

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ



ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*“Παρασκευή προηγμένων ανοδικών υλικών κελιών καυσίμου
ενδιάμεσων θερμοκρασιών”*

ΖΑΜΠΕΤΑΚΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΣ

A.M:2001050008

Επιβλέπων καθηγητής: Ιωάννης Γεντεκάκης

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

1.1 Γενικά στοιχεία – Ιστορική αναδρομή.....	3
1.2 Αρχή λειτουργίας και τύποι κελιών καυσίμου.....	7
1.2.1 Αρχή λειτουργίας.....	7
1.2.2 Τύποι κελιών καυσίμου.....	9
1.2.2.1 Κυψελίδες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (<i>Proton exchange membrane fuel cells-PEMFC</i>)	10
1.2.2.2 Αλκαλικά κελιά καυσίμου (<i>Alkaline fuel cells, AFC</i>).....	12
1.2.2.3 Κυψελίδες καυσίμου απευθείας μετατροπής της μεθανόλης (<i>Direct Methanol Fuel Cells-DMFC</i>).....	13
1.2.2.4 Κυψελίδες καυσίμου φωσφορικού οξέος (<i>Phosphoric acid fuel cell-PAFC</i>).....	14
1.2.2.5 Κυψελίδες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (<i>Molten carbonate fuel cells-MCFC</i>).....	15
1.3 Κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (<i>Solid oxide fuel cells - SOFC's</i>).....	17
1.3.1 Γενικά.....	17
1.3.2 Υλικά των SOFC's.....	19
1.4 Βιοαέριο και SOFCs.....	24
1.4.1 Γενικά.....	24
1.4.2 Διεργασίες αναμόρφωσης μεθανίου (CH_4) και SOFCs.....	25

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2:ΚΑΤΑΛΥΣΗ

2.1 Γενικά.....	29
2.2 Καταλυτική απενεργοποίηση.....	31
2.3 Εκλεκτικότητα και αντιδράσεις PROX.....	32
2.4 Συγχρονες τάσεις.....	32
2.4.1Καταλυτικά ενεργές φάσεις.....	33

2.4.2Φορέας των καταλυτικών συστατικών.....	34
2.4.3Σταθεροποιητές του φορέα.....	34
2.4.4Προωθητές ή ενισχυτές.....	35

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3:ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΑΚΑΣΙΑ

3.1 Διαδικασία κατασκευής καταλυτικών κόνεων.....	37
3.2 Μετρηση ολικής ειδικής επιφάνειας.....	38
3.3 Πείραμα καταλυτικής ενεργότητας.....	39

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4:ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.1 Ανάλυση BET.....	43
4.2 Πείραμα καταλυτικής ενεργότητας.....	43
4.3 Σχόλια – Παρατηρήσεις.....	63
4.4 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	65

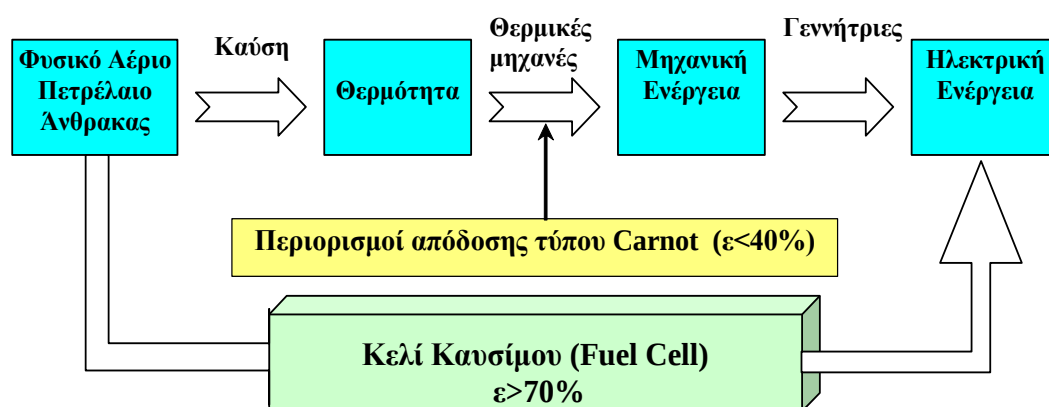
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....66

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

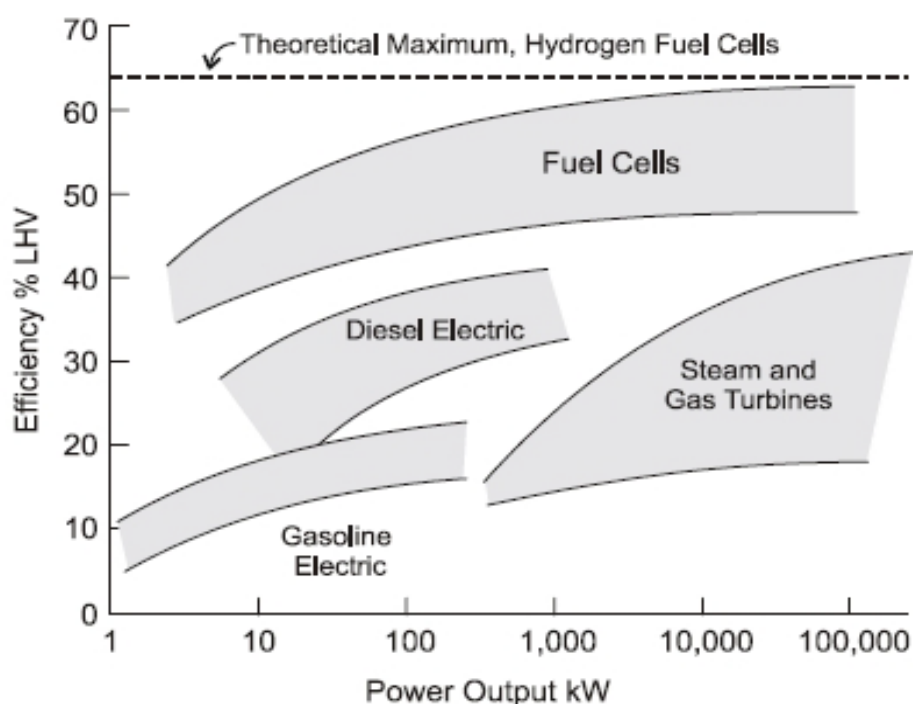
1.1 Γενικά στοιχεία - Ιστορική αναδρομή

Τα κελιά (ή κυψελίδες) καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια εξώθερμων αντιδράσεων σε ηλεκτρική και μικρό ελεγχόμενο ποσοστό αυτής σε θερμότητα. Οι κυψελίδες καυσίμου δεν αποτελούν μια νέα τεχνολογία παραγωγής ενέργειας, αφού η αρχική ανακάλυψή τους τοποθετείται το 1839 όταν ο Sir William R. Grove, ένας Βρετανός δικηγόρος και φυσικός, δημιούργησε τον πρώτο τύπο κυψελίδας καυσίμου, γνωστή ως “Grove cell”, βασισμένος στην ηλεκτρόλυση του νερού. Συγκεκριμένα χρησιμοποίησε αραιό H_2SO_4 ως ηλεκτρολύτη, H_2 και O_2 ως καύσιμα και ηλεκτρόδια λευκόχρυσου (Pt) ως καταλύτη, καταλήγοντας στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αποφεύγοντας την κλασσική στοιχειοθεσία που προϋποθέτει τη μετάβαση από θερμική και μηχανική ενέργεια, με αποδόσεις που υπόκεινται σε περιορισμούς τύπου Carnot, μην ξεπερνώντας έτσι το ~40% τελική απόδοση. Οι κυψελίδες καυσίμου επιτυγχάνουν αποδόσεις τυπικά >70% και μάλιστα με φιλικό τρόπο προς το περιβάλλον, εφόσον η λειτουργία τους σχετίζεται με χαμηλές και καλά ελεγχόμενες εκπομπές ρύπων και με αθόρυβες διεργασίες [1,2,3].



Σχήμα 1.1: Εικονική σύγκριση της συμβατικής στοιχειοθεσίας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από τα ορυκτά καύσιμα με την τεχνολογία που βασίζεται στην χρήση κυψελίδων καυσίμου για μια τέτοια διαδικασία.

Ο Grove ασχολήθηκε κυρίως με τη διεργασία της ηλεκτροχημικής καύσης του υδρογόνου. Μερικά χρόνια αργότερα, οι Mond and Langer έστρεψαν την προσοχή τους στην χρήση του άνθρακα ως καύσιμο, ενώ τα πρώτα κεραμικά κελιά ξεκίνησαν να αναπτύσσονται μετά από την ανακάλυψη των στερεών ηλεκτρολυτών από τον Nernst το 1899 [3]. Στο τέλος του περασμένου αιώνα η αποδοτικότητα παραγωγής ενέργειας με ατμομηχανές ήταν στο επίπεδο μόλις του 10%, ενώ στην ίδια εποχή αναπτυσσόταν σε έντονο βαθμό οι μηχανές εσωτερικής καύσης και οι τουρμπίνες, από την άλλη πλευρά τα κελιά καυσίμου έδειχναν ακόμη πιο υποσχόμενα. Παρ'όλα αυτά η ανάπτυξή τους ήταν σχετικά αργή, ενώ η εφαρμογή τους σε σταθερές (μονάδες παραγωγής ενέργειας, βιομηχανικές και εμπορικές εγκαταστάσεις) και κινητές (μέσα μεταφοράς, γεννήτριες, μικρο-υπολογιστικά συστήματα) επίγειες δραστηριότητες άργησε να πραγματοποιηθεί [1].



Σχήμα 1.2 Σύγκριση της απόδοσης των διάφορων συστημάτων παραγωγής ενέργειας

Εκατό χρόνια αργότερα από την ανακάλυψη του Grove, ο Bacon στη δεκαετία του 60' εργάστηκε στα κελιά καυσίμου H_2-O_2 με αποτέλεσμα την ανακάλυψη της αλκαλικής κυψελίδας γνωστής ως "Bacon cell", η οποία υιοθετήθηκε από τις εταιρείες Siemens και Pratt & Whitney και χρησιμοποιήθηκε με μεγάλη επιτυχία στα διαστημικά προγράμματα Apollo και Gemini από την NASA, ενώ ακόμα και σήμερα χρησιμοποιείται ευρέως σε διαστημικές αποστολές. Η επιλογή τους για διαστημικές

εφαρμογές, όπου το βάρος είναι ένας τρομακτικά περιοριστικός παράγοντας, βασίζεται στο γεγονός ότι ήταν η πηγή ισχύος με την πλέον αποδεκτή ειδική ισχύ (kw/kg). Η χρήση τους στο διάστημα ήταν πλήρως επιτυχημένη, παρόλα αυτά η ανάγκη ανάπτυξής τους για επίγειες στρατιωτικές και εμπορικές εφαρμογές ήταν μικρότερη [1,3]. Η τεχνολογία των μηχανών εσωτερικής κάυσης, βιομηχανικών καυστήρων, τουρμπίνων κτλ, για την παραγωγή ενέργειας ήταν και είναι καλά εγκαθιδρυμένη και προφανώς ανταγωνιστική.

Η πρώτη σοβαρή προσπάθεια για ανάπτυξη κελιών εμπορικής εφαρμογής συσχετίζεται με το πρόγραμμα TARGET (Team to Advance Research on Gas Energy Transformation) στα τέλη της δεκαετίας του 1960 και στις αρχές της δεκαετίας του 1970. Παρόλο που σε αυτή την προσπάθεια εμφανίστηκε ένας μεγάλος αριθμός κελιών καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC), η περαιτέρω ανάπτυξη αυτών των κελιών επιβραδύνθηκε εξαιτίας της μη επίλυσης, εκείνη την εποχή, της αποτελεσματικής διάθεσης του φυσικού αερίου, που αποτελούσε το καύσιμο των κελιών αυτού του τύπου. Η δημιουργία των οργανισμών Department of energy (DOE), Electric Power Institute (EPRI) και Gas Research Institute (GRI) στην Αμερική ενίσχυσε ουσιαστικά τις προσπάθειες ανάπτυξης των κελιών καυσίμου με αποτέλεσμα στην ανάπτυξη μιας μονάδας 4,8MW στις αρχές της δεκαετίας του 1980.

Η χρήση της τεχνολογίας των κελιών καυσίμου για τις μεταφορές είναι πολύ πρόσφατη. Οι Chrysler, Ford και General Motors μαζί με την αμερικάνικη κυβέρνηση δημιουργούν το 1993 την ομάδα PNGV (Partnership for New Generation of Vehicles) με στόχο την δημιουργία μεσαίου εργοστασίου παραγωγής αυτοκινήτων με κελιά καυσίμου στις αρχές του επόμενου αιώνα. Η δεκαετία του 90' αποτελεί την δεκαετία της δραματικής ανάπτυξης των κελιών καυσίμου και τα επόμενα χρόνια αναμένεται μια έντονη βιομηχανοποίηση και εμπορευματοποίηση αυτών. Τα κελιά φωσφορικού οξέος έχουν ήδη εισέλθει σε εμπορική παραγωγή από το 1991 και λειτουργούν περίπου 130 μονάδες από αυτά. Κελιά καυσίμου μεμβρανών ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC ή SPFC) έχουν ήδη παρουσιαστεί από εταιρείες σαν κινητήρια δύναμη αυτοκινήτων και λεωφορείων [1].

Πίνακας 1.1: Χρονοδιάγραμμα ιστορικής εξέλιξης των κελιών καυσίμου [1]

1839	Ανακάλυψη κυψελίδων καυσίμου απο τον Grove
1855	Κελί άνθρακα Becquerel
1859	Μηχανές εσωτερικής καύσης
1876	Τετράχρονοι κινητήρες Otto
1889	Κελί H ₂ των Mond and Langer
1894	Κελί του Ostwald
1897	Ηλεκτρισμός απο άνθρακα 1,5KW του Jacques
1899	Ενασχόληση με το θέμα απο τον Nernst
1921	Κελιά καυσίμου τιγμένων ανθρακικών αλάτων
1930	Τουρμπίνες
1947	Ανακάλυψη και εμπορική διάθεση του Teflon ^R
1948	Κελί Bacon
1952	Μονάδα ισχύος 5 kw τύπου Bacon
1959	Ατμομηχανή των Allis-Chalmers
1959	Αλκαλικό κελί καυσίμου (AFC) της Pratt & Whitney Aircraft
1962	Κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFCs)
1965	Διαστημικό πρόγραμμα Gemini
1966	Διαστημικό πρόγραμμα Apollo
1960's	Εμπορική διάθεση του Nafion ^R
1973	Πρώτη πετρελαικη κρίση
1970's	Σύσταση των οργανισμών DOE,EPRI,GRI
1976	Μονάδα κελιών καυσίμου ισχύος 1MW
1992	Πρώτη εμπορική μονάδα ισχύος PC25 TM (200kw)
1993	Συμφωνία (PNGV) αυτοκινητοβιομηχανιών με την αμερικάνικη κυβέρνηση για ανάπτυξη εργοστασίου παραγωγής αυτοκινήτων με κελιά καυσίμου
1996	Επίδειξη μονάδων από κελιά τηγμένων ανθρακικών αλάτων
1996	100 ^η μονάδα ισχύος PC25 TM
1997	100 ^η διαστημική πτήση με αλκαλικά κελιά καυσίμου(AFC)
1997	Συμφωνία των εταιριών Ballard/Daimler Benz

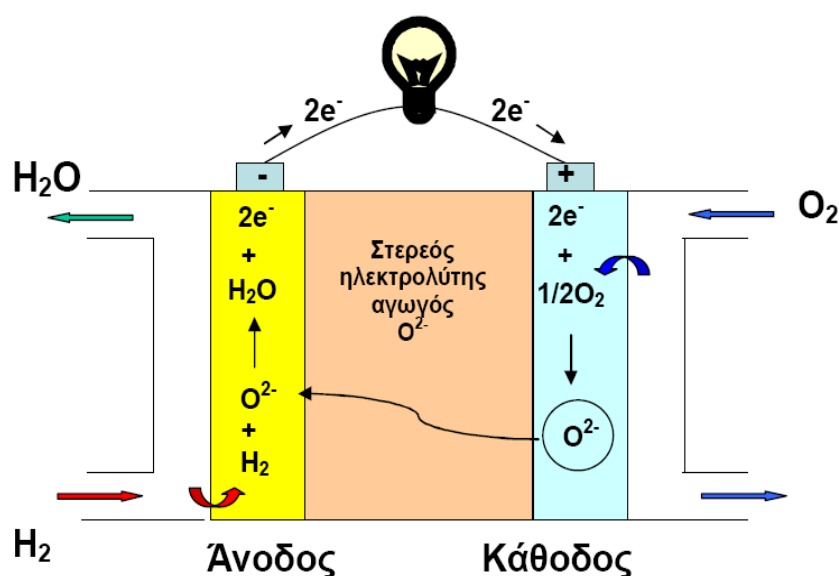
1.2 Αρχή λειτουργίας και τύποι κελιών καυσίμου

1.2.1 Αρχή λειτουργίας

Τα κελιά (ή κυψελίδες) καυσίμου αποτελούνται από ένα ηλεκτρολυτικό υλικό και δύο ηλεκτρόδια. Το ένα ηλεκτρόδιο αποτελεί ουσιαστικά την άνοδο της κυψελίδας και το άλλο την κάθοδο και τα ηλεκτρόδια αυτά πρέπει να είναι πορώδη. Στην άνοδο παρέχεται το καύσιμο (αναγωγικό υλικό), ενώ η κάθοδος τροφοδοτείται με το οξειδωτικό μέσο. Το οξειδωτικό που συνήθως χρησιμοποιείται είναι το οξυγόνο, το οποίο παρέχεται από τροφοδοσία ατμοσφαιρικού αέρα, ενώ τα καύσιμα είναι αέρια με συνηθέστερη χρήση του υδρογόνου. Άλλα αέρια καύσιμα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην τροφοδοσία της ανόδου είναι τα CO, φυσικό αέριο, βιοαέριο. Τα ηλεκτρόδια μπορεί να είναι μέταλλα, οξείδια μετάλλων, με ή χωρίς ντοπάρισμα, έτσι ώστε να αποτελούν έναν άριστο καταλύτη για τις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου. Θα πρέπει, επομένως, να είναι πολύ καλοί ιοντικοί και ηλεκτρονιακοί αγωγοί. Οι ηλεκτροκαταλύτες αυτοί πρέπει να παρέχουν τις απαραίτητες ενεργές-επιφανειακές θέσεις σε μικρό ολικό όγκο για την επιτέλεση των αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου σε μεγάλα ρεύματα. Ο ηλεκτρολύτης, ο οποίος είναι ιοντικά αγωγίμος, βρίσκεται ανάμεσα στα δύο ηλεκτροδιακά υλικά, τα οποία είναι τοποθετημένα στις δύο αντίθετες πλευρές του. Ο ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι στερεός ή υγρός και αποτελεί την ιοντική γέφυρα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, ενώ επιπλέον παίζει το ρόλο και του ηλεκτρονιακού μονωτή μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, διαχωρίζοντας παράλληλα τα αντιδρώντα στις δύο πλευρές του κελιού [3].

Σε όλες τις κυψελίδες καυσίμου απαντάται σε γενικές γραμμές η ίδια κοινή βασική αρχή λειτουργίας. Η τροφοδοσία της ανόδου με καύσιμο και της καθόδου με οξειδωτικό οδηγεί τελικά σε μια ολοκληρωμένη χημική αντίδραση, η οποία επιτελείται σε δύο επιμέρους ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου) στις οποίες οφείλεται η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος σε ένα εξωτερικό κύκλωμα. Το καύσιμο που τροφοδοτείται στην άνοδο του κελιού διαχωρίζεται καταλυτικά σε ηλεκτρόνια και ιόντα, ενώ οξυγόνο παρέχεται στην κάθοδο. Τα ηλεκτρόνια διαρρέουν σε ένα εξωτερικό κύκλωμα το οποίο ‘κλείνει’ με την σύνδεση μιας αντίστασης, ενώ τα ιόντα (O^{2-}) κινούνται αυθόρμητα μέσω του ηλεκτρολύτη προς την κάθοδο. Προφανώς, ανάλογα με τα χρησιμοποιούμενα καύσιμα και τον

ηλεκτρολύτη, πραγματοποιούνται διαφορετικές χημικές αντιδράσεις, ενώ το κύριο προϊόν που προκύπτει από την λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου είναι συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα που προκύπτει από την κατευθυνόμενη ροή των ηλεκτρονίων από την άνοδο στην κάθοδο. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας συνεχίζεται για όσο χρονικό διάστημα διατηρείται η τροφοδοσία των αντιδρώντων και τα ηλεκτροδιακά και ηλεκτρολυτικά υλικά επιδεικνύουν αντοχή και παραμένουν αμετάβλητα από τις χημικές αντιδράσεις που επιτελούνται. Η τελική ποσότητα του διαθέσιμου ηλεκτρικού ρεύματος στο εξωτερικό κύκλωμα εξαρτάται από τη χημική ενεργότητα και την ποσότητα των αέριων ουσιών που παρέχονται ως καύσιμα, καθώς και από τις απώλειες που παρατηρούνται μέσα στην διάταξη της κυψελίδας. Βέβαια, στις κυψελίδες καυσίμου μπορεί να ρυθμιστεί με σχετικά απλό τρόπο (με μεταβολή της εξωτερικής αντίστασης) το ποσοστό της χημικής ενέργειας που μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια ή σε θερμότητα. Η θερμική ενέργεια που παράγεται και που οφείλεται σε θερμότητα Joule (που προέρχεται από την εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας) είναι συνήθως σημαντική, αλλά είναι και αυτή που στα κελιά που λειτουργούν σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες διατηρεί την κυψελίδα στην απαιτούμενη θερμοκρασία λειτουργίας, ενώ αποδίδει και την απαιτούμενη ενέργεια στις επιτελούμενες αντιδράσεις [1,3].



Σχήμα 1.3: Τυπική αναπαράσταση μιας κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη λειτουργούσα με H₂ ως καύσιμο.

1.2.2 Τύποι κελιών καυσίμου

Η ταξινόμηση των κυψελίδων καυσίμου μπορεί να βασιστεί σε διάφορες παραμέτρους, όπως είναι το καύσιμο που χρησιμοποιείται, στην απευθείας ή όχι μετατροπή του καυσίμου μέσα στην κυψελίδα και άλλες. Η πιο διαδεδομένη ταξινόμηση τους βασίζεται στη θερμοκρασία λειτουργίας. Έτσι υπάρχουν κυψελίδες καυσίμου πολύ χαμηλών θερμοκρασιών που λειτουργούν σε θερμοκρασίες ($<100^{\circ}\text{C}$), χαμηλών θερμοκρασιών ($100-500^{\circ}\text{C}$), ενδιάμεσων θερμοκρασιών ($500-800^{\circ}\text{C}$) και υψηλών θερμοκρασιών ($>800^{\circ}\text{C}$).

Μία επίσης ταξινόμηση των κυψελίδων είναι με βάση της κατάσταση που βρίσκεται ο ηλεκτρολύτης. Μπορεί να είναι σε υγρή ή στερεή μορφή και ο κύριος ρόλος του είναι η προαγωγή της ιοντικής αγωγιμότητας. Μοναδική εξαίρεση στην ταξινόμηση αποτελεί η Direct Methanol Fuel Cell (DMFC), που είναι κυψελίδα η οποία τροφοδοτείται στην άνοδο απευθείας με μεθανόλη και ο ηλεκτρολύτης σε αυτόν τον τύπο κυψελίδας δεν είναι καθοριστικής σημασίας για την κατάταξή του [4].

