναπόφευκτα φυσαλίδα, την οποία παρασέρνει στην πορεία του προς την έξοδο. Καθώς η φυσαλίδα διατρέχει το δοχείο, στα τοιχώματα του οποίου υπάρχει διαγράμμιση που δηλώνει τον αντίστοιχο κατειλημμένο όγκο (π.χ. 10cc, 100cc), είναι δυνατή η χρονομέτρηση της διαδρομής της για την κάλυψη του συγκεκριμένου όγκου, και συνεπώς ο προσδιορισμός της ογκομετρικής παροχής σε cc/min.

4.3 ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

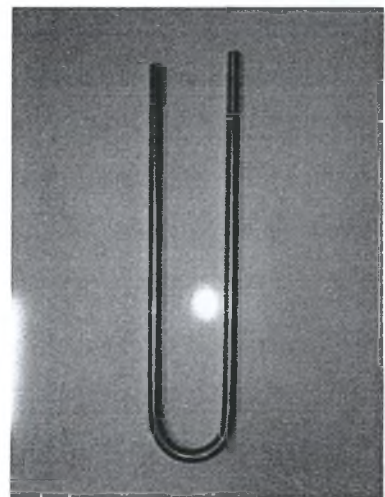
Ο αντιδραστήρας, από μόνος του, αποτελεί μια πολύ απλή σε φιλοσοφία και υλοποίηση διάταξη. Για τη λειτουργία του όμως, στις επιθυμητές συνθήκες και για την πραγματοποίηση της συγκεκριμένης διεργασίας, απαιτείται η αξιοποίηση πλήθους συσκευών και μετρήσεων. Μιλώντας πιο συγκεκριμένα, το χρησιμοποιούμενο σύστημα αντιδραστήρα μπορεί να αναλυθεί στα παρακάτω τμήματα.

- ▶ Αντιδραστήρας
- ▶ Ηλεκτρικά θερμαινόμενος φούρνος Pantothermiki C 158 2 96
- ▶ Μετασχηματιστής τάσης (Variac) TDGC Regulating Transformer
- ▶ Θερμοστοιχείο τύπου K
- ▶ Θερμορυθμιστής JUMO dTRON 04.1

4.3.1 Αντιδραστήρας

Για την πραγματοποίηση της προ μελέτη αντίδρασης χρησιμοποιήθηκε αυλωτός αντιδραστήρας εμβολικής ροής (PFR) από ανοξείδωτο χάλυβα (stainless steel) μήκους 285 mm, με εσωτερική διάμετρο 5 mm κι εξωτερική 10 mm (Φώτο 4.4). Ουσιαστικά πρόκειται για έναν κυλινδρικό αγωγό σχήματος U, στον οποίο, στην ιδανική περίπτωση, θεωρείται ότι δεν υπάρχει ανάμιξη στη διεύθυνση της ροής, αλλά ότι αυτή γίνεται πλήρως στην κάθετη στη ροή διεύθυνση (ακτινική διεύθυνση) [64].

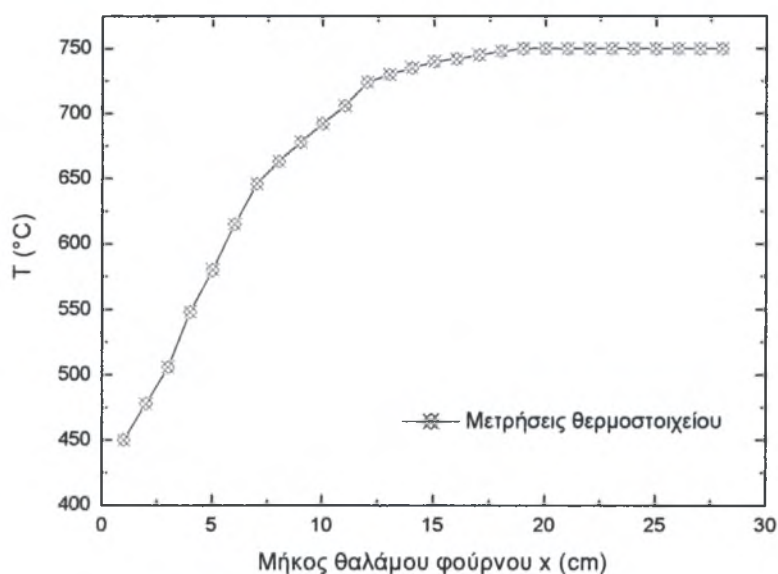
Ο αντιδραστήρας τοποθετείται κάθετα μέσα στο διάκενο του φούρνου έτσι ώστε να μην έρχεται σε επαφή με τα τοιχώματα του τελευταίου (Φώτο 4.5). Το υπόλοιπο διάκενο



Φώτο 4.4 Αντιδραστήρας PFR

καλύπτεται με υαλοβάμβακα ώστε να ελαχιστοποιούνται στο μέγιστο βαθμό οι απώλειες θερμότητας.

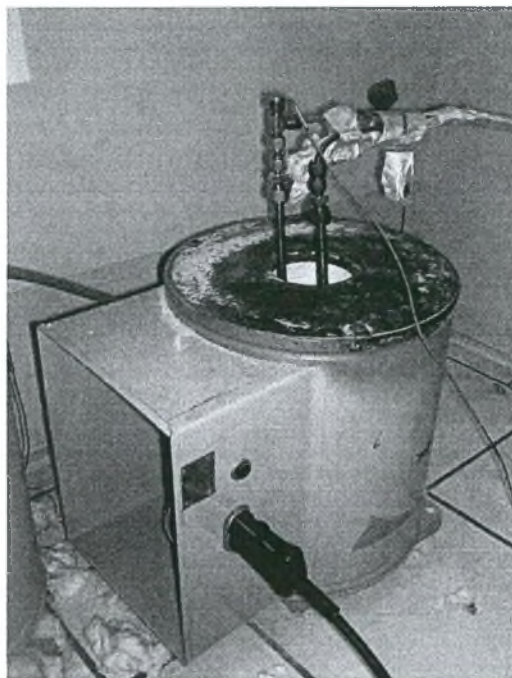
Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος, η θερμοκρασία του αντιδραστήρα διαφέρει κατά μήκος του, ως συνέπεια της μη ομοιόμορφης κατανομής που επιβάλλει ο φούρνος. Το προφίλ των θερμοκρασιών, όπως αυτό μετρήθηκε, απεικονίζεται στο Σχ. 4.6. Αυτή η μη ισοθερμοκρασιακή λειτουργία προκάλεσε, όπως αναλύεται διεξοδικά στο επόμενο κεφάλαιο, σοβαρότατο πρόβλημα στην αξιοπιστία των μετρήσεων και στην εξαγωγή συμπερασμάτων.



Σχήμα 4.6 Κατανομή θερμοκρασίας στο φούρνο

4.3.2 Φούρνος-Variac-Θερμοστοιχείο-Θερμορυθμιστής

Για τον έλεγχο της θερμοκρασίας στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση χρησιμοποιείται θερμοστοιχείο συνδεδεμένο με θερμορυθμιστή, ο οποίος μέσω ενός μετασχηματιστή τάσης ρυθμίζει τη θερμοκρασία στον αντιδραστήρα. Για την επίτευξη των κατάλληλων θερμοκρασιακών συνθηκών μέσα στον αντιδραστήρα, αυτός τοποθετείται, όπως προαναφέρθηκε, σε κατάλληλο φούρνο (Φώτο 4.5). Το θερμοστοιχείο μετρά συνεχώς τη θερμοκρασία μέσα στον αντιδραστήρα που είναι τοποθετημένο, και η αντίστοιχη ένδειξη εμφανίζεται στην οθόνη του θερμορυθμιστή. Έτσι, ανάλογα με την επιθυμητή θερμοκρασία αντίδρασης, ρυθμίζεται ο θερμορυθμιστής και το Variac για την εφαρμογή της κατάλληλης διαφοράς δυναμικού στα άκρα της αντίστασης του φούρνου.



Φώτο 4.5 Σύστημα φούρνου-αντιδραστήρα-θερμοστοιχείου

Αρχή Λειτουργίας Θερμοστοιχείου

Το θερμοστοιχείο (ή θερμοζεύγος) είναι ουσιαστικά ένα σύρμα που αποτελείται από δυο ανόμοια μέταλλα που συνδέονται μεταξύ τους σε δυο σημεία και σχηματίζουν ένα κλειστό κύκλωμα. Η μια επαφή βρίσκεται σε προστατευτική θήκη κι αποτελεί το μετρητή του οργάνου, αφού έρχεται σε επαφή με το σώμα άγνωστης θερμοκρασίας.

Η λειτουργία του θερμοστοιχείου βασίζεται στο φαινόμενο Peltier, κατά το οποίο μεταξύ δυο σημείων σύνδεσης δυο διαφορετικών μετάλλων ή ημιαγωγών που βρίσκονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες αναπτύσσεται ηλεκτρικό δυναμικό. Έτσι, το θερμοστοιχείο είναι ουσιαστικά ένας μετατροπέας διαφοράς θερμοκρασίας σε διαφορά δυναμικού. Πραγματοποιείται η μετατροπή ενός μεγέθους της φυσικής περιοχής (θερμοκρασία) στην αναλογική περιοχή ηλεκτρικών σημάτων. Η μαθηματική σχέση που συνδέει τη διαφορά θερμοκρασίας (ΔT) με την εμφανιζόμενη διαφορά δυναμικού V είναι:

$$\Delta V = A(\Delta T) + B(\Delta T)^2 + C(\Delta T)^3 \quad (4.3)$$

Οι συντελεστές A , B , C εξαρτώνται από το είδος του θερμοστοιχείου.

Τυπικά μέταλλα που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των αγωγών των θερμοζευγών είναι το ρόδιο, κράματα νικελίου και χρωμίου, κράματα αλουμινίου και νικελίου και κράματα νικελίου και χαλκού. Τα ανόμοια μέταλλα που συνδυάζονται με αυτά περιλαμβάνουν τον λευκόχρσο, τον χαλκό και τον σίδηρο. Η προστατευτική

επικάλυψη που τίθεται στο μετρητή μπορεί να κατασκευαστεί από διάφορα υλικά για να παρέχει αντοχή σε διαβρωτικά περιβάλλοντα [65]. Στον Πίν. 4.1 αποτυπώνονται τα τυπικά χαρακτηριστικά των κυριότερων τύπων θερμοστοιχείων.

Πίνακας 4.1 Κυριότεροι τύποι θερμοστοιχείων, η θερμοηλεκτρική τους ικανότητα και το εύρος θερμοκρασιών χρήσης τους [63]

Τύπος Θερμοστοιχείου	Θερμοηλεκτρική Ικανότητα	Εύρος Θερμοκρασιών Χρήσης
Τύπος S, Pt 10% Rh/Pt	8.5μV/K από 0 ως 500 °C 11μV/K από 500 έως 1000°C	Από -50 έως 1700°C
Τύπος J, Fe/Cu-Ni	55μV/K 0 έως 500°C 61μV/K από 500 έως 1000°C	Από -200 έως 1100°C
Τύπος T, Cu/Cu-Ni	51μV/K από 0 έως 350°C 18μV/K στους 90K 5.7μV/K στους 20K 41μV/K από 0 έως 500°C	Από -250 έως 350°C
Τύπος K, Ni-Cr/Ni-Al	41μV/K από 500 έως 1000°C 19μV/K στους 90K 4μV/K στους 20K	Από -260 έως 1250°C

4.4 ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Το σύστημα με το οποίο πραγματοποιήθηκε η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων αποτελείται από τις εξής συσκευές:

- × Αέριος χρωματογράφος (Gas Chromatograph)
- × Αναλυτές αερίων

4.4.1 Αέριος Χρωματογράφος (Gas Chromatograph)

Για την ανάλυση της αιθανόλης, του διοξειδίου του άνθρακα και των υπολοίπων ελαφρών υδρογονανθράκων χρησιμοποιήθηκε ένας χρωματογράφος τύπου Shimadzu (GC-14B) TCD/FID, εφοδιασμένος με στήλη Porapak-N 1/8.

Γενικές Αρχές λειτουργίας

Η αέρια χρωματογραφία είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό ενός αερίου μίγματος στα συστατικά του με διαδοχικές κατανομές αυτών ανάμεσα σε μια κινητή αέρια φάση και μια στατική στερεή φάση. Ο διαχωρισμός αυτός γίνεται ανάλογα με την προσροφητικότητά τους στη στερεά φάση, καθώς αυτά περνούν από μια

κατάλληλη στήλη κάτω από ορισμένες πειραματικές συνθήκες. Καθώς τα συστατικά εκλούζονται με την αέρια κινητή φάση κι αναδύονται από τη στήλη μπορούν να ανιχνευθούν με διάφορους τρόπους. Ο πιο συνηθισμένος, κι αυτός που ακολουθήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα, στηρίζεται στη θερμική τους αγωγιμότητα (TCD), της οποίας οι μεταβολές καταγράφονται σε έναν καταγραφέα (H/Y).

Το χρωματογράφημα είναι ένα διάγραμμα των αποκρίσεων του καταγραφέα με το χρόνο (Σχ. 4.7). Ο χρόνος που διέρχεται από τη στιγμή που εγχύεται το δείγμα (σημείο 0) μέσα στο αδρανές φέρον αέριο (κινητή φάση), ώσπου να εμφανισθεί το μέγιστο της αντίστοιχης κορυφής (peak) για κάθε συστατικό λέγεται χρόνος κατακράτησης, t_R , του συστατικού αυτού, και είναι σταθερός για ορισμένη στήλη και θερμοκρασία, και για δεδομένο αδρανές αέριο και ταχύτητα ροής του. Το γινόμενο του χρόνου κατακράτησης επί την ταχύτητα ροής F , λέγεται όγκος κατακράτησης

$$V_R = t_R F \quad (4.4)$$

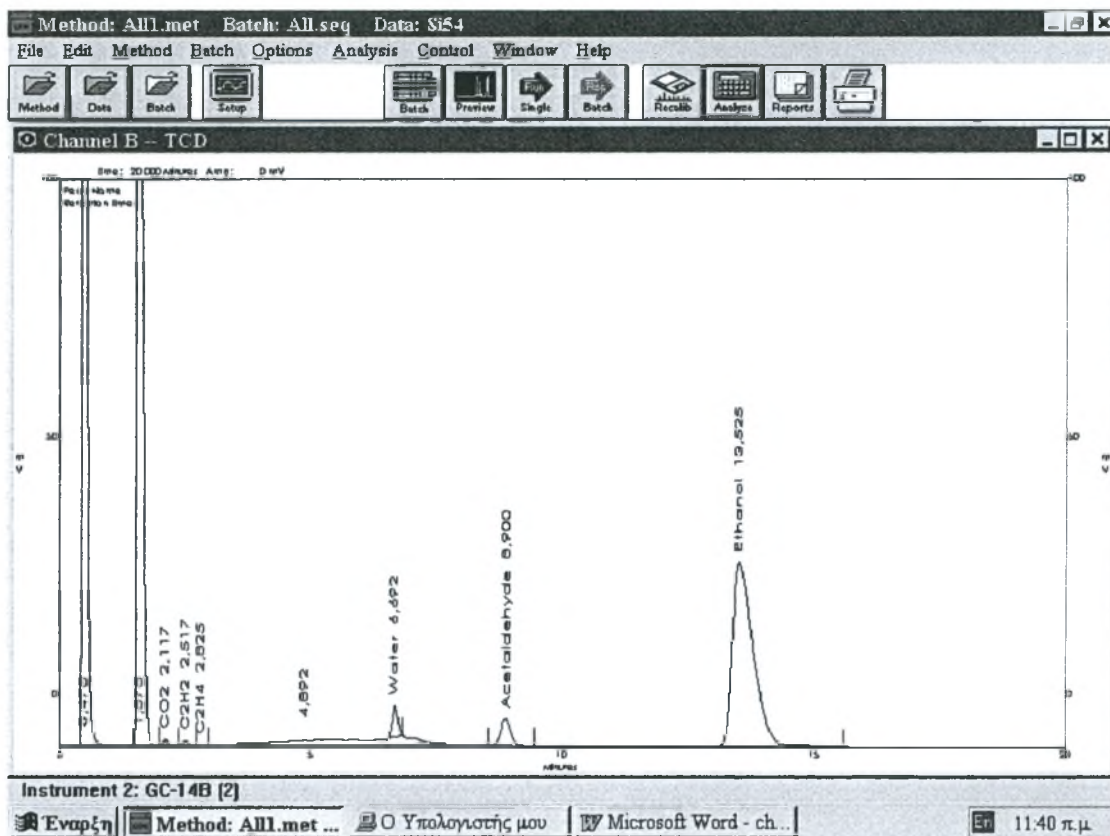
και δίνει τον όγκο του αδρανούς αερίου που περνάει από τη στήλη, για κάθε συστατικό στο χρόνο κατακράτησής του. Οι δυο αυτές παράμετροι είναι χαρακτηριστικές για κάθε συστατικό του μίγματος και η γνώση τους επιτρέπει τον ποιοτικό προσδιορισμό των διαφόρων συστατικών.

Ωστόσο, είναι δυνατές ακόμη και ποσοτικές εκτιμήσεις, με μεγάλη μάλιστα ακρίβεια, καθώς η ποσότητα κάθε συστατικού είναι ανάλογη της επιφάνειας της κορυφής του, όπως αυτή σημειώνεται στο χρωματογράφημα [66].

Περιγραφή ανάλυσης

Κατά τη διεργασία της αέριας χρωματογραφίας, το αδρανές αέριο, στη συγκεκριμένη περίπτωση το ήλιο, He, εισέρχεται στο χρωματογράφο κάτω από ορισμένη πίεση κι αναμειγνύεται με το αέριο μίγμα, το οποίο έχει εισαχθεί με χρήση ηλεκτρονικού συστήματος ψεκασμού, στους 120 °C. Το αδρανές αέριο παρασέρνει το μίγμα και το αναγκάζει να περάσει από τη στήλη που έχει σχήμα σπείρας, διάμετρο 1/8" και είναι γεμισμένη με στερεό υλικό που αποτελεί τη σταθερή φάση. Η στήλη βρίσκεται μέσα σε θερμοστατούμενο και θερμαινόμενο χώρο όπου η θερμοκρασία μεταβάλλεται προγραμματισμένα από τους 80 στους 130°C (μη ισόθερμη χρωματογράφιση). Μέσα στη στήλη τα συστατικά διαχωρίζονται ύστερα από συνεχείς και διαδοχικές ανακατανομές ανάμεσα στη σταθερή και στην κινητή φάση, και για σταθερή ταχύτητα ροής του

αδρανούς αερίου, οι ουσίες εξέρχονται από τη στήλη ανάλογα με το δεσμό που έχουν αναπτύξει με τη σταθερή φάση. Έτσι, πρώτα εξέρχονται αυτές που αναπτύσσουν ασθενέστερους δεσμούς κι ακολουθούν οι υπόλοιπες.



