



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ

ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών

Διπλωματική εργασία

Αναμόρφωση βιοαερίου διαφόρων συστάσεων σε καταλύτες Ιριδίου (Ir) υποστηριγμένα σε αλουμίνα (Al_2O_3), τροποποιημένα με σπάνιες γαίες και στοιχεία μετάπτωσης (Ce, La, Zr)

Παπαγεωργίου Χρήστος

Τριμελής Επιτροπή

Ιωάννης Γεντεκάκης (Επιβλέπων καθηγητής)

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου

Γραμματική Γούλα

Χανιά 2015

Ευχαριστίες

Ευχαριστίες σε όσους με βοήθησαν και με στήριξαν στη περάτωση της εργασίας, στα μέλη του εργαστηρίου Φυσικοχημείας και χημικών διεργασιών, και ιδιαίτερα στον καθηγητή Ιωάννη Γεντεκάκη, την Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, την Γραμματική Γούλα, τους φοιτητές Αλίνα και Ιωάννα, για την βοήθειά τους και την παρέα τους στο εργαστήριο και σε όσους με βοήθησαν το τελευταίο χρονικό διάστημα.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζει την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, με διοξείδιο του άνθρακα (Dry reforming of Methane), τα οποία αποτελούν αέρια του θερμοκηπίου (CH_4, CO_2), όπως αποτελούν και βασικά συστατικά του βιοαερίου. Μέσω του συγκεκριμένου μηχανισμού δύναται η παραγωγή καύσιμου υδρογόνου, αερίου μεγάλης ενεργειακής αξίας.

Η χρήση υδρογόνου ως καύσιμο αποτελεί μια από τις πλέον υποσχόμενες τεχνολογικές εφαρμογές για τη χρήση ενέργειας τόσο σε σταθερές όσο και σε κινητές μονάδες. Τέτοιες μονάδες αποτελούν οι κυψελίδες καυσίμου (fuel cells). Οι κυψελίδες καυσίμου χρησιμοποιούν ως καύσιμο υδρογόνο, έχοντας μάλιστα ως πλεονέκτημα ότι δεν απελευθερώνονται ρύποι στην ατμόσφαιρα από τη χρήση τέτοιου είδους τεχνολογιών, όπως επίσης δεν υφίσταται περιορισμός της απόδοσης όπως στις συμβατικές μηχανές εσωτερικής καύσης.

Το βιοαέριο ανήκει στην κατηγορία των βιο-καυσίμων, και ενδέχεται η αναμόρφωσή του να λάβει μέρος εσωτερικά μίας διάταξης κυψελίδας καυσίμου, στο ηλεκτρόδιο- καταλύτη της ανόδου. Αποφεύγεται έτσι, μια εξωτερική διάταξη αναμόρφωσης καθώς και η δαπανηρή, από θέματα ενέργειας, παραγωγή υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού. Στη συγκεκριμένη πειραματική διάταξη χρησιμοποιείται προσομοιωμένο βιοαέριο διαφόρων συστάσεων, πλούσια σε μεθάνιο φτωχή ή ισομοριακή, ($[\text{CO}_2] / [\text{CH}_4] = 1/1,8 - 1/1$ αντίστοιχα), για τη μελέτη της συμπεριφοράς καταλυτών ιριδίου (1wt. % Ir) υποστηριγμένων σε οξείδιο του αλουμινίου (Al_2O_3) και τροποποιημένων με διάφορα στοιχεία όπως δημήτριο, λάνθανα και ζirkόνιο (Ce, La, Zr). Οι συγκεκριμένοι καταλύτες μελετήθηκαν ως προς την καταλυτική τους συμπεριφορά, τη σχέση σταθερότητας και απόδοσης με το χρόνο καθώς και ως προς την ικανότητα επαν-εργοποίησής τους, στην περίπτωση που έχουν υποστεί φαινόμενα απόθεσης άνθρακα στην επιφάνειά τους.

Abstract

The present study discuss the reaction of carbon dioxide-dry reforming of methane (DRM). Methane and carbon dioxide