Πίνακας 1.2 Τύποι κυψελίδων καυσίμου και κάποια βασικά τεχνικά χαρακτηριστικά τους [3]

Τύποι κυψελίδων καυσίμου	Ηλεκτρολύτης	Θερμοκρασία λειτουργίας ($^{\circ}\text{C}$)
Μεμβράνης πολυμερούς (PEMFCs και SPFCs)	Πολυμερής μεμβράνη	50-100
Αλκαλικές (AFCs)	Πυκνό φωσφορικό οξύ	60-100
Θεικού οξέος (SAFCs)	Θεικό οξύ	80-90
Απευθείας μετατροπής της μεθανόλης (DMFCs)	Οξικός ηλεκτρολύτης- Πολυμερής μεμβράνη	80-110
Φωσφορικού οξέος (PAFCs)	Πυκνό φωσφορικό οξύ	150-210
Τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFCs)	Τηγμένα ανθρακικά άλατα (σε μήτρα LiAlO_2)	600-700
Στερεού ηλεκτρολύτη (SOFCs)	Στερεός ηλεκτρολύτης (YSZ, GDC)	600-1000

Πίνακας 1.3 Τύποι κελιών καυσίμου και επίπεδο ανάπτυξης [1]

Τύποι κελιών καυσίμου	Απόδοση για την συνολική διεργασία ($CH_4 \rightarrow \text{Ηλεκτρισμός}$) (%)	Επίπεδο ανάπτυξης (KW)	Εφαρμογή
PAFC	35-74	1-11000	Παραγωγή ηλεκτρισμού και συμπαραγωγή
MCFC	60-65	20	Παραγωγή ηλεκτρισμού και συμπαραγωγή
SOFC	60-65	25	Παραγωγή ηλεκτρισμού και συμπαραγωγή
AFC	35-40	10-100	Διάστημα και μεταφορές
SPFC	40	10-50	Διάστημα και μεταφορές
DMFC	$CH_3OH \rightarrow \text{Ενέργεια}$ 40-50	0,2	Διάστημα και μεταφορές

Παρακάτω γίνεται μία σύντομη περιγραφή των διάφορων τύπων κυψελίδων.

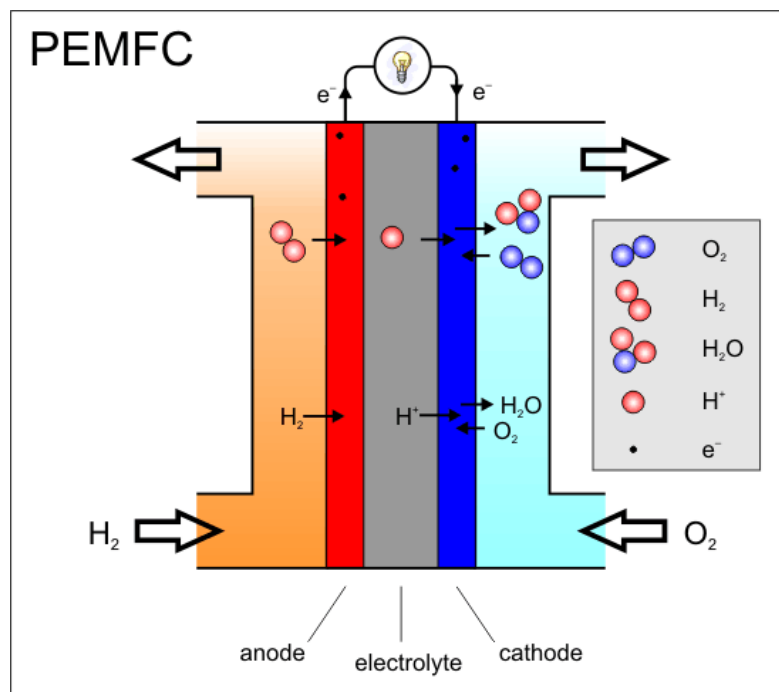
1.2.2.1 Κυψελίδες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων

(Proton exchange membrane fuel cells-PEMFC)

Ο ηλεκτρολύτης σ' αυτά τα κελιά είναι μια πολυμερή μεμβράνη που είναι ένας έξοχος αγωγός ιόντων πρωτονίου (H^+). Το μόνο παραπροϊόν, που υπεισέρχεται της διαδικασίας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, είναι το νερό, κυρίως με την υγρή του μορφή, γι αυτό το λόγο προβλήματα που σχετίζονται με φαινόμενα διάβρωσης των επιμέρους τμημάτων είναι αμελητέα. Το σημείο-κλειδί για την λειτουργία των κυψελίδων, είναι η απορρόφηση μεγάλων ποσοτήτων νερού, από την μεμβράνη, μέσω της οποίας εξασφαλίζεται η ικανότητά της να άγει τα πρωτόνια.

Η θερμοκρασία λειτουργίας αυτών των κυψελίδων περιορίζεται από την ίδια την φύση του ηλεκτρολύτη (πολυμερούς) σε τιμές κάτω από $120^\circ C$ και η απουσία άλλων υγρών ελαχιστοποιούντα προβλήματα διάβρωσης των υλικών (ηλεκτροδίων,

κτλ.). Ωστόσο, μεγάλη προσοχή πρέπει να δοθεί στην καθαρότητα του καυσίμου (H_2), ώστε να μην περιέχει ανεπιθύμητες προσμίξεις και ιδιαίτερα CO , το οποίο είναι δηλητήριο, ακόμη και σε συγκεντρώσεις 10 ppm, για τον καταλύτη σε χαμηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 1.4 Τυπική αναπαράσταση κελιού καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC)

Τα τελευταία χρόνια υπήρξε μια σημαντική ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM. Τα κελιά αυτά βρίσκονται στο στάδιο της επίδειξης / εμπορευματοποίησης. Κύρια ζητήματα στη λειτουργία των PEM είναι:

- (i) το κόστος της μεμβράνης και των ηλεκτροδίων/καταλυτών (τα ηλεκτρόδιά τους αποτελούνται από υψηλά διεσπαρμένα ευγενή μέταλλα – κυρίως Pt)
- (ii) η ευπάθεια από μικροποσότητες CO και CO_2 που αναπόφευκτα θα περιέχονται στο καύσιμο H_2 που προέρχεται από αναμόρφωση υδρογονανθράκων
- (iii) η διαχείριση του νερού και της θερμότητας.

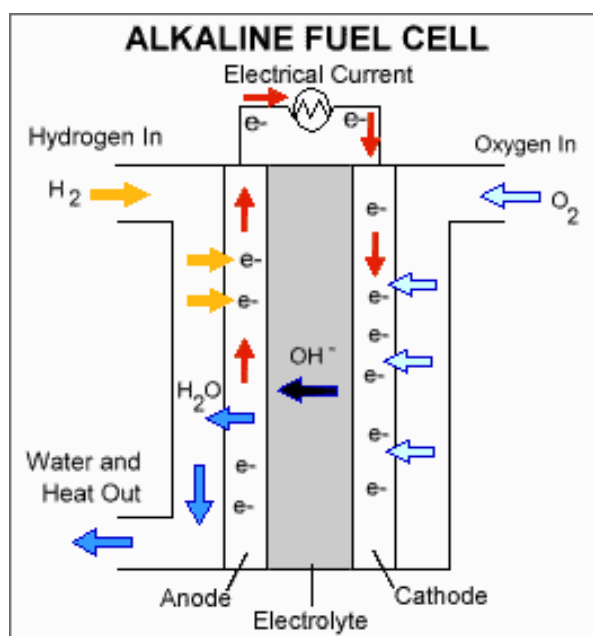
Το κόστος κατασκευής των PEM έχει μειωθεί σημαντικά στις μέρες μας, μετά την αποτελεσματική ελάττωση του φορτίου ευγενούς μετάλλου στα ηλεκτρόδια και τις πολύ λεπτές μεμβράνες που αναπτύχθηκαν από τον W.L.Gore. Τα κελιά PEM

επιτυγχάνουν πυκνότητες ισχύος της τάξης των 500-600 mW/cm² σε δυναμικά 0,6-0,7 Volt [5,6].

1.2.2.2 Αλκαλικά κελιά καυσίμου (Alkaline fuel cells, AFC)

Ο ηλεκτρολύτης στο αλκαλικό κελί καυσίμου είναι πυκνό καυστικό κάλιο. Τα AFC's χρησιμοποιούν ως καύσιμο το H₂ και οξειδωτικό το O₂ κάτω από υψηλή πίεση. Πρέπει να σημειώσουμε ότι η αναγωγή του O₂ ευνοείται σε αλκαλικά μέσα παρά σε οξέα. Έχουν τη δυνατότητα χρήσης μη-ευγενών μετάλλων ως ηλεκτροκαταλυτών, γεγονός που μειώνει σημαντικά το κόστος κατασκευής. Από την άλλη μεριά, όμως, η μη-δυνατότητα απόρριψης του CO₂ από τα κελιά αυτά έχει ως αποτέλεσμα να απαιτείται καθαρισμός του καυσίμου αλλά και του οξειδωτικού από προσμίξεις CO₂, γεγονός που ανεβάζει σημαντικά το κόστος λειτουργίας.

Τα AFC's χρησιμοποιούνται ευρέως σε διαστημικές αποστολές εξαιτίας της υψηλής ειδικής πυκνότητας ισχύος και ενέργειας, η οποία επιτυγχάνεται από αυτά, και της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας τους (80°C). Παρόλο που για αυτές τις εξειδικευμένες εφαρμογές τα κελιά αυτά φαίνονται πολύ κατάλληλα, για άλλες χρήσεις δεν πρέπει να παραβλέπεται η ενέργεια που απαιτείται και που έχει προδιατεθεί για την συμπίεση των αντιδρώντων και τον καθαρισμό τους από CO₂ [6].



Σχήμα 1.5 Τυπική αναπαράσταση Αλκαλικού κελιού καυσίμου

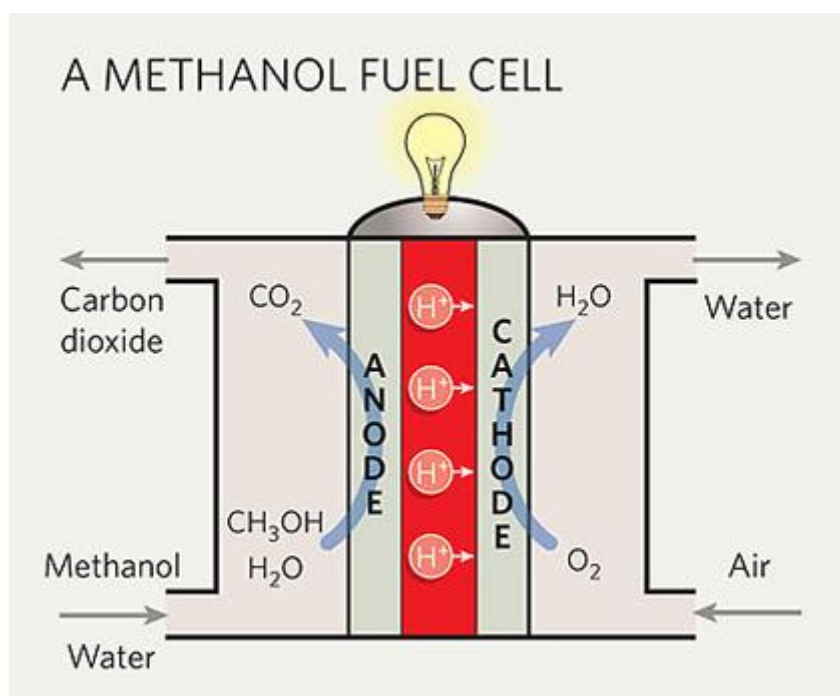
1.2.2.3 Κυψελίδες καυσίμου απευθείας μετατροπής της μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cells - DMFC)

Οι κυψελίδες αυτού του τύπου μοιάζουν με τις κυψελίδες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων ως προς το ότι και οι δύο χρησιμοποιούν μια πολυμερική μεμβράνη για ηλεκτρολύτη. Παρόλα αυτά, στις DMFC's ο ίδιος ο καταλύτης της ανόδου παίρνει το υδρογόνο από την υγρή μεθανόλη χωρίς να χρειάζεται αναμόρφωση του καυσίμου και η θερμοκρασία λειτουργίας είναι χαμηλή 80-110 °C καθιστώντας τις ιδανικές για μικρές συσκευές.

Στην άνοδο η μεθανόλη αντιδρά ηλεκτροχημικά με νερό για να παραχθούν πρωτόνια, ηλεκτρόνια και CO₂. Το CO₂ σε αλκαλικά διαλύματα σχηματίζει αδιάλυτα ανθρακικά άλατα για αυτό ενδείκνυται η χρήση όξινου ηλεκτρολύτη πάρα αλκαλικού για την καλύτερη απόρριψη του CO₂.

Ένα βασικό μειονέκτημα που παρουσιάζει αυτός ο τύπος κυψελίδας είναι πως υπάρχει μεταφορά καυσίμου από την άνοδο στην κάθοδο με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης της κυψελίδας. Για τους παραπάνω λόγους οι έρευνες στρέφονται σε πολυμερικές μεμβράνες.

Οι DMFC δεν έχουν φτάσει ακόμα σε εμπορικό στάδιο κυρίως λόγω της χαμηλής απόδοσης σε σχέση με τις τροφοδοτούμενες με H₂ PEM's. Περιοριστικός παράγοντας στην απόδοση είναι η μη αποτελεσματική κατάλυση της ανοδικής αντίδρασης. Από κινητικής άποψης αυτό οφείλεται στην αργή κινητική της οξείδωσης της μεθανόλης και στη δηλητηρίαση των ηλεκτροδίων από το CO που παράγεται κατά την οξείδωση. Προς το παρόν μόνο ο Pt και κράματα Pt-Ru επιδεικνύουν μια ανεκτή καταλυτική ενεργότητα αλλά και την αναγκαία σταθερότητα στις επιθυμητές συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας, βέβαια το κόστος παραγωγής είναι αυξημένο [4].



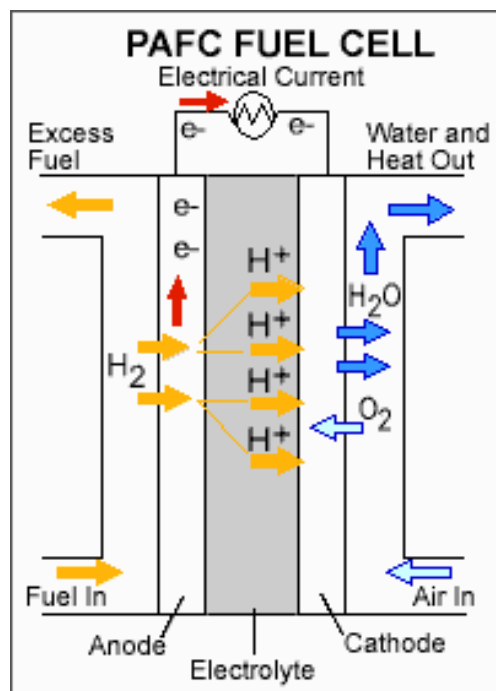
Σχήμα 1.6 Τυπική αναπαράσταση κυψελίδας καυσίμου απευθείας μετατροπής μεθανόλης

1.2.2.4 Κυψελίδες καυσίμου φωσφορικού οξέος (Phosphoric acid fuel cell-PAFC)

Ο ηλεκτρολύτης στα κελιά καυσίμου φωσφορικού οξέος είναι πυκνό φωσφορικό οξύ και η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι μεταξύ 150 και 200°C. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο κελί είναι ίδιες με αυτές των αλκαλικών καλίων καυσίμου. Στα πιο σύγχρονα σχέδια τα ηλεκτρόδια είναι ενσωματωμένα σε Teflon. Τα ηλεκτρόδια/καταλύτες είναι από λευκόχρυσο και κράματα λευκόχρυσου υποστηριγμένα σε κατάλληλα επεξεργασμένο άνθρακα. Αυτή η διασπορά του καταλύτη πάνω στον άνθρακα επιτυγχάνει υψηλό εμβαδόν καταλυτικά ενεργής επιφάνειας με ελάχιστο φορτίο ευγενούς μετάλλου. Αποτέλεσμα η σημαντική μείωση του κόστους κατασκευής του κελιού. Τυπικά φορτία ευγενούς μετάλλου (Pt) σε αυτά του υποστηριγμένου τύπου ηλεκτρόδια είναι της τάξης του 1mg Pt/cm².

Η σχετικά αναβαθμισμένη θερμοκρασία λειτουργίας των 200 °C έχει σαν αποτέλεσμα την λήψη του παραγόμενου H₂O υπό μορφή ατμού. Παρότι η προσρόφηση φωσφορικών ιόντων στην κάθοδο αυξάνουν την πολωσιμότητά τους (που οδηγεί σε αύξηση της υπέρτασης ενεργοποίησης) με την απουσία υγρού νερού το

κελί μπορεί να λειτουργεί σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης με υψηλή δυνατότητα κατανάλωσης οξυγόνου (>50%) του αέρα, χωρίς την ανάγκη ανακύκλωσης. Αυτό δεν έχει ακόμα επιτευχθεί στα κελιά PEM παρά τις προσπάθειες. Οι αναβαθμισμένες θερμοκρασίες που προαναφέραμε υποβοηθούν στην ανεκτικότητα των ηλεκτροδίων στην αναπόφευκτη παρουσία CO στα καύσιμα που προέρχονται από αναμόρφωση. Στους 200°C, οι PAFC λειτουργούν χωρίς ουσιαστικό πρόβλημα σε περιεκτικότητες CO έως και 1,5% στο ρεύμα του καυσίμου (άνοδος) [6].



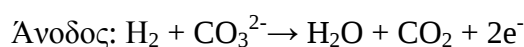
Σχήμα 1.7 Τυπική αναπαράσταση κυψελίδας καυσίμου φωσφορικού οξέος

1.2.2.5 Κυψελίδες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων

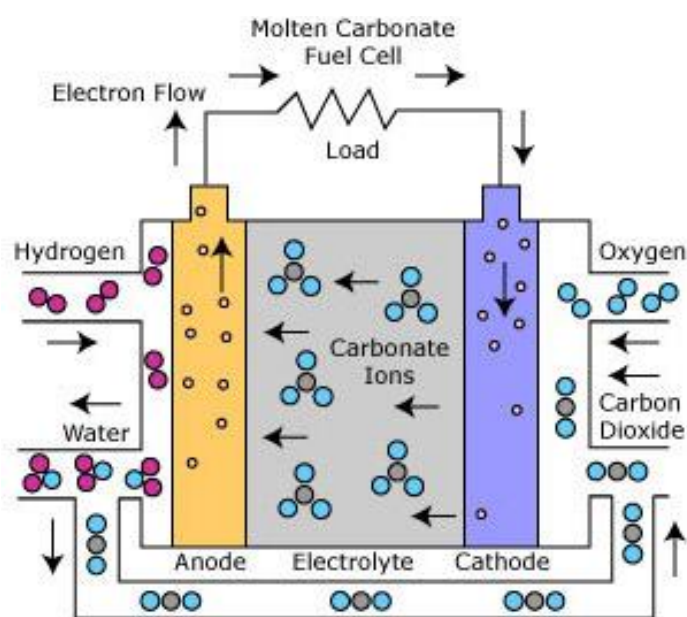
(Molten carbonate fuel cells-MCFC)

Ο ηλεκτρολύτης αυτών των κυψελίδων είναι ένας συνδυασμός ανθρακικών αλάτων ή ένα ανθρακικό άλας των αλκαλο-μετάλλων (π.χ. Na_2CO_3 , K_2CO_3 , LiCO_3) που συγγρατείται σε κεραμική μήτρα LiAlO_2 . Το ρεύμα άγεται μέσω των ιόντων CO_3 .

Οι ηλεκτροχημικές ημι-αντιδράσεις που συμβαίνουν σε αυτά είναι:



Συγχρόνως με την παραγωγή ενός μορίου H_2O , έχουμε μια παράλληλη μεταφορά ενός μορίου CO_2 από την κάθοδο προς την άνοδο. Αυτό το CO_2 πρέπει να ανακυκλωθεί για να διατηρηθεί ο ηλεκτρολύτης. Οι MCFCs λειτουργούν σε θερμοκρασίες της τάξης των $650^\circ C$. Αυτό επιτρέπει την χρήση φθηνών μετάλλων (και όχι ευγενών) ως ηλεκτροδιακά υλικά, ελαττώνοντας έτσι σημαντικά το κόστος κατασκευής. Τόσο η άνοδος όσο και η κάθοδος αυτών των κελιών βασίζεται στο Ni. Τέλος, το καύσιμο που χρησιμοποιούν τα MCFC είναι φυσικό αέριο όπου ο αναμορφωτής μεθανίου είναι εγκατεστημένος μέσα στην μονάδα [6].



Σχήμα 1.8 Τυπική διάταξη κυψελίδας καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων

Απ' όλους αυτούς τους τύπους κελιών καυσίμου, οι δημοφιλέστερες κυψελίδες είναι οι PEMFCs και SOFCs. Τα κελιά PEMFCs λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες, έχουν το πλεονέκτημα της εύκολης διακοπής και επανεκκίνησης λειτουργίας τους και θεωρούνται κατάλληλα για χρήση σε αυτοκίνητα και γενικότερα σε μέσα μεταφοράς. Από την άλλη, τα SOFCs λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες και οι δραστηριότητες έρευνας σε αυτό το πεδίο έχουν ενταθεί τα τελευταία χρόνια κυρίως λόγω της ικανότητάς τους για αξιοποίησή τους σε διάφορες εφαρμογές [3].

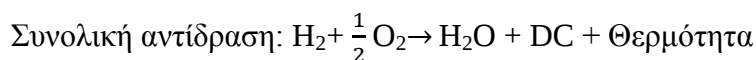
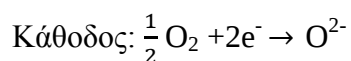
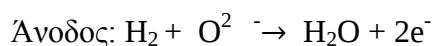
Παρακάτω γίνεται μια εκτενής περιγραφή των κυψελίδων στερεού ηλεκτρολύτη καθώς η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως θέμα την κατασκευή προηγμένων ανοδικών υλικών για κυψελίδες στερεού ηλεκτρολύτη ενδιάμεσων θερμοκρασιών.

1.3 Κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid oxide fuel cells - SOFC's)

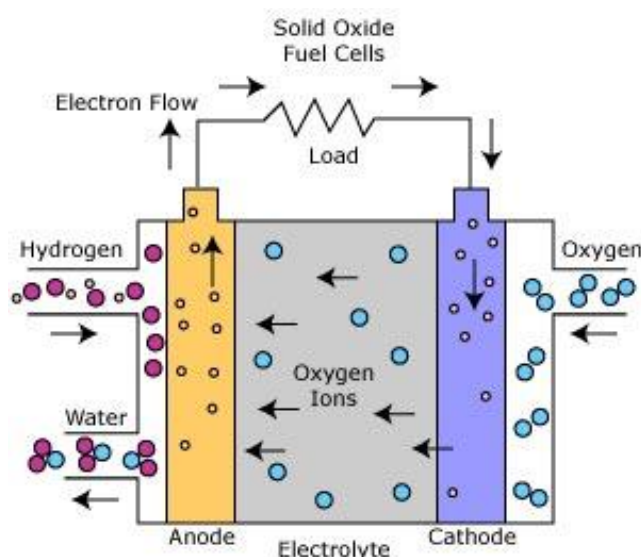
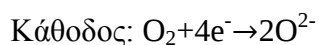
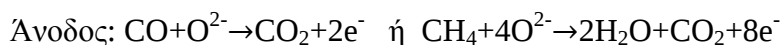
1.3.1 Γενικά

Η βασική αρχή λειτουργίας των SOFCs είναι σε γενικές γραμμές η ίδια με την γενική αρχή λειτουργίας όλων των κελιών καυσίμου. Μια κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, ανοδικό και καθοδικό, τοποθετημένα στις δύο αντίθετες πλευρές ενός κεραμικού στερεού ηλεκτρολύτη, ικανού να άγει ιόντα οξυγόνου. Το αέριο καύσιμο τροφοδοτείται στην άνοδο και οξυγόνο, συνήθως από τον ατμοσφαιρικό αέρα, τροφοδοτείται στην κάθοδο. Το ανοδικό ηλεκτρόδιο σε αυτή την επιφάνεια επιτρέπει στα ιόντα οξυγόνου να φεύγουν από τον ηλεκτρολύτη και να αντιδρούν με το καύσιμο, το οποίο οξειδώνεται και απελευθερώνει ηλεκτρόνια. Το καθοδικό ηλεκτρόδιο παρουσιάζει υψηλή καταλυτική ενεργότητα για την αντίδραση ρόφησης του οξυγόνου διασπαστικά και εκτιθέμενο στον αέρα επιτρέπει στο ατομικά ροφημένο οξυγόνο να ανάγεται προς ιόντα O^{2-} , τα οποία μεταφέρονται αυθόρμητα μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη στην άνοδο και οξειδώνουν το καύσιμο, με αποτέλεσμα την παραγωγή νερού. Εάν υπάρχει ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, τα ηλεκτρόνια που παράγονται στην άνοδο ρέουν συνεχώς από την άνοδο στην κάθοδο, όπου συνεχίζει να επικρατεί η συνεχής μεταφορά ιόντων O^{2-} προς την άνοδο. Έτσι, στη διαχωριστική επιφάνεια της ανόδου, τα ηλεκτρόνια που προκύπτουν έχουν την ίδια διεύθυνση (προς την πλευρά της καθόδου), οπότε η κατευθυνόμενη αυτή ροή έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η άνοδος διασπείρει το αέριο καύσιμο σε όλη την επιφάνειά της και άγει τα ηλεκτρόνια τα οποία αποτελούν την ωφέλιμη ενέργεια στο εξωτερικό κύκλωμα, ενώ η κάθοδος κατανέμει το οξυγόνο στην επιφάνειά της και άγει τα ηλεκτρόνια που έρχονται από το εξωτερικό κύκλωμα, συνδυάζοντάς τα με το οξυγόνο για να σχηματίσει ιόντα οξυγόνου, τα οποία στην συνέχεια μεταφέρονται μέσω της μεμβράνης του στερεού ηλεκτρολύτη στην άνοδο για να αντιδράσουν με το καύσιμο. Ουσιαστικά η κινούσα δύναμη για την μεταφορά των ιόντων οξυγόνου είναι το διαφορετικό ηλεκτροχημικό δυναμικό του O^{2-} στις δύο διεπιφάνειες (καθοδική και ανοδική) [3].