Σχήμα 4.7 Αποτύπωση χρωματογραφήματος με τη βοήθεια του χρωματογράφου, κατάλληλου λογισμικού και Η/Υ του εργαστηρίου

Κάθε συστατικό που εγκαταλείπει τη στήλη οδηγείται στον ανιχνευτή (TCD) μαζί με αδρανές αέριο. Εκεί καταλήγει επίσης, με ανεξάρτητο κύκλωμα σωληνώσεων, και καθαρό ήλιο της ίδιας θερμοκρασίας. Οι θερμοκρασίες στις δυο ξεχωριστές σωληνώσεις ελέγχονται με δυο θερμίστορες, που αποτελούν τα ρυθμιζόμενα σκέλη μιας γέφυρας αντιστάσεων Wheatstone. Πριν από τη χρήση της συσκευής διαβιβάζεται στις δυο σωληνώσεις μόνον ήλιο της ίδιας θερμοκρασίας, οπότε οι αντιστάσεις των θερμιστόρων είναι ίσες και η γέφυρα βρίσκεται στη θέση ισορροπίας. Όταν τώρα στη σωληνώση που συνδέεται με τη στήλη φτάνει ένα συστατικό, απάγει ποσό θερμότητας ανάλογο με τη μάζα του και το συντελεστή θερμικής αγωγιμότητάς του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να ελαττωθεί η αντίσταση του αντίστοιχου θερμιστόρα και να καταστραφεί η ισορροπία στη γέφυρα, η οποία τότε διατρέχεται από ρεύμα που διαρκεί όσο η έξοδος του συστατικού από τη στήλη και φτάνει ένα μέγιστο, όπου η συγκέντρωση του συστατικού στο

εξερχόμενο μίγμα είναι συγκριτικά η πιο μεγάλη. Το ρεύμα αυτό καταγράφεται ως σήμα στον H/Y σε συνάρτηση με το χρόνο κι αποτελεί την κορυφή του συστατικού στο χρωματογράφημα (Σχ. 4.7). Το εμβαδόν κάθε κορυφής δίνει τη σχετική κατ' όγκο αναλογία του αντίστοιχου συστατικού στο μίγμα.

Αξίζει να σημειωθεί, τέλος, ότι η επιλογή της μη ισόθερμης χρωματογράφησης έγινε λόγω του ότι τα εμπλεκόμενα στη διεργασία συστατικά χαρακτηρίζονται από μεγάλες διαφορές στα σημεία ζέσης. Με την τεχνική αυτή, που παρέχει ελεγχόμενη, προγραμματισμένη και σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας της στήλης, επιτυγχάνονται οι κατάλληλες για την ανάλυση του κάθε συστατικού συνθήκες, έτσι ώστε οι αντίστοιχες κορυφές να εμφανίζονται καλά σχηματισμένες και διαχωρισμένες.

4.4.2 Αναλυτές αερίων

Οι αναλυτές αερίων είναι ειδικές συσκευές οι οποίες είναι κατασκευασμένες για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό συστατικών μίγματος άγνωστης σύστασης. Με τη χρήση αναλυτών είναι δυνατή η μέτρηση και παρατήρηση των μεταβολών σε πραγματικό χρόνο, σε αντίθεση με την αέρια χρωματογραφία, που αυτό μπορεί να γίνει μόνο σε καθορισμένα χρονικά διαστήματα. Επιπλέον, οι αναλυτές βοηθούν στη βαθμονόμηση άλλων πιο σύνθετων οργάνων, όπως πχ. ο χρωματογράφος αερίων. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθοι αναλυτές:

→ Hartman & Braun, Advance Optima – Type Caldos 17, για ανάλυση H₂

→ Hartman & Braun, Advance Optima – Type Uras 14, για ταυτόχρονη ανάλυση CO, CO₂ και CH₄

Η αρχή λειτουργίας καθενός από τους παραπάνω αναλυτές βασίζεται στην εκμετάλλευση ενός συγκεκριμένου και μοναδικού χαρακτηριστικού του αερίου. Για τη μέτρηση του H₂ χρησιμοποιείται η ειδική θερμική του αγωγιμότητα, ενώ για τα CO, CO₂, και CH₄, το συγκεκριμένο μήκος κύματος υπέρυθρης ακτινοβολίας που απορροφάται από τα αέρια αυτά.

Ανάλυση H₂

Για τη μέτρηση της καθαρότητας του H₂ χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής θερμικής αγωγιμότητας Caldos 17. Η λειτουργία του βασίζεται στη διαφορετική θερμική αγωγιμότητα των διαφόρων αερίων. Εφόσον αυτή η τεχνική είναι μη επιλεκτική, η

συγκέντρωση του συστατικού μπορεί να μετρηθεί επακριβώς μόνο στην περίπτωση ενός διμερούς ή ψευτο-διμερούς μίγματος αερίων. Αν κατά τη μέτρηση παρευρίσκονται κι άλλα συστατικά στοιχεία στο αέριο μίγμα, εκτός του υδρογόνου και του αερίου αναφοράς, αυτά πρέπει να συνυπολογιστούν κατά τη βαθμονόμηση.

Η διάταξη αποτελείται από δυο θερμαινόμενες κυψέλες (από την κυψέλη δείγματος και την κυψέλη αναφοράς), όπου θερμαίνονται τα ρεύματα δυο αερίων και ανιχνεύεται η θερμοκρασιακή τους ανισοροπία. Τα θερμαντικά στοιχεία είναι συνδεδεμένα σε γέφυρα Wheatstone με τα αισθητήρια αντίστασης (PTC).

Ανάλυση CO, CO₂, CH₄

Ο αναλυτής Ugas 14 χρησιμοποιεί τη μέθοδο NDIR (Non-Dispersive Infrared Absorption) για τον προσδιορισμό της σύστασης του μίγματος σε μονοξείδιο, διοξείδιο και μεθάνιο. Εξαιτίας της διπολικής τους ροπής, τα μόρια των αερίων αλληλεπιδρούν με την υπέρυθρη ακτινοβολία σε κάποια συγκεκριμένα μήκη κύματος. Εάν η απορροφούμενη ακτινοβολία βρίσκεται στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος τα αέρια χρωματίζονται. Για τα περισσότερα αέρια το ποσό της απορρόφησης στην υπέρυθρη περιοχή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ακριβή υπολογισμό της συγκέντρωσης του αερίου ακόμα και παρουσία άλλων αερίων. Όμως τα μονοατομικά αέρια, όπως το ήλιο καθώς και τα αέρια των οποίων τα άτομα περιέχουν έναν τύπο ατόμων, όπως το άζωτο, το υδρογόνο και το οξυγόνο, είναι σχεδόν πάντα διαφανή στην υπέρυθρη περιοχή και συνεπώς ο αναλυτής δεν έχει τη δυνατότητα ανάλυσής τους.

Πρέπει να σημειωθεί, τέλος, ότι ο προσδιορισμός του CO₂ έγινε κυρίως με τη βοήθεια του αερίου χρωματογράφου επειδή ο Ugas 14 επιτρέπει ανίχνευση μόνο μέχρι 30% κ.ο., και σε πολλά πειράματα η σύσταση σε CO₂ ήταν αρκετά μεγαλύτερη από αυτή.

4.5 ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΑΤΑΓΡΑΦΗΣ ΚΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η καταγραφή κι επεξεργασία των αποτελεσμάτων, όπως κι ο έλεγχος ορισμένων συσκευών πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή Pentium II 300 MHz που υποστηρίχθηκε από το κατάλληλο λογισμικό.

Για τον έλεγχο των ψηφιακών ροόμετρων μάζας χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Smart DDE το οποίο με τη χρήση του υπολογιστικού πακέτου Excel έδινε τη δυνατότητα στο χρήστη να έχει συνεχώς ενδείξεις για την κατάσταση λειτουργίας των ροόμετρων

(ροή σε cc/min, % ροή ροόμετρου στη συνολική ροή και των τεσσάρων ροόμετρων κτλ), καθώς επίσης και τη δυνατότητα επιβολής της επιθυμητής ροής..

Ο χρωματογράφος υποστηρίχθηκε με το λογισμικό on-line ανάκτησης δεδομένων, ClassVP. Το πρόγραμμα αυτό επιτρέπει την προβολή των χρωματογραφημάτων καθώς αυτά εξελίσσονται, την ανάλυση και την αποθήκευση των μετρήσεων.

4.6 ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ - ΣΦΑΛΜΑΤΑ

Για την όσο το δυνατό μεγαλύτερη αξιοπιστία των πειραματικών αποτελεσμάτων, ιδιαίτερο βάρος δόθηκε στην ελαχιστοποίηση τόσο του σφάλματος μέτρησης όσο και του σφάλματος επαναληψιμότητας.

Για το πρώτο, πραγματοποιούνταν συχνά βαθμονόμηση-καλιμπράρισμα των αναλυτών αερίων και του αέριου χρωματογράφου με πρότυπες φιάλες καθορισμένης σύστασης. Σημαντικό σε αυτό το σημείο είναι να έχει προηγηθεί πλήρης θεωρητική ανάλυση και ποιοτικός προσδιορισμός των εμπλεκόμενων στο πείραμα χημικών ενώσεων, έτσι ώστε η ρύθμιση των συσκευών να επιτρέπει την ανίχνευση των κατάλληλων ουσιών.

Όσον αφορά την επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων, τα πειράματα επαναλήφθηκαν τόσες φορές όσες ήταν αρκετές για τον περιορισμό των αποκλίσεων στο 5%, που είναι και το γενικότερο όριο σφάλματος που θεωρήθηκε για το σύνολο της διεργασίας και των αποτελεσμάτων.

4.7 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Για τη διεξαγωγή του πειράματος, αρχικά παρασκευάζεται το διάλυμα αιθανόλης/αιθανόλης-νερού στην επιθυμητή αναλογία και τοποθετείται στον κορεστή. Στη συνέχεια ανοίγει και ρυθμίζεται η παροχή του φέροντος αερίου (αζώτου) και του διοξειδίου του άνθρακα μέσω των ψηφιακών ροομέτρων, και το συνολικό μίγμα οδηγείται στον κορεστή όπου και κορένεται σε ατμούς αιθανόλης/αιθανόλης-νερού.

Στην έξοδο του κορεστή, και πριν από τον αντιδραστήρα, υπάρχει μια τετραοδική βαλβίδα παράκαμψης (bypass), η χρήση της οποίας επιτρέπει την αποστολή των αντιδρώντων είτε μέσα από τον αντιδραστήρα ή εξωτερικά από αυτόν. Αρχικά γίνεται η ανάλυση των αντιδρώντων (bypass), δηλαδή ο προσδιορισμός στον αέριο χρωματογράφο του ποσοστού του διοξειδίου, του νερού και της αιθανόλης που θα εισαχθούν στον αντιδραστήρα, κατά την οποία ανάλυση με διαδοχικές δοκιμές στα ροόμετρα μάζας επιτυγχάνεται τελικά η επιθυμητή αναλογία. Ακολούθως, αλλάζοντας τη θέση της

βαλβίδας παράκαμψης, το μίγμα οδηγείται στον αντιδραστήρα, όπου και πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις αναμόρφωσης της αιθανόλης με νερό ή διοξείδιο του άνθρακα, που περιγράφονται από τις ακόλουθες σχέσεις:



Το αέριο μίγμα των προϊόντων και των τυχόν περισσευόμενων αντιδρώντων εισέρχεται πρώτα στον αέριο χρωματογράφο, όπου κι αναλύεται η σύσταση του ως προς τα N_2 , CO_2 , EtOH , Ac , C_2H_2 , C_2H_4 και H_2O και στη συνέχεια, κι αφού συμπυκνωθούν οι ατμοί των διαφόρων υγρών, οδηγείται στους αναλυτές αερίων για τον προσδιορισμό της σύστασής του σε CO , CH_4 και H_2 . Τέλος, τα αέρια κατευθύνονται προς τον απαγωγό περνώντας μέσα από το ροόμετρο φουσαλίδας, που χρησιμοποιείται για την πειραματική μέτρηση της ροής.

Κλείνοντας αυτή τη σύντομη περιγραφή, αξίζει να γίνει λόγος για την παράμετρο “ασφάλεια” της πειραματικής διαδικασίας. Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων τηρούνταν όλες οι απαιτούμενες προφυλάξεις, και ο αριθμός των παρευρισκομένων στο χώρο ατόμων ήταν πάντοτε τέτοιος ώστε να διασφαλίζεται η αντιμετώπιση οποιασδήποτε ενδεχόμενης ατυχούς κατάστασης. Επιπρόσθετα, επιμελής και συχνός έλεγχος γινόταν για τυχόν διαρροές, κατεστραμμένες σωληνώσεις, χρήση ελαττωματικών υλικών, λάθος συνδέσεις, καθώς και τη διασφάλιση της ορθής λειτουργίας των μετρητικών συστημάτων.



Η ΑΙΘΑΝΟΛΗ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΟ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΚΕΛΙΟΥ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΥΠΟΥ SOFC

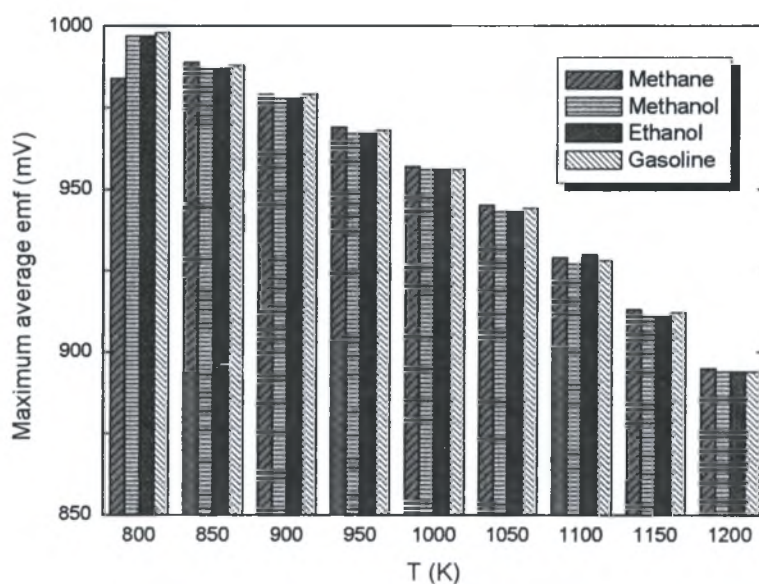
ΘΕΩΡΙΑ – ΠΕΙΡΑΜΑ

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το κεφάλαιο αυτό, αν και είναι το τελευταίο στη σειρά, αποτελεί ουσιαστικά την “καρδιά” της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Σε αυτό παρουσιάζεται και αναλύεται σε βάθος η περίπτωση της χρήσης αιθανόλης για την τροφοδοσία κελιών καυσίμου τύπου SOFC. Αρχικά παρατίθενται οι εμπλεκόμενες τεχνολογικές και οικονομικές παράμετροι, όπως και τα γενικότερα οφέλη που αποκομίζονται από την παραπάνω εφαρμογή. Στη συνέχεια προσεγγίζεται η συγκεκριμένη εφαρμογή της αναμόρφωσης της αιθανόλης από τη σκοπιά της θερμοδυναμικής, και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήχθησαν στο εργαστήριο. Η τελική παράγραφος του κεφαλαίου αφιερώνεται στα εξαγόμενα συμπεράσματα και διαπιστώσεις, όπως και σε κάποιες προτάσεις σχετικά με τις κατευθύνσεις που πρέπει να ακολουθήσει η έρευνα στον τομέα αυτό.

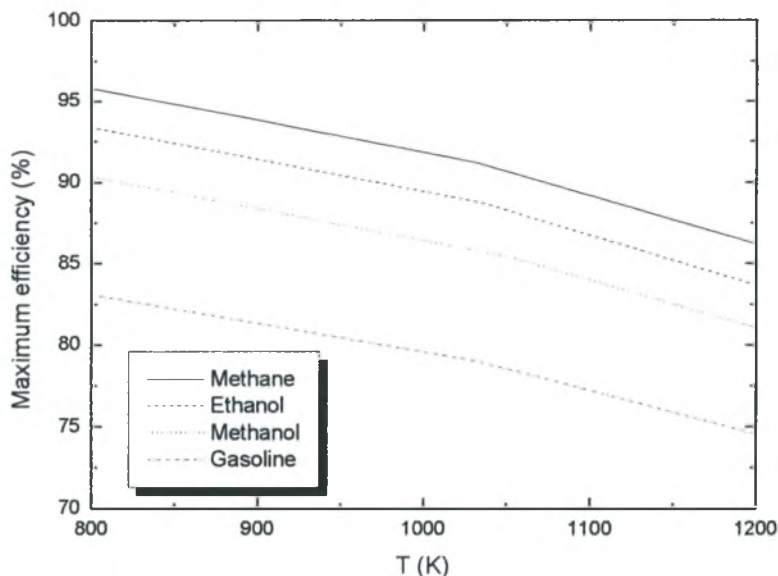
5.2 Η ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ

Η επιλογή του καταλληλότερου καυσίμου για μια διάταξη SOFC είναι ένα πολυπαραμετρικό πρόβλημα, στο οποίο εμπεριέχονται συγχρόνως ποσοτικές και ποιοτικές παράμετροι. Όλα τα συνήθη καύσιμα έχουν παρόμοιο δυναμικό παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, σε σχέση με την αναμενόμενη ΗΕΔ εξόδου (Σχ. 5.1) και την αποτελεσματικότητα του συνδυασμένου συστήματος (Σχ. 5.2) [67]. Έτσι, η ποσοτική εκτίμηση φαίνεται αδύναμη να προσδιορίσει μία καθοριστικά έγκυρη απόφαση για τη βέλτιστη επιλογή καυσίμου.



Σχήμα 5.1 Σύγκριση της μέγιστης θεωρητικής μέσης ΗΕΔ συστοιχίας SOFC τροφοδοτούμενης με διάφορα καύσιμα

Θα πρέπει, λοιπόν, να εξεταστούν κάποιες θεμελιώδεις ποιοτικές παράμετροι, χαρακτηριστικές για κάθε καύσιμο, όπως η υπάρχουσα υποδομή, τα κόστη παραγωγής και η περιβαλλοντική επίδραση. Επιπλέον, πρέπει να ληφθούν υπόψη κάποιες σχετικές παράμετροι, όπως η αυτάρκεια σε πηγές ενέργειας και η υποβοήθηση της γεωργίας σε εθνικό επίπεδο. Η χρήση της αιθανόλης, ως καύσιμο για την τροφοδοσία κελιών καυσίμου τύπου SOFC, εξετάζεται έτσι υπό το πρίσμα της παραπάνω λογικής, χρησιμοποιώντας ένα απλό εργαλείο οικονομικής σύγκρισης αλλά και διαμορφώνοντας ένα γενικότερο πλαίσιο βιωσιμότητας της λύσης αυτής, το αποκαλούμενο “σενάριο αιθανόλης”.