Συνήθως στις SOFCs το καύσιμο που χρησιμοποιείται είναι το υδρογόνο, στην περίπτωση αυτή οι αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου που λαμβάνουν χώρα στην κάθοδο και την άνοδο των SOFCs και ευθύνονται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας είναι οι παρακάτω :



Κάποιες άλλες αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο καύσιμο μπορεί να είναι οι ακόλουθες:



Σχήμα 1.9 Τυπική διάταξη κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη

Η κυριότερη χρήση των κελιών αυτών είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε μεγάλη κλίμακα. Εκτός από τα γενικότερα πλεονεκτήματα των κελιών καυσίμου, όπως λειτουργία φιλική προς το περιβάλλον, πολύ σημαντικό είναι το γεγονός ότι οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη λόγω της συνήθως υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας τους παρουσιάζουν μεγάλη ευχέρεια στην χρήση μιας μεγάλης ποικιλίας υδρογονανθράκων, συμπεριλαμβανομένων του μεθανίου, του φυσικού αερίου και του βιοαερίου, μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα ως καύσιμα στα SOFCs, οδηγώντας σε υψηλές αποδόσεις μετατροπής ενέργειας. Έτσι μπορούμε να αναμορφώσουμε τα φυσικά καύσιμα, εσωτερικά, μέσα στα κελιά καυσίμου

στερεού ηλεκτρολύτη ή να τα οξειδώσουμε απευθείας στην άνοδο των SOFCs. Εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας που έχουν τα αέρια εξόδου, τα SOFCs μπορούν να συμπαράγουν θερμότητα και ηλεκτρική ενέργεια, με μεγαλύτερο το ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτή η θερμική ενέργεια είναι ιδιαίτερα χρήσιμη γιατί θα διατηρήσει το κελί στην απαιτούμενη υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας και θα αποδώσει την απαιτούμενη ενέργεια στην επιτέλεση της αντίδρασης αναμόρφωσης του υδρογονάνθρακα, που είναι ως γνωστό μια ενδόθερμη αντίδραση, όταν φυσικά αναφερόμαστε στην διεργασία εσωτερικής αναμόρφωσης. Τέλος, εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας, δεν είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση πολύτιμων μετάλλων πάνω στα ηλεκτρόδια, αφού διάφορα οξείδια και βασικά μέταλλα επιτυγχάνουν ικανοποιητικές αγωγιμότητες κάτω από τέτοιες συνθήκες.

Λόγω των παραπάνω χαρακτηριστικών οι SOFC's συγκεντρώνουν ένα πλήθος πλεονεκτημάτων σε σχέση με τις παραδοσιακές γεννήτριες και τους άλλους τύπους κυψελίδων, κάποια από αυτά συνοψίζονται παρακάτω:

- Πολύ υψηλές ολικές αποδόσεις και υψηλή απόδοση παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.
- Υψηλής ποιότητας θερμότητα που είναι χρήσιμη σε περιπτώσεις συμπαραγωγής ενέργειας.
- Μεγαλύτερη διάρκεια ζωής της κυψελίδας λόγω υψηλότερης αντοχής σε προσμίξεις στο καύσιμο, όπως για παράδειγμα θεικές ενώσεις.
- Μπορούν να αυξήσουν την απόδοση της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας λόγω της δυνατότητας κατασκευής τους σε συστοιχίες
- Δυνατότητα εσωτερικής αναμόρφωσης των υδρογοναθράκων με συνέπεια τη σημαντική μείωση του κόστους και την απλοποίηση του συνολικού συστήματος αφού δεν απαιτείται εξωτερικός αναμορφωτής.

1.3.2 Υλικά των SOFC's

➤ *Στερεοί ηλεκτρολύτες*

Ο κεραμικός στερεός ηλεκτρολύτης αποτελεί βασικό συστατικό των SOFCs και είναι αυτός που ουσιαστικά καθορίζει και την θερμοκρασία λειτουργίας τους. Ως στερεοί ηλεκτρολύτες ή υπερϊοντικοί αγωγοί χαρακτηρίζονται στερεά υλικά των οποίων η αγωγιμότητα οφείλεται ολικώς ή μερικώς σε μεταπηδήσεις ιόντων μεταξύ

πλεγματικών ατελειών που παρουσιάζουν τα υλικά αυτά στην στερεά δομή τους [1,3]. Γενικά ο στερεός ηλεκτρολύτης πρέπει να είναι πυκνός και να μην εμφανίζει πορώδες, έτσι ώστε να διαχωρίζει τα αέρια της ανόδου από τα αέρια της καθόδου, να έχει μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα, έτσι ώστε να επιτρέπει εύκολη μετανάστευση των ανιόντων οξυγόνου, και να μονώνει ηλεκτρονιακά την άνοδο από την κάθοδο. Επιπλέον ο ηλεκτρολύτης πρέπει να διατηρεί αυτές τις ιδιότητες πάνω από ένα ευρύ φάσμα $P(O_2)$, αφού η μερική πίεση του οξυγόνου αλλάζει από $\sim 1 \text{ atm}$ στην κάθοδο σε $\sim 10^{-20} \text{ atm}$ ή και χαμηλότερα στην άνοδο. Τέλος, ο ηλεκτρολύτης πρέπει να έχει πολύ μικρό πάχος για να ελαχιστοποιούνται οι ωμικές απώλειες [5].

Το πιο συνηθισμένο υλικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή του στερεού ηλεκτρολύτη σε ένα κελί καυσίμου είναι βασισμένο στο οξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2), σταθεροποιημένο με διάφορες προσμίξεις κατάλληλων οξειδίων. Το καθαρό ZrO_2 όταν είναι μόνο του εμφανίζει αρκετά χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, όταν όμως ενισχύεται με κατάλληλα οξείδια, όπως: Y_2O_3 , CaO , MgO , Sc_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Sm_2O_3 , η αγωγιμότητά του αυξάνει σημαντικά. Ο στερεός ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται συχνότερα στα SOFCs, κυρίως υψηλών θερμοκρασιών, και αποτελεί το πλέον ενδεδειγμένο υλικό για χρήση είναι το οξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2) σταθεροποιημένο με οξείδιο του ύττριου (Y_2O_3) ($\sim 8 \text{ mol\% } Y_2O_3/ZrO_2$, Ytria stabilised Zirconia-YSZ) [3].

Όσον αφορά στην περίπτωση των κυψελίδων καυσίμου που λειτουργούν σε ενδιάμεσες και χαμηλές θερμοκρασίες ($500\text{--}800^\circ\text{C}$), έχουν μελετηθεί ως στερεοί ηλεκτρολύτες διάφορα εναλλακτικά εμπλουτισμένα οξείδια, όπως CeO_2 , Bi_2O_3 , Ta_2O_5 , $Zr(Sc)O_2$ και περοβσκίτες του τύπου LSGM. Σε όλα αυτά τα υλικά επιθυμείται συνήθως σχετικά μικρό πάχος για την αποτελεσματική χρήση τους ως ηλεκτρολύτες, ενώ προσπάθειες έχουν γίνει και για την χρήση της YSZ με εξαιρετικά μικρό όμως πάχος ($<10\text{--}20 \mu\text{m}$). Η χρήση ηλεκτρολυτών με βάση το οξείδιο του δημητρίου (CeO_2) ενισχυμένου με Gd_2O_3 (Gadolinia doped Ceria, GDC) ή Sm_2O_3 (Samarium doped Ceria, SDC) θεωρείται πολύ ελπιδοφόρα επιλογή για τις κυψελίδες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών, ενώ πολλά υποσχόμενο υλικό φαίνεται να αποτελεί και ο περοβσκίτης LSGM, αν καταφέρουν να ξεπεραστούν κάποια προβλήματα μηχανικής φύσεως και κόστους [3].

➤ **Καθοδικά υλικά των SOFC's**

Η κάθοδος πρέπει να είναι ικανή να αποσυνδέσει εύκολα το μοριακό οξυγόνο, να έχει καλή ηλεκτρονιακή και ιοντική αγωγιμότητα, και να έχει συντελεστή θερμικής εκτόνωσης που να ταιριάζει με τον αντίστοιχο του ηλεκτρολύτη. Επίσης, πρέπει να εμφανίζει ικανοποιητικό πορώδες για να διευκολύνεται η διάχυση των αντιδρώντων. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν ως καθοδικά ηλεκτρόδια στα SOFCs διάφορα ευγενή μέταλλα, όπως Pt, Pd, Au ή Ag, με μεγαλύτερη προτίμηση στον λευκόχρυσο (Pt). Γρήγορα, όμως, εγκαταλείφθηκε η χρήση τους λόγω του μεγάλου κόστους που παρουσιάζουν και της μικρής διάρκειας ζωής, που καθιστούν ασύμφορη τη χρήση τους για πρακτικές εφαρμογές των κυψελίδων καυσίμου. Έτσι, η έρευνα προσανατολίστηκε προς διάφορα αγωγίμα ή με μεικτή αγωγιμότητα οξείδια και τα υλικά που φαίνεται να ικανοποιούν περισσότερο τα επιθυμητά χαρακτηριστικά για το καθοδικό τμήμα μιας κυψελίδας είναι αναμφίβολα τα περοβσκίτικα οξείδια της μορφής ABO_3 . Από αυτή την ομάδα των περοβσκιτών, τα πιο υποσχόμενα και αποδοτικά οξείδια για χρήση στα καθοδικά τμήματα των SOFCs είναι αυτά που βασίζονται στο $LaMnO_3$, ενισχυμένα με διάφορα είδη. Τυπικό παράδειγμα είναι ο ενισχυμένος με Sr $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ περοβσκίτης [3,5,6].

➤ **Ανοδικά υλικά των SOFC's**

Η άνοδος πρέπει να καταλύει την αντίδραση του καυσίμου (συνήθως φυσικό αέριο) με τα διερχόμενα από τον ηλεκτρολύτη O^{2-} και να άγει τα ηλεκτρόνια, που παράγονται από την αντίδραση αυτή, σε ένα εξωτερικό κύκλωμα. Στην άνοδο επικρατούν αναγωγικές συνθήκες και ως ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται μέταλλα (Ni, Co, Ru, Pt). Το Ni προτιμάται επειδή έχει χαμηλό κόστος, εξαιρετικά μηχανικά και ηλεκτρικά χαρακτηριστικά και είναι καλός καταλύτης για την αντίδραση αναμόρφωσης. Το Ru επιδεικνύει καλύτερη σταθερότητα από το Ni, ωστόσο είναι πολύ ακριβό και τοξικό. Συνήθως, η άνοδος αποτελείται από μεταλλικό Ni και ένα σκελετό YSZ (Ni-YSZ cermet), ο οποίος εμποδίζει τη σύντηξη των μεταλλικών σωματιδίων, παρέχει έναν συντελεστή θερμικής διαστολής παραπλήσιο με εκείνους των άλλων υλικών και αποδίδει υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα, ώστε να επεκταθεί η ζώνη αντίδρασης, καλούμενη ως τριφασική περιοχή επαφής.

Η περιεκτικότητα σε νικέλιο παίζει μεγάλο ρόλο στην ηλεκτρική αγωγιμότητα και τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες του Ni/YSZ cermet. Όσο αυξάνει η περιεκτικότητα σε Ni, η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνει σημαντικά, αφού

εμφανίζεται μέχρι και τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη σε υψηλές περιεκτικότητες. Όμως, οι πολύ μεγάλες περιεκτικότητες Ni μπορεί να οδηγήσουν σε αστάθεια της μικροδομής της ανόδου λόγω της ανάπτυξης μεταλλικών συσσωματωμάτων και σε προβλήματα μη συμβατότητας του υψηλού συντελεστή θερμικής διαστολής του νικελίου με τα υπόλοιπα μέρη της κυψελίδας. Επίσης η προσθήκη μεγαλύτερων ποσοτήτων YSZ αυξάνει την εσωτερική αντίσταση των κελιών καυσίμου, καθώς η YSZ επιδεικνύει μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η ανάγκη για επίτευξη ικανοποιητικής αγωγιμότητας σε συνδυασμό με τους παραπάνω περιορισμούς έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη ανοδικών υλικών Ni-YSZ με περιεκτικότητες Ni της τάξης των 40-70vol%. Βέβαια, εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι μεγάλο ρόλο στην ανάπτυξη της επιθυμητής αγωγιμότητας και στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες της ανόδου παίζει και η μικροδομή, μορφολογία του cermet και το πορώδες (30-40%) και το μέγεθος των πόρων που θα αναπτύξει και επομένως και η επιλογή της μεθοδολογίας που θα εφαρμοστεί για την παρασκευή του υλικού αυτού, η οποία αποτελεί σημαντικό παράγοντα για τον έλεγχο της σταθερότητας και της συμπεριφοράς της ανόδου [3].

Το πιο βασικό μειονέκτημα των Ni-YSZ cermets είναι αναμφίβολα η εναπόθεση άνθρακα που πιθανόν να εμφανίσουν όταν χρησιμοποιούνται υδρογονάνθρακες στα. Το αν θα εμφανιστεί βέβαια το φαινόμενο της εναπόθεσης άνθρακα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η θερμοκρασία λειτουργίας, η ακριβής σύσταση του καυσίμου (π.χ. λόγος του ατμού προς τον άνθρακα) και η δομή του Ni/YSZ. Μειονέκτημα του κεραμομεταλλικού υλικού Ni/YSZ αποτελεί επίσης η εμφάνιση συσώρευσης/συσσωμάτωσης του νικελίου μετά από μακροχρόνια λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου ή μετά από εφαρμογή πολύ υψηλών θερμοκρασιών, η οποία οδηγεί και στην υποβάθμιση της ανόδου. Παράλληλα, πρόβλημα αποτελούν στα Ni/YSZ cermets η μικρή ανεκτικότητα που εμφανίζουν στο θείο και οι μεταβολές που υπόκεινται στη δομή τους λόγω των κυκλικών αναγωγικών και οξειδωτικών συνθηκών που επικρατούν στο κελί και οι οποίες οδηγούν σε οξείδωση του Ni σε NiO. Η μικρή σταθερότητα που εμφανίζει σε οξειδοαναγωγικά περιβάλλοντα μπορεί να οδηγήσει στην πλήρη καταστροφή του. Όλα αυτά τα προβλήματα που αναφέρθηκαν είναι περισσότερο έκδηλα όταν η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας είναι κάτω από τους 800°C και έτσι προκύπτει ότι αυτό το ανοδικό ηλεκτρόδιο δεν κρίνεται κατάλληλο για εφαρμογή σε κυψελίδες καυσίμου ενδιάμεσων και χαμηλών θερμοκρασιών [3].

Πολλά υποσχόμενα για τις ενδιάμεσες και χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου είναι τα ανοδικά υλικά στα οποία χρησιμοποιείται CeO_2 ενισχυμένη με Gd_2O_3 . Το οξείδιο του δημητρίου, επιδεικνύει μικτή ιοντική και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, λόγω της αναγωγής του Ce^{4+} σε Ce^{3+} σε αναγωγικές ατμόσφαιρες, η οποία οδηγεί στην εισαγωγή ηλεκτρονίων στο πλέγμα της δημητρίας. Επίσης, το CeO_2 αποτελεί πολύ καλό ηλεκτροκαταλύτη (υψηλή καταλυτική ικανότητα) για αντιδράσεις οξείδωσης και αναμόρφωσης υδρογονανθράκων, και ειδικά για την απευθείας οξείδωση και για τις αντιδράσεις απευθείας και εσωτερικής αναμόρφωσης του μεθανίου, ενώ παράλληλα εμφανίζει μεγάλη αντίσταση σε φαινόμενα εναπόθεσης άνθρακα, σε αντίθεση με την YSZ. Ως ανοδικό υλικό χρησιμοποιείται συνήθως σε συνδυασμό με Ni ή Co ή Cu ή με κάποια ευγενή μέταλλα, όπως Ru, Pt, Pd, Rh, ενώ αναπτύσσεται σε μορφή cermet [3].

➤ **Σύνδεσμοι (interconnectors)**

Τέλος, πρέπει να γίνει αναφορά και σε ένα τέταρτο σημαντικό συστατικό των SOFC, που είναι οι σύνδεσμοι (interconnectors). Οι σύνδεσμοι δεν είναι τίποτε άλλο παρά το ηλεκτρικά αγωγίμο μέσο για την ένωση ξεχωριστών (μοναδιαίων) κελιών καυσίμου. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό πρέπει:

- (i) να έχουν υψηλή (σχεδόν 100%) και αμιγώς ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα,
- (ii) χημική και μηχανική σταθερότητα τόσο στο καθοδικό όσο και στο ανοδικό περιβάλλον

Από την κατηγορία των μετάλλων ορισμένα κράματα νικελίου πληρούν μερικές από τις παραπάνω προϋποθέσεις. Το βασικό τους μειονέκτημα, προέρχεται από τον κατά πολύ μεγαλύτερο συντελεστή θερμικής διαστολής σε σχέση με τα υπόλοιπα τμήματα του κελιού. Μία εναλλακτική λύση βασίζεται στους φθηνούς περοβσκίτες της μορφής (ABO_3). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν αυτοί που βασίζονται στο LaCrO_3 (Lanthanum Chromite). Με την υποκατάσταση ιόντων La^{3+} από ιόντα μικρότερου σθένους (Mn, Ca, Sr, Ba) η αγωγιμότητα αυτών των υλικών αυξάνεται σημαντικά. Το συγκεκριμένο οξείδιο με περιεκτικότητα 16 mol% Sr εμφανίζει την απαιτούμενη αγωγιμότητα, σε ευρεία περιοχή μερικής πίεσης O_2 (1 έως 10-18 atm), και έχει την απαιτούμενη χημική και μηχανική σταθερότητα στις υψηλές θερμοκρασίες των SOFC [5].

1.4 Βιοαέριο και SOFCs

1.4.1 Γενικά

Οι περιβαλλοντικά αποδεκτές ανανεώσιμες πηγές ενέργειας θεωρούνται: η Αιολική, η Ηλιακή, η Υδροηλεκτρική, η Γεωθερμική η Κυματική και η Βιομάζα. Ως βιομάζα ορίζουμε: «Το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων που προέρχονται από τις γεωργικές, συμπεριλαμβανομένων φυτικών και ζωικών ουσιών, τις δασοκομικές και τις συναφείς βιομηχανικές δραστηριότητες, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών αποβλήτων και αστικών λυμάτων και απορριμμάτων» (ΦΕΚ Α'129/27.06.2006). Με κατάλληλες επεξεργασίες η βιομάζα μας παρέχει προϊόντα υψηλού ενεργειακού περιεχομένου που μπορούν να αξιοποιηθούν ενεργειακά, με αντιπροσωπευτικότερα το βιοαέριο και τις βιοαλκοόλες.

Το βιοαέριο είναι ένα προϊόν που προέρχεται από την αναερόβια αποικοδόμηση της βιομάζας παραγόμενο σε αξιοσημείωτες ποσότητες και ελεγχόμενο τρόπο από την βιολογική επεξεργασία υγρών αστικών αποβλήτων. Πολλές μονάδες βιολογικών καθαρισμών είναι σε λειτουργία, ενώ συνεχώς εγκαθίστανται καινούργιες. Το βιοαέριο είναι ένα αέριο μίγμα με κύρια συστατικά το CH_4 και το CO_2 , ενώ η σύστασή του σε CH_4/CO_2 ποικίλλει σημαντικά ανά εποχή και περιοχή, κυμαινόμενη $\text{CH}_4 = (50-70\%)$, $\text{CO}_2 = (25-50\%)$, $\text{H}_2 = (1-5\%)$ και $\text{N}_2 = (0.3-3\%)$, ενώ εμπεριέχει και κάποιες δευτερεύουσες ουσίες σε μικρές συνήθως ποσότητες, και ειδικότερα αμμωνία ($\text{NH}_3 = 80-400 \text{ ppm}$), υδρόθειο ($\text{H}_2\text{S} = 1000-3000 \text{ ppm}$ και σε κάποιες περιπτώσεις και παραπάνω, αφού έχει αναφερθεί μέχρι και $5.7\% \text{H}_2\text{S}$ στο βιοαέριο) και αλογονίδια. Η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε CH_4 καθορίζει ουσιαστικά και την ποιότητά του. Όταν το βιοαέριο παρουσιάζει χαμηλά επίπεδα CH_4 ($<50\%$) ονομάζεται φτωχό ή οξειδωτικό και θεωρείται χαμηλής ποιότητας, ενώ στην αντίθετη περίπτωση ($\text{CH}_4 > 50\%$) ονομάζεται πλούσιο ή αναγωγικό και αποτελεί βιοαέριο υψηλής ποιότητας. Λόγω αυτής της σύνθεσης συγκαταλέγεται στα μίγματα υψηλού ενεργειακού περιεχομένου, πράγμα που δεν μένει ανεκμετάλλευτο ακόμα και στις συμβατικές μονάδες βιολογικών καθαρισμών. Όμως, η ενεργειακή εκμετάλλευση του βιοαερίου στις μονάδες αυτές με τον τρόπο που γίνεται σήμερα, δεν κρίνεται ως η πλέον ενδεδειγμένη, καθώς διεκπεραιώνεται με την διαδικασία της καύσης του, διαδικασία που αποδίδει θερμότητα, ενέργεια χαμηλής ποιότητας, αξιοποιήσιμη με χαμηλό συντελεστή απόδοσης ($<30\%$). Επιπρόσθετο μειονέκτημα της συμβατικής τεχνολογίας καύσης είναι ότι οι καυστήρες αδυνατούν να λειτουργήσουν με βιοαέριο χαμηλής ποιότητας. Σε αυτές τις

περιπτώσεις το βιοαέριο απορρίπτεται στην ατμόσφαιρα δημιουργώντας επιπρόσθετα προβλήματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης [7,8,9].