Σχήμα 5.2 Σύγκριση των μέγιστων (βέλτιστες συνθήκες) θεωρητικών αποδόσεων για το μεθάνιο, την αιθανόλη, τη μεθανόλη και τη βενζίνη

5.2.1 Οικονομική Ανάλυση

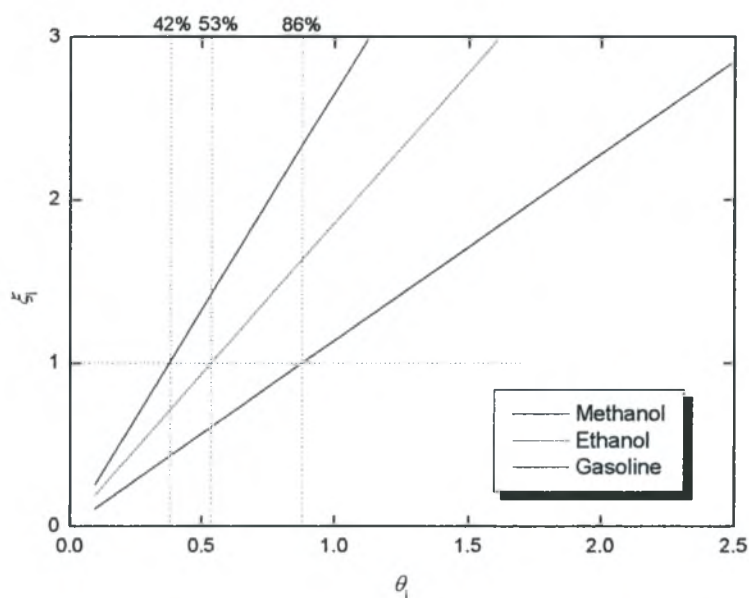
Θεωρώντας ένα σταθερό κόστος 1 kg φυσικού αερίου, έστω θ ο λόγος του κόστους 1 kg αιθανόλης, μεθανόλης ή βενζίνης προς αυτό του κόστους του φυσικού αερίου. Θέτοντας ως ξ το κόστος ηλεκτρικής ενέργειας ενός Joule, παραγόμενης σε ένα σύστημα αναμορφωτή με υδρατμό-SOFC τροφοδοτούμενο με οποιοδήποτε από αυτά τα καύσιμα, προς το αντίστοιχο κόστος ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται παρόμοια από φυσικό αέριο στην ίδια θερμοκρασία λειτουργίας, προκύπτει η ακόλουθη σχέση:

$$\xi = \frac{M_{\text{fuel}} \Delta H_{\text{meth}}^0 \eta_{\text{meth}}}{M_{\text{fuel}} \Delta H_{\text{fuel}}^0 \eta_{\text{fuel}}} \theta \quad (5.1)$$

όπου M_i , ΔH_i^0 , και η_i είναι το μοριακό βάρος, η ενθαλπία καύσης σε συνθήκες συνθήκες, και η μέγιστη απόδοση του SOFC σε δεδομένη θερμοκρασία για φυσικό αέριο, αιθανόλη, μεθανόλη ή βενζίνη αντίστοιχα. Είναι φανερό ότι η παραπάνω σχέση δηλώνει γραμμική εξάρτηση του ξ από το θ . Το Σχ. 5.3 δείχνει αυτή την εξάρτηση για την αιθανόλη, μεθανόλη και βενζίνη, καθώς και τις οριακές τιμές του θ , κάτω από τις οποίες κάθε σενάριο καυσίμου γίνεται ανταγωνιστικό του σεναρίου με φυσικό αέριο.

Βρέθηκε ότι το κόστος της αιθανόλης πρέπει να είναι λιγότερο από 53% του κόστους του φυσικού αερίου (ανά kg), ώστε η τιμή της ηλεκτρικής ενέργειας του “σεναρίου

αιθανόλης” να είναι πιο ανταγωνιστική από αυτή που παρέχεται από το φυσικό αέριο. Ομοίως, οι οριακές τιμές της μεθανόλης και της βενζίνης υπολογίζονται ίσες με το 42% και 86% του κόστους ενός kg φυσικού αερίου, αντιστοίχως. Αυτή η ανάλυση προσφέρει έναν απλό δείκτη της εκτίμησης του σχετικού κόστους του Joule ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από κάθε καύσιμο, όταν οι τιμές τους είναι γνωστές.



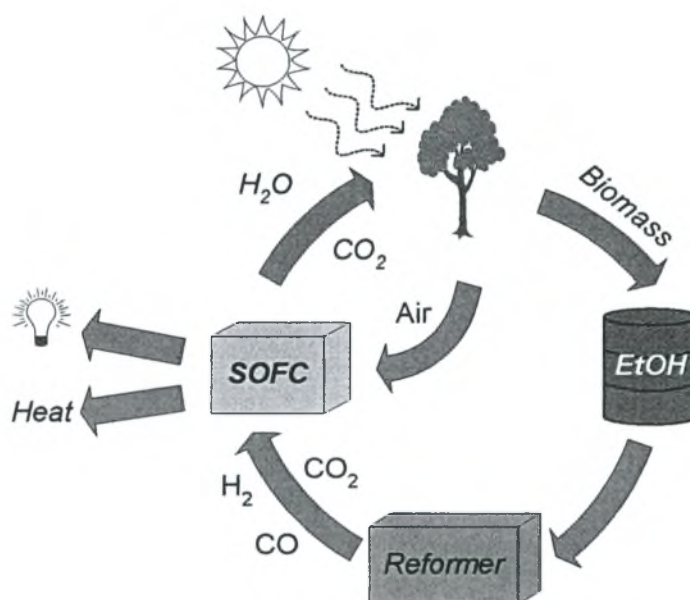
Σχήμα 5.3 Ανταγωνιστικότητα κόστους του κάθε σεναρίου χρήσης καυσίμου με το σενάριο του φυσικού αερίου (θ : σχέση κόστους ανά kg, ζ : σχέση κόστους ανά Joule ηλεκτρικής ενέργειας)

5.2.2 Το “σενάριο αιθανόλης”

Όπως έχει προαναφερθεί, η αιθανόλη παρουσιάζει παρόμοια επίδοση με όλα τα άλλα καύσιμα όταν τροφοδοτεί διατάξεις SOFC. Ωστόσο, σε αντίθεση με τις άλλες επιλογές καυσίμου, η αιθανόλη διαθέτει ένα εγγενές πλεονέκτημα μεγάλης σημασίας κατά το σχεδιασμό μίας ενεργειακής πολιτικής: είναι *ανανεώσιμη*. Η δυνατότητα της παραγωγής αιθανόλης μέσω υδρόλυσης και/ή ζύμωσης βιομάζας είναι γνωστή από χρόνια και μία σχετική τεχνογνωσία είναι επί του παρόντος σε ένα επίπεδο που διασφαλίζει την παραγωγή χαμηλού κόστους.

Από την άλλη μεριά, όταν η αιθανόλη προέρχεται από γεωργικά προϊόντα, μπορεί να υποβληθεί σε έναν πλήρη κύκλο ζωής. Από καλλιέργεια μετατρέπεται σε προϊόντα μέσω καύσης και αντιστρόφως, μέσω της φωτοσύνθεσης, το CO_2 που παράγεται κατά τη

διεργασία καταναλώνεται για την ανάπτυξη των καλλιεργειών της βιομάζας, θέτοντας σε εφαρμογή έναν κλειστό κύκλο άνθρακα (Σχ. 5.4). Αυτός ο κύκλος μπορεί να εξασφαλίσει αμελητέα περιβαλλοντική φθορά, ανέφικτη με βάση τη χρήση των ορυκτών καυσίμων. Από αυτή την άποψη, η λογική χρήση της βιοαιθανόλης σε SOFC μπορεί να θεωρηθεί ως σενάριο υψηλής οικολογικής αξίας. Επιπλέον, η αιθανόλη αποτελεί ένα εύκολο στη μεταφορά και τη διαχείριση υγρό καύσιμο με υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, μικρότερη τοξικότητα από τη μεθανόλη και τη βενζίνη, και μειωμένη φωτοχημική αντιδραστικότητα [68, 69].



Σχήμα 5.4 Ο κύκλος ζωής της αιθανόλης

Η πλήρης εφαρμογή του “σεναρίου αιθανόλης” απαιτεί τον προσανατολισμό της γεωργίας σε σοδιές και φυτά όπως τα ζαχαρότευτλα, τα ζαχαροκάλαμα, το καλαμπόκι ή ο σόργος, τα οποία έχουν υψηλή απόδοση αιθανόλης με χαμηλό κόστος παραγωγής. Με αυτόν τον τρόπο, το σενάριο μπορεί να ξεπεράσει το κατώφλι της οικονομικής βιωσιμότητας, αποκτώντας ένα σημαντικό μερίδιο αγοράς, με την προϋπόθεση ότι παρέχει αύξηση στο γεωργικό εισόδημα.

Σύμφωνα με μία οικονομική έκθεση των Ηνωμένων Πολιτειών το 1997 [70], το κύριο στοιχείο για τη βιωσιμότητα του “σεναρίου αιθανόλης” είναι η ζήτηση αιθανόλης, που επηρεάζει θετικά τόσο το γεωργικό εισόδημα, όσο και το μέγεθος της καλλιέργειας. Επιπρόσθετα, φαίνεται ότι η ζήτηση αιθανόλης μπορεί να έχει κι άλλες θετικές επιδράσεις στην οικονομία, αυξάνοντας την απασχόληση μέσω της αύξησης του γεωργικού

εισοδήματος, των υψηλών επενδύσεων σε γεωργικό εξοπλισμό και τέλος μέσω της λειτουργίας μονάδων παραγωγής αιθανόλης.

Ο οικονομικός αντίκτυπος της παραγωγής βιοαιθανόλης για την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας με χρήση SOFC παρουσιάζει δυο ακόμα δυνατά σημεία. Το πρώτο σχετίζεται με την εξοικονόμηση, λόγω οικιακής παραγωγής αιθανόλης. Όντας μία οικιακή πρώτη ύλη, η βιοαιθανόλη προβάλλει ανεξάρτητη από τις όποιες εισαγωγές καυσίμων, μειώνει το έλλειμμα του εθνικού προϋπολογισμού, αυξάνει τις κρατικές ή τοπικές εισπράξεις φόρου, και βελτιώνει την ισορροπία συναλλαγών με το εξωτερικό. Όλα αυτά τα οφέλη έχουν μέγεθος απευθείας ανάλογο της έκτασης της αγοράς αιθανόλης και, προφανώς, μπορεί να οδηγήσουν σε μέσο-, ή μακρο-πρόθεσμη πολιτική που στόχο έχει τις ανταγωνιστικές τιμές της ηλεκτρικής ενέργειας.

Το δεύτερο σημείο προκύπτει απευθείας από το τεχνολογικό όφελος της εξοικονόμησης ενέργειας, λόγω των υψηλών αποδόσεων μετατροπής αυτής που επιτυγχάνουν οι διατάξεις SOFC. Όταν όλες οι συμβατικές ηλεκτρογεννήτριες παρουσιάζουν απόδοση της τάξεως του 45%, η τεχνολογία SOFC είναι ικανή για εκμετάλλευση έως και 90% της θερμικής αξίας ενός καυσίμου. Με άλλα λόγια, εάν τα SOFC αναπτυχθούν σε ένα επίπεδο που η πραγματική τους επίδοση να πλησιάζει τη θεωρητική, τότε η χρήσιμη αξία κάθε καυσίμου (και της αιθανόλης) σχεδόν θα διπλασιαστεί. Επιπρόσθετα, η χρήση αιθανόλης σε SOFC μπορεί να πραγματοποιηθεί απευθείας μετά την παραγωγή της, χωρίς απαιτήσεις υψηλής καθαρότητας που εμπλέκουν κόστη απόσταξης. Η αραίωση του φυσικού προϊόντος της παραγόμενης αιθανόλης, γίνεται συνήθως με ένα γραμμομοριακό λόγο νερού/αιθανόλης ανάμεσα σε 8.4 και 12 και μπορεί να υποβληθεί αμέσως στη διαδικασία της εξωτερικής αναμόρφωσης. Τα παραπροϊόντα της επεξεργασίας της αιθανόλης, σε μια εφαρμογή μεγάλης κλίμακας αυτού του σεναρίου, μπορούν να πυροδοτήσουν εθνικές εξαγωγές προσφέροντας πρόσθετα έσοδα.

5.3 ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΣΤΗΝ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ

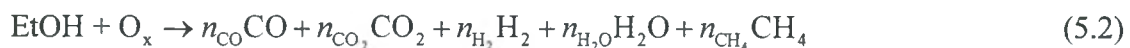
Από τα παραπάνω προκύπτει αβίαστα ότι, αν μη τι άλλο, η χρήση της αιθανόλης είναι μια πολλά υποσχόμενη λύση στον τομέα της παραγωγής ενέργειας. Έτσι, εκτιμήθηκε ως αξιόλογη προσπάθεια η πειραματική διερεύνηση της διεργασίας αναμόρφωσής της στην αέρια φάση για την παραγωγή αερίου σύνθεσης ($H_2 + CO$), με σκοπό την τροφοδοσία κελιών καυσίμου τύπου SOFC.

Όπως έχει προαναφερθεί (βλέπε §3.3.1), το κυριότερο ίσως πρόβλημα της τροφοδοσίας ενός κελιού καυσίμου με καύσιμο διαφορετικό του καθαρού H_2 είναι ο σχηματισμός άνθρακα, τα μόρια του οποίου προσροφούνται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη της ανόδου, καθιστώντας τη λειτουργία του ηλεκτροδίου προβληματική. Ήταν φυσικό, λοιπόν, οι έρευνές μας να εσπαστούν και προς αυτή την κατεύθυνση, όσον αφορά τη χρήση αιθανόλης, μιας κι αποτελεί ουσία με δυο άτομα άνθρακα.

Θεωρητική ανάλυση της αναμόρφωσης αιθανόλης έχει πραγματοποιηθεί στο εργαστήριο ΕΣΜΕ κι αποτελέσματα σε σχέση με το σχηματισμό άνθρακα έχουν δημοσιευτεί [71, 72]. Έτσι, πριν από την παράθεση και ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων, γίνεται μια σύντομη θεωρητική περιγραφή της αναμόρφωσης της αιθανόλης όπως και παρουσίαση υπολογιστικών αποτελεσμάτων για σύγκριση με τα αντίστοιχα πειραματικά.

5.3.1 Θερμοδυναμική Ανάλυση

Από εργασίες πάνω στη σύνθεση του αέριου προϊόντος της αναμόρφωσης της αιθανόλης προκύπτει ότι το αέριο μίγμα στη θερμοδυναμική ισορροπία περιέχει μόνο πέντε συστατικά σε σημαντικές συγκεντρώσεις. Αυτά είναι το μονοξείδιο του άνθρακα, CO , το διοξείδιο του άνθρακα, CO_2 , το υδρογόνο, H_2 , το νερό, H_2O , και το μεθάνιο, CH_4 . Επομένως, η πλήρης μετατροπή του αρχικού συστήματος αιθανόλη-οξειδωτικό σε ένα μίγμα ισορροπίας μπορεί να εκφραστεί ως εξής:



όπου με O_x συμβολίζεται οποιοδήποτε από τα πιθανά οξειδωτικά ή μίγμα αυτών. Τα συστήματα A, B, C που θεωρήθηκαν στην παρούσα εργασία ήταν τα ακόλουθα:



Όπου με r συμβολίζονται οι αντίστοιχοι λόγοι όγκων. Στο σύστημα C θεωρείται ότι γίνεται χρήση αζεοτροπικής αιθανόλης περιεκτικότητας 96%, που αποτελεί ίσως και την πιο ρεαλιστική επιλογή μιας και το κόστος της ξηρής αιθανόλης είναι ιδιαίτερα υψηλό.

Ο υπολογισμός της θερμοδυναμικής ισορροπίας του παραγόμενου μίγματος επιτεύχθηκε με τη μέθοδο της απευθείας ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας [73]. Από το μίγμα της ισορροπίας (Εξ. 5.2) έτσι προέκυψε το ακόλουθο σύστημα των δέκα μη γραμμικών εξισώσεων.

$$(\Delta G_{\text{EtOH}}^f/RT)_T + \ln y_{\text{EtOH}} + 2\lambda_{\text{C}} + 6\lambda_{\text{H}} + \lambda_{\text{O}} = 0 \quad (5.6)$$

$$(\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^f/RT)_T + \ln y_{\text{H}_2\text{O}} + 2\lambda_{\text{H}} + \lambda_{\text{O}} = 0 \quad (5.7)$$

$$(\Delta G_{\text{CO}}^f/RT)_T + \ln y_{\text{CO}} + \lambda_{\text{C}} + \lambda_{\text{O}} = 0 \quad (5.8)$$

$$(\Delta G_{\text{CO}_2}^f/RT)_T + \ln y_{\text{CO}_2} + \lambda_{\text{C}} + 2\lambda_{\text{O}} = 0 \quad (5.9)$$

$$(\Delta G_{\text{CH}_4}^f/RT)_T + \ln y_{\text{CH}_4} + \lambda_{\text{C}} + 4\lambda_{\text{H}} = 0 \quad (5.10)$$

$$\ln y_{\text{H}_2} + 2\lambda_{\text{H}} = 0 \quad (5.11)$$

$$2y_{\text{EtOH}} + y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2} + y_{\text{CH}_4} = b_{\text{C}}/n \quad (5.12)$$

$$6y_{\text{EtOH}} + 2y_{\text{H}_2\text{O}} + 4y_{\text{CH}_4} + y_{\text{H}_2} = b_{\text{H}}/n \quad (5.13)$$

$$y_{\text{EtOH}} + y_{\text{H}_2\text{O}} + y_{\text{CO}} + 2y_{\text{CO}_2} = b_{\text{O}}/n \quad (5.14)$$

$$y_{\text{EtOH}} + y_{\text{H}_2\text{O}} + y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2} + y_{\text{CH}_4} + y_{\text{H}_2} = 1 \quad (5.15)$$

Στις παραπάνω εξισώσεις με y_i συμβολίζεται το γραμμομοριακό κλάσμα της κάθε ένωσης του μίγματος στη θερμοδυναμική ισορροπία, με b_j ο αριθμός των j ατόμων στο αρχικό (αιθανόλη + οξειδωτικό) σύστημα, με n το σύνολο των γραμμομορίων, και με λ_j οι συντελεστές Langrange που χρησιμοποιήθηκαν.

Ακολουθώντας απλούς αναλυτικούς μετασχηματισμούς, το σύστημα των 10 εξισώσεων μπορεί να ξαναγραφεί σε ένα μη γραμμικό σύστημα αλγεβρικών εξισώσεων (Εξ. 5.16-5.18) και σε ένα σετ τριών ξεχωριστών εξισώσεων (Εξ. 5.22-5.24) που λύνεται ανεξάρτητα.

$$\left[2 - \left(\frac{b_{\text{C}}}{b_{\text{O}}} \right) \right] K y_{\text{H}_2\text{O}} y_{\text{CH}_4}^2 y_{\text{H}_2}^5 - \left(\frac{b_{\text{C}}}{b_{\text{O}}} \right) y_{\text{H}_2\text{O}} y_{\text{H}_2}^4 + \left[1 - \left(\frac{b_{\text{C}}}{b_{\text{O}}} \right) \right] L y_{\text{H}_2\text{O}} y_{\text{CH}_4} y_{\text{H}_2} \left[1 - 2 \left(\frac{b_{\text{C}}}{b_{\text{O}}} \right) \right] M y_{\text{H}_2\text{O}}^2 y_{\text{CH}_4} + y_{\text{CH}_4} y_{\text{H}_2}^4 = 0 \quad (5.16)$$

$$\left[6 - \left(\frac{b_H}{b_O}\right)\right] K y_{H_2O} y_{CH_4}^2 y_{H_2}^5 + \left[2 - \left(\frac{b_H}{b_O}\right)\right] y_{H_2O} y_{H_2}^4 - \left(\frac{b_H}{b_O}\right) L y_{H_2O} y_{CH_4} y_{H_2} - 2 \left(\frac{b_H}{b_O}\right) M y_{H_2O}^2 y_{CH_4} + 4 y_{CH_4} y_{H_2}^4 + 5 y_{H_2}^5 = 0 \quad (5.17)$$

$$K y_{H_2O} y_{CH_4}^2 y_{H_2}^5 + y_{H_2O} y_{H_2}^4 + L y_{H_2O} y_{CH_4} y_{H_2} + M y_{H_2O}^2 y_{CH_4} + y_{CH_4} y_{H_2}^4 + y_{H_2}^5 - y_{H_2}^4 = 0 \quad (5.18)$$

Όπου,

$$K = e^{(-\Delta G_{EtOH}^f + \Delta G_{H_2O}^f + 2\Delta G_{CH_4}^f)/RT} \quad (5.19)$$

$$L = e^{(\Delta G_{H_2O}^f - \Delta G_{CO}^f + \Delta G_{CH_4}^f)/RT} \quad (5.20)$$

$$M = e^{(2\Delta G_{H_2O}^f - \Delta G_{CO_2}^f + \Delta G_{CH_4}^f)/RT} \quad (5.21)$$

Οι τρεις ανεξάρτητες εξισώσεις είναι οι ακόλουθες:

$$\frac{y_{EtOH} y_{H_2}^{-1}}{y_{H_2O} y_{CH_4}^2} = K \quad (5.22)$$

$$\frac{y_{CO} y_{H_2}^3}{y_{H_2O} y_{CH_4}} = L \quad (5.23)$$

$$\frac{y_{CO_2} y_{H_2}^4}{y_{H_2O}^2 y_{CH_4}} = M \quad (5.24)$$

Για την επίλυση του μη γραμμικού συστήματος (Εξ. 5.16-5.18) και τον προσδιορισμό των y_{H_2O} , y_{CH_4} και y_{H_2} χρησιμοποιήθηκε η επαναληπτική μέθοδος Newton [74], ενώ ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην εξασφάλιση της ανεξαρτησίας των λύσεων από τις αρχικές συνθήκες. Τα γραμμομοριακά κλάσματα των υπόλοιπων συστατικών της ισορροπίας $-y_{EtOH}$, y_{CO} και y_{CO_2} υπολογίζονται εύκολα από τις Εξ. 5.22-5.24.

Οι πιο πιθανές αντιδράσεις για την παραγωγή άνθρακα από τα συστήματα A, B, C είναι:





Η θερμοδυναμική πιθανότητα του σχηματισμού άνθρακα εξετάστηκε θεωρώντας την αντίδραση του Boudouard (Εξ. 5.25), μέσω της ενεργότητας του άνθρακα, a_c , μέγεθος που δηλώνει αν το σύστημα είναι σε ισορροπία σε σχέση με την πιθανότητα σχηματισμού άνθρακα. Το μέγεθος αυτό εκφράζεται από τη σχέση:

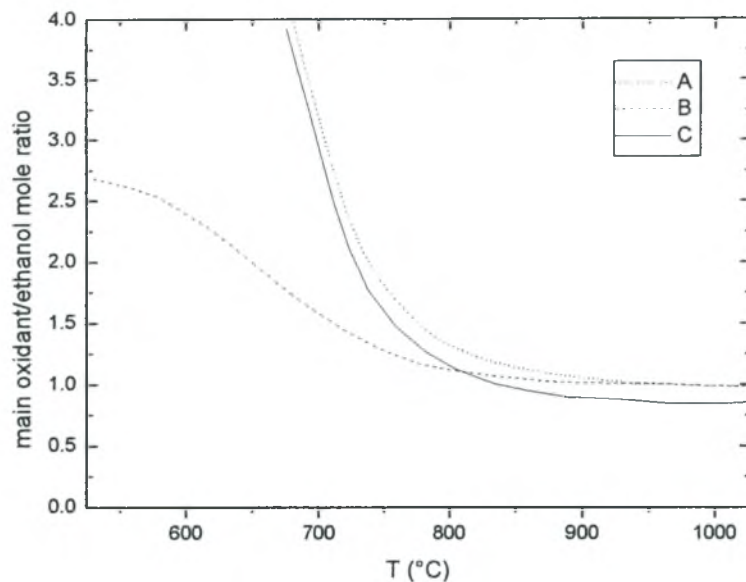
$$a_c = \frac{K_1 p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \quad (5.28)$$

όπου K_1 είναι η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης και p_i η μερική πίεση του συστατικού i . Όταν $a_c > 1$, το σύστημα δε βρίσκεται σε ισορροπία και πραγματοποιείται σχηματισμός άνθρακα. Εάν $a_c = 1$ το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία αλλά είναι άγνωστο το πόσο άνθρακα περιέχει. Τέλος, για $a_c < 1$, ο σχηματισμός άνθρακα στο σύστημα είναι θερμοδυναμικά αδύνατος.

Είναι προφανές ότι επαρκεί η θεώρηση μόνο μιας από τις πιθανές αντιδράσεις σχηματισμού άνθρακα για τον χαρακτηρισμό του συστήματος. Η ενεργότητα του άνθρακα είναι χαρακτηριστικό της ισορροπίας του συστήματος, κι έτσι δεν έχει σημασία ποια αντίδραση χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της.

Για τον χαρακτηρισμό του αρχικού (αιθανόλη + οξειδωτικό) συστήματος, σε σχέση με την πιθανότητα σχηματισμού άνθρακα στην ισορροπία, χρησιμοποιείται ο όρος “σύνоро ενανθράκωσης” (boundary of carbonization). Αυτό το σύνоро αντιπροσωπεύει τον ελάχιστο λόγο οξειδωτικού/αιθανόλη στο αρχικό σύστημα, κατά τον οποίο ο σχηματισμός άνθρακα στο μίγμα ισορροπίας είναι θερμοδυναμικά αδύνατος. Για απλοποίηση, αυτή η ποσότητα μπορεί να εκφραστεί ως BMR (Border Mole Ratio). Οι σχετιζόμενες με το αντίστοιχο οξειδωτικό τιμές BMR υπολογίστηκαν θεωρώντας ότι $1 - a_c \rightarrow 0$.

Στο Σχ. 5.5 αποτυπώνεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση του BMR των κύριων οξειδωτικών για την αναμόρφωση της καθαρής (A, B) κι αζεοτροπικής (C) αιθανόλης.



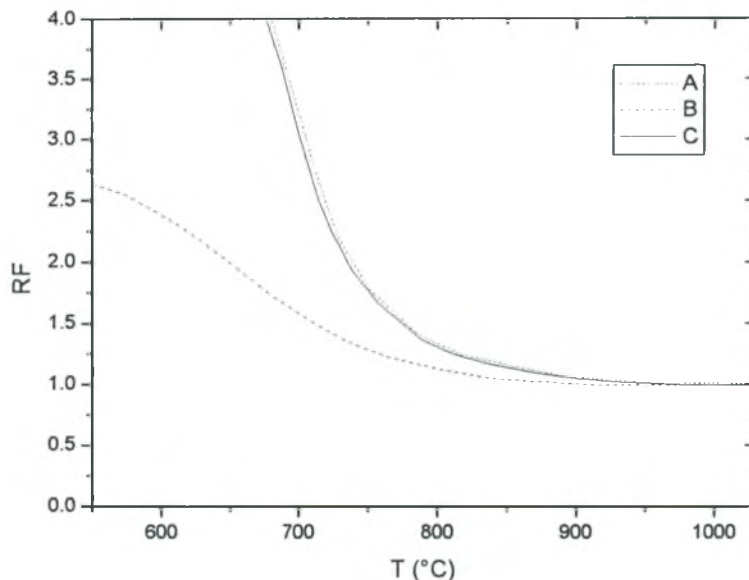
Σχήμα 5.5 Επίδραση της θερμοκρασίας στο σύνορο ενανθράκωσης (BMR)
(A: $\text{EtOH} + r_1\text{CO}_2$, B: $\text{EtOH} + r_2\text{H}_2\text{O}$, C: $\text{EtOH} + r_1\text{CO}_2 + r_{2a}\text{H}_2\text{O}$)

Είναι φανερό ότι το διοξείδιο του άνθρακα προκαλεί επιπλέον σχηματισμό άνθρακα και συνεπώς σημειώνει υψηλότερες τιμές BMR από ότι η χρήση ατμού. Επιπλέον, για την περίπτωση της αζεοτροπικής αιθανόλης που περιέχει 4% κ.ο. νερό, οι BMR τιμές για τα κύρια οξειδωτικά είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες για τα συστήματα με ξηρή αιθανόλη.

Για τη σύγκριση των διάφορων οξειδωτικών, όσον αφορά την ικανότητά τους για μετατροπή της αιθανόλης, η χρήση μεγεθών του τύπου “οξειδωτικό/αιθανόλη BMR” δεν είναι επαρκής και γι’ αυτό προτείνεται η χρήση του “συντελεστή αναμόρφωσης” (reforming factor – RF). Το μέγεθος αυτό ισούται με τον αριθμό των ατόμων οξυγόνου του οξειδωτικού. Έτσι για την περίπτωση του νερού, το RF είναι ένα, ενώ για το CO_2 αν και περιέχει δυο άτομα οξυγόνου το RF είναι κι εδώ ένα, μιας και μόνο ένα από αυτά συμμετέχει στην οξείδωση της αιθανόλης. Η έκφραση για το RF, λαμβάνοντας υπόψη τις Εξ. 5.3-5.5, διαμορφώνεται ως εξής

$$\text{RF} = r_1 + r_2 \quad (5.29)$$

Σε αντιστοιχία με το BMR, για το σύνορο του σχηματισμού άνθρακα ορίζεται το μέγεθος BRP (Border Reforming Factor). Όπως φαίνεται στο Σχ. 5.6 σε θερμοκρασίες πάνω από τους 900°C οι τιμές των BRP για όλα τα συστήματα είναι πρακτικά ίδιες.



Σχήμα 5.6 Επίδραση της θερμοκρασίας στο BRF (A: $\text{EtOH} + r_1\text{CO}_2$, B: $\text{EtOH} + r_2\text{H}_2\text{O}$, C: $\text{EtOH} + r_1\text{CO}_2 + r_2\text{H}_2\text{O}$)

Τα BRF των συστημάτων A και C βρίσκονται πολύ κοντά το ένα με το άλλο για όλο το εύρος των θερμοκρασιών. Γενικά, μπορεί να ειπωθεί για τις περιπτώσεις που το κύριο οξειδωτικό είναι το CO_2 ότι οι τιμές του BRF είναι σημαντικά υψηλότερες από τα άλλα συστήματα σε θερμοκρασίες κάτω των 800 °C.

5.3.2 Πείραμα

Η αναμόρφωση της αιθανόλης με νερό (steam reforming) προς παραγωγή υδρογόνου είναι αναμφισβήτητα μια πολλά υποσχόμενη διεργασία, στην οποία έχουν εστιάσει τις προσπάθειές τους τελευταία διάφορες ερευνητικές ομάδες, συμπεριλαμβανομένου του εργαστηρίου ΕΣΜΕ. Από την άλλη μεριά, πειραματικά αποτελέσματα “ξηρής αναμόρφωσης” (dry reforming) αιθανόλης με CO_2 δεν έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα. Η αντίστοιχη αντίδραση βέβαια του μεθανίου εξετάζεται ήδη από του 1928 [75].

Τα οφέλη από τη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης είναι κάτι παραπάνω από προφανή. Ένα καθόλα επιβλαβές αέριο όπως το CO_2 (βλέπε §2.1) καταναλώνεται προς παραγωγή αερίου σύνθεσης (Εξ. 5.30), το οποίο αποτελεί το βασικό καύσιμο κελιών καυσίμου τύπου SOFC.



Γεγονός είναι όμως, όπως αποδείχτηκε στη θερμοδυναμική ανάλυση, ότι κατά την αντίδραση αυτή ευνοείται ιδιαίτερα ο σχηματισμός άνθρακα, τουλάχιστον στις σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και λόγους.

Σκοπός των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν ήταν η γενικότερη διερεύνηση της συμπεριφοράς της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης με H_2O , με CO_2 και με H_2O+CO_2 , τόσο σχετικά με το σχηματισμό άνθρακα όσο και με την εκλεκτικότητα που αυτή παρουσιάζει στα προς εξέταση προϊόντα. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε εύρος θερμοκρασιών και στοιχειομετριών. Πριν όμως τη συζήτηση των αποτελεσμάτων κρίνεται χρήσιμη η παράθεση των βασικών μεγεθών που χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία των δεδομένων, όπως και ο τρόπος υπολογισμού αυτών.

Μεγέθη

Μετατροπή X (Conversion)

Το ποσοστό (%) της μετατροπής των αντιδρώντων, που αποτελεί και το μέτρο της αντιδραστικότητας τους, δηλώνεται με το μέγεθος X_{reactant} , το οποίο ορίζεται ως

$$X_{\text{reactant}} = \frac{100 \cdot (C_{\text{reactant in}} - C_{\text{reactant out}})}{C_{\text{reactant in}}} \quad (5.31)$$

Με $C_{i \text{ in/out}}$ δηλώνεται, γενικότερα και στις σχέσεις που ακολουθούν, η % κ.ο. συγκέντρωση του συστατικού i στην είσοδο, in, ή έξοδο, out, του αντιδραστήρα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ο δείκτης reactant αναφέρεται στην αιθανόλη ή το CO_2 , που αποτελούν και το κύριο αντιδρών σύστημα.

Εκλεκτικότητα S (Selectivity)

Το μέγεθος της εκλεκτικότητας αναφέρεται στα προϊόντα της αντίδρασης και δείχνει το ποσοστό από τη διαθέσιμη, λόγω της αντίδρασης ουσίας, που τελικά παράγεται. Για την περίπτωση των προϊόντων που περιέχουν άνθρακα η γενικότερη έκφραση είναι

$$S_{\text{carbon-containing product}} = \frac{100 \cdot C_{\text{carbon-containing product}}}{n(C_{\text{EtOH in}} - C_{\text{EtOH out}}) + (C_{\text{CO}_2 \text{ in}} - C_{\text{CO}_2 \text{ out}})} \quad (5.32)$$

όπου n ο στοιχειομετρικός συντελεστής μεταξύ του προϊόντος που περιέχει άνθρακα και της αιθανόλης. Έτσι συγκεκριμένα για την εκλεκτικότητα των CO, CO₂, CH₄ και Ac οι αντίστοιχες σχέσεις θα είναι

$$S_{CO} = \frac{100 \cdot C_{CO}}{2 \cdot (C_{EtOH\ in} - C_{EtOH\ out}) + (C_{CO_2\ in} - C_{CO_2\ out})} \quad (5.33)$$

$$S_{CO_2} = \frac{100 \cdot C_{CO_2}}{2 \cdot (C_{EtOH\ in} - C_{EtOH\ out}) + (C_{CO_2\ in} - C_{CO_2\ out})} \quad (5.34)$$

$$S_{CH_4} = \frac{100 \cdot C_{CH_4}}{2 \cdot (C_{EtOH\ in} - C_{EtOH\ out}) + (C_{CO_2\ in} - C_{CO_2\ out})} \quad (5.35)$$

$$S_{Ac} = \frac{100 \cdot C_{Ac}}{(C_{EtOH\ in} - C_{EtOH\ out}) + 1/2(C_{CO_2\ in} - C_{CO_2\ out})} \quad (5.36)$$

Η εκλεκτικότητα του υδρογόνου, ακολουθώντας ανάλογη λογική, στη γενικότερη περίπτωση που χρησιμοποιείται στο αντιδρών σύστημα και νερό εκφράζεται από την παρακάτω σχέση.

$$S_{H_2} = \frac{100 \cdot C_{H_2}}{3 \cdot (C_{EtOH\ in} - C_{EtOH\ out}) + (C_{H_2O\ in} - C_{H_2O\ out})} \quad (5.37)$$

Σχηματισμός άνθρακα (coking)

Για τον υπολογισμό του σχηματιζόμενου άνθρακα χρησιμοποιήθηκε το ισοζύγιο των εισερχομένων κι εξερχομένων του αντιδραστήρα ενώσεων που περιέχουν άνθρακα. Η απόκλιση στο ισοζύγιο αυτό προσδιόριζε ποσοτικά και το ποσοστό το coke. Για την περίπτωση λόγω χάρη της Εξ. 5. 30 το ποσοστό του σχηματιζόμενου άνθρακα θα είναι

$$\text{coking (\%)} = \frac{100 \left[2 \cdot (C_{EtOH\ in} - C_{EtOH\ out}) + (C_{CO_2\ in} - C_{CO_2\ out}) - C_{CO} \right]}{2 \cdot C_{EtOH\ in} + C_{CO_2\ in}} \quad (5.38)$$

Ενέργεια ενεργοποίησης E

Στη γενική περίπτωση της μονόδρομης αντίδρασης



ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος A μπορεί να γραφεί ως

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^{\alpha}C_B^{\beta} \quad (5.40)$$

Όπου το α εκφράζει την τάξη της αντίδρασης ως προς το αντιδρών A και το β την τάξη της αντίδρασης ως προς το αντιδρών B. Η κινητική σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης, k , στην περίπτωση της ομογενούς αντίδρασης μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της θερμοκρασίας, κάνοντας χρήση της εξίσωσης του Arrhenius

$$k = Ae^{-\frac{E}{R_g T}} \quad (5.41)$$

Στην Εξ. 5.41 με A συμβολίζεται ο παράγοντας συχνότητας ή προεκθετικός παράγοντας, με E η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, με R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και με T (K) η θερμοκρασία. Λογαριθμίζοντας και τα δυο μέλη έχουμε

$$\ln k = -\frac{E}{R_g} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A \quad (5.42)$$

Με συνδυασμό των Εξ. 5.40 και 5.41 προκύπτει η σχέση

$$r = Ae^{-\frac{E}{R_g T}} C_A^{\alpha} C_B^{\beta} \quad (5.43)$$

Από την Εξ. 5.42 γίνεται φανερό πως η γραφική παράσταση του $\ln k$ ως προς $1/T$ έχει κλίση $-E/R_g$. Στην περίπτωση των πειραμάτων που διεξήχθησαν υπήρχαν διαθέσιμα αποτελέσματα του ρυθμού ως προς τη θερμοκρασία για σταθερές συγκεντρώσεις, κι έτσι η τιμή της E εξάχθηκε από το διάγραμμα του $\ln r$ ως προς $1/T$. Ο όρος $C_A^{\alpha} C_B^{\beta}$ έχει μια άγνωστη αλλά σταθερή τιμή και είναι δυνατό να συνδυαστεί με τη σταθερά A , δίνοντας μια νέα A' [64].