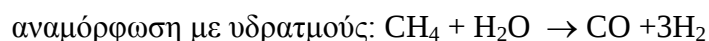
Το βιοαέριο είναι φτηνό και ευρέως διαθέσιμο και παράλληλα με την παραδοσιακή αξιοποίησή του για παραγωγή θερμότητας, οποιαδήποτε αποδοτική, καινοτόμα χρήση του για την παραγωγή ενέργειας και μάλιστα υψηλής ποιότητας είναι επιτακτική. Επίσης δεν εμπεριέχει άλλους υδρογονάνθρακες εκτός του CH_4 , αποτελείται σε μεγάλο μέρος και από CO_2 που είναι χρήσιμο για την αναμόρφωσή του. Επιπλέον, η ικανοποιητική και αποδοτική ενεργειακή αξιοποίηση του βιοαερίου θεωρείται ότι συμβάλλει και στην μείωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης και συγκεκριμένα στη μείωση των αέριων εκπομπών των CH_4 και CO_2 , τα οποία επιβαρύνουν έντονα το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Ακόμα, είναι προφανές ότι η εκμετάλλευση του βιοαερίου μέσω της διεργασίας της αναμόρφωσης μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή του αερίου σύνθεσης. Το αέριο σύνθεσης είναι ένα μίγμα H_2 και CO , με μικρές συνήθως CO_2 . Η σύστασή του σε CO και H_2 δεν είναι σταθερή και εξαρτάται από την προέλευσή του, ενώ αποτελεί ένα πολύ καλό ενδιάμεσο προϊόν για περαιτέρω συνθέσεις στη χημική βιομηχανία. Όμως τα μίγματα $\text{H}_2 + \text{CO}$, το CO και κυρίως το H_2 αποτελούν θεμελιώδη καύσιμα για τις κυψελίδες καυσίμου. Οι αντιδράσεις, λοιπόν, της καταλυτικής αναμόρφωσης του φυσικού αερίου και του βιοαερίου σε συνδυασμό με τις κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη μπορούν να οδηγήσουν στην παραγωγή αερίου σύνθεσης και κυρίως στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με υψηλό συντελεστή απόδοσης. Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη αποτελούν την πλέον ενδεδειγμένη και υποσχόμενη τεχνολογία για την αποδοτική αξιοποίηση του φυσικού αερίου και του βιοαερίου, και ειδικά όσον αφορά στο βιοαέριο η χρήση του ως απευθείας καύσιμο σε SOFCs για την άμεση παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας εμφανίζεται ιδιαίτερα ελκυστική [3].

1.4.2 Διεργασίες αναμόρφωσης μεθανίου (CH_4) και SOFCs

Το αποδοτικότερο καύσιμο των κυψελίδων καυσίμου είναι το H_2 , αλλά αποτελεί ένα σχετικά ακριβό προϊόν. Έχουν γίνει προσπάθειες για χρήση άλλων καυσίμων στην τροφοδοσία των κυψελίδων καυσίμου ή για ανάπτυξη τεχνολογιών παραγωγής υδρογόνου ή/και αερίου σύνθεσης από φτηνές πρώτες ύλες. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω οι SOFCs εμφανίζονται ικανές να λειτουργήσουν αποδοτικά με μια μεγάλη ποικιλία καυσίμων, ενώ βασικό πλεονέκτημα που παρουσιάζουν έναντι των υπολοίπων τύπων κυψελίδων καυσίμου είναι το γεγονός ότι

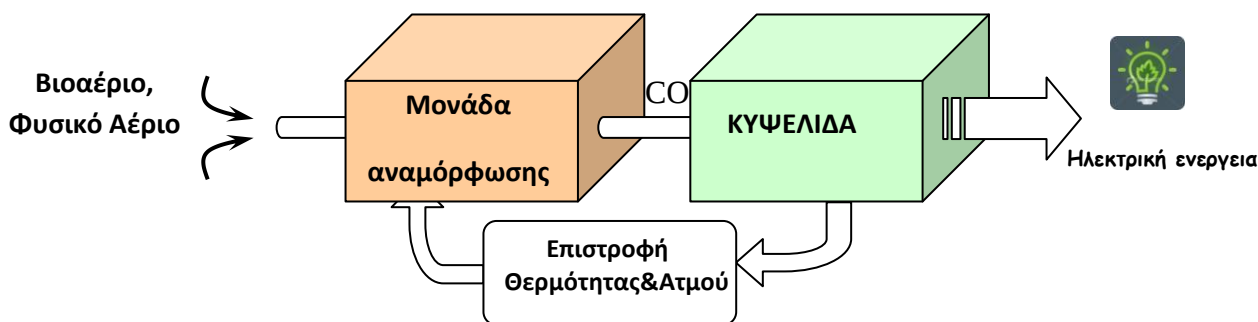
μπορούν να δεχτούν απευθείας στο ρεύμα της τροφοδοσίας τους υδρογονάνθρακες ως καύσιμα. Επομένως το βιοαέριο που αποτελείται κυρίως από CH₄, μπορεί να θεωρηθεί όχι απλά κατάλληλο, αλλά πολύ καλό καύσιμο για τις SOFCs. Το φυσικό αέριο αποτελεί ήδη ένα από τα καλύτερα καύσιμα για χρήση σε κυψελίδες καυσίμου, ενώ και η βιομηχανία αναμόρφωσής του για παραγωγή αερίου σύνθεσης είναι αρκετά αναπτυγμένη. Όσον αφορά, όμως, στο βιοαέριο, η χρήση του ως καύσιμο για απευθείας τροφοδοσία σε SOFCs έχει αρχίσει να ερευνάται και να αποκτά ενδιαφέρον πολύ πρόσφατα, ενώ αδιαμφισβήτητα η αξιοποίησή του με αυτόν τον τρόπο αποτελεί μια πολύ ελκυστική προοπτική [3].

Το H₂ λαμβάνεται από το CH₄ κατόπιν μιας διεργασίας (μερικής) οξείδωσης, γνωστής ως αναμόρφωση, η οποία επιτυγχάνεται με υδρατμό ή με CO₂ βάσει των παρακάτω καταλυτικών αντιδράσεων αντίστοιχα:



Όσον αφορά στην εφαρμογή των αντιδράσεων αναμόρφωσης στις κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, ισχύει ότι αυτές μπορούν να πραγματοποιηθούν είτε εξωτερικά, πριν διοχετευτούν τα παραγόμενα αέρια στην κυψελίδα καυσίμου, είτε εσωτερικά στο κελί. Έτσι, γενικά, έχουν αναπτυχθεί δύο τρόποι για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων αναμόρφωσης και αυτοί είναι η *εξωτερική* και η *εσωτερική* αναμόρφωση.

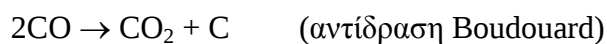
Στην περίπτωση της εξωτερικής αναμόρφωσης, η αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου πραγματοποιείται σε έναν χωριστό αντιδραστήρα (μερικής οξείδωσης) ή σε έναν εξωτερικό καταλυτικό αναμορφωτή, που εμπεριέχει καταλύτες βασισμένους συνήθως σε νικέλιο ή ευγενή μέταλλα. Με αυτό τον τρόπο, η θερμότητα-ενέργεια που απαιτείται για να πραγματοποιηθούν οι ενδόθερμες αντιδράσεις αναμόρφωσης, προέρχεται από την καύση μιας ποσότητας καυσίμου από αυτή που τροφοδοτείται στο κελί. Το πλεονέκτημα της εξωτερικής αναμόρφωσης είναι η ευελιξία της μορφής του εξωτερικού αναμορφωτή, η οποία δεν περιορίζεται από τον σχεδιασμό της κυψελίδας. Ο εξωτερικός αναμορφωτής μπορεί να λειτουργεί σε υψηλές πιέσεις και δεν έχει με το κελί καυσίμου καμία άλλη φυσική επίδραση εκτός από την έμμεση μεταφορά θερμικής ενέργειας [3,10].



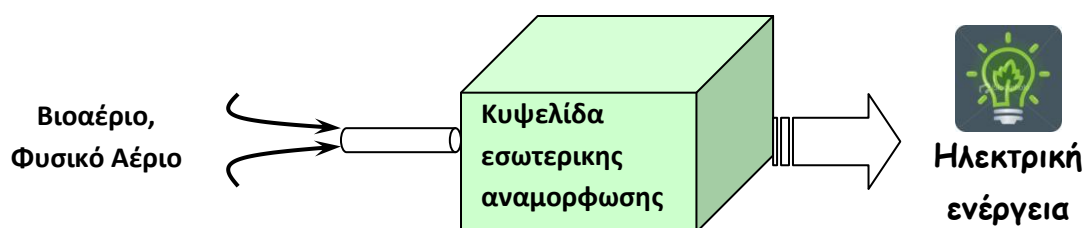
Σχήμα 1.10: Τυπική διαδικασία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από φυσικό αέριο, βιοαέριο με προ-απαιτούμενη μονάδα αναμόρφωσης του καυσίμου.

Στην εσωτερική αναμόρφωση, η αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου πραγματοποιείται κατευθείαν στο ανοδικό τμήμα της κυψελίδας καυσίμου, χωρίς την ανάγκη χρήσης ενός εξωτερικού αναμορφωτή. Με αυτό τον τρόπο, η αντίδραση αναμόρφωσης και οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που οδηγούν στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας πραγματοποιούνται ταυτόχρονα μέσα στην κυψελίδα και η θερμότητα-ενέργεια που απαιτείται για την αντίδραση αναμόρφωσης προέρχεται από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στη SOFC. Σε αυτή την περίπτωση δηλαδή υπάρχει ανταλλαγή μεταξύ των θερμοτήτων των ενδόθερμων αντιδράσεων της αναμόρφωσης και των εξώθερμων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Η θερμότητα που παρέχεται για την αντίδραση αναμόρφωσης μπορεί να κυμαίνεται, ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας, από 40% έως 70% της συνολικά παραγόμενης θερμότητας μέσα στην κυψελίδα. Με την εσωτερική αναμόρφωση επιτυγχάνεται η επιπλέον ψύξη του κελιού, ενώ μειώνεται σημαντικά το κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας του κελιού, αφού αποφεύγεται η χρήση ενός εξωτερικού αναμορφωτή. Επίσης, απαιτείται απλούστερη διάταξη και άρα και απλούστερη λειτουργία με υψηλότερη αξιοπιστία, ενώ επιτυγχάνονται μεγαλύτερες μετατροπές του καυσίμου (μεθανίου) και η απόδοση του συστήματος της κυψελίδας αυξάνεται. Βέβαια, με την επιπλέον ψύξη της ανόδου του κελιού, λόγω των ισχυρά ενδόθερμων αντιδράσεων αναμόρφωσης, μπορεί να επηρεαστεί σημαντικά η απόδοση του κελιού, αλλά ουσιαστικά αυτή η ψύξη ισορροπείται από την ποσότητα της θερμότητας που παράγεται από τις ισχυρά εξώθερμες ημιαντιδράσεις οξείδωσης. Γενικά, οι εφαρμογές εσωτερικής αναμόρφωσης επιδεικνύουν πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με αυτές της εξωτερικής αναμόρφωσης [3,10].

Ένα πρόβλημα που επιβάλλεται να επιλυθεί στην περίπτωση απευθείας τροφοδοσίας υδρογονανθράκων στις κυψελίδες καυσίμου, είναι η αποφυγή απενεργοποίησης των ανοδικών ηλεκτρο-καταλυτών από ανεπιθύμητη εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα μέσω των παράπλευρων αντιδράσεων:



Η εναπόθεση μεγάλων ποσοτήτων γραφιτικού άνθρακα οδηγεί στην απενεργοποίηση των καταλυτών και όσον αφορά στα SOFCs στην απενεργοποίηση της ανόδου, στην σημαντική μείωση της απόδοσης και της σταθερότητας της κυψελίδας και στην περιορισμένη διάρκεια ζωής της, αφού οι ενεργές περιοχές του ανοδικού υλικού γεμίζουν με άνθρακα. Το πρόβλημα αυτό γίνεται μεγαλύτερο στην περίπτωση που το ανοδικό τμήμα βασίζεται σε Ni καθώς το νικέλιο αποτελεί καλό καταλύτη και για τις αντιδράσεις εναπόθεσης άνθρακα. Ενώ άλλα ευγενή μέταλλα όπως ο λευκόχρυσος εμφανίζονται πιο ανθεκτικά και με μεγαλύτερη αντίσταση στο σχηματισμό άνθρακα [11].



Σχήμα 1.11: Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από φυσικό αέριο, βιοαέριο χωρίς τη χρήση εξωτερικού αναμορφωτή, μέσω της διεργασίας εσωτερικής αναμόρφωσης του καυσίμου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΚΑΤΑΛΥΣΗ

2.1 Γενικά

Κατάλυση ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένες ουσίες, που ονομάζουμε καταλύτες, μεταβάλλουν το ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης, κατά κανόνα τον αυξάνουν, χωρίς οι ίδιες να καταναλώνονται και χωρίς να μεταβάλλουν το σημείο της χημικής ισορροπίας που προβλέπεται από τη χημική θερμοδυναμική κάτω από ορισμένες συνθήκες. Οι καταλύτες μπορεί να είναι απλά ιόντα, σύμπλοκα ιόντα, μεγάλα μόρια (π.χ. ένζυμα) ή ανόργανα στερεά (μέταλλα, οξείδια, σουλφίδια κ.α.) με πολύ ειδική σύσταση και δομή. Υπάρχουν εκατοντάδες καταλύτες, ενώ χιλιάδες αντιδράσεις διεξάγονται με τη βοήθεια καταλυτών. Ορισμένοι είναι τόσο εξειδικευμένοι που επιταχύνουν μόνο μια συγκεκριμένη αντίδραση, ενώ άλλοι επιταχύνουν μεγάλο αριθμό αντιδράσεων. Το 90% των χημικών βιομηχανιών χρησιμοποιεί καταλύτες. Οι καταλύτες χρησιμοποιούνται επίσης για την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, τη βελτίωση της ποιότητας παραδοσιακών καυσίμων και την παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων [12].

Διακρίνουμε την κατάλυση σε *ομογενή* και σε *ετερογενή*. Στην πρώτη, καταλύτης και αντιδρώσες ουσίες βρίσκονται στην ίδια φάση, συνήθως μέσα σε διαλύματα. Στη δεύτερη, ο καταλύτης είναι συνήθως στερεό σώμα, ενώ οι αντιδρώσες ουσίες βρίσκονται στην υγρή ή στην αέρια φάση. Επειδή στην περίπτωση αυτή η αντίδραση διεξάγεται στην επιφάνεια του στερεού, η ετερογενής κατάλυση ονομάζεται και επιφανειακή κατάλυση. Στην ομογενή κατάλυση ο καταλύτης είναι κάποιο καλά καθορισμένο είδος (μόριο, ιόν, σύμπλοκο ιόν, ένζυμο), ενώ στην ετερογενή η καταλυτική δράση εκδηλώνεται σε ορισμένες μόνο θέσεις της καταλυτικής επιφάνειας, τις δραστικές θέσεις [12].

Ένας ετερογενής καταλύτης ή ένας ηλεκτροκαταλύτης μπορεί να προωθηθεί (ενισχυθεί) κατάλληλα με διάφορες τεχνικές και μεθοδολογίες, ώστε να καθίσταται ακόμα καταλληλότερος για την διεργασία που επιλέχθηκε. Η προώθηση στην κατάλυση έχει ως στόχο την αύξηση της ενεργότητας και ενδεχομένως της εκλεκτικότητας των καταλυτών προς το επιδιωκόμενο προϊόν. Δύο από τις βασικότερες και πλέον χρησιμοποιούμενες κλασσικές μεθοδολογίες προώθησης ενός καταλύτη είναι

(α) η έμμεση, μέσω του φορέα πάνω στον οποίο υποστηρίζεται η ενεργός φάση (support-mediated promotion ή Strong Metal Support Interactions SMSI, ή Doping Induced Metal Support Interactions,

(β) η άμεση ή επιφανειακή προώθηση κατά την οποία ο προωθητής εναποτίθεται απευθείας πάνω στην ενεργό φάση επηρεάζοντας άμεσα τις καταλυτικές της ιδιότητες.

Είτε με την μια μέθοδο είτε με την άλλη οι επιδράσεις είναι κυρίως ηλεκτρονιακού τύπου [1].

Ένας μοντέρνος τρόπος προώθησης τεράστιου τεχνολογικού ενδιαφέροντος ανακαλύφθηκε πρόσφατα από ομάδα Ελλήνων ερευνητών, είναι η Ηλεκτροχημική Προώθηση Καταλυτών ή φαινόμενο NEMCA. Η ηλεκτροχημική προώθηση αποτελεί ένα επιτόπιο, αντιστρεπτό και καλά ελεγχόμενο τρόπο προώθησης των καταλυτών, βασισμένη στην δυνατότητα διοχέτευσης προωθητικών ειδών προς την επιφάνεια του καταλύτη κατά την διάρκεια της αντίδρασης και στην επιθυμητή (βέλτιστη) φόρτιση, μέσω στερεών ηλεκτρολυτών που βρίσκονται σε επαφή με τον καταλύτη [16,17]. Εκτός των άλλων, η ηλεκτροχημική προώθηση έχει αποδειχθεί ως ένα εξαιρετικό ερευνητικό εργαλείο για την συστηματική μελέτη του τρόπου και μηχανισμού δράσης ενός προωθητή, ή ομάδας προωθητών, σε κάποιο καταλυτικό σύστημα, πριν τα ερευνητικά αυτά ευρήματα εφαρμοστούν με επιτυχία και βέλτιστο τρόπο στην ανάπτυξη εξαιρετικά αποδοτικών καταλυτών υπό την κλασσική μορφολογία, όπως δηλαδή αυτοί χρησιμοποιούνται στην πράξη [18,19]. Σήμερα γνωρίζουμε ότι η ηλεκτροχημική προώθηση διέπεται από τους ίδιους φυσικοχημικούς νόμους και κανόνες, όπως η κλασσική προώθηση. Η χρησιμοποίησή της, έχει συμβάλλει στην ανάπτυξη νέας γενιάς καταλυτικών συνθέσεων, εξαιρετικά ενεργών και εκλεκτικών σε διάφορες καταλυτικές αντιδράσεις βιομηχανικού και περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος. Η εφαρμογή του φαινομένου παίρνει ακόμα μεγαλύτερη πρακτική αξία εφόσον έχει δείχθει ότι αυτό μπορεί να εφαρμοστεί ταυτόχρονα -συμβατά και συνεργώντας- και με άλλους τρόπους προώθησης, όπως πχ. την έμμεση προώθηση, οδηγώντας σε εξαιρετικά ενεργά και εκλεκτικά καταλυτικά υλικά [20,21]. Οι ερευνητικές ομάδες του Πολυτεχνείου Κρήτης και του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας, έχουν διαδραματίσει πρωταρχικό ρόλο στην ανακάλυψη και ερμηνεία του φαινομένου, το έχουν εξελίξει και έχουν προσφέρει αποδεκτές λύσεις σε πολλά προβλήματα της παραγωγικής διαδικασίας και της προστασίας του περιβάλλοντος.

2.2 Καταλυτική απενεργοποίηση

Παρά το ότι οι καταλύτες δεν καταναλώνονται κατά τις καταλυτικές διεργασίες, δεν μπορούν να χρησιμοποιούνται επ' άπειρον παραμένοντας αναλλοίωτοι. Ο χρόνος που μπορεί να λειτουργεί ένας στερεός καταλύτης ποικίλλει από λίγα δευτερόλεπτα έως αρκετά χρόνια. Υπάρχουν τρεις αιτίες για τις οποίες απενεργοποιούνται προοδευτικά οι στερεοί καταλύτες.

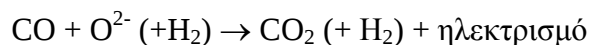
1. η εκλεκτική δηλητηρίαση, δηλαδή η δηλητηρίαση των δραστικών θέσεων από ορισμένες ουσίες, όπως ενώσεις του θείου, του αζώτου, του μολύβδου και των αλογόνων, που βρίσκονται στην τροφοδοσία και που προσροφώνται εκλεκτικά και έντονα στις δραστικές θέσεις εμποδίζοντας τις να δράσουν καταλυτικά,
2. μη εκλεκτική δηλητηρίαση η οποία συνίσταται στη φυσική εναπόθεση ανθρακούχων υπολειμμάτων (κωκ) πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη, τα οποία κυρίως παράγονται κατά τις καταλυτικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν υδρογονάνθρακες,
3. η συγκόλληση σωματιδίων στερεού καταλύτη, που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της δραστικής του επιφάνειας [12].

2.3 Εκλεκτικότητα και αντιδράσεις PROX

Εκτός από τις απλές αντιδράσεις που περιγράφονται από μια μόνο εξίσωση ρυθμού, έχουμε και τις πολύπλοκες αντιδράσεις που περιγράφονται από περισσότερες από μια εξισώσεις ρυθμού. Μπορούμε να θεωρήσουμε τις αντιδράσεις αυτές ως συνδυασμούς παράλληλων ($A \rightarrow B$, $A \rightarrow \Gamma$) ή διαδοχικών κινητικών σχημάτων ($A \rightarrow B \rightarrow \Gamma$). Η ικανότητα κάποιου καταλύτη να επιταχύνει επιλεκτικά την παραγωγή κάποιου προϊόντος στις πολύπλοκες αντιδράσεις ονομάζεται εκλεκτικότητα (S, Selectivity). Ολόκληρη η κατάλυση θα μπορούσε να οριστεί ως η τέχνη της ρύθμισης της εκλεκτικότητας αναφορικά με τις πολύπλοκες αντιδράσεις [12].

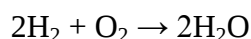
Όπως αναφέραμε και στο 1^ο κεφάλαιο ένα από τα βασικότερα προβλήματα των SOFCs είναι η εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα στα ενεργά κέντρα της ανόδου με αποτέλεσμα την απενεργοποίησή του. Στην παρούσα διπλωματική θα μελετηθεί μια πολύ σημαντική κατηγορία εκλεκτικών αντιδράσεων, οι αντιδράσεις PROX (PReferential Oxidation) οι οποίες αναφέρονται στην εκλεκτική οξείδωση ενός αερίου στον καταλύτη. Πιο συγκεκριμένα στα πλαίσια της ετερογενούς κατάλυσης θα μελετηθεί η εκλεκτική ηλεκτροοξείδωση του CO υπό την παρουσία H₂.

Εκλεκτική ηλεκτρο-οξείδωση του CO υπό την παρουσία H₂
(electro-PROX reaction):



Η αντίδραση αυτή είναι ιδιαίτερης σημασίας γιατί εκτός της πρακτικής της σημασίας θα αποτελέσει αντίδραση αναφοράς για την περαιτέρω μελέτη της ικανότητας των κυψελίδων για παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος από το CO (αντί του H₂) και άρα της ικανότητάς τους για συμπαραγωγή H₂. Επίσης αποτελεί πολλά υποσχόμενη λύση στο πρόβλημα της εναπόθεσης CO στην άνοδο κατά τις διεργασίες αναμόρφωσης του μεθανίου.

Η εκλεκτικότητα για την παραπάνω αντίδραση ουσιαστικά αναφέρεται στην δευτερεύουσα αντίδραση της οξείδωσης του υδρογόνου.