Ο πειραματικός προσδιορισμός του ρυθμού παραγωγής ή κατανάλωσης, r_i , του συστατικού i δίνεται από τη σχέση

$$r_i = \frac{F \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \right) \cdot C_i}{100 \cdot 22400 \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) \cdot 60 \left(\frac{\text{sec}}{\text{min}} \right)}, \text{ σε mol/sec} \quad (5.44)$$

όπου F η ογκομετρική παροχή του εισερχόμενου στον αντιδραστήρα μίγματος.

Αποτελέσματα

Στα πειράματα αναμόρφωσης αιθανόλης με CO_2 και/ή H_2O που πραγματοποιήθηκαν εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και του γραμμομοριακού λόγου των αντιδρώντων τόσο στην εκλεκτικότητα των προϊόντων και μετατροπή των αντιδρώντων όσο και στο σχηματισμό άνθρακα. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι όπως περιγράφηκε στην §4.7 και στη γενική περίπτωση καθοριζόταν πρώτα ο επιθυμητός λόγος και στη συνέχεια μεταβαλλόταν η θερμοκρασία σε κατάλληλα χρονικά διαστήματα (30-60 min), για την εξασφάλιση συνθηκών μόνιμης κατάστασης (steady state). Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν οι λόγοι $\rho = \text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 3$ και $\rho = \text{CO}_2/\text{EtOH} = 3, 5, 8$, παρουσία ή μη νερού, στο εύρος θερμοκρασιών 200-800°C.

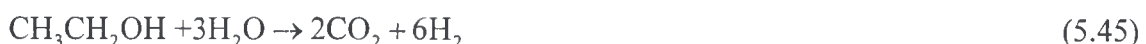
Επίδραση θερμοκρασίας – γραμμομοριακού λόγου αντιδρώντων

Η θερμοκρασία αποτελεί μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους, αν όχι τη σημαντικότερη, μιας χημικής αντίδρασης. Αρκεί να αναλογιστεί κανείς ότι η μοναδική παράμετρος από την οποία εξαρτάται η σταθερά της χημικής ισορροπίας, K , είναι αυτή της θερμοκρασίας. Έτσι λοιπόν, εξετάστηκε η επίδρασή της στις μετατροπές των EtOH και CO_2 , στις εκλεκτικότητες των CO , H_2 , Ac και CH_4 , στο γραμμομοριακό λόγο H_2/CO , και στο σχηματισμό άνθρακα. Η ανάλυση αυτή βέβαια θα στερούνταν ουσίας αν δεν εξετάζονταν διάφορες, λιγότερο ή περισσότερο κοντά στη στοιχειομετρία, συστάσεις.

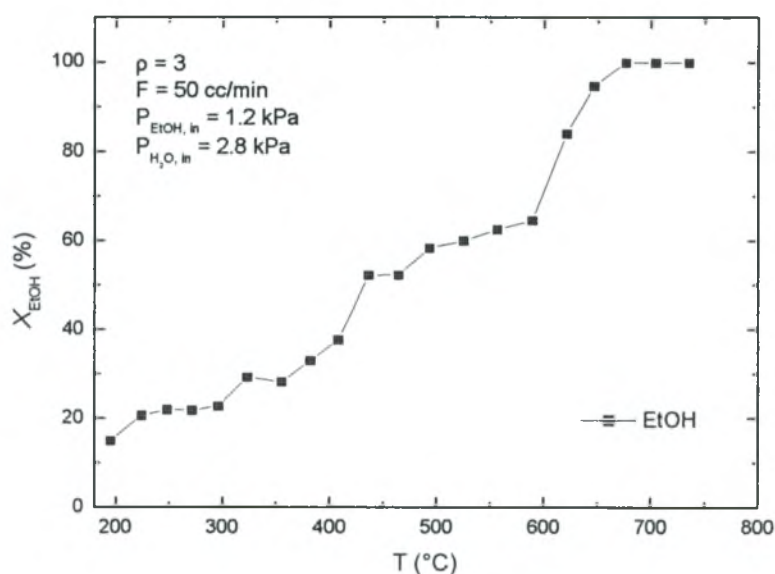
α) Μετατροπή (Conversion) X

ι) Αναμόρφωση με υδρατμό

Στα πειράματα αναμόρφωσης με υδρατμό που πραγματοποιήθηκαν εξετάστηκε η συμπεριφορά της μετατροπής της αιθανόλης στη στοιχειομετρική αντίδραση με το νερό ($\rho = 3$), όπως αυτή διαμορφώνεται από την Εξ. 5.45.



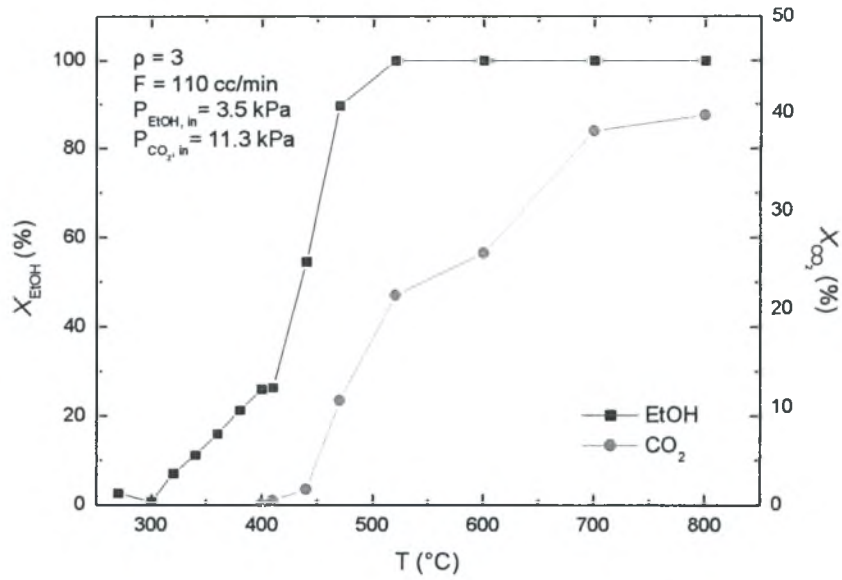
Τα αποκτηθέντα αποτελέσματα αποτυπώνονται στο Σχ. 5.7. Παρατηρείται ότι ήδη από τους 200°C έχει ξεκινήσει η διάσπαση της αιθανόλης, φτάνοντας κοντά στο 20% της μετατροπής της. Μέχρι τους 450°C η μετατροπή αυξάνεται σταδιακά, παρουσιάζοντας στη συνέχεια ένα πλατό, 60% περίπου μετατροπής, στο διάστημα 500-600°C. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε απότομη αύξηση της μετατροπής της αιθανόλης, της οποίας το 100% επιτυγχάνεται στους 650°C περίπου. Προσπάθεια ανάλυσης των εμπλεκόμενων σταδίων και αντιδράσεων γίνεται στη συνέχεια, με την παράθεση των αποτελεσμάτων για τις εκλεκτικότητες των προϊόντων.



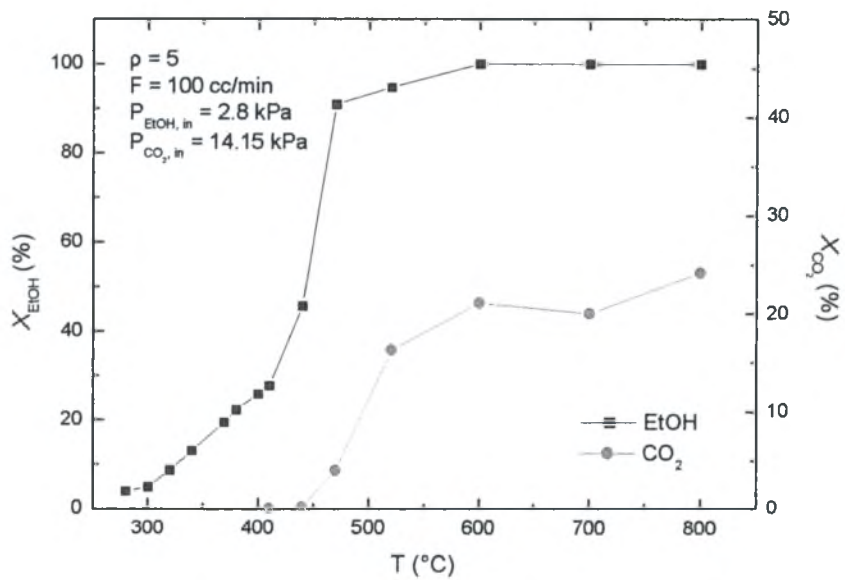
Σχήμα 5.7 Ποσοστιαία μετατροπή αιθανόλης παρουσία ατμού σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για λόγο $\rho = 3$

ii) Ξηρή αναμόρφωση

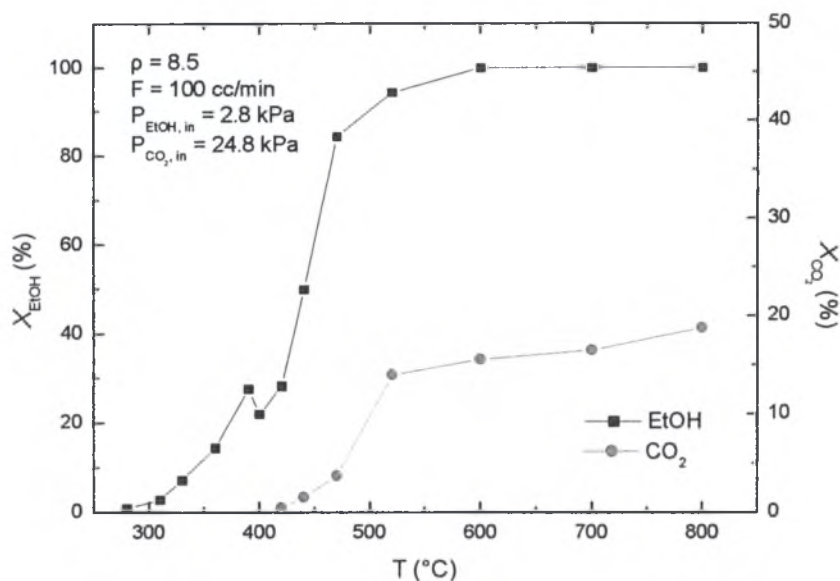
Η ποσοστιαία μετατροπή X του αντιδρώντος συστήματος EtOH-CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους τρεις διαφορετικούς λόγους που εξετάστηκαν αποτυπώνεται στα Σχ. 5.8–5.10.



Σχήμα 5.8 Ποσοστιαία μετατροπή αιθανόλης και διοξειδίου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για λόγο $\rho = 3$



Σχήμα 5.9 Ποσοστιαία μετατροπή αιθανόλης και διοξειδίου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για λόγο $\rho = 5$



Σχήμα 5.10 Ποσοστιαία μετατροπή αιθανόλης και διοξειδίου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για λόγο $\rho = 8.5$

Όπως φαίνεται, η διάσπαση της αιθανόλης ξεκινά στους 300°C περίπου, με το “άναμα” της αντίδρασης της να πραγματοποιείται γύρω στους 400°C. Από τους 500°C και πάνω η αιθανόλη έχει πλέον μετατραπεί πλήρως και εισέρχεται σε πλατό.

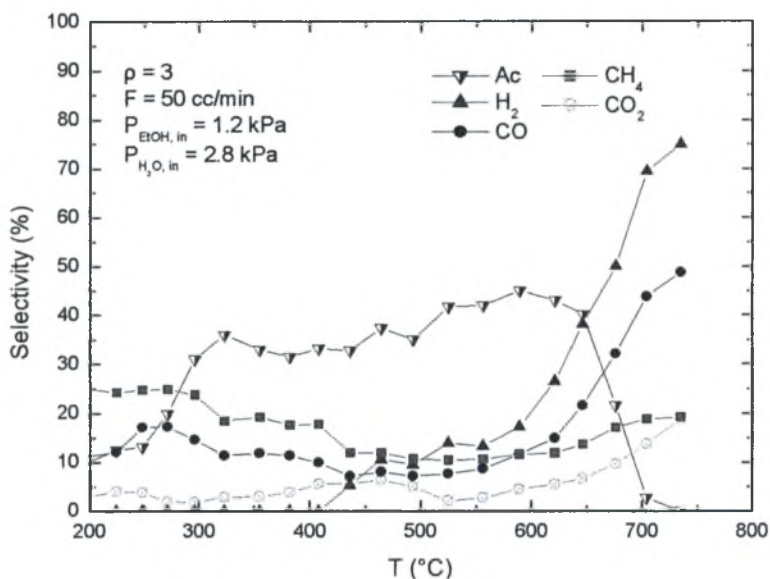
Η μετατροπή του διοξειδίου, από την άλλη, ξεκινά λίγο πάνω από τους 400°C και ακολουθεί ανοδική πορεία μέχρι τους 800°C. Αξίζει να σημειωθεί ότι ακόμα και σε αυτή την υψηλή θερμοκρασία η μετατροπή του φτάνει μόλις το 40% για $\rho = 3$, το 25% για $\rho = 5$ και το 19% για $\rho = 8$. Το συνολικό σύστημα των εμπλεκόμενων αντιδράσεων και για την περίπτωση της ξηρής αναμόρφωσης συζητείται στη συνέχεια με την ανάλυση των εκλεκτικότητων

β) Εκλεκτικότητα (Selectivity) S

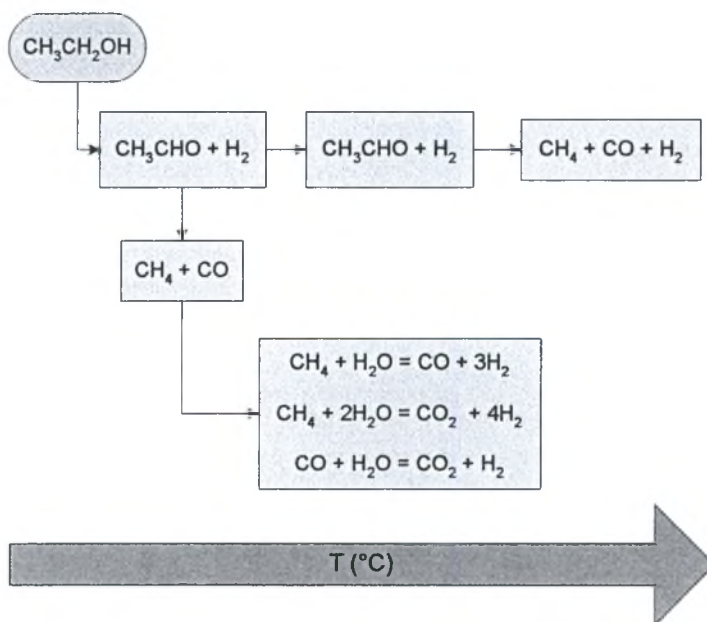
Για την ανάλυση της συνολικής διεργασίας και την αναγνώριση του πλήθους των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα καθοριστικό ρόλο παίζει η αποτύπωση των εκλεκτικότητων, S , των προϊόντων συναρτήσει της θερμοκρασίας. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος 200 – 800°C και τα προϊόντα στα οποία εστιάστηκε κυρίως η προσοχή ήταν τα H_2 , CO , Ac και CH_4 .

ι) Αναμόρφωση με υδρατμό

Στο Σχ. 5.11 αποτυπώνονται τα αποτελέσματα των εκλεκτικότητων για την περίπτωση της αναμόρφωσης με νερό. Μια χοντρική ποιοτική περιγραφή της πραγματοποιούμενης διεργασίας φαίνεται στο Σχ. 5.12.

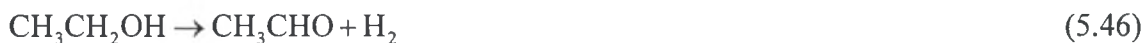


Σχήμα 5.11 Εκλεκτικότητες προϊόντων αναμόρφωσης αιθανόλης με ατμό σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για λόγο $\rho = 3$



Σχήμα 5.12 Σχηματική περιγραφή του μηχανισμού αναμόρφωσης αιθανόλης με υδρατμό, η οποία αντικατοπτρίζει τα πειραματικά αποτελέσματα συναρτήσει της θερμοκρασίας (Σχ. 5.11)

Μιλώντας πιο συγκεκριμένα για την πραγματοποιούμενη διεργασία, η αιθανόλη, σε πρώτη φάση, διασπάται θερμικά ήδη από τους 200°C σχηματίζοντας ακεταλδεύδη, σημαντικό μέρος της οποίας διασπάται με τη σειρά του σε μεθάνιο και μονοξειδίο (Εξ. 5.46, 5.47).



Από τους 300°C όμως και πάνω δεν ευνοείται ιδιαίτερα η διάσπαση της ακεταλδεύδης, με αποτέλεσμα η εκλεκτικότητα αυτής να έχει σταθερή ελαφρώς ανοδική πορεία, φτάνοντας ένα μέγιστο στους 580°C περίπου.

Το μονοξειδίο και το μεθάνιο έχουν παράλληλη πτωτική πορεία που ξεκινάει από τους 280°C και φτάνει στο ελάχιστο της εκλεκτικότητας κοντά στους 500°C. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται τόσο στη μη διάσπαση μεγάλου ποσοστού ακεταλδεύδης όσο και στην αντίδραση των προϊόντων αυτών με το νερό σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις



Η Εξ. 5.50 είναι η γνωστή WGSR (Water Gas Shift Reaction) η οποία ανάλογα με τη θερμοκρασία μπορεί να πραγματοποιείται προς τη μια ή την άλλη κατεύθυνση. Φαίνεται από το Σχ. 5.11 πως η θερμοδυναμική της ισορροπία επέρχεται γύρω στους 500°C, οπότε και ισχύει $K_p = 1$, και ότι με περαιτέρω άνοδο της θερμοκρασίας ευνοείται η αντίθετη κατεύθυνση, δηλαδή ο σχηματισμός μονοξειδίου από την αντίδραση του διοξειδίου με το υδρογόνο. Η εκλεκτικότητα του μονοξειδίου ξεπερνάει τελικά στη θερμοκρασία των 750°C το 50%.

Εκτός του μονοξειδίου όμως, σημαντικότερη αύξηση παρατηρείται και στην εκλεκτικότητα του υδρογόνου, που από τους 500°C και πάνω αυξάνεται εντυπωσιακά φτάνοντας το 80% στους 750°C. Το υδρογόνο αυτό προέρχεται κυρίως από τη διάσπαση της ακεταλδεύδης αλλά και από την αναμόρφωση του μεθανίου (Εξ. 5.46, 5.48, 5.49). Φαίνεται τελικά πως η καταστροφή του με το διοξείδιο γίνεται με πολύ μικρό ρυθμό.

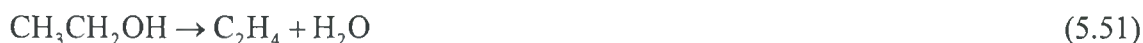
Το μεθάνιο αν και καταναλώνεται σύμφωνα με τις Εξ. 5.48, 5.49 δίνοντας και διοξείδιο, εμφανίζει ελαφρώς ανοδική πορεία στο διάστημα 600-700°C. Η παρατήρηση

αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα πως ο ρυθμός παραγωγής του μεθανίου από τη διάσπαση της ακεταλδεΐδης, που ξεκινά μετά τους 580°C, υπερέρχει αυτού της καταστροφής του. Συμπερασματικά μπορεί να ειπωθεί πως στην ομογενή φάση και απουσία καταλύτη η αντίδραση της αναμόρφωσης της αιθανόλης με νερό δεν ευνοείται ιδιαίτερα και ότι στο μεγαλύτερο μέρος του θερμοκρασιακού εύρους (300-600°C) σχηματίζεται κυρίως ακεταλδεΐδη από τη θερμική της διάσπαση.

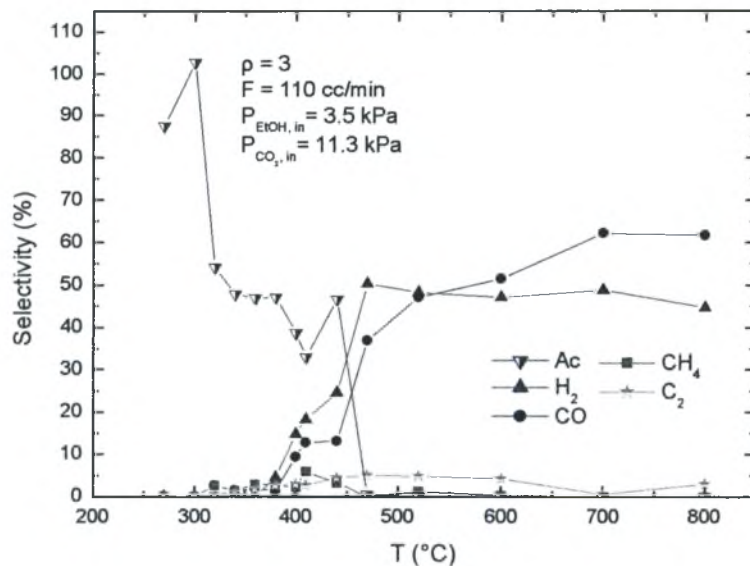
ii) Ξηρή αναμόρφωση

Όπως φαίνεται από τα Σχ. 5.13–5.15, και για τους τρεις διαφορετικούς λόγους $\rho = \text{CO}_2/\text{EtOH}$ που χρησιμοποιήθηκαν, ποιοτικά αλλά και ποσοτικά η συμπεριφορά των προϊόντων δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες διακυμάνσεις, αν εξαιρέσει κανείς αυτή της ακεταλδεΐδης. Το γενικότερο πλαίσιο αντιδράσεων που περιγράφει αυτή τη διεργασία αποτυπώνεται στο Σχ. 5.16, κι όπως γίνεται με την πρώτη ματιά φανερό, η περίπτωση της ξηρής αναμόρφωσης χαρακτηρίζεται από υψηλό βαθμό πολυπλοκότητας.

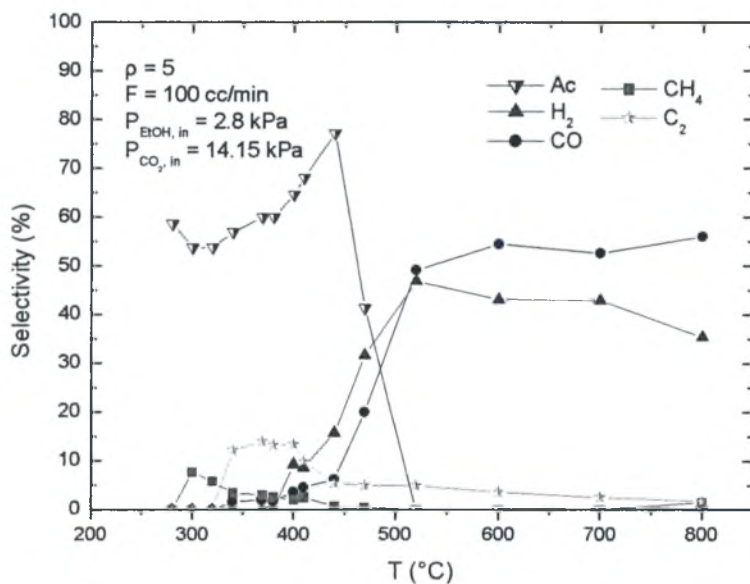
Αρχικά εμφανίζεται το γνωστό σχήμα της θερμικής διάσπασης της αιθανόλης σε ακεταλδεΐδη (Εξ. 5.46), μόνο που σε αυτή την περίπτωση συνοδεύεται κι από το σχηματισμό ελαφρών υδρογονανθράκων, όπως C_2H_y ($y = 2, 4$) (Εξ. 5.51). Η εκλεκτικότητα αυτών στο διάστημα 280-450°C κυμαίνεται μεταξύ 10 και 30% για $\rho = 5$ και 8, ενώ ο σχηματισμός τους δε γίνεται ιδιαίτερα αισθητός στο λόγο $\rho = 3$. Το ποσοστό της ακεταλδεΐδης που διασπάται σε μεθάνιο και μονοξείδιο (Εξ. 5.47), μέχρι τη θερμοκρασία των 450°C, είναι πολύ μικρό και γι' αυτό η πρώτη εμφανίζει πολύ μεγάλες εκλεκτικότητες.



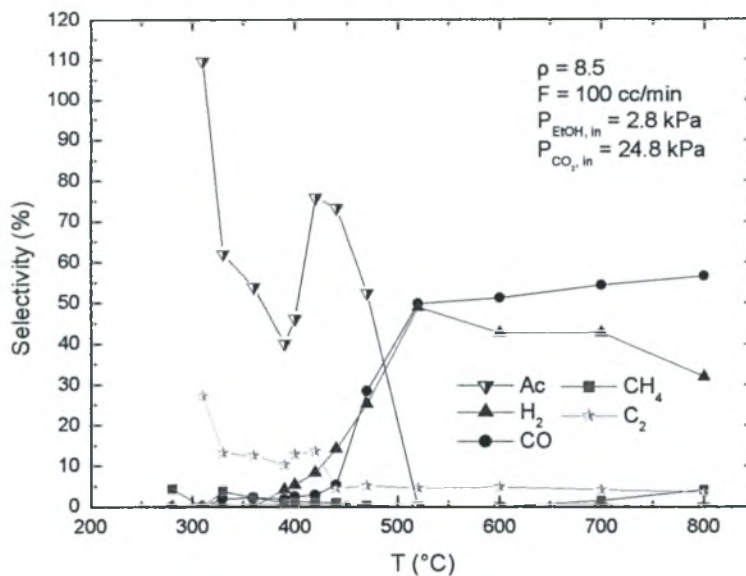
Παρότι θα περίμενε κανείς μια ομαλή πτωτική πορεία της ακεταλδεΐδης με αύξηση της θερμοκρασίας, ως αποτέλεσμα της ταχύτερης διάσπασής της, παρατηρείται μια σχετική αυξομείωση της εκλεκτικότητάς της μέχρις ότου αυτή φτάσει στο ελάχιστό της, κοντά στους 450°C. Από εκεί και πέρα ευνοείται η απευθείας διάσπασή της. Πρέπει να σημειωθεί ότι στο διάστημα 300-400°C η μετατροπή της αιθανόλης είναι πολύ μικρή πράγμα που σημαίνει και πολύ μικρές ποσότητες ανιχνεύσιμης ακεταλδεΐδης, και άρα μικρότερη ακρίβεια μέτρησης. Έτσι μπορούν να εξηγηθούν τα ποσοστά εκλεκτικότητας ακεταλδεΐδης πάνω του 100% που σημειώνονται στα Σχ. 5.13, 5.15.



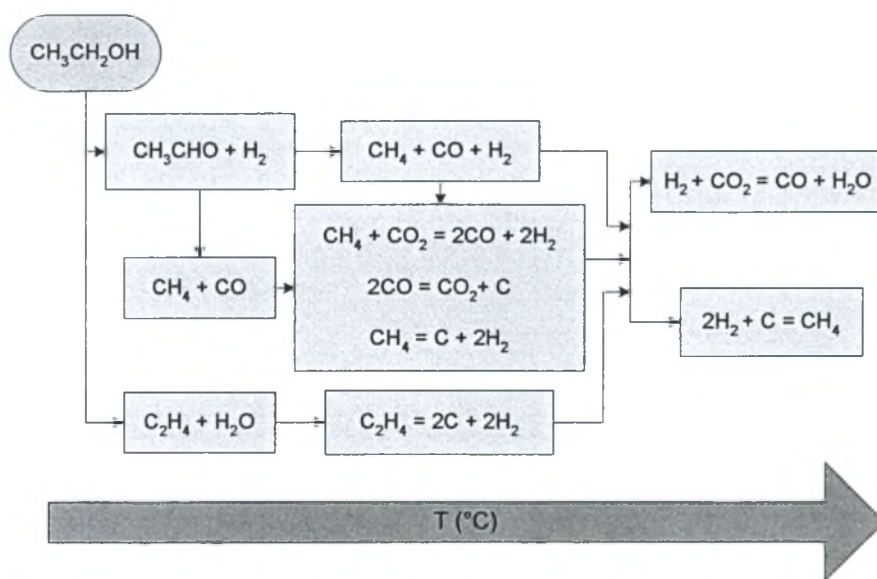
Σχήμα 5.13 Ειλεκτικότητες προϊόντων αναμόρφωσης αιθανόλης με διοξείδιο σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για λόγο $\rho = 3$



Σχήμα 5.14 Ειλεκτικότητες προϊόντων αναμόρφωσης αιθανόλης με διοξείδιο σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για λόγο $\rho = 5$



Σχήμα 5.15 Εκλεκτικότητες προϊόντων αναμόρφωσης αιθανόλης με διοξείδιο σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για λόγο $\rho = 8.5$



Σχήμα 5.16 Σχηματική περιγραφή του μηχανισμού αναμόρφωσης αιθανόλης με διοξείδιο, η οποία αντικατοπτρίζει τα πειραματικά αποτελέσματα συναρτήσεως της θερμοκρασίας (Σχ. 5.13-5.15)

Ο σχηματισμός του μονοξειδίου και του υδρογόνου ξεκινά ταυτόχρονα περίπου στους 400°C με τις αντίστοιχες εκλεκτικότητες να ακολουθούν παράλληλη πορεία μέχρι τη θερμοκρασία των 520°C, στην οποία η ακεταλδεΐδη έχει πλέον μετατραπεί πλήρως. Αυτή είναι και η θερμοκρασία της μέγιστης εκλεκτικότητας του υδρογόνου (~ 48%). Πάνω από αυτό το θερμοκρασιακό σημείο ξεκινά η μετατροπή του CO₂ το οποίο συμμετέχει στην

αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (Εξ. 5.52), που είναι και η επικρατούσα αντίδραση σε αυτή την περιοχή.



Γίνεται αντιληπτό έτσι ότι η όλη συζήτηση γύρω από την ξηρή αναμόρφωση της αιθανόλης ουσιαστικά αναφέρεται στην ξηρή αναμόρφωση του προερχόμενου από την αιθανόλη μεθανίου.

Εξετάζοντας τώρα την Εξ. 5.52 και τα Σχ. 5.13–5.15 παρατηρείται το εκ πρώτης άποψης παράδοξο του θεωρητικού σχηματισμού υδρογόνου που δεν επαληθεύεται από τα πειραματικά δεδομένα, τα οποία σημειώνουν σταδιακή πτώση στην εκλεκτικότητά του μετά τους 520°C. Το γεγονός αυτό αποδίδεται κυρίως στην αντίδραση του υδρογόνου με το διοξείδιο σύμφωνα με την Εξ. 5.53.



Μάλιστα, όσο περισσότερο το CO₂ τόσο μεγαλύτερη και η πτώση του H₂, όπως επαληθεύεται κι από το Σχ. 5.15, όπου για ρ = 8 ισχύει S_{H₂} ~ 30% στους 800°C. Επιπλέον, η κατανάλωση του υδρογόνου μπορεί να αποδοθεί και στην αντίδρασή του με τον ενδεχομένως σχηματιζόμενο στα προηγούμενα στάδια άνθρακα (Εξ. 5.54, 5.55)



Μελετώντας κανείς τα Σχ. 5.13–5.15 μπορεί εύκολα να συμπεράνει πως η αντίδραση της Εξ. 5.54 δεν ευνοείται ιδιαίτερα μιας και η εκλεκτικότητα των C_{2s} είναι σχεδόν σταθερή στο διάστημα 450-800°C. Αντίθετα, για ρ = 5 και 8, ενώ το S_{CH₄} είναι μηδενικό μεταξύ 500 και 700°C, εμφανίζει μικρή άνοδο στη συνέχεια, σημειώνοντας τιμή εκλεκτικότητας ίση με 5% στους 800°C, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην Εξ. 5.55.

Όσον αφορά τη συμπεριφορά του CO, που μαζί με το H₂ αποτελούν το αέριο σύνθεσης, τα πράγματα είναι αρκετά απλούστερα. Η ανοδική πορεία σχηματισμού του δεν ανακόπτεται στους 520°C, όπως συμβαίνει με το υδρογόνο, αλλά συνεχίζεται μέχρι και τους 800°C, σημειώνοντας βέβαια σχετικά μικρή κλίση στο γράφημα. Και στους τρεις λόγους η αντίστοιχη εκλεκτικότητα φτάνει το 60% περίπου. Η πορεία αυτή εξηγείται

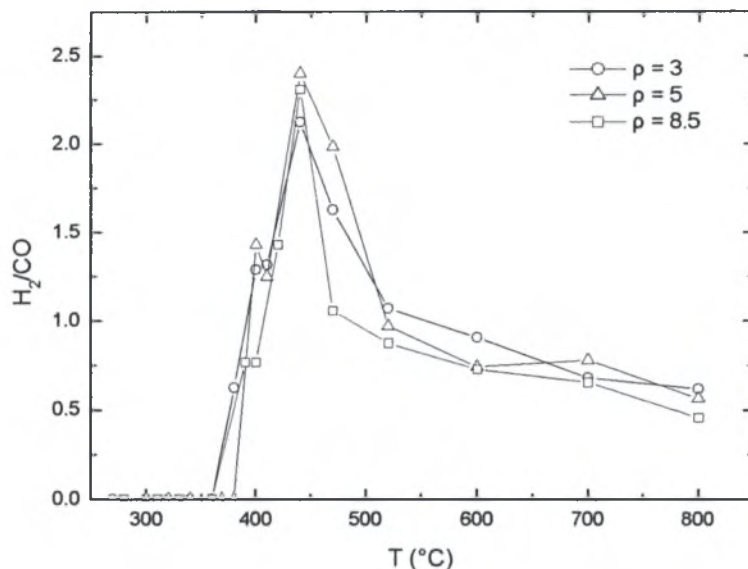
εύκολα από τις Εξ. 5.52, 5.53 σχηματισμού μονοξειδίου που πραγματοποιούνται στο θερμοκρασιακό διάστημα 520-800°C.

Πρέπει να επισημανθεί ότι το παραπάνω προτεινόμενο σχήμα αντιδράσεων, τόσο στην περίπτωση της αναμόρφωσης με ατμό όσο και στην ξηρή αναμόρφωση, δεν περιγράφει σε καμία περίπτωση πλήρως όλα τα ενδιάμεσα στάδια της διεργασίας όπως και τον ακριβή τρόπο πραγματοποίησής τους. Αποτελεί, παρόλα αυτά, την καλύτερη δυνατή προσέγγιση που οι συγκεκριμένες μετρήσεις επέτρεψαν να γίνει. Για παράδειγμα, αποδείχτηκε από μετρήσεις πως σε κάποια στάδια της ξηρής αναμόρφωσης σχηματίζεται CO₂. Ο ακριβής υπολογισμός αυτής της ποσότητας όμως δεν κατέστη δυνατός, αφού δεν είναι εφικτός ο διαχωρισμός του ποσοστού διοξειδίου που σχηματίζεται από το ποσοστό που δε μετέχει στην αντίδραση.

γ) H₂/CO

Το υδρογόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα είναι τα κύρια κι επιθυμητά προϊόντα της ξηρής αναμόρφωσης της αιθανόλης, για την τροφοδοσία συσκευών SOFC. Συνεπώς, έχει ενδιαφέρον το πώς διαμορφώνεται ο γραμμομοριακός λόγος των δυο ουσιών συναρτήσει της θερμοκρασίας και της διαφορετικής αναλογίας αντιδρώντων. Τα αποτελέσματα που καταγράφηκαν για την αντίδραση της αναμόρφωσης με CO₂ φαίνονται στο Σχ. 5.17.

Γίνεται αμέσως φανερό πως η διαφοροποίηση στο λόγο EtOH/CO₂ δεν επηρεάζει σημαντικά το αποτέλεσμα. Παρατηρείται έτσι ένα μέγιστο H₂/CO, μεταξύ 2.1 και 2.4, κοντά στους 440°C. Η υψηλή σχετικά αυτή τιμή σημειώνεται γιατί παραμένει αδιάσπαστη ακεταλδεΰδη που παράγεται σύμφωνα με την Εξ. 5.46, κι επομένως η ποσότητα του παραγόμενου H₂ υπερτερεί αυτής του CO. Πάνω από αυτή τη θερμοκρασία όμως, κι ενώ το μονοξείδιο συνεχίζει να παράγεται σταθερά, το υδρογόνο καταναλώνεται σύμφωνα με τους μηχανισμούς που αναλύθηκαν παραπάνω. Τελικά, στους 800°C ο λόγος H₂/CO πέφτει στο 0.5-0.7.