Και υπολογίζεται απο τον παρακάτω τύπο

$$S(\%) = \frac{0.5([\text{CO}]_{\text{in}} - [\text{CO}]_{\text{out}})}{[\text{O}_2]_{\text{in}} - [\text{O}_2]_{\text{out}}} \times 100 \quad [13]$$

Για την ολοκληρωμένη εικόνα της συμπεριφοράς της εκλεκτικής οξείδωσης του CO είναι πολύ χρήσιμος και ο υπολογισμός της μετατροπής του CO σε CO₂ σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$X(\%) \text{ of conversion of CO} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{out}}}{[\text{CO}]_{\text{in}}} \times 100 \quad [13]$$

2.4 Συγχρονες τάσεις

Βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκλεκτικότητα μιας αντίδρασης είναι η θερμοκρασία και οι καταλυτικές ενεργές φάσεις ενώ καίρια είναι και η επιλογή του ο φορέα των καταλυτικών συστατικών καθώς παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματική συμπεριφορά του καταλύτη κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

Οι πρόσφατες έρευνες έχουν δείξει ότι γενικά η χρήση ευγενών μετάλλων όπως Pt, Pd, Ru καθώς και μέταλλα όπως Au και ο CuO έχουν ευεργετικά αποτελέσματα στις αντιδράσεις PROX. Κύριος στόχος των ερευνών είναι η εξεύρεση ιδανικών καταλυτών καθώς και φορέων που θα επιτυγχάνουν εκλεκτικότητες τις τάξεως ~100% καθώς και αντοχή στις συνθήκες που επικρατούν στον εκάστοτε τύπο κυψελίδας όπως για παράδειγμα:

- δηλητηρίαση απο τυχόν προσμιξεις στα καύσιμα (π.χ S)
- εναπόθεση CO λόγω αναμόρφωσης του CH₄.
- θερμοκρασία

2.4.1 Καταλυτικά ενεργές φάσεις

Ο λευκόχρυσος (Pt) είναι ένας πολύ καλός καταλύτης για τη μετατροπή του CO και γενικά θεωρείται ένας αρκετά ανθεκτικός σε δηλητηρίαση,σε σύγκριση με άλλα ευγενή μέταλλα όπως Pd και Rh. Επίσης εναποθετημένος σε φορέα γ-Al₂O₃ έχει επιδείξει ιδιαίτερη ανθεκτικότητα στην απενεργοποίησή του λόγω παρουσίας του CO σε σχέση με καταλύτες Au και CuO και σταθερή απόδοση για αρκετό χρονικό διάστημα ενώ η εκλεκτικότητά του είναι χαμηλότερη απο τα υπόλοιπα μέταλλα [13] για αυτό οι έρευνες προσανατολίζονται στη χρήση προωθητών (Fe, Sn,CeO₂ κ.α) που βελτιώνουν σημαντικά την απόδοσή του. Για παράδειγμα σε καταλύτη Pt/ SiO₂ η προσθήκη Cs 1.6 Cs/nm² στον φορέα SiO₂ αυξάνει πάνω απο 10 φορές τους ρυθμούς οξείδωσης του CO από ότι ήταν σε κανονικό καταλύτη υπο τις ίδιες συνθήκες [24]. Το Pd (παλλάδιο) είναι ένας ακόμη πολύ καλός καταλύτης οξείδωσης του CO και ακόμα καλύτερος στην οξείδωση HC's σε χαμηλές θερμοκρασίες,είναι σχετικά φθινό σε σχέση με άλλα ευγενή μέταλλα (π.χ Rh) [14] όμως παρουσιάζει χαμηλή απόδοση σε παρουσία περίσσειας H₂. [H] Το Ru (ρουθίνιο) υποστηριγμένο σε φορείς SiO₂ ή Al₂O₃ έχει επιδείξει πολύ καλή συμπεριφορά στις αντιδράσεις PROX καθώς σε σχέση με παραδοσιακούς καταλύτες (π.χ Pt) έχει το πλεονέκτημα ότι παρουσιάζει άριστη μετατροπή του CO ,σε σημείο που αγγίζει το 100% σε ένα μεγάλο εύρος χαμηλών θερμοκρασιών (< 200C⁰) [23].

Εκτός απο τα ευγενή μέταλλα, ιδιαίτερα ενθαρρυντικά αποτελέσματα έχει δείξει η χρήση μετάλλων όπως ο Au και Cu. Συγκεκριμένα καταλύτες Au υποστηριγμένοι σε α-Fe₂O₃ έχουν δείξει μεγάλες εκλεκτικές κυρίως σε χαμηλές θερμοκρασίες, όμως έχουν παρουσιάσει και ιδιαίτερη ευαισθησία σε μεγάλες θερμοκρασίες όπου καταλύτες CuO-CeO₂ δείχνουν περισσότερο ανθεκτικοί αλλά εμφανίζουν μικρότερες εκλεκτικότητες, πράγμα το οποίο προσανατολίζει τις έρευνες σε προωθητές που θα αυξήσουν την εκλεκτικότητα τους [13].

2.4.2 Φορέας των καταλυτικών συστατικών

Συνήθως οι καταλυτικοί φορείς είναι πορώδη στερεά,ανόργανα οξείδια, τα οποία χρησιμοποιούνται για τη στήριξη της δραστικής φάσης του καταλύτη,

δυσχεραίνοντας την επαφή μεταξύ των σωματιδίων της με αποτέλεσμα την αποφυγή της συσσωμάτωσης. Εκτός αυτού προσδίδει στον καταλύτη τις επιθυμητές μηχανικές και μορφολογικές ιδιότητες, οι οποίες οφείλονται κυρίως στο φορέα. Υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται ως καταλυτικοί φορείς παρουσιάζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, αυξημένη θερμική και χημική σταθερότητα, υψηλή μηχανική αντοχή ώστε να μη θρυμματίζονται σε υψηλές πιέσεις αντίδρασης και καλές στηρικτικές ιδιότητες για τη δραστική φάση, έτσι ώστε να ευνοούν την υψηλή διασπορά της. Οι πιο κοινοί καταλυτικοί φορείς είναι οι διάφορες μορφές Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, κ.α. Από τους παραπάνω φορείς, η αλούμινα (Al_2O_3) είναι ο πιο κοινός καταλυτικός φορέας, εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της σχετικά υψηλής θερμικής σταθερότητας. Υπάρχουν πολλοί τύποι αλούμινας, οι οποίοι έχουν διαφορετικές κρυσταλλικές δομές, ειδικές επιφάνειες, κατανομές μεγέθους πόρων και επιφανειακές οξυγόνες. Ένας άλλος συχνά χρησιμοποιούμενος φορέας είναι η σίλικα (SiO_2) η οποία εκτός από τη μεγάλη ειδική επιφάνεια ($300\text{-}400\text{ m}^2/\text{g}$), παρουσιάζει μεγάλη χημική σταθερότητα ως προς τις θειούχες ενώσεις, καθώς δεν αντιδρά με αυτές, σε αντίθεση με την Al_2O_3 που αντιδρά πολύ εύκολα με το SO_3 και σχηματίζει ενώσεις που φράζουν τους πόρους του καταλύτη οδηγώντας έτσι στην απενεργοποίησή του [14].

2.4.3 Σταθεροποιητές του φορέα

Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί συνήθως σε μείωση της ειδικής επιφάνειας του φορέα η οποία οφείλεται είτε στη συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών του είτε στην αλλαγή της κρυσταλλικής του δομής. Τέτοιοι μετασχηματισμοί μπορούν να συμβούν όχι μόνο κατά το στάδιο της παρασκευής των φορέων αλλά και κατά τη διάρκεια μιας καταλυτικής διεργασίας στον καταλύτη. Σε αυτή την περίπτωση παρατηρούνται τα εξής φαινόμενα:

- ✓ εγκλωβισμός κάποιας ποσότητας της δραστικής φάσης μέσα στην κύρια μάζα του φορέα και επομένως αποκλεισμός της επαφής της με τα αντιδρώντα μόρια,
- ✓ διευκόλυνση της συσσωμάτωσης των κρυσταλλιτών της ενεργής φάσης, καθώς λόγω μείωσης της ειδικής επιφάνειας του φορέα θα βρεθούν πλησιέστερα μεταξύ τους [14].

Τα παραπάνω φαινόμενα οδηγούν σε μείωση της διαθέσιμης δραστικής επιφάνειας, άρα και της απόδοσης του καταλύτη. Έρευνες έχουν δείξει ότι κάποια χημικά στοιχεία, όταν προστίθενται ακόμα και σε πολύ μικρές ποσότητες, έχουν την ικανότητα να παρεμποδίζουν ή να καθυστερούν τη συσσωμάτωση του φορέα. Τα στοιχεία αυτά ονομάζονται σταθεροποιητές ή ενισχυτές δομής.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα σταθεροποιητών είναι:

- (i) τα ιόντα La^{3+} , Ce^{4+} , Zr^{4+} , Ba^{2+} , Si^{4+} , κ.α. τα οποία καθυστερούν σημαντικά τη συσσωμάτωση της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,
- (ii) τα ιόντα Al^{3+} , που παρεμποδίζουν τη συσσωμάτωση της SiO_2
- (iii) τα ιόντα W^{6+} , που παρεμποδίζουν το μετασχηματισμό του ανατάση σε ρουτίλιο σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 500°C [14].

Όσον αφορά στη σταθεροποίηση της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, το La_2O_3 αποτελεί το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο σταθεροποιητή, αποτρέποντας το μετασχηματισμό της σε $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Η σταθεροποίηση της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ σε υψηλές θερμοκρασίες αποδίδεται στο σχηματισμό ενός περοβσκιτικού τύπου οξειδίου, το LaAlO_3 περιορίζοντας τα φαινόμενα διάχυσης και κατ' επέκταση τη συσσωμάτωση και το μετασχηματισμό της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Σε καταλύτες Pt παρατηρήθηκε αύξηση της διασποράς του μετάλλου με την προσθήκη La_2O_3 . Επίσης το CeO_2 σταθεροποιεί την Al_2O_3 σχηματίζοντας CeAlO_3 υπό αναγωγικές συνθήκες ενώ κάτω από οξειδωτικές συνθήκες παρουσιάζεται ως αναποτελεσματικό στη σταθεροποίησή της. Για το λόγο αυτό τα τελευταία χρόνια έχει αντικατασταθεί πλήρως από τα μικτά οξείδια $\text{Ce}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ [14].

2.4.4 Προωθητές ή ενισχυτές

Στους στηριγμένους καταλύτες πολλές φορές εκτός από το φορέα (σταθεροποιημένο ή μη) και τη δραστική φάση, εμπεριέχονται μικρές ποσότητες συστατικών τα οποία διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην καταλυτική συμπεριφορά ενισχύοντας τη δραστικότητα του καταλύτη. Αυτά τα υλικά ονομάζονται ενισχυτές (promoters). Ένας ενισχυτής μπορεί να παρουσιάζει ο ίδιος μηδενική ή πολύ μικρή δραστικότητα για κάποια καταλυτική διεργασία. Η συνύπαρξή του όμως με την ενεργή φάση μπορεί να αυξήσει σημαντικά τη ενεργότητα του καταλύτη. Ο ρόλος των ενισχυτών είναι:

- (i) να μεταβάλλουν τις ιδιότητες του φορέα μεταβάλλοντας την αλληλεπίδραση φορέα-δραστικής φάσης
- (ii) να παρεμβάλλονται μεταξύ των κρυσταλλιτών της ενεργής φάσης, παρεμποδίζοντας τη συσσωμάτωσή τους και
- (iii) να μεταβάλλουν την οξύτητα της καταλυτικής επιφάνειας και να επηρεάζουν έτσι την αλληλεπίδρασή της με τα μόρια που υπάρχουν στο ρεύμα των αντιδρώντων [14].

Ο πιο κοινός ενισχυτής των καταλυτικών ιδιοτήτων των εμπορικών καταλυτικών μετατροπέων είναι το CeO_2 , κυρίως εξαιτίας της χαρακτηριστικής ιδιότητάς του να αποθηκεύει O_2 υπό οξειδωτικές συνθήκες και να το απελευθερώνει κατά την εναλλαγή σε αναγωγικές συνθήκες σαν συνέπεια της οξειδωαναγωγικής του συμπεριφοράς $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου. Μια γενική εικόνα του φαινομένου αυτού μπορεί να περιγραφεί ως εξής:



Σήμερα το CeO_2 έχει αντικατασταθεί από τα μίκτα οξείδια $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, τα οποία παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου και μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα [14].

Εκτός από την ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου, το CeO_2 είναι ευρέως χρησιμοποιούμενο σαν ενισχυτής στους καταλυτικούς μετατροπείς, καθώς παρουσιάζει τις εξής ιδιότητες:

- ✓ προώθηση της διασποράς του μετάλλου
- ✓ βελτίωση της θερμικής σταθερότητας της Al_2O_3
- ✓ προώθηση της καταλυτικής δράσης σε κέντρα στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα
- ✓ προώθηση της οξείδωσης του CO με τη χρήση πλεγματικού οξυγόνου.

Άλλα χαρακτηριστικά παραδείγματα ενισχυτών αποτελούν τα αλκάλια (K, Na, Li, Rb, Cs) και οι αλκαλικές γαίες (π.χ. Ba, Ca, Mg) τα οποία σε κατάλληλες φορτίσεις μπορούν να αυξήσουν δραματικά τους ρυθμούς οξειδωσης του CO. Επιπλέον, η προσθήκη κάποιων μετάλλων μετάπτωσης όπως τα Cr, Mn, Co, Fe κ.α, στις ενεργές φάσεις βρέθηκε να έχει ευεργετική επίδραση στις PROX [14,15].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΑΚΑΣΙΑ

3.1 Διαδικασία κατασκευής καταλυτικών κόνεων

Στην παρούσα εργασία τα καταλυτικά υλικά που μελετήθηκαν αποτελούνταν από ένα ευγενές μέταλλο, τον Pt, με φόρτιση 0.1 wt.%, υποστηριγμένο σε φορέα γ- Al_2O_3 . Τα υλικά αυτά ενισχύθηκαν μέσω δομικών ενισχυτών βασισμένων σε μικτά οξείδια του CeO_2 ($\text{Ce}_x\text{Zr}_y\text{La}_z\text{O}_8$). Η μέθοδος παρασκευής των καταλυτικών κόνεων που επιλέχθηκε είναι εκείνη της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης. Πιο συγκεκριμένα η διαδικασία πραγματοποιείται με διάλυση και ανάμιξη των κατάλληλων ποσοτήτων των πρόδρομων νιτρικών ενώσεων $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ σε 100 mL δις απεσταγμένου H_2O σε ποτήρι ζέσεως. Στη συνέχεια προστίθεται υδροξείδιο του αμμωνίου (NH_4OH) (13.4M) μέχρι το pH του διαλύματος να φτάσει το 10. Ακολουθεί διήθηση και πλύσιμο του ιζήματος με διάλυμα απιονισμένου νερού και NH_4OH με pH 10. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με ξήρανση στους 110°C για 12 hrs και έψηση σε φούρνο στους 600°C για 2 hrs για την διάσπαση των νιτρικών των πρόδρομων ενώσεων. Κατά τη διαδικασία της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης όλα τα διαλύματα αναμιγνύονται μαζί και η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε ένα στάδιο. Με τη μέθοδο αυτή οι καταλύτες παρουσιάζουν καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά και αποφεύγεται η διάσπαση του στερεού διαλύματος σε υψηλές θερμοκρασίες [25]. Το αποτέλεσμα της διαδικασίας είναι η παρασκευή 5 καταλυτών με διαφορετική ενίσχυση ο καθένας, σε μορφή σκόνης.

Καταλύτης 1: $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Καταλύτης 2: $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$

Καταλύτης 3: $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}$

Καταλύτης 4: $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$

Καταλύτης 5: $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{La}_{0,1}\text{O}_{1,95}$

3.2 Μετρηση ολικής ειδικής επιφάνειας

Ο υπολογισμός της ολικής ειδικής επιφάνειας έγινε με τη μέθοδο B.E.T (Brunauer-Emmet-Teller) χρησιμοποιώντας τη συσκευή Quantachrome Nova 2200. Πιο συγκεκριμένα υπολογίζουμε αρχικά το βάρος του σωλήνα και το βάρος του καταλύτη και βάζουμε το δείγμα μας για απαέρωση. Αναλυτικότερα, τοποθετούμε τον σωλήνα με το καταλύτη στο χώρο απαέρωσης, περιμένουμε 5 λεπτά περίπου για να πραγματοποιηθεί η εκκένωση του σωλήνα και έπειτα αυξάνουμε σταδιακά τη θερμοκρασία κατά 20 °C κάθε 20 λεπτά ξεκινώντας από τους 60 °C μέχρι τους 120 °C και τέλος στους 350 °C για 20 ώρες. Έπειτα χαμηλώνουμε πάλι σταδιακά τη θερμοκρασία μέχρι τους 120 °C και τέλος στους 40 °C όπου βγάζουμε το δείγμα μας από το χώρο της απαέρωσης, το ζυγίζουμε ξανά για να υπολογίσουμε το βάρος του καταλύτη που έχει απομείνει καθώς έχει εξατμιστεί σημαντική ποσότητα υγρασίας. Τέλος τοποθετούμε το δείγμα μας το σταθμό ανάλυσης όπου θα υπολογιστεί η ολική ειδική επιφάνεια με φυσική ρόφηση N₂ σε θερμοκρασία -196 °C με τη μέθοδο BET.

Οι Brunauer-Emmet-Teller ανέπτυξαν μια εξίσωση που περιγράφει τη σχέση μεταξύ του όγκου ενός αδρανούς αερίου (στην προκειμένη περίπτωση N₂) που προσροφάται σε κάθε μερική πίεση και του όγκου που απαιτείται για μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας ενός προσροφητή (π.χ. καταλύτη) [14].

$$\frac{P}{(P_0 - P) \cdot V} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C - 1}{C \cdot V_m} \frac{P}{P_0}$$

όπου,

V : ο όγκος του ροφούμενου N₂ σε πίεση P

V_m : ο όγκος του ροφούμενου αερίου για τη δημιουργία μονοστοιβάδας

P₀ : η τάση ατμών του αερίου (N₂) στη θερμοκρασία του πειράματος

C : σταθερά, συνάρτηση της θερμότητας ρόφησης (q₁) και της λανθάνουσας θερμότητας υγροποίησης (q₂) του αερίου (C=exp(q₁-q₂)/RT).

Η εξίσωση BET προβλέπει γραμμική μεταβολή του αριστερού μέλους της με τη σχετική μερική πίεση του N₂, (P/P₀). Έτσι, αν προσδιοριστούν πειραματικά οι όγκοι N₂ που προσροφώνται, για παράδειγμα σε τρεις διαφορετικές τιμές P/P₀, μπορούν να υπολογιστούν και οι αντίστοιχες τιμές του αριστερού μέλους της εξίσωσης. Χρησιμοποιώντας τρία ζεύγη τιμών, με τη βοήθεια των ελαχίστων τετραγώνων είναι δυνατός ο προσδιορισμός της καλύτερης ευθείας. Η τεταγμένη επί την αρχή (1/V_mC) και η κλίση [(C-1)/V_mC] αυτής της ευθείας επιτρέπουν τον υπολογισμό του όγκου

V_m , αφού το άθροισμά τους ισούται με $1/V_m$. Στη συνέχεια με τη βοήθεια της παρακάτω εξίσωσης υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια του καταλύτη [14] :

$$SSA = \frac{(\sigma \cdot V_m \cdot N_A)}{V_m \cdot m}$$

Όπου,

σ : η διατομή του μορίου του αζώτου

N_A :αριθμός Avogadro

V_m :γραμμομοριακός όγκος αερίων

m :η μάζα του δείγματος

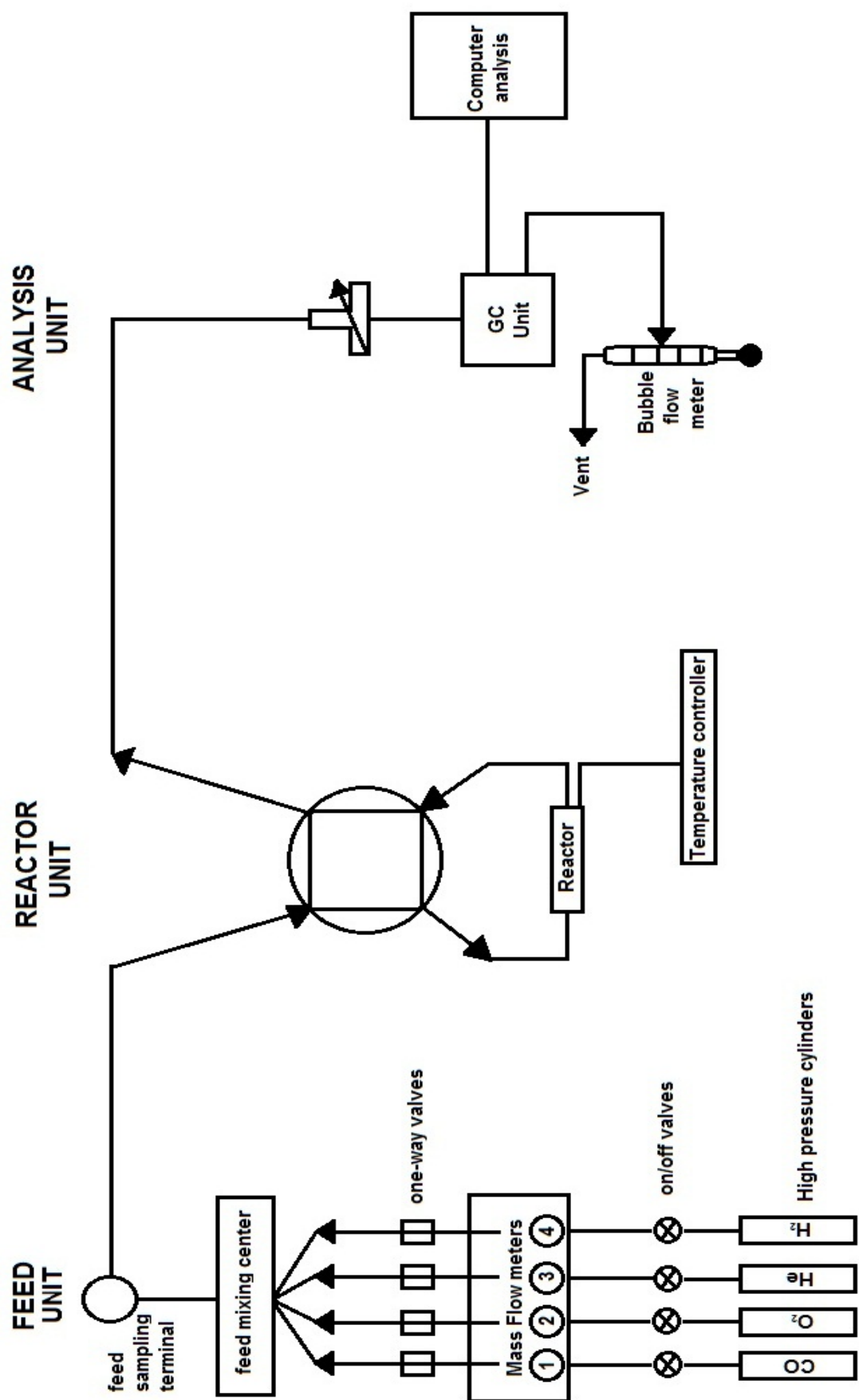
3.3 Πείραμα καταλυτικής ενεργότητας

Αρχικά τοποθετήθηκαν 50 mg από τον κάθε καταλύτη σε αντιδραστήρες κατασκευασμένους από κυλινδρικό σωλήνα χαλαζία (quartz), μήκους 30 cm και εσωτερικής διαμέτρου 24 mm. Κάθε δείγμα τοποθετήθηκε στο κέντρο του αντιδραστήρα και έπειτα χρησιμοποιήθηκαν κομματα υαλοβάμβακα κλείνοντας τον καταλύτη από κάθε πλευρά με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι άνετη η διέλευση του αέρα. Κατασκευάστηκαν 5 αντιδραστήρες που για το σκοπό του πειράματος ονομάστηκαν R1, R2, R3, R4 και R5. Όπου :

- R1: 50 mg Pt/Al₂O₃
- R2: 50 mg Pt/Al₂O₃-CeO₂
- R3: 50 mg Pt/Al₂O₃- Ce_{0,8}La_{0,2}
- R4: 50 mg Pt/Al₂O₃- Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂
- R5: 50 mg Pt/Al₂O₃-Ce_{0,4}Zr_{0,5}La_{0,1}O_{1,95}

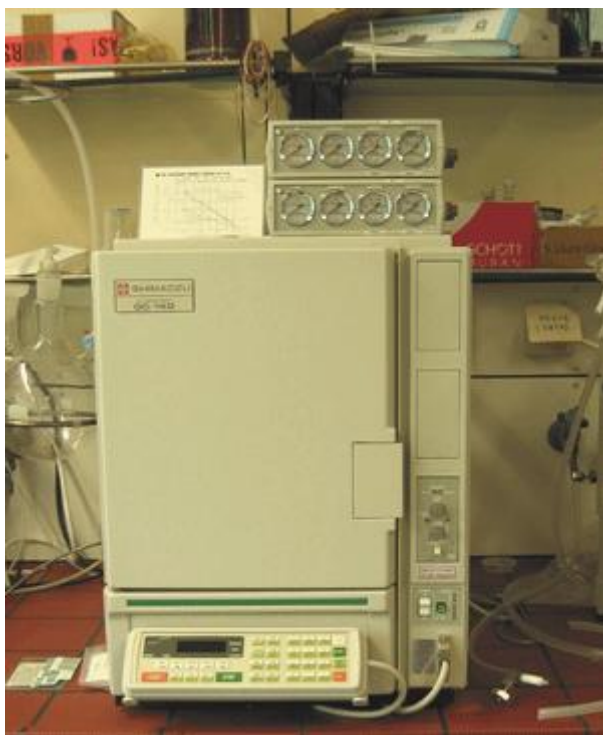
Για το πείραμα της καταλυτικής απόδοσης χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακή συσκευή συνεχούς ροής αποτελούμενη από σύστημα τροφοδοσίας και ελέγχου ροής, αντιδραστήρα, φούρνο και σύστημα ανάλυσης. Αναλυτικότερα, το σύστημα τροφοδοσίας περιλαμβάνει φιάλες πεπιεσμένων αερίων με περιεκτικότητες: 9,76% CO/He, 20.29% O₂/He, H₂ (99.999%), He (99.999%). Για την επίτευξη της επιθυμητής σύστασης και παροχής του μίγματος τροφοδοσίας, τα αέρια οδηγούνται μέσω ηλεκτρονικών ροομέτρων μάζας και στο θάλαμο ανάμιξης, στη συνέχεια διαβιβάζονται στον αντιδραστήρα σε ατμοσφαιρική πίεση και τέλος στο σύστημα ανάλυσης για τον προσδιορισμό της σύστασης εξόδου. Η παρουσία μιας τετράπορτης βαλβίδας μετά το θάλαμο ανάμιξης παρέχει τη δυνατότητα παράκαμψης της μονάδας του αντιδραστήρα (by pass), κατευθύνοντας το αντιδρόν μίγμα απευθείας στο

σύστημα ανάλυσης, για τον προσδιορισμό των αρχικών συγκεντρώσεων των αντιδρώντων. Η συνολική ροή στην έξοδο του συστήματος ελέγχεται με ροόμετρο φυσαλίδας. Η θέρμανση του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται με φούρνο κυλινδρικής διατομής από χαλαζία, η θερμοκρασία του οποίου ρυθμίζεται με αναλογικό ρυθμιστή ενώ η μέτρηση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα πραγματοποιείται μέσω θερμοστοιχείου, τοποθετημένου στην έξοδο και κατά την αξονική διεύθυνση του αντιδραστήρα.