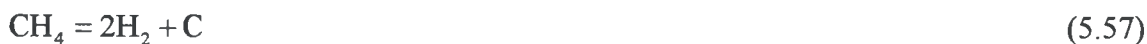


Σχήμα 5.17 Μεταβολή λόγου προϊόντων H₂/CO σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για ρ = 3, 5, 8.5

δ) Σχηματισμός άνθρακα (Coking)

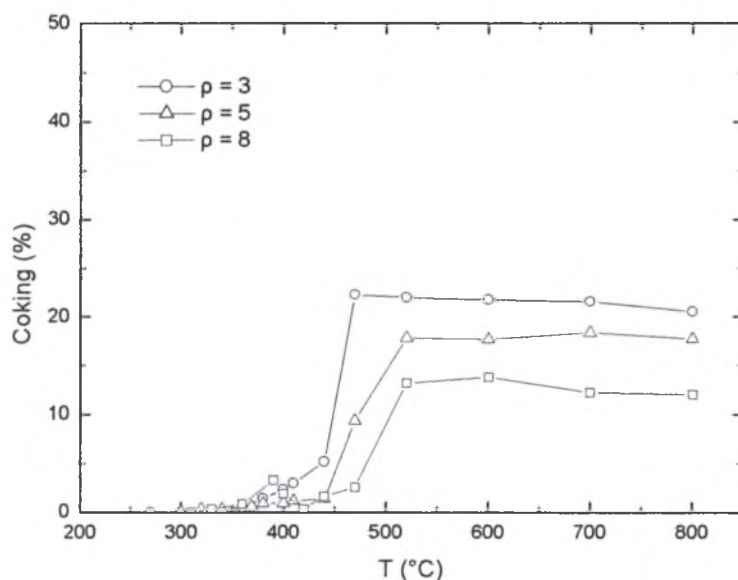
Το Σχ. 5.18 αποτελεί τη γραφική παράσταση των αποτελεσμάτων για το σχηματισμό άνθρακα συναρτήσει της θερμοκρασίας για τρεις διαφορετικούς λόγους ρ στην περίπτωση της ξηρής αναμόρφωσης. Παρότι το ακριβές μέγιστο του σχηματισμού για ρ = 3 εμφανίζεται στους 450°C, για ρ = 5 στους 700°C και για ρ = 8 στους 600°C, πρόκειται ουσιαστικά για παράλληλες πορείες στις οποίες το ποσοστό του σχηματιζόμενου άνθρακα είναι αντιστρόφως ανάλογο του εξεταζόμενου λόγου αντιδρώντων ρ. Συγκεκριμένα, το φαινόμενο της ενανθράκωσης κάνει αρχικά την εμφάνισή του κοντά στους 400°C, ακολουθώντας μια ανοδική πορεία με απότομη κλίση μέχρι τους 450°C για ρ = 3, και 520°C για ρ = 5 και 8. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας δεν επηρεάζει ουσιαστικά το ποσοστό του σχηματιζόμενου άνθρακα.

Για την ανίχνευση του πραγματοποιούμενου μηχανισμού δεν έχει κανείς παρά να ανατρέξει στις πιθανές, από τη συγκεκριμένη διεργασία, αντιδράσεις σχηματισμού άνθρακα. Αυτές, όπως αναφέρεται και στη θερμοδυναμική ανάλυση είναι οι εξής



Η αντίδραση που φαίνεται να ελέγχει το φαινόμενο είναι αυτή της διάσπασης του μεθανίου. Το μονοξείδιο του άνθρακα σε κανένα σημείο του θερμοκρασιακού εύρους δε φαίνεται να καταναλώνεται (Σχ. 5.13–5.15). Ο μόνος τρόπος έτσι να συμβαίνουν οι αντιδράσεις που περιγράφονται από τις Εξ. 5.56, 5.58 είναι ο ρυθμός πραγματοποίησής τους να είναι πολύ μικρότερος από το ρυθμό σχηματισμού του CO σύμφωνα με τις Εξ. 5.47, 5.52, 5.57.

Εξετάζοντας πάλι το Σχ. 5.18, εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι ακόμα και στους 800°C το ποσοστό του σχηματιζόμενου άνθρακα είναι αξιοσημείωτο, σε αντίθεση με ό,τι προβλέπει η θερμοδυναμική ανάλυση (Σχ. 5.5), σύμφωνα με την οποία για τους λόγους 3, 5, 8 δε θα έπρεπε να σχηματίζεται καθόλου άνθρακας σε αυτές τις θερμοκρασίες (περιοχή άνω των καμπυλών).

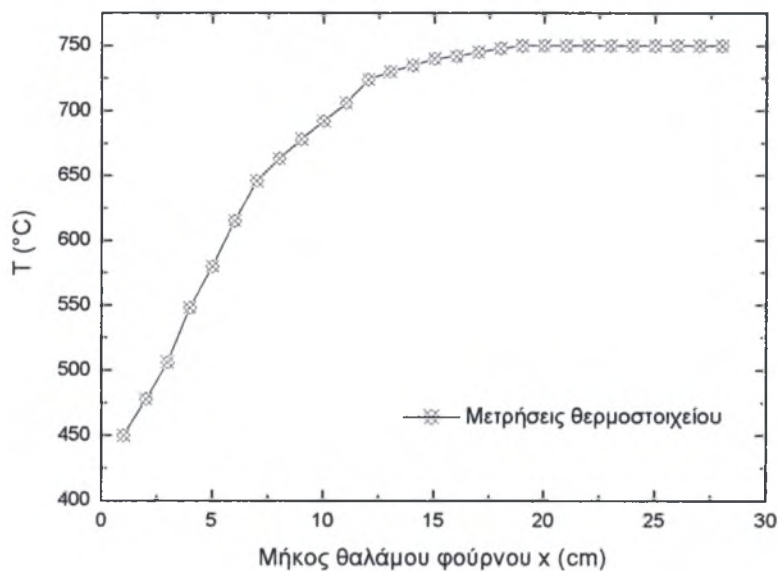


Σχήμα 5.18 Ποσοστιαίος σχηματισμός άνθρακα σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για $\rho = 3, 5, 8$

Αυτή η συμπεριφορά ήταν η αφορμή για έντονο προβληματισμό στην ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου και για την πραγματοποίηση πολλαπλών πειραμάτων για την εξάλειψη τυχόν σφαλμάτων. Το αδιαμφισβήτητο της θερμοδυναμικής θεωρίας συνηγορούσε στο ότι η απόκλιση οφείλεται σε κάποιο τμήμα της πειραματικής διαδικασίας.

Η προσοχή εστιάστηκε στο σύστημα αντιδραστήρα-φούρνου που αποτελεί και την καρδιά της διάταξης. Όπως προαναφέρθηκε (§4.3.1), και φαίνεται στο Σχ. 5.19, το θερμοκρασιακό προφίλ μέσα στο φούρνο δεν είναι ομοιόμορφο, με τη μέγιστη θερμοκρασία να επιτυγχάνεται σε απόσταση 17 cm από το πάνω άκρο του, και να

διατηρείται μέχρι το κάτω άκρο, στα 28 cm περίπου. Τοποθετώντας το θερμοστοιχείο σε απόσταση λόγου χάρη 20 cm, για τον έλεγχο της μέγιστης θερμοκρασίας, δεν είναι δυνατή η καταγραφή όλων των θερμοκρασιών μέσα στον αντιδραστήρα, στο πρώτο μισό του οποίου αυτές είναι προφανώς σημαντικά χαμηλότερες. Επιβάλλοντας λοιπόν θερμοκρασία 750°C στον αντιδραστήρα, ουσιαστικά αυτή επιτυγχάνεται μόνο μετά το κέντρο του. Συνεπώς, το εισερχόμενο αντιδρών μίγμα μέχρι να φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασιακή τιμή, περνά από ένα εύρος θερμοκρασιών, τόσο χαμηλών όσο οι 450°C, που ευνοούν το σχηματισμό άνθρακα.



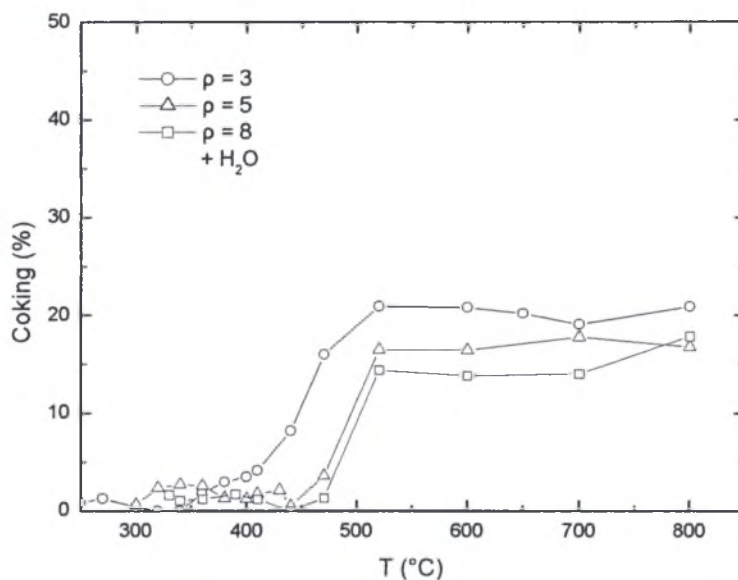
Σχήμα 5.19 Κατανομή θερμοκρασίας στο φούρνο

Το επόμενο βήμα ήταν η δημιουργία τέτοιων συνθηκών, ώστε τα αντιδρώντα από τη θερμοκρασία δωματίου να περνούν απευθείας στην επιθυμητή θερμοκρασία, πράγμα όμως που αποδείχτηκε ιδιαίτερα δύσκολο. Προκειμένου ο φούρνος να επιτύχει στο πάνω άκρο του θερμοκρασία τόσο υψηλή όσο οι 700 και 750°C, απαιτούνται τέτοια ποσά ρεύματος που θέτουν σε άμεσο κίνδυνο τη λειτουργία του, κι έτσι οι αντίστοιχες προσπάθειες εγκαταλείφθηκαν.

Η προσοχή στη συνέχεια στράφηκε στην επιλεκτική κατανάλωση του σχηματιζόμενου άνθρακα, με την προσθήκη μικρής ποσότητας νερού στο αντιδρών σύστημα, σύμφωνα με την αντίδραση



Το αποτέλεσμα όμως (Σχ. 5.20) δε διαφοροποιήθηκε αισθητά. Προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας νερού θα οδηγούσε σε συνθήκες steam reforming και γι' αυτό δεν προτιμήθηκε.



Σχήμα 5.20 Ποσοστιαίος σχηματισμός άνθρακα με προσθήκη νερού (3:1 αιθανόλη - νερό) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για $\rho = 3, 5, 8$

Ενέργεια ενεργοποίησης E

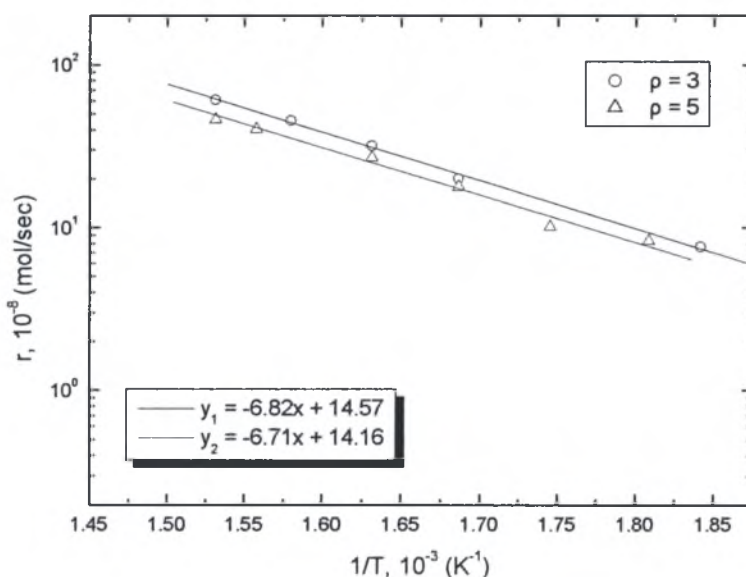
Ο προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης μιας αντίδρασης αποτελεί απαραίτητο στοιχείο της συνολικότερης ανάλυσης και χαρακτηρισμού αυτής. Πειραματικά, ο υπολογισμός αυτός πραγματοποιείται με τη βοήθεια του ρυθμού αντίδρασης και του διαγράμματος Arrhenius. Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας υπολογίστηκαν οι ενέργειες ενεργοποίησης της αντίδρασης κατανάλωσης αιθανόλης και διοξειδίου, όπως και του σχηματισμού μονοξειδίου, για την περίπτωση της ξηρής αναμόρφωσης.

α) Αιθανόλη

Η περιοχή θερμοκρασιών η οποία επιλέχθηκε για τον υπολογισμό της E στην περίπτωση της αιθανόλης ήταν από 280–380°C. Αυτό, γιατί η μετατροπή της σε αυτό το διάστημα δεν ξεπερνά το 20%, και ο μετρούμενος ρυθμός αντιστοιχεί με βεβαιότητα στην αντίδραση διάσπασής της σε ακεταλδεΐδη και υδρογόνο (Εξ. 5.46). Πάνω από τους

380°C ο ρυθμός αυξάνεται απότομα και δεν αντιπροσωπεύει μόνον αυτό της χημικής αντίδρασης αλλά κι άλλων εμπλεκόμενων φαινομένων, όπως είναι η μεταφορά μάζας.

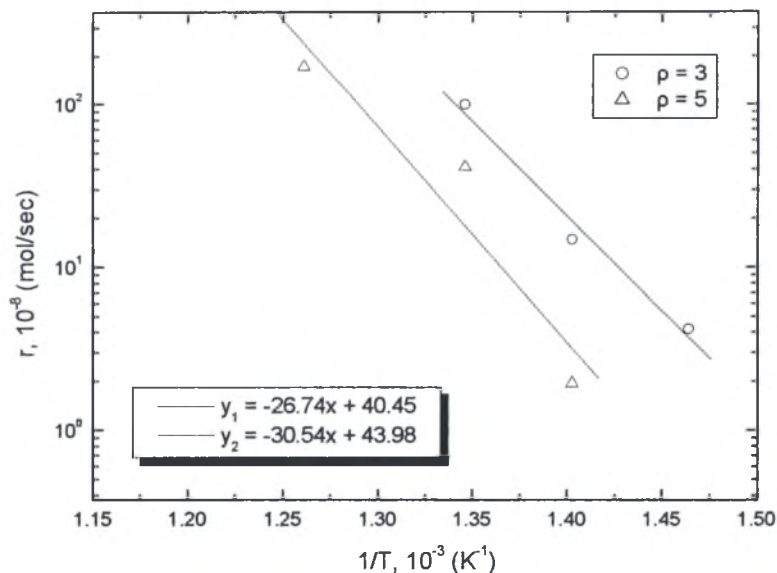
Το Σχ. 5.21 αποτελεί τη γραφική παράσταση του υπολογισμένου ρυθμού συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας, σε ημιλογαριθμική κλίμακα, για τους λόγους 3 και 5. Εφαρμόζοντας γραμμική παρεμβολή στα πειραματικά σημεία προκύπτουν οι ευθείες y_1 και y_2 , οι συντελεστές των οποίων αντιστοιχούν στον παράγοντα $-E/R_g$ (Εξ. 5.42), με $R_g = 1.987$ [cal/mol·K]. Μπορεί εύκολα έτσι να προσδιοριστεί μια προσεγγιστική τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης της διάσπασης της αιθανόλης (Πιν. 5.1).



Σχήμα 5.21 Διάγραμμα Arrhenius για την αντίδραση διάσπασης της αιθανόλης

β) CO_2

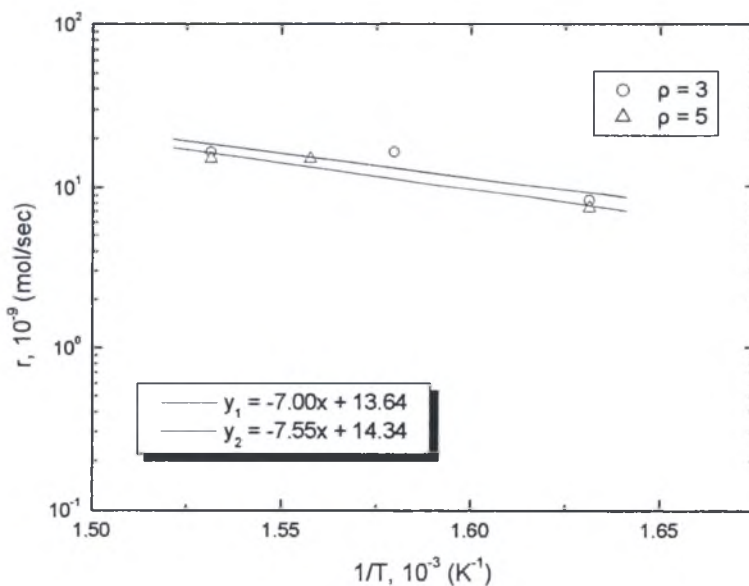
Το διάγραμμα Arrhenius για την περίπτωση της αντίδρασης του διοξειδίου σε dry reforming συνθήκες πραγματοποιήθηκε μεταξύ των 380 και 520°C, διάστημα στο οποίο ξεκινά η μετατροπή του CO_2 σύμφωνα με τα Σχ. 5.8–5.10. Ομοίως κι εδώ, η ενέργεια ενεργοποίησης E της αντίδρασης αναμόρφωσης υπολογίζεται από την κλίση των ευθειών του Σχ. 5.22 (Πιν. 5.1).



Σχήμα 5.22 Διάγραμμα Arrhenius για την αντίδραση του διοξειδίου

γ) CO

Για τον υπολογισμό της ενέργειας σχηματισμού του μονοξειδίου από τη διάσπαση της ακεταλδεΐδης ακολουθήθηκε παρόμοια διαδικασία κι επιλέχθηκε το κατάλληλο διάστημα θερμοκρασιών (300 – 410°C). Οι αντίστοιχες γραμμές παρεμβολής φαίνονται στο Σχ. 5.23 και η τιμή της E στον Πιν. 5.1.



Σχήμα 5.23 Διάγραμμα Arrhenius για το σχηματισμό του μονοξειδίου

Πίνακας 5.1 Βασικές αντιδράσεις της διεργασίας αναμόρφωσης και οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης E

Συστατικό	Αντίδραση	$-E/R_g$		E (cal/mol)
		$\rho = 3$	$\rho = 5$	
EtOH	$\text{EtOH} \rightarrow \text{Ac} + \text{H}_2$	6.82	6.71	13.44
CO ₂	$\text{EtOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	26.74	30.54	56.90
CO	$\text{Ac} \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_4$	7.00	7.55	14.55

5.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Από την ανάλυση κι επεξεργασία των αποτελεσμάτων της αναμόρφωσης αιθανόλης στην αέρια φάση εξήχθησαν ορισμένα πολύ ενδιαφέροντα και χρήσιμα συμπεράσματα. Αρχικά, επαληθεύτηκε το θεωρητικά υπολογισμένο γεγονός ότι η αναμόρφωση με CO₂ ευνοεί ιδιαίτερα το φαινόμενο του coking. Το ότι στο εργαστήριο ανιχνεύθηκε σχηματισμός άνθρακα ακόμα και σε περιοχές θερμοκρασίας και λόγου αντιδρώντων που θεωρητικά δεν υπάρχει coking, αποδόθηκε στην εν γένει αδυναμία της πειραματικής διάταξης στο να εφαρμόζει ακαριαία στο αντιδρών σύστημα μια πολύ υψηλή θερμοκρασία, χωρίς αυτό να υπόκειται σε ένα εύρος χαμηλότερων θερμοκρασιών.