Σχήμα 3.1 Διάγραμμα ροής πειράματος καταλυτικής ενεργότητας

Το σύστημα ανάλυσης περιλαμβάνει χρωματογράφο αερίων (Shimadzu 14-B) εφοδιασμένο με δυο στήλες, ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και ειδικό λογισμικό πρόγραμμα για την ολοκλήρωση των κορυφών έκλουσης των διαφόρων συστατικών του αερίου μίγματος προς συγκεντρώσεις.



Εικόνα 3.1 Shimadzu 14-B gas chromatographer

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.1 Ανάλυση BET

Η ανάλυση BET μας παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για την δομή των καταλυτικών κόνεων που κατασκευάστηκαν. Πιο συγκεκριμένα υπολογίστηκαν ο ολικός όγκος των πόρων καθώς και η μέση διάμετρος των πόρων.

Πίνακας 4.1 Αποτελέσματα ανάλυσης BET

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	SURFACE AREA (m ² /g)	TOTAL PORE VOLUME (cc/g)	AVERAGE PORE RADIUS (Å)
Pt/Al ₂ O ₃	178.263	3.421×10^{-1} Για πορώδες μικρότερο των 915,1 Å με P/Po=0,98941	3.83849×10^1
Pt/Al ₂ O ₃ -CeO ₂	165.176	$3,219 \times 10^{-1}$ Για πορώδες μικρότερο των 736,4 Å με P/Po=0.98679	3.89737×10^1
Pt/Al ₂ O ₃ -Ce _{0,8} La _{0,2}	185.254	3.561×10^{-1} Για πορώδες μικρότερο των 658.6 Å με P/Po=0.98520	3.84471×10^1
Pt/Al ₂ O ₃ -Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	179.602	3.162×10^{-1} Για πορώδες μικρότερο των 762,9 Å με P/Po=0.98662	3.52159×10^1
Pt/Al ₂ O ₃ -Ce _{0,4} Zr _{0,5} La _{0,1} O _{1,95}	179.848	3.024×10^{-1} Για πορώδες μικρότερο των 1042.4 Å με P/Po=0.99072	3.36308×10^1

4.2 Πείραμα καταλυτικής ενεργότητας

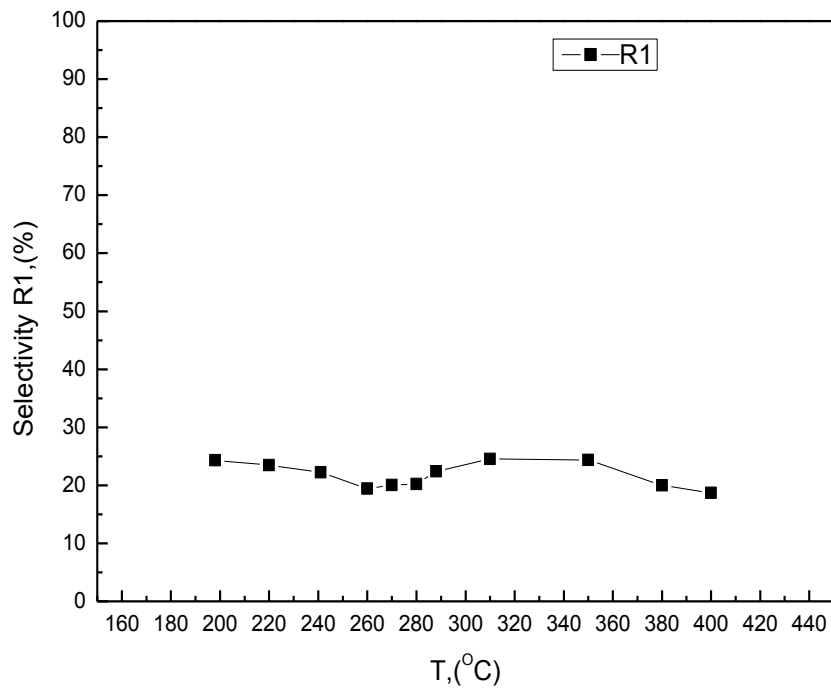
Παρακάτω ακολουθούν τα αποτελέσματα του πειράματος καταλυτικής ενεργότητας υπό την μορφή πινάκων, όπου δίνονται πληροφορίες για τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, των προϊόντων, την παροχή, και τη θερμοκρασία. Επίσης υπολογίστηκαν οι παράμετροι της εκλεκτικότητας και της μετατροπής του CO οι οποίες αναπαριστώνται με διαγράμματα συναρτήσεως της θερμοκρασίας. Τέλος κατα

τη διαδικασία του pretreatment έχει υπολογιστεί η παραγόμενη ποσότητα CO₂ και αναπαρίσταται συναρτήσει του χρόνου.

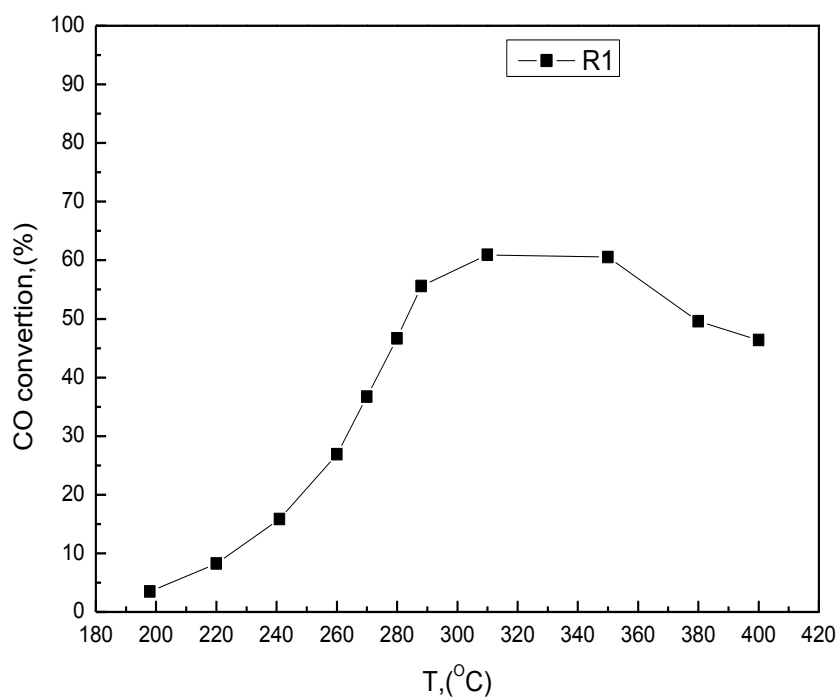
Αντιδραστήρας R1

Πίνακας 4.2 Αποτελέσματα πειράματος καταλυτικής ενεργότητας του αντιδραστήρα R1

A/A	P CO in(%)	PO ₂ in(%)	P H ₂ in(%)	P CO out(%)	PO ₂ out(%)	P CO ₂ out(%)	S _{CO} (%)	X _{CO} (%)	F _t cc/min	T _C (°C)
PRO-1	1.029	1.277	50	0.993	1.203	0.044	24.324	3.498	96.77	198
PRO-2	1.029	1.277	50	0.944	1.096	0.090	23.481	8.260	97.24	220
PRO-3	1.029	1.277	50	0.866	0.910	0.246	22.207	15.840	97.08	241
PRO-4	>>	>>	>>	0.752	0.564	0.358	19.425	26.919	94.63	260
PRO-5	>>	>>	>>	0.651	0.333	0.457	20.021	36.735	94.04	270
PRO-6	>>	>>	>>	0.549	0.089	0.548	20.20	46.647	94.63	280
PRO-7	>>	>>	>>	0.457	0	0.613	22.39	55.588	94.04	288
PRO-8	>>	>>	>>	0.402	0	0.688	24.55	60.933	94.04	310
PRO-9	>>	>>	>>	0.406	0	0.593	24.39	60.544	93.75	350
PRO-10	>>	>>	>>	0.519	0	0.543	19.968	49.563	94.63	380
PRO-11	>>	>>	>>	0.522	0	0.498	18.677	46.356	94.20	400



Διαγραμμα 4.1 Μεταβολή της εκλεκτικότητας του αντιδραστήρα R1 συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Διαγραμμα 4.2 Μεταβολή της μετατροπής του CO του αντιδραστήρα R1 συναρτήσει της θερμοκρασίας.

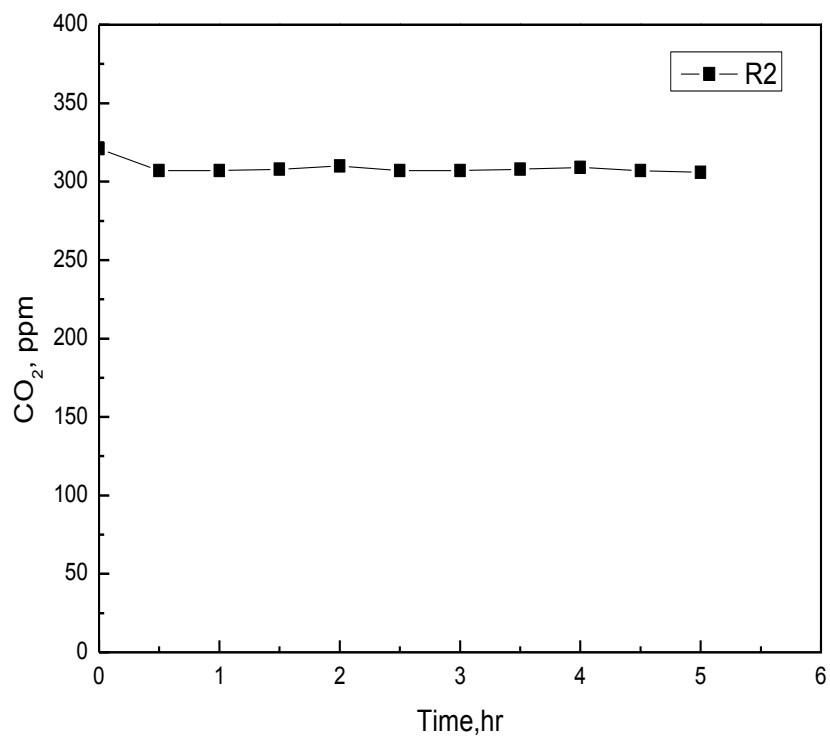
Αντιδραστήρας R2

Πίνακας 4.3 Αποτελέσματα πειράματος καταλυτικής ενεργότητας κατά το pretreatment του αντιδραστήρα R2

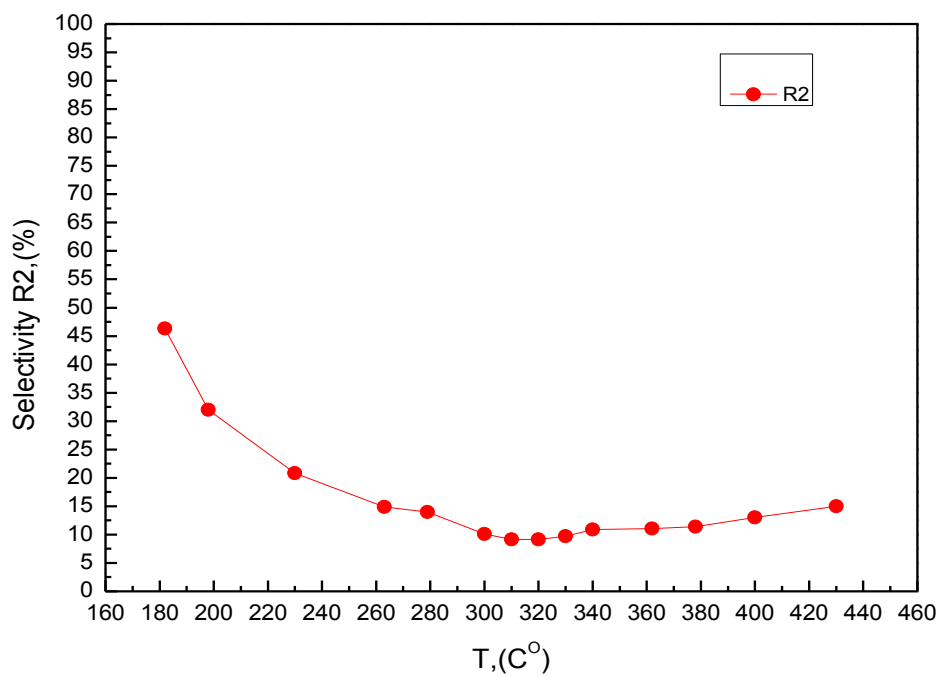
A/A	P CO in(%)	P O ₂ in(%)	P H ₂ in(%)	P CO ₂ out(%)	F _t (cc/min)	T _C (°C)	Time (hr)
PRO-12	1.029	1.277	50	0.321	94.6	400	1:00
PRO-13	1.029	1.277	>>	0.307	94.6	400	1:30
PRO-14	1.029	1.277	>>	0.307	94.9	400	2:00
PRO-15	>>	>>	>>	0.308	94.48	>>	2:30
PRO-16	>>	>>	>>	0.310	95.24	>>	3:00
PRO-17	>>	>>	>>	0.307	94.9	>>	3:30
PRO-18	>>	>>	>>	0.307	94.78	>>	4:00
PRO-19	>>	>>	>>	0.308	94.04	>>	4:30
PRO-20	>>	>>	>>	0.309	93.75	>>	5:00
PRO-21	>>	>>	>>	0.307	94.48	>>	5:30
PRO-22	>>	>>	>>	0.306	94.33	>>	6:00

Πίνακας 4.4 Αποτελέσματα πειράματος καταλυτικής ενεργότητας του αντιδραστήρα R2

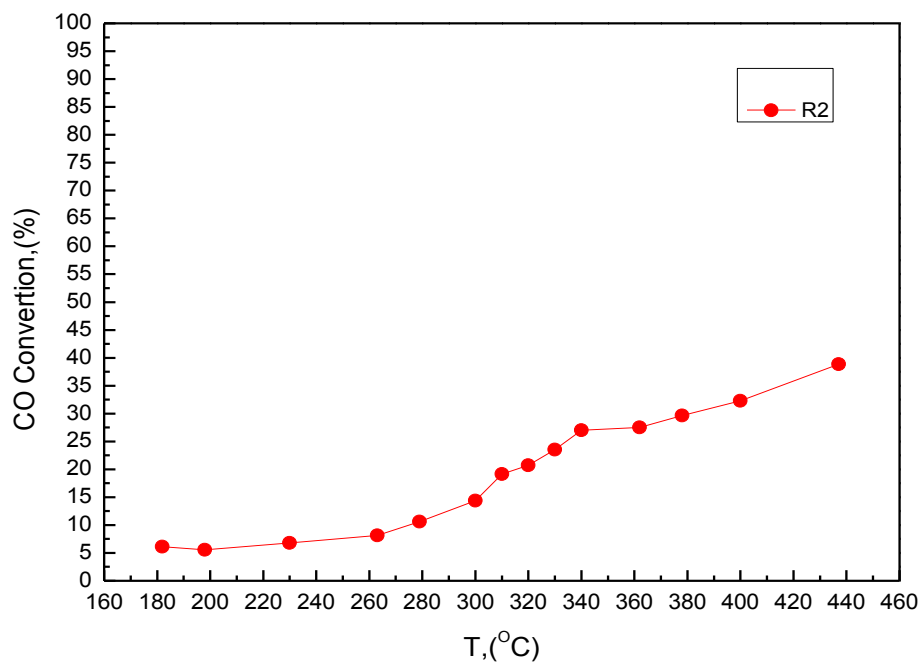
A/A	P CO in(%)	P O ₂ in(%)	P H ₂ in(%)	P CO out(%)	P O ₂ out(%)	P CO ₂ out(%)	S CO (%)	X CO (%)	F _t (cc/min)	T _C (°C)
PRO-23	1.029	1.277	50	0.966	1.209	0.006	46.323	6.122	98	182
PRO-24	1.029	1.277	50	0.972	1.188	0.016	32.022	5.54	100	198
PRO-25	1.029	1.277	50	0.959	1.109	0.038	20.833	6.8	98	230
PRO-26	>>	>>	>>	0.945	0.995	0.068	14.894	8.16	98	263
PRO-27	>>	>>	>>	0.920	0.887	0.086	13.974	10.59	99	279
PRO-28	>>	>>	>>	0.881	0.546	0.145	10.123	14.38	97	300
PRO-29	>>	>>	>>	0.832	0.198	0.181	9.129	19.14	97	310
PRO-30	>>	>>	>>	0.816	0.111	0.223	9.134	20.699	96	320
PRO-31	>>	>>	>>	0.787	0.035	0.269	9.742	23.52	95.23	330
PRO-32	>>	>>	>>	0.751	0.001	0.288	10.893	27.02	96	340
PRO-33	>>	>>	>>	0.746	0	0.301	11.084	27.5	96	362
PRO-34	>>	>>	>>	0.724	0	0.318	11.942	29.64	95.23	378
PRO-35	>>	>>	>>	0.697	0	0.348	13.001	32.26	98.52	400
PRO-36	>>	>>	>>	0.629	0	0.384	15.667	38.87	98	437



Διάγραμμα 4.3 Συγκέντρωση του CO₂ συναρτήσει του χρόνου κατά το pretreatment του αντιδραστήρα R2 στους 400°C



Διάγραμμα 4.4 Μεταβολή της εκλεκτικότητας του αντιδραστήρα R2 συναρτήσει της θερμοκρασίας.

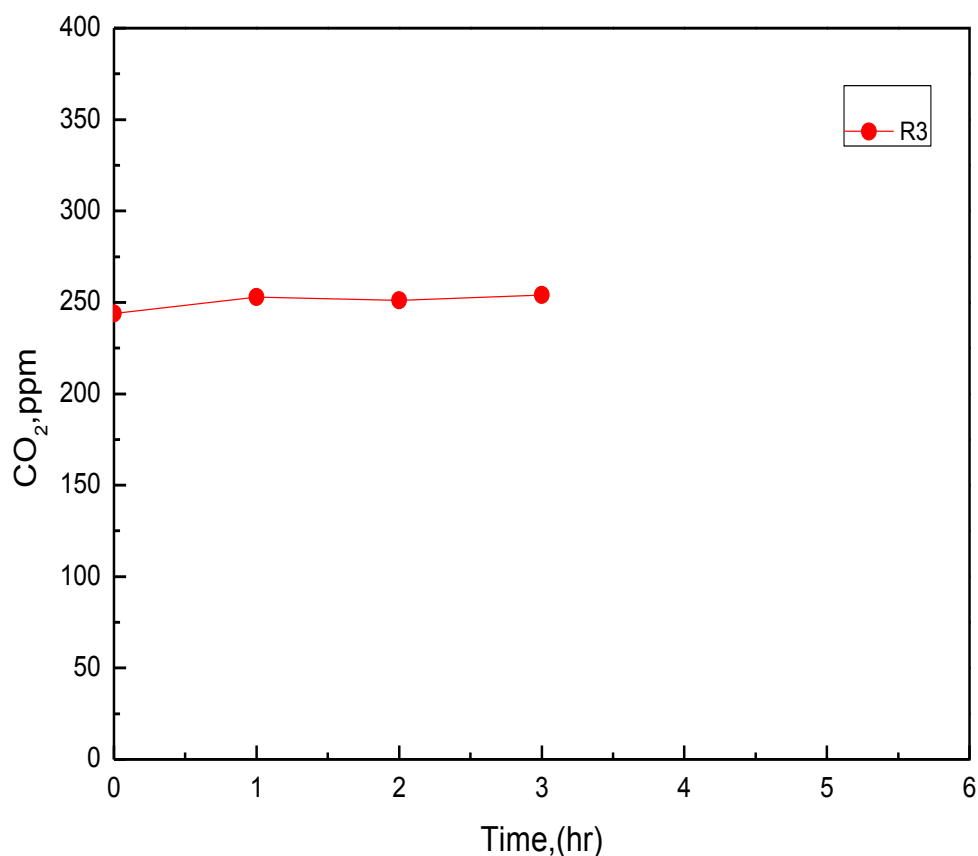


Διάγραμμα 4.5 Μεταβολή της μετατροπής του CO του αντιδραστήρα R2 συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Αντιδραστήρας R3

Πίνακας 4.5 Αποτελέσματα πειράματος καταλυτικής ενεργότητας κατά το pretreatment του αντιδραστήρα R3.