Όσον αφορά τις εκλεκτικότητες των προϊόντων, και ειδικότερα του αερίου σύνθεσης που ενδιαφέρει για την τροφοδοσία συσκευών SOFC, τα αποτελέσματα της αναμόρφωσης με ατμό διέφεραν αισθητά από αυτά της αναμόρφωσης με διοξείδιο. Συγκεκριμένα, αν και στην περίπτωση της ξηρής αναμόρφωσης επιτυγχάνεται ήδη από τους 500°C 50% εκλεκτικότητα σε υδρογόνο, με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας αυτή σημειώνει πτώση. Αντίθετα, σε συνθήκες αναμόρφωσης αιθανόλης με ατμό, αν και η εκλεκτικότητα του υδρογόνου απαιτεί υψηλότερες θερμοκρασίες για να ανέβει αισθητά, σημειώνει τιμή κοντά στο 80% στους 750°C. Το γεγονός αυτό βέβαια δεν προκαλεί έκπληξη μιας και το επιπλέον υδρογόνο προέρχεται από το νερό. Σχετικά με τα επίπεδα εκλεκτικότητας σε μονοξείδιο, και οι δυο περιπτώσεις αναμόρφωσης έδειξαν παρόμοια αποτελέσματα.

Έτσι, γενικά για την αναμόρφωση της αιθανόλης με CO₂, τόσο σχετικά με τα επίπεδα coking όσο και με την προτίμηση στο σχηματισμό υδρογόνου, σίγουρα δεν μπορεί να ειπωθεί πως τα αποτελέσματα ήταν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά. Παρόλα αυτά, το γεγονός ότι η διερεύνηση της παραπάνω αντίδρασης έγινε μόνο στην αέρια φάση σημαίνει πως υπάρχουν, ενδεχομένως, πολλά περιθώρια βελτίωσης με τη χρήση κατάλληλων οξειδωτικών καταλυτών. Προς αυτήν ακριβώς την κατεύθυνση της εξέτασης της καταλυτικής ξηρής αναμόρφωσης κρίνεται πως πρέπει να κινηθούν οι επόμενες σχετικές

ερευνητικές προσπάθειες, μιας και τα οφέλη από τη χρήση της αιθανόλης προβάλλουν ιδιαίτερα ελκυστικά.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ – ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] A. B. Stambouli and E. Traversa, “Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6 (2002), p. 433–455.
- [2] L. Barreto, A. Makihiara and K. Riaha, “The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28 (2003), p. 267–284
- [3] V. A. Goltsov and T. N. Veziroglu, “A step on the road to Hydrogen Civilization”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (2002), p. 719–723.
- [4] “Hydrogen economy is dirty without renewables”, *Fuel Cells Bulletin*, June (2003), p.4.
- [5] S. M. Haile, “Materials for Fuel Cells”, *Fuel Cells Today*, March (2003). p. 24-29.
- [6] O. Yamamoto, “Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects”, *Electrochimica Acta*, 45 (2000), p. 2423–2435.
- [7] Y. A. Cengel and M. A. Boles, “Θερμοδυναμική για Μηχανικούς”, Εκδόσεις Α. Τζιόλα, 1998.
- [8] G. Hoogers, “Fuel Cell Technology Handbook”, CRC Press (2003).
- [9] N. Q. Minh and T. Takahashi, “Science and Technology of Ceramic Fuel Cells”, Elsevier, 1995.
- [10] Fuel Cell Handbook (Fifth Edition), EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation, U.S. Department of Energy (2000).
- [11] W. Vielstich, A. Lamm, H. U. Gasteiger, “Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications”, Wiley Interscience (2003).
- [12] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras and Q. Xin, “Pt based anode catalyst for direct ethanol fuel cells”, *Applied Catalysis*, in press.
- [13] A. A. Evers, “Go to where the market is! Challenges and opportunities to bring fuel cells to the international market”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28 (2003), p. 725–733.
- [14] S.C. Singhal, “Advances in solid oxide fuel cell technology”, *Solid State Ionics*, 135 (2000), p. 305–313.
- [15] *New Scientist*, 170, 2295 (2001).

- [16] J.T.S. Irvine and A. Sauvet, "Improved Oxidation of Hydrocarbons with New Electrodes in High Temperature Fuel Cells", *Fuel Cells*, 1, No. 3-4 (2001), p. 205–210.
- [17] B.C.H. Steele, "Materials for IT-SOFC stacks 35 years R&D: the inevitability of gradualness?", *Solid State Ionics*, 134 (2000), p. 3–20.
- [18] Y. Matsuzaki and I. Yasuda, "Electrochemical properties of reduced-temperature SOFCs with mixed ionic–electronic conductors in electrodes and/or interlayers", *Solid State Ionics*, 152–153 (2002), p. 463–468.
- [19] J.M. Ralph, A. C. Schoeler and M. Krumpelt, "Materials for lower temperature solid oxide fuel cells", *Journal of Materials Science*, 36 (2001), p. 1161 – 1172.
- [20] M. Marinsjek, K. Zupan and J. Maček, "Ni–YSZ cermet anodes prepared by citrate/nitrate combustion synthesis", *Journal of Power Sources*, 106 (2002), p. 178–188.
- [21] T. Fukui, S. Ohara, M. Naito and K. Nogi, "Performance and stability of SOFC anode fabricated from NiO–YSZ composite particles", *Journal of Power Sources*, 110 (2002), p. 91–95.
- [22] A. C. Müller, D. Herbristrit and E. Ivers-Tiffée, "Development of a multilayer anode for solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, 152–153 (2002), p. 537–542.
- [23] H. Mori, C. Wen, J. Otomo, K. Eguchi and H. Takahashi, "Investigation of the interaction between NiO and yttria-stabilized zirconia (YSZ) in the NiO/YSZ composite by temperature-programmed reduction technique", *Applied Catalysis*, in press.
- [24] J.-H. Lee, H. Moon, H.-W. Lee, J. Kim, J.-D. Kim, K.-H. Yoon. "Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni–YSZ cermet", *Solid State Ionics*, 148 (2002), p. 15–26.
- [25] R.J. Gorte, and J.M. Vohs, "Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons", *Journal of Catalysis*, in press.
- [26] R. J. Gorte, S. Park, J. M. Vohs, and C. Wang, "Anodes for Direct Oxidation of Dry Hydrocarbons in a Solid-Oxide Fuel Cell", *Adv. Mater.*, 12 No. 19 (2000), p. 1465–1469.
- [27] T. Takeguchi, Y. Kani, T. Yano, R. Kikuchi, K. Eguchi, K. Tsujimoto, Y. Uchida, A. Ueno, K. Omoshiki and M. Aizawa, "Study on steam reforming of CH₄ and C₂ hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets", *Journal of Power Sources*, 112 (2002), p. 588–595.

- [28] Z. Lu, L. Pei, T. He, X. Huang, Z. Liu, Y. Ji, X. Zhao and W. Su, "Study on new copper-containing SOFC anode materials", *Journal of Alloys and Compounds*, 334 (2002), p. 299–303.
- [29] M. Moria, Y. Hieia, H. Itoha, G. A. Tompsett^b and N. M. Sammes^c, "Evaluation of Ni and Ti-doped Y₂O₃ stabilized ZrO₂ cermet as an anode in high-temperature solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, in press.
- [30] S. Tao and J. T. S. Irvine, "Optimization of Mixed Conducting Properties of Y₂O₃-ZrO₂-TiO₂ and Sc₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂-TiO₂ Solid Solutions as Potential SOFC Anode Materials", *Journal of Solid State Chemistry*, 165 (2002), p. 12–18.
- [31] A.-L. Sauvet, J. Fouletier, F. Gaillard and M. Primet, "Surface Properties and Physicochemical Characterizations of a New Type of Anode Material, La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ru_yO_{3-δ}, for a Solid Oxide Fuel Cell under Methane at Intermediate Temperature", *Journal of Catalysis*, 209 (2002), p. 25–34.
- [32] O. A. Marina, N. L. Canfield and J. W. Stevenson, "Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate", *Solid State Ionics*, 149 (2002), p. 21–28.
- [33] T. Hibino, A. Hashimoto, M. Yano, M. Suzuki, S.-I. Yoshida and M. Sano, *J. Electrochem. Soc.*, 149(2) (2002), p.133–136.
- [34] S. Wang, T. Kato, S. Nagata, T. Honda, T. Kaneko, N. Iwashita and M. Dokiya, *J. Electrochem. Soc.* 149(7) (2002), p.927–933.
- [35] J. B. Wang, J. Jang and T. Huang, "Study of Ni-samarium-doped ceria anode for direct oxidation of methane in solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, in press.
- [36] S. McIntosh, J. M. Vohs and R. J. Gorte, "An examination of lanthanide additives on the performance of Cu-YSZ cermet anodes", *Electrochimica Acta*, 47 (2002), p. 3815–3821.
- [37] M. K. Dongare, A. M. Dongare, V. B. Tare and Erhard Kemnitz, "Synthesis and characterization of copper-stabilized zirconia as an anode material for SOFC", *Solid State Ionics*, 152–153 (2002), p. 455–462.
- [38] A. O. Störmer, P. Holtappels, H. Y. Tu and U. Stimming, "Electrochemical behaviour of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} SOFC anodes", *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, 33 (2002), p. 339–342.
- [39] C. Xia and M. Liu, "Microstructures, conductivities, and electrochemical properties of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂ and GDC–Ni anodes for low-temperature SOFCs", *Solid State Ionics*, 152–153 (2002), p. 423–430.

- [40] H. Z. Song, H. B. Wang, S. W. Zha, D. K. Peng and G.Y. Meng, "Aerosol-assisted MOCVD growth of Gd_2O_3 -doped CeO_2 thin SOFC electrolyte film on anode substrate", *Solid State Ionics*, 156 (2003), p. 249–254.
- [41] S. J. Skinner and J. A. Kilner, "Oxygen ion conductors", *Materials Today*, March (2003), p. 30–37.
- [42] S. Wang, T. Kato, S. Nagata, T. Kaneko, N. Iwashita, T. Honda and M. Dokiya, "Electrodes and performance analysis of a ceria electrolyte SOFC", *Solid State Ionics*, 152–153 (2002), p. 477–484.
- [43] K. Yashiro, S. Onuma, A. Kaimai, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, K. Kawamura, T. Horita and H. Yokokawa, "Mass transport properties of $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2.8}$ at the surface and in the bulk", *Solid State Ionics*, 152–153 (2002), p. 469–476.
- [44] T. Fukui, S. Ohara, K. Murata, H. Yoshida, K. Miura and T. Inagaki, "Performance of intermediate temperature solid oxide fuel cells with $La(Sr)Ga(Mg)O_3$ electrolyte film", *Journal of Power Sources*, 106 (2002), p. 142–145.
- [45] J. Y. Yi and G. M. Choi, "Phase characterization and electrical conductivity of $LaSr(GaMg)_{1-x}Mn_xO_3$ system", *Solid State Ionics*, 148 (2002), p. 557–565.
- [46] K. Yamaji, T. Horita, N. Sakai and H. Yokokawa, "Comparison between $La_{0.9}Ba_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$ and $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$ as SOFCs electrolytes", *Solid State Ionics*, 152–153 (2002), p. 517–523.
- [47] T. Horita, T. Tsunoda, K. Yamaji, N. Sakai, T. Kato and Harumi Yokokawa, "Microstructures and oxygen diffusion at the $LaMnO_3$ film/yttria-stabilized zirconia interface", *Solid State Ionics*, 152–153 (2002), p. 439–446.
- [48] T. Ishihara, S. Fukui, H. Nishiguchi and Y. Takita, "Mixed electronic-oxide ionic conductor of $BaCoO_3$ doped with La for cathode of intermediate-temperature-operating solid oxide fuel cell", *Solid State Ionics*, 152–153 (2002), p. 609–613.
- [49] H. K. Lee, "Electrochemical characteristics of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ for solid oxide fuel cell", *Materials Chemistry and Physics*, 77 (2002), p. 639–646.
- [50] X., L. Pei, Z. Liu, Z. Lu, Y. Sui, Z. Qian and W. Su, "A study on $PrMnO_3$ -based perovskite oxides used in SOFC cathodes", *Journal of Alloys and Compounds*, 345 (2002), p. 265–270.
- [51] I. Taniguchi, R. C. van Landschoot and J. Schoonman, "Fabrication of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ thin films by electrostatic spray deposition", *Solid State Ionics*, 156 (2003), p. 1–13.

- [52] R. Chiba, F. Yoshimura and Y. Sakurai, "Properties of $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ as a cathode material for a low-temperature operating SOFC", *Solid State Ionics*, 152–153 (2002), p. 575–582.
- [53] H. C. Yu, K. Z. Fung, " $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$ as new cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Materials Research Bulletin*, 38 (2003), p. 231–239.
- [54] S. P. Simner, J. F. Bonnett, N. L. Canfield, K. D. Meinhardt, J. P. Shelton, V. L. Sprenkle and J. W. Stevenson, "Development of lanthanum ferrite SOFC cathodes", *Journal of Power Sources*, 113 (2003), p. 1–10.
- [55] F. Mauvy, J.-M. Bassat, E. Boehm, J.-P. Manaud, P. Dordor and J.-C. Grenier, "Oxygen electrode reaction on $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+y}$ cathode materials: impedance spectroscopy study", *Solid State Ionics*, 158 (2003), p. 17–28.
- [56] W. Z. Zhu and S. C. Deevi, "Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells", *Materials Science and Engineering*, A348 (2003), p. 227–243.
- [57] C. Song, "Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century, *Catalysis Today*, 77 (2002), p. 17–49.
- [58] K. Ahmed, J. Gamman and K. Föger, "Demonstration of LPG-fueled solid oxide fuel cell systems", *Solid State Ionics*, 152–153 (2002), p. 485–492.
- [59] E. P. Murray, S. J. Harris and H. Jen, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (9) (2002), p. 1127–1131.
- [60] A. Wojcik, H. Middleton, I. Damopoulos and J. Van Herle, "Ammonia as a fuel in solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, in press.
- [61] J. Staniforth and R. M. Ormerod "Implications for using biogas as a fuel source for solid oxide fuel cells: internal dry reforming in a small tubular solid oxide fuel cell", *Catalysis letters*, 81 No 1-2 (2002), p. 19–23.
- [62] B. Zhu, X. Y. Bai, G. X. Chen, W. M. Yi and M. Bursell, "Fundamental study on biomass-fuelled ceramic fuel cell", *International Journal of Energy Research*, 26 (2002), p. 57–66.
- [63] Ι. Λόζος και Γ. Σισμάνης, "Διπλωματική εργασία: Παραγωγή υδρογόνου με καταλυτική αναμόρφωση αιθανόλης σε καταλύτη $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ για χρήση σε ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου", Βόλος, 2002.
- [64] J. M. Smith, "Μηχανική Χημικών Διεργασιών", Εκδόσεις Α. Τζιόλα Ε., 3^η Έκδοση, 1997.
- [65] P. Elgar. "Αισθητήρες μέτρησης κι ελέγχου", Εκδόσεις Α. Τζιόλα Ε., 1998

- [66] Μουμτζής Ι., “Πειραματική Χημεία”, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, 2000.
- [67] S. L. Douvartzides, F. A. Coutelieris, A. K. Demin and P. E. Tsiakaras, “Electricity from ethanol fed SOFCs: the expectations for sustainable development and technological benefits”, *International Journal of Hydrogen Energy*, in press.
- [68] V. Klouz, V. Fierro, P. Denton, H. Katz, J. P. Lisse, S. Bouvot-Mauduit and C. Mirodatos, “Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimization”, *Journal of Power Sources*, 105 (2002), p. 26–34.
- [69] A. N. Fatsikostas, D. I. Kondarides and X. E. Verykios, “Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol”, *Catalysis Today*, 75 (2002), p. 145–155.
- [70] M. K. Evans, “The economic impact of the demand for ethanol”, *Proceedings of the Midwestern Governors’ Conference*, Lombard, IL, 1997.
- [71] P. Tsiakaras and A. Demin, “Thermodynamic analysis of a solid oxide fuel cell system fuelled by ethanol”, *Journal of Power Sources*, 102 (2001), p. 210–217.
- [72] S. L. Douvartzides, F. A. Coutelieris, A. K. Demin, and P. E. Tsiakaras, “Fuel Options for Solid Oxide Fuel Cells: a Thermodynamic Analysis”, *AIChE Journal*, 49 No. 1 (2003), p. 248–257.
- [73] R. H. Perry and D. W. Green, “Perry’s Chemical Engineers’ Handbook”, McGraw-Hill 7th edition, 1997, p. 4-33–4-34.
- [74] R. L. Burden and D. J. Faires, *Numerical Analysis*, PWS-Kent, Boston, MA, 1989, p. 536.
- [75] F. J. J. G. Janssen and R. A. van Santen, *Environmental Catalysis*, Imperial College Press, 1999.

[http¹://www.ieagreen.org.uk](http://www.ieagreen.org.uk)

[http²://www.shell.com](http://www.shell.com)

[http³://dcwww.epfl.ch](http://dcwww.epfl.ch)

[http⁴://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/fuelcell/](http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/fuelcell/)

[http⁵://www.pg.siemens.com/en/fuelcells/demo/index.cfm](http://www.pg.siemens.com/en/fuelcells/demo/index.cfm)

[http⁶://www.netl.doe.gov/scng/seca/fuelcellani.html](http://www.netl.doe.gov/scng/seca/fuelcellani.html)

[http⁷://www.cea.fr/.../Clefs44/an-clefs44/clefs44_fig_2a.html](http://www.cea.fr/.../Clefs44/an-clefs44/clefs44_fig_2a.html)

[http⁸://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/03/hybrid/Teagan.TIAX%20SOFC.pdf](http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/03/hybrid/Teagan.TIAX%20SOFC.pdf)

[http⁹://w4.siemens.de/Ful/en/archiv/pof/heft1_02/artikel20/remmel3.jpg](http://w4.siemens.de/Ful/en/archiv/pof/heft1_02/artikel20/remmel3.jpg)

[http¹⁰://www.pg.siemens.com/download/pool/Bessette.pdf](http://www.pg.siemens.com/download/pool/Bessette.pdf)