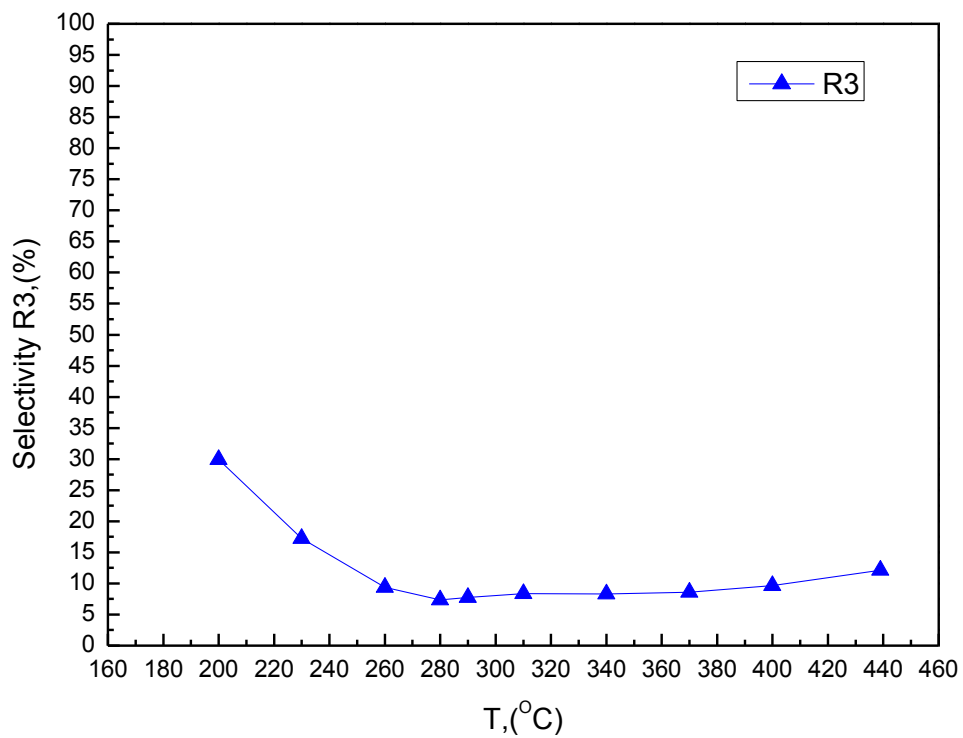
A/A	P CO in(%)	P O ₂ in(%)	P H ₂ in(%)	P CO ₂ out(%)	F _t (cc/min)	T _C (°C)	Time (hr)
PRO-37	0.985	1.272	50	0.244	100	400	1:00
PRO-38	>>	>>	>>	0.253	95.23	400	2:00
PRO-39	>>	>>	>>	0.251	95.23	400	3:00
PRO-40	>>	>>	>>	0.254	95.23	400	4:00



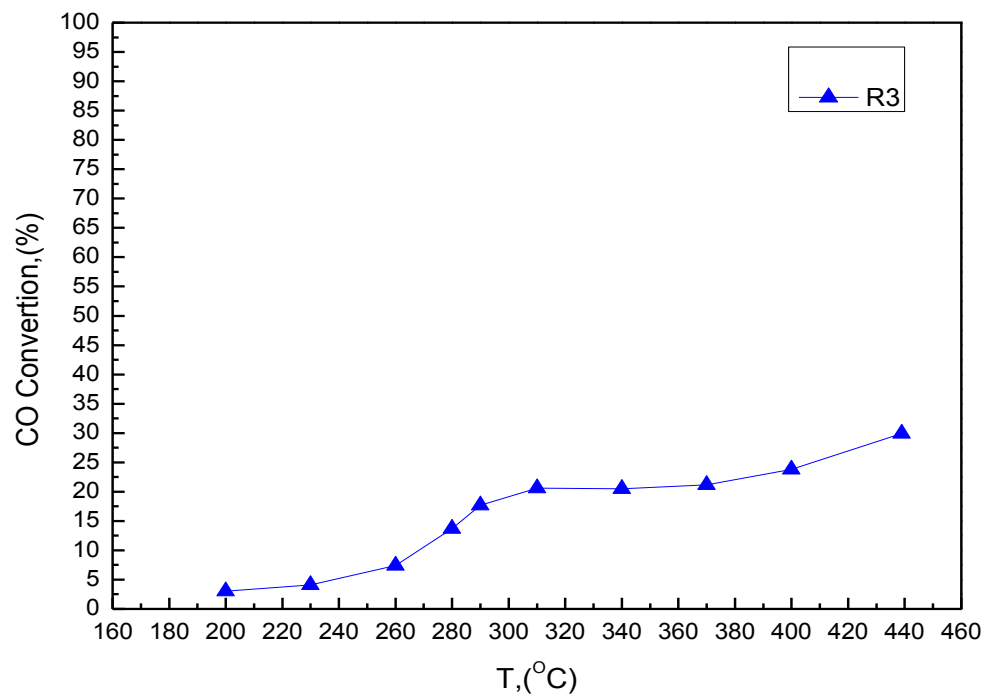
Διάγραμμα 4.6 Συγκέντρωση του CO₂ συναρτήσει του χρόνου κατά το pretreatment του αντιδραστήρα R3 στους 400°C

Πίνακας 4.6 Αποτελέσματα πειράματος καταλυτικής ενεργότητας του αντιδραστήρα R3

A/A	P CO in(%)	P O ₂ in(%)	P H ₂ in(%)	P CO out(%)	P O ₂ out(%)	P CO ₂ out(%)	S CO (%)	X CO (%)	F _t (cc/min)	T _c (°C)
PRO-41	1.029 (0.985) ¹	1.272	50	0.998	1.219	0.015	29.25	3.013	98.36	200
PRO-42	>>	>>	>>	0.987	1.150	0.036	17.21	4.082	98.68	230
PRO-43	>>	>>	>>	0.953	0.866	0.078	9.36	7.39	98.53	260
PRO-44	>>	>>	>>	0.888	0.314	0.163	7.36	13.70	97.20	280
PRO-45	>>	>>	>>	0.847	0.096	0.206	7.74	17.69	95.23	290
PRO-46	>>	>>	>>	0.817	0.008	0.222	8.39	20.60	95.23	310
PRO-47	>>	>>	>>	0.818	0	0.224	8.29	20.51	95.54	340
PRO-48	>>	>>	>>	0.811	0	0.233	8.57	21.19	95.23	370
PRO-49	>>	>>	>>	0.784	0	0.268	9.63	23.81	94.79	400
PRO-50	>>	>>	>>	0.721	0	0.314	12.11	29.93	95.54	439



Διάγραμμα 4.7 Μεταβολή της εκλεκτικότητας του αντιδραστήρα R3 συναρτήσει της θερμοκρασίας.

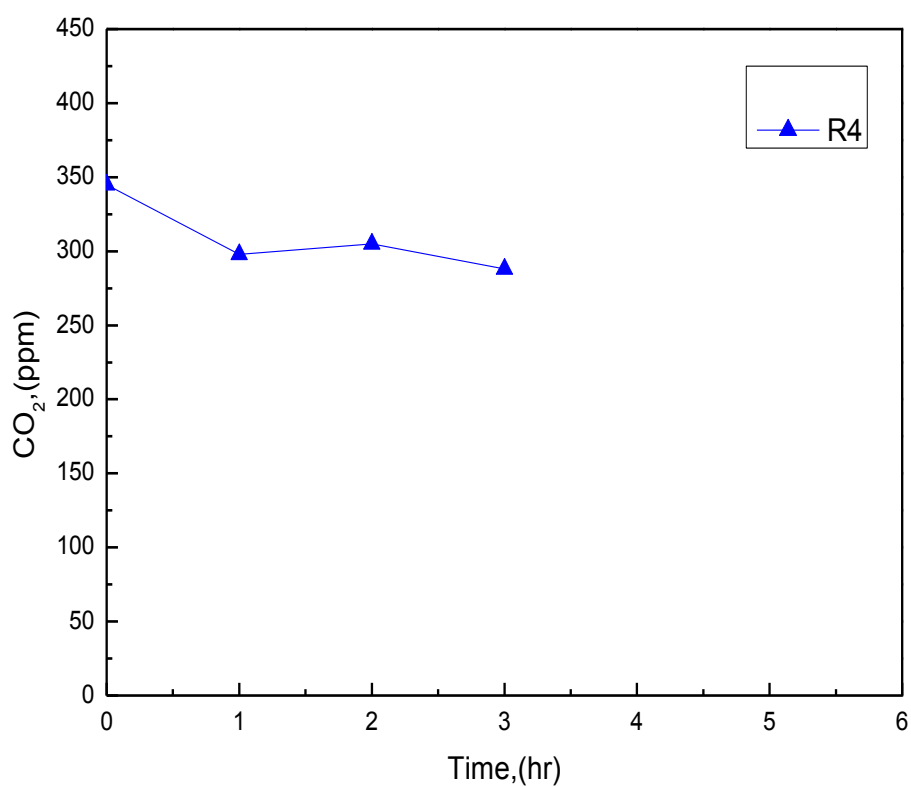


Διάγραμμα 4.7 Μεταβολή της μετατροπής του CO του αντιδραστήρα R3 συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Αντιδραστήρας R4

Πίνακας 4.7 Αποτελέσματα πειράματος καταλυτικής ενεργότητας κατά το pretreatment του αντιδραστήρα R4.

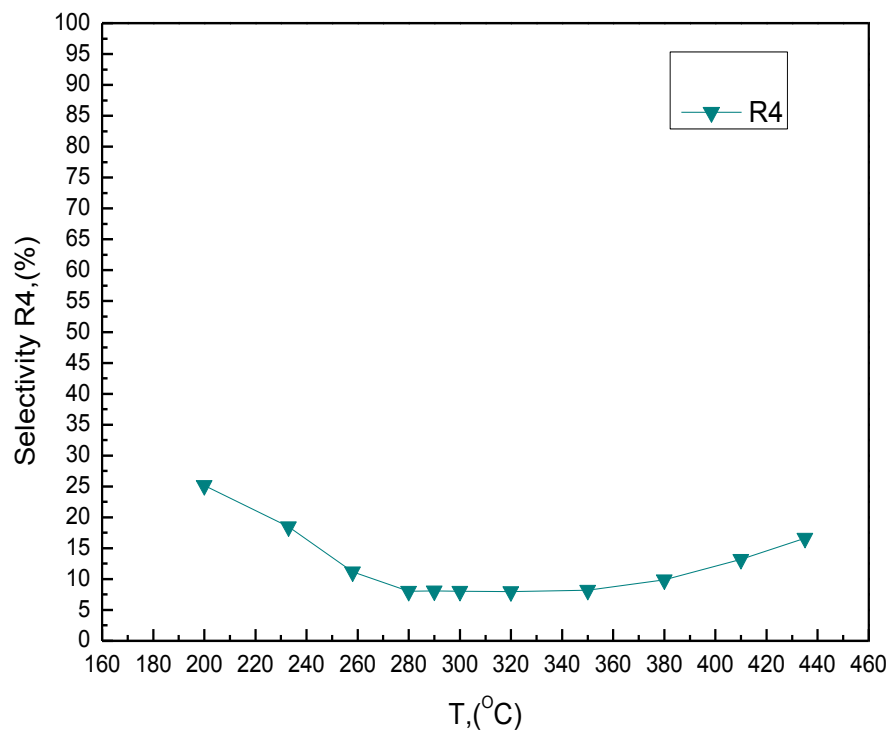
A/A	P CO in(%)	P O ₂ in(%)	P H ₂ in(%)	P CO ₂ out(%)	F _t (cc/min)	T _C (°C)	Time (hr)
PRO-51	0.985	1.272	50	0.345	95.54	400	1:00
PRO-52	>>	>>	>>	0.298	96.15	400	2:00
PRO-53	>>	>>	>>	0.305	95.84	400	3:00
PRO-54	>>	>>	>>	0.288	96.30	400	4:00



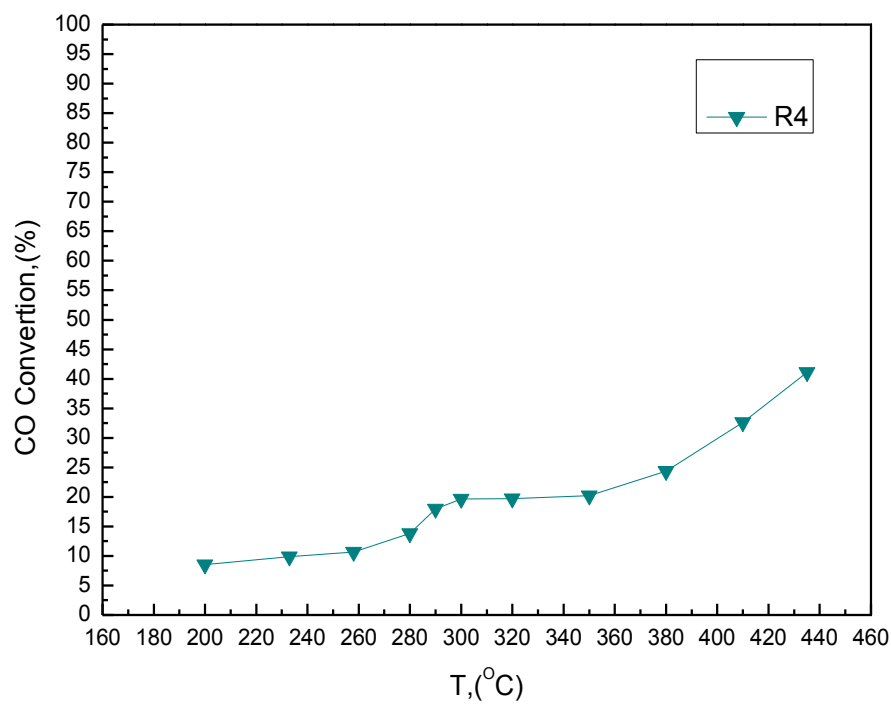
Διάγραμμα 4.8 Συγκέντρωση του CO₂ συναρτήσει του χρόνου κατά το pretreatment του αντιδραστήρα R4 στους 400°C.

Πίνακας 4.8 Αποτελέσματα πειράματος καταλυτικής ενεργότητας του αντιδραστήρα R4

A/A	P CO in(%)	P O ₂ in(%)	P H ₂ in(%)	P CO out(%)	P O ₂ out(%)	P CO ₂ out(%)	S CO (%)	X CO (%)	F _t (cc/min)	T _C (°C)
PRO-55	1.029 (0.985) ¹	1.272	50	0.941	1.097	0.066	25.14	8.55	98.22	200
PRO-56	>>	>>	>>	0.927	0.996	0.094	18.48	9.91	99	233
PRO-57	>>	>>	>>	0.919	0.780	0.102	11.18	10.69	98.28	258
PRO-58	>>	>>	>>	0.887	0.386	0.150	8.01	13.80	97.71	280
PRO-59	>>	>>	>>	0.844	0.125	0.203	8.06	17.98	98	290
PRO-60	>>	>>	>>	0.827	0.016	0.214	8.04	19.63	98.36	300
PRO-61	>>	>>	>>	0.826	0	0.212	7.98	19.73	98.19	320
PRO-62	>>	>>	>>	0.821	0	0.219	8.17	20.21	98.68	350
PRO-63	>>	>>	>>	0.778	0	0.262	9.87	24.39	98	380
PRO-64	>>	>>	>>	0.693	0	0.349	13.20	32.65	98.68	410
PRO-65	>>	>>	>>	0.606	0	0.427	16.62	41.10	98.52	435



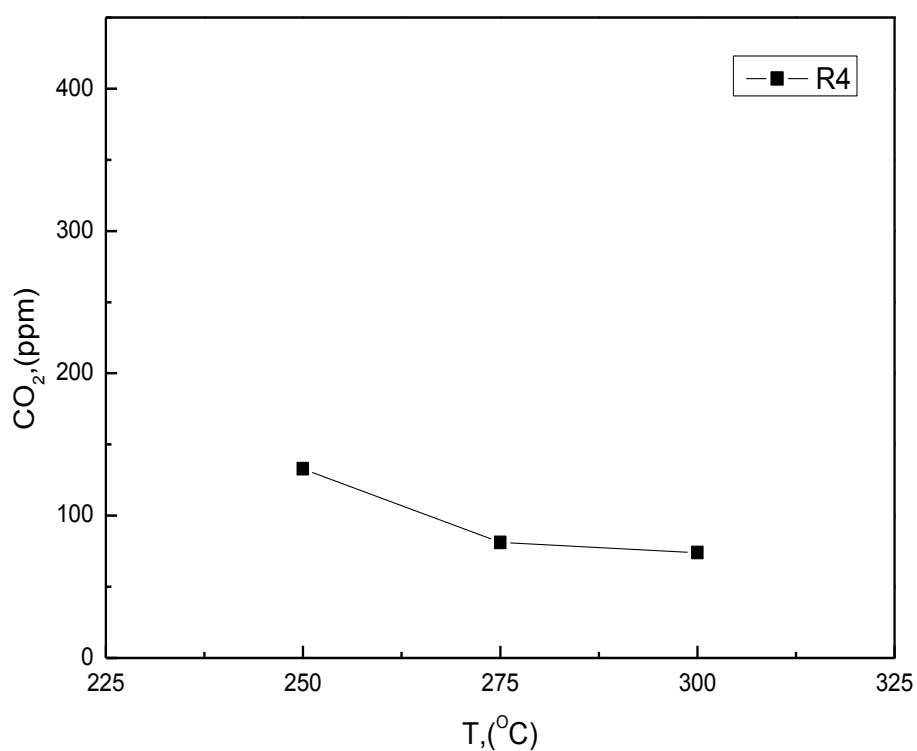
Διάγραμμα 4.9 Μεταβολή της εκλεκτικότητας του αντιδραστήρα R4 συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 4.10 Μεταβολή της μετατροπής του CO του αντιδραστήρα R4 συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Πίνακας 4.9 Αποτελέσματα πειράματος καταλυτικής ενεργότητας του αντιδραστήρα R4 μετά από αναγωγή στους 300 °C με H₂/He για 30min και στους 200 °C με CO/He για 20min.

A/A	P CO in(%)	P O ₂ in(%)	P H ₂ in(%)	P CO out(%)	P O ₂ out(%)	P CO ₂ out(%)	S CO (%)	X CO (%)	F _t (cc/min)	T _C (°C)
PRO-66	1.029	1.272	50	0.914	0	0.133	4.52	11.18	97.6	250
PRO-67	>>	>>		0.961	0	0.081	2.67	6.6	97.2	275
PRO-68	>>	>>		0.961	0	0.074	2.67	6.6	97.86	300

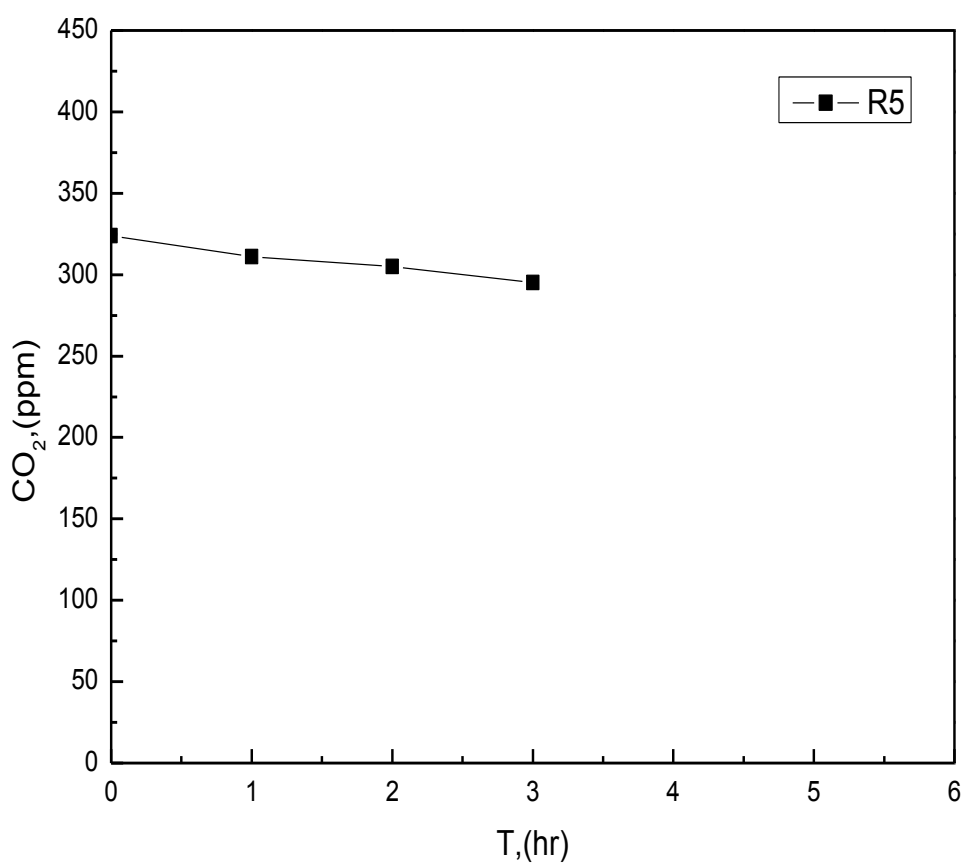


Διάγραμμα 4.11 Συγκέντρωση του CO₂ συναρτήσει του χρόνου μετά την αναγωγή του αντιδραστήρα R4.

Αντιδραστήρας R5

Πίνακας 4.10 Αποτελέσματα πειράματος καταλυτικής ενεργότητας κατά το pretreatment του αντιδραστήρα R5.

A/A	P CO in(%)	P O ₂ in(%)	P H ₂ in(%)	P CO ₂ out(%)	F _t (cc/min)	T _C (°C)	Time (hr)
PRO-69	1.007	1.228	50	0.324	96.77	400	1:00
PRO-70	>>	>>	>>	0.311	96.25	400	2:00
PRO-71	>>	>>	>>	0.305	95.77	400	3:00
PRO-72	>>	>>	>>	0.295	97	400	4:00

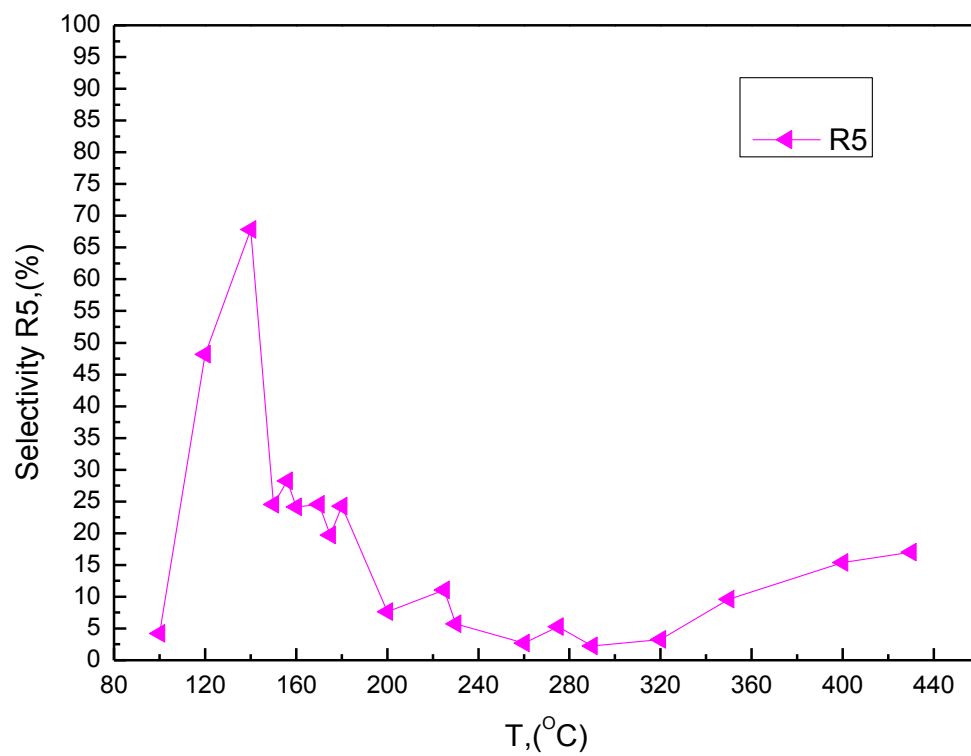


Διάγραμμα 4.12 Συγκέντρωση του CO₂ συναρτήσει του χρόνου κατά το pretreatment του αντιδραστήρα R5 στους 400°C.

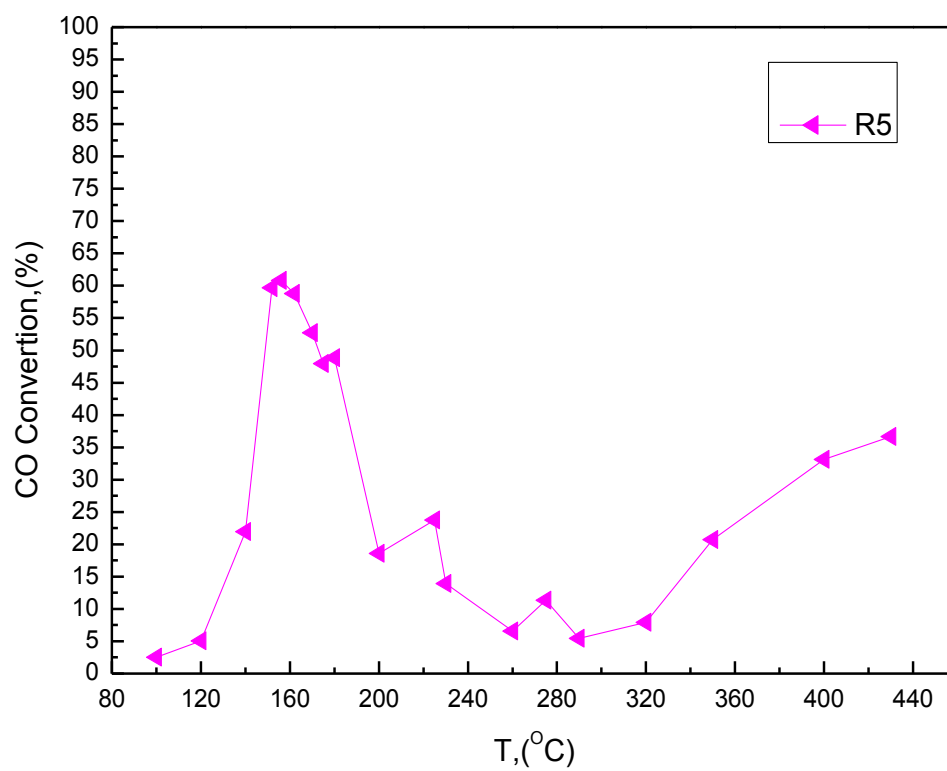
Πίνακας 4.11 Αποτελέσματα πειράματος καταλυτικής ενεργότητας του αντιδραστήρα R5

A/A	P CO in(%)	P O ₂ in(%)	P H ₂ in(%)	P CO out(%)	P O ₂ out(%)	P CO ₂ out(%)	S CO (%)	X CO (%)	F _t (cc/min)	T _c (°C)
PRO-73	(1.029) ¹ 1.007	(1.272) ¹ 1.228	50	0.820	0.001	0.238	7.62	18.57	96.46	200
PRO-74	>>	>>	>>	0.867	0.001	0.169	5.7	13.90	98.3	230
PRO-75	>>	>>	>>	0.941	0	0.112	2.69	6.55	97.88	260
PRO-76	>>	>>	>>	0.952	0	0.1	2.23	5.46	97.56	290
PRO-77	>>	>>	>>	0.927	0.001	0.126	3.25	7.94	96.84	320
PRO-78	>>	>>	>>	1.003	1.241	0.023	4.19	2.5	98.68	100
PRO-79	>>	>>	>>	0.977	1.218	0.053	48.15	5.05	98.36	120
PRO-80	>>	>>	>>	0.786	1.065	0.217	67.80	21.95	98.23	140
PRO-81	>>	>>	>>	0.406	0.0018	0.687	24.51	59.68	97.40	152
PRO-82	>>	>>	>>	0.415	0.0012	0.602	24.13	58.79	97.20	162
PRO-83	>>	>>	>>	0.524	0.001	0.547	19.68	47.96	96.77	175
PRO-84	1.077	1.159	>>	0.515	0	0.427	24.25	48.85	97	180
PRO-85	>>	>>	>>	0.509	0.001	0.528	24.52	52.74	97	170
PRO-86	>>	>>	>>	0.422	0	0.651	28.26	60.82	97	156
PRO-87	>>	>>	>>	0.821	0	0.226	11.04	23.77	96	225
PRO-88	>>	>>	>>	0.955	0	0.094	5.26	11.33	96	275
PRO-89	>>	>>	>>	0.854	0	0.182	9.62	20.71	95	350
PRO-90	>>	>>	>>	0.720	0	0.291	15.4	33.15	96	400
PRO-91	>>	>>	>>	0.682	0	0.293	17.09	36.68	96	430

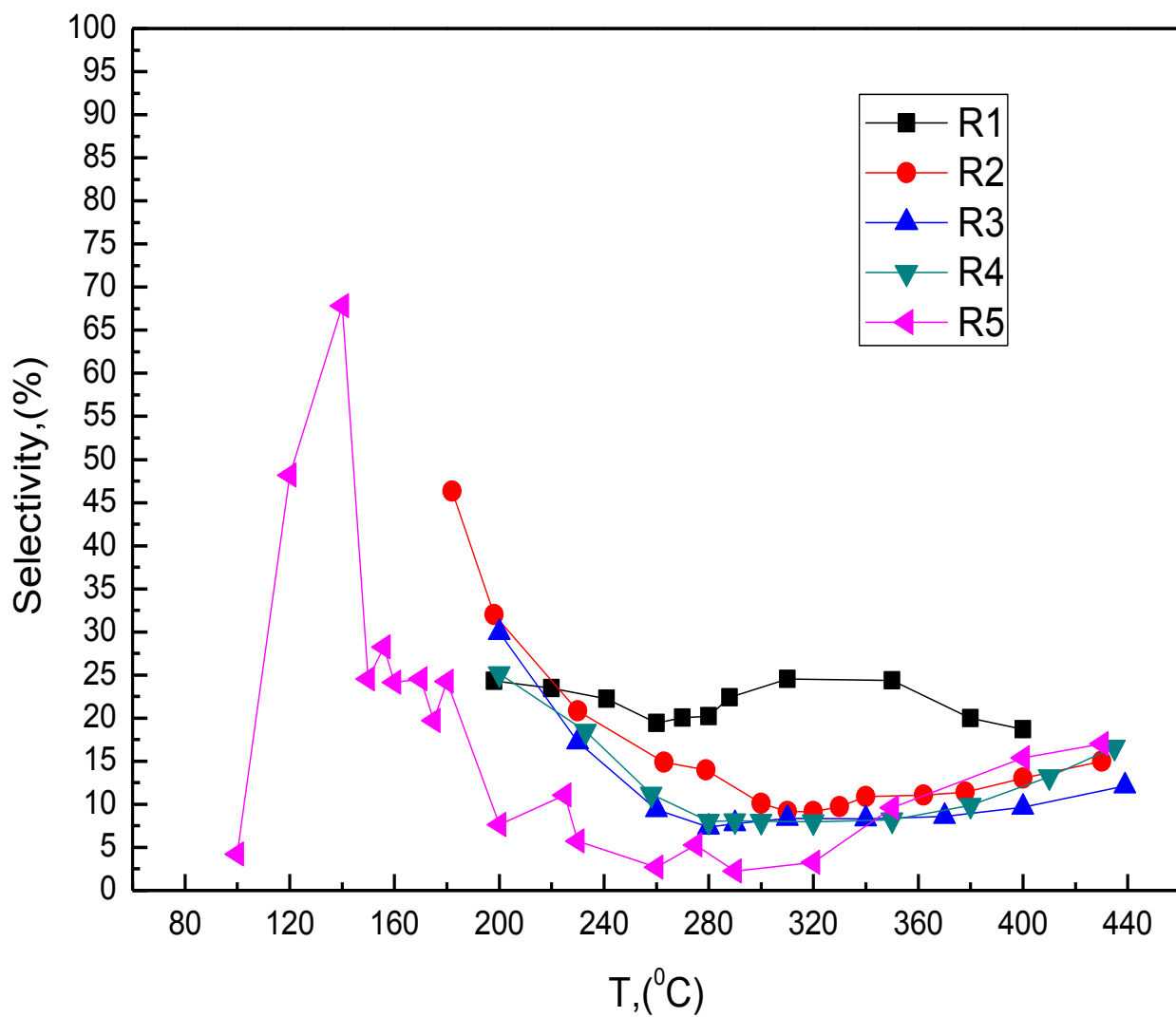
1* Χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές εισροών που είχαν υπολογιστεί στους αντιδραστήρες R1 και R2 για την αποφυγή αρνητικής τιμής που θα καθιστούσε αδύνατο τον υπολογισμό των ποσοστών της εκλεκτικότητας και της μετατροπής του CO.



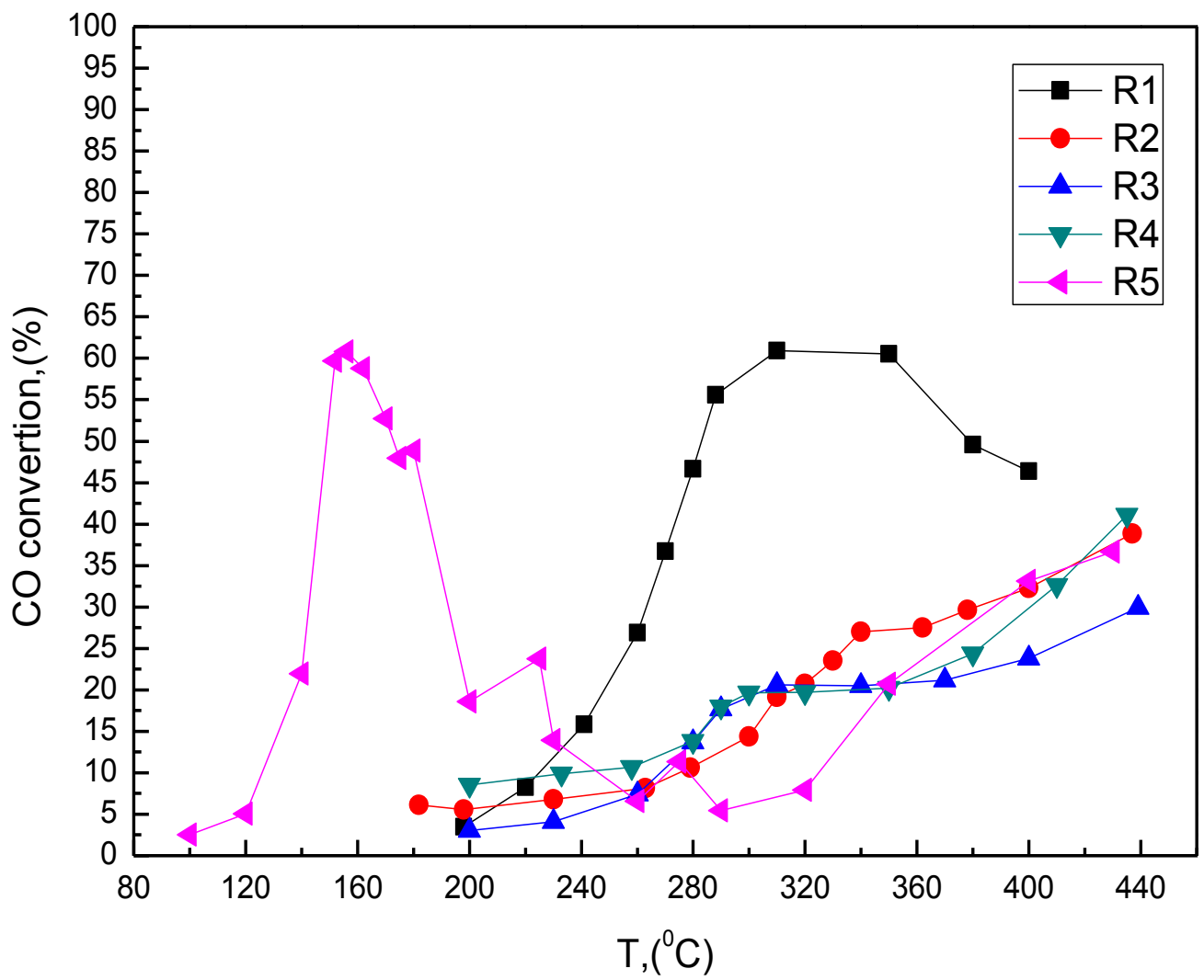
Διάγραμμα 4.13 Μεταβολή της εκλεκτικότητας του αντιδραστήρα R5 συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 4.14 Μεταβολή της μετατροπής του CO του αντιδραστήρα R5 συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 4.15 Συγκεντρωτικό διάγραμμα της εκλεκτικότητας των αντιδραστήρων R1,R2,R3,R4,R5 ως προς τη θερμοκρασία.



Διάγραμμα 4.15 Συγκεντρωτικό διάγραμμα της μετατροπής του CO των αντιδραστήρων R1,R2,R3,R4,R5 ως προς τη θερμοκρασία.

4.3 Σχόλια – Παρατηρήσεις

Αντιδραστήρας R1 (Pt/Al₂O₃)

Ο αντιδραστήρας R1 περιέχει τον πιο απλό καταλύτη του πειράματος καθώς αποτελείται μόνο από Pt χωρίς κάποια ενίσχυση και δημιουργήθηκε για να έχουμε μια ολοκληρωμένη εικόνα της συμπεριφοράς των αντιδραστήρων μας καθώς οι υπόλοιποι είναι αποτέλεσμα της ενίσχυσης του Pt/Al₂O₃ με προωθητές.

Ο R1 παρουσιάζει χαμηλές τιμές εκλεκτικότητας, της τάξης του 18-24% με ανώτερη τιμή στους 310°C με εκλεκτικότητα 24,55% ενώ παρουσιάζει σχετικά καλύτερη συμπεριφορά στη μετατροπή του CO με τιμές 3,4 - 60% με ανώτερη εκείνη στους 310 °C όπου η μετατροπή του CO φτάνει το 60,933%, πράγμα που επιβεβαιώνει την πολύ καλή συμπεριφορά του Pt στην αντίδραση μετατροπής του CO σε CO₂.

Αντιδραστήρας R2 (Pt/Al₂O₃- CeO₂)

Ο αντιδραστήρας R2 περιέχει τον Pt/Al₂O₃ ενισχυμένο με CeO₂. Οι ιδιότητες του CeO₂ περιγράφονται αναλυτικά στην παράγραφο 2.4.4. Αρχικά για καλύτερη ενεργοποίηση του καταλύτη πραγματοποιήθηκε pretreatment διάρκειας 6 ωρών, ενώ λαμβάναμε μετρήσεις κάθε 30 min για τις ποσότητες του παραγόμενου CO₂. Μετά το pretreatment ακολούθησε το κύριο πείραμα καταλυτικής ενεργότητας.

Παρατηρώντας τη συμπεριφορά του R2, βλέπουμε πως εμφανίζει τελείως διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με τον R1 καθώς εμφανίζει τη μέγιστη τιμή εκλεκτικότητας σε χαμηλές γενικά θερμοκρασίες, 46,32% στους 182 °C, και ελάχιστη στους 310 °C με εκλεκτικότητα 9,129 %. Από την άλλη πλευρά η μετατροπή του CO αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας με μέγιστη τιμή τους 38,38 % στους 437 °C.

Αντιδραστήρας R3 (Pt/Al₂O₃- Ce_{0,8}La_{0,2})

Η προσθήκη του La στον αντιδραστήρα R3 δεν έδειξε να έχει θετικά αποτελέσματα στη συμπεριφορά του καταλύτη Pt/Al₂O₃- Ce_{0,8}. Μετά το pretreatment διάρκειας 4 ωρών αυτή τη φορά, καθώς δεν υπήρξε σημαντική μεταβολή στην παραγωγή του CO₂, ακολούθησε το κυρίως πείραμα καταλυτικής ενεργότητας. Η εκλεκτικότητα κινήθηκε σε χαμηλά ποσοστά, της τάξης του 7,36 - 29,25%, με τη

μέγιστη τιμή στους 280°C. Όμοια και τα ποσοστά μετατροπής του CO με ποσοστά αυξανόμενα με τη θερμοκρασία με μέγιστη τιμή 29,93 % στους 439°C.

Αντιδραστήρας R4 (Pt/Al₂O₃ - Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂)

Η προσθήκη του Zr στον καταλύτη του Pt/Al₂O₃- CeO₂ δεν έδειξε να έχει ευεργετικά αποτελέσματα στην απόδοση του καταλύτη. Μετά το pretreatment των 4 ωρών όπου δεν παρουσιάστηκαν ιδιαίτερες μεταβολές στην συγκέντρωση του παραγόμενου CO₂, τα αποτελέσματα του πειράματος έδειξαν ότι ο καταλύτης Pt/Al₂O₃ - Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ είχε παρόμοια συμπεριφορά με τον Pt/Al₂O₃- Ce_{0,8}La_{0,2} καθώς κινήθηκε σε χαμηλά επίπεδα εκλεκτικότητας με μέγιστη τιμή 25,44 % στους 200 °C, ελαφρώς χαμηλότερα από εκείνα του R3, ενώ η τα ποσοστά μετατροπής του CO αυξάνονταν με τη θερμοκρασία και ήταν μεγαλύτερα σε σχέση με τον R3 καθώς η μέγιστη τιμή ήταν 41,10 % στους 435 °C.

Οι C.Pedrero, T.Waku , E.Iglesia , ακολούθησαν μια διαδικασία αναγωγής του καταλύτη με H₂/He και έπειτα με CO/He η οποία έδειξε σημαντική βελτίωση στις τιμές εκλεκτικότητας [24]. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε και στην παρούσα πειραματική διαδικασία με αναγωγή στους 300 °C με H₂/He για 30 min και έπειτα αναγωγή στους 200 °C με CO/He για 20 min. Έπειτα πήραμε 3 ενδεικτικές τιμές συγκέντρωσης του παραγόμενου CO₂ οι οποίες ήταν ιδιαίτερα μικρές, συμπεραίνοντας ότι η διαδικασία αναγωγής δεν είχε θετικά αποτελέσματα στη συμπεριφορά του καταλύτη.

Αντιδραστήρας R5 (Pt/Al₂O₃-Ce_{0,4}Zr_{0,5}La_{0,1}O_{1,95})

Όμοια με τους παραπάνω αντιδραστήρες ακολουθήσαμε και για τον R5 την διαδικασία του pretreatment για 4 ώρες και έπειτα ακολουθήσαμε την κύρια πειραματική διαδικασία αλλά αυτή τη φορά για μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών (100-430°C) όπου παρατηρήθηκαν αξιοσημείωτα αποτελέσματα.

Για τις θερμοκρασίες άνω των 150 °C η εκλεκτικότητα ήταν χαμηλή, σε ποσοστό που δεν ξεπερνούσε το ~ 30%. Όμοια και σε θερμοκρασίες κάτω των 120 °C η εκλεκτικότητα κινήθηκε σε πολύ χαμηλά ποσοστά. Στο εύρος των 120-140 °C ο καταλύτης παρουσίασε μια τελείως διαφορετική συμπεριφορά καθώς εκτινάσσεται στο 48,15 % στους 120 °C και έπειτα στο 67,8% στους 140 °C. Παρόμοια συμπεριφορά έχουν και τα ποσοστά της μετατροπής του CO καθώς εμφανίζεται στο

εύρος 150-180 °C η μεγαλύτερη μετατροπή του CO, με μέγιστη τιμή 60,82 % στους 156 °C.

4.4 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Σε γενικές γραμμές συμπεραίνουμε πως τα αποτελέσματα από τους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν δεν ήταν τα επιθυμητά. Τα ποσοστά της εκλεκτικότητας και της μετατροπής του CO, κινήθηκαν γενικά σε χαμηλά επίπεδα για το συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών. Όμως, από τα αποτελέσματα που λάβαμε από τον αντιδραστήρα R5 ήταν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά καθώς έδειξαν πως ο καταλύτης Pt/Al₂O₃-Ce_{0,4}Zr_{0,5}La_{0,1}O_{1,95} ήταν ιδιαίτερα αποδοτικός στο εύρος 120-140°C, και το πιθανότερο με την ενίσχυση του με κάποιο αλκάλιο (Cs,Na κ.α) να αυξηθούν ραγδαία τα ποσοστά της εκλεκτικότητας και της μετατροπής του CO και να αποτελέσει ικανό καταλύτη για κυψελίδες χαμηλών θερμοκρασιών.

Τέλος, εφόσον ο αντιδραστήρας R5 συμπεριφέρθηκε πολύ καλύτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες, θα ήταν ιδιαίτερα ενδιαφέρον να μελετηθεί και η συμπεριφορά των υπόλοιπων καταλυτών που χρησιμοποιήσαμε σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και ίσως με μεγαλύτερη φόρτιση σε Pt τα αποτελέσματα να είναι άκρως ενθαρρυντικά.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Γεντεκάκης, Ι., ‘Ατμοσφαιρική ρύπανση. Επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες’, Εκδόσεις Α. Τζιόλα Ο.Ε., Θεσσαλονίκη 1999.
- [2] C.G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis, S. Neophytides, “Electrocatalysis and Electrochemical Reactors” in The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry, (Gellings and Bouwmeester Eds.), CRC Press 1997.
- [3] Γραμματική Γούλα, ‘Κινητική, ηλεκτροκινητική συμπεριφορά και ηλεκτροδιακά φαινόμενα σε κυψελίδες καυσίμου για αντιδράσεις που σχετίζονται με τον έλεγχο ρυπογόνων εκπομπών’, Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης 2009.
- [4] Παπαδάμ Θεοδώρα, ‘Ανάπτυξη καινοτόμων κυψελίδων καυσίμου για την εσωτερική αναμόρφωση βιοαερίου με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης 2009.
- [5] Β.Ι. Κιούσης, Μεταπτυχιακή Ερευνητική Εργασία: «Ανάπτυξη και ανάλυση πρωτότυπων κυψελίδων καυσίμου», Πάτρα 2001.
- [6] Ι.Β. Γεντεκάκης, Σύγχρονες Μέθοδοι Μετατροπής και Εκμετάλλευσης Ενέργειας-Κελιά Καυσίμου, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών, 1998.
- [7] J.P. Scott, D.F. Ollis, “Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations”, Environmental Progress 14 (1995).
- [8] J. Huang, R.J. Crookes, “Assessment of simulated biogas as a fuel for the spark ignition engine”, Fuel, 77 (1998).
- [9] J. Van Herle, Y. Membrez, O. Bucheli, “Biogas as a fuel source for SOFC co-generators”, Journal of Power Sources, 127 (2004).

[10] [1] Song, C., 'Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century', Catalysis Today 77, 2002.

[11] Lee, J.H.; Moon, H.; Lee, H.W.; Kim, J.; Kim, J.D. and Yoon, K.H., 'Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni-YSZ cermet', Solid State Ionics 148, 2002.

[12] «Κατάλυση» , Αλέξης Λυκουργιώτης , Χρήστος Κορδούλης πανεπιστημιακές σημειώσεις πανεπιστημίου Πατρών, Τμήμα Χημείας, Πάτρα 2010.

[13] A comparative study of Pt/-Al₂O₃, Au/-Fe₂O₃ and CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen G.Avgouropoulos a,d, T. Ioannides, Ch. Papadopoulou J. Batista, S. Hocevar, H.K. Matralis, Catalysis Today 75 (2002) 157-167

[14] Βασιλική Ματσούκα, 'Επίδραση της μεθόδου παρασκευής, σύστασης και δομής στη συμπεριφορά ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτών Pt για αντιδράσεις de-NO_x και οξείδωσης υδρογονανθράκων', διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης 2009.

[15] Studies of the Interactions of H₂ and CO with Pd/SiO₂ Promoted with Li, Na, K, Rb, and Cs J. S. Rieck and A. T. Bell 'Materials and Molecular Research Division', Lawrence Berkeley Laboratory, and Department of Chemical Engineering, University of California, Berkeley. California 94720, journal of catalysis 100 305-321 (1986).

[16] C.G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis and H.-G. Lintz, "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity: A Status Report", Catalysis Today, 11, 303-445 (1992).

[17] C.G. Vayenas and I.V. Yentekakis, "Electrochemical Modification of Catalytic Activity", Wiley-VCH Handbook of Heterogeneous Catalysis, Eds. G. Ertl, H. Knozinger and J. Weitkamp, Weinheim/New York, Vol. 3, 1310-1325 (1997).

- [18] M. Konsolakis, A. Palermo, M.S. Tikhov, R.M. Lambert and I.V. Yentekakis, "Electrochemical versus Conventional Promotion: A new Tool for Design Effective, Highly Dispersed, Conventional Catalysts", *Ionics*, 4, 148-156 (1998).
- [19] I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, R.M. Lambert, A. Palermo and M. Tikhov, "Successful application of electrochemical promotion to the design of effective conventional catalyst formulation", *Solid State Ionics*, 136/137, 783-790 (2000).
- [20] S. Brosda, C.G. Vayenas, J. Wei, "Rules of Chemical Promotion", *Appl. Catal. B: Env.*, 68, 109-124 (2006).
- [21] M. Konsolakis, M. Vrontaki, G. Avgouropoulos, T. Ioannides and I.V. Yentekakis, "Novel doubly-promoted catalysts for lean de-NO_x by H₂+CO: Pd(Na)/Al₂O₃-(TiO₂)", *Appl. Catal. B*, 68, 59-70 (2006).
- [22] Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part II: Oxidation states and surface species on Pd/CeO₂ under reaction conditions, suggested reaction mechanism *Journal of Catalysis*, Volume 237, Issue 1, 1 January 2006, Pages 17-28 O. Pozdnyakova, D. Teschner, A. Wootsch, J. Kröhnert, B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Z. Paál, R. Schlögl.
- [23] Preferential oxidation of CO under excess H₂ conditions over Ru catalysts Soo Yin Chin, Oleg S. Alexeev, Michael D. Amiridis *Applied Catalysis A: General*, Volume 286, Issue 2, 7 June 2005, Pages 157-166.
- [24] Oxidation of CO in H₂-CO mixtures catalyzed by platinum:alkali effects on rates and selectivity Cristina Pedrero, Toshio Waku, Enrique Iglesia Department of Chemical Engineering, University of California at Berkeley USA, *Journal of Catalysis* 233 (2005) 242-255.
- [25] Development of a Ce-Zr-La modified Pt/ γ -Al₂O₃ TWCs' washcoat: Effect of synthesis procedure on catalytic behaviour and thermal durability A. Papavasiliou, A. Tsetsekou, V. Matsouka, M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, N. Boukos. *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 162-174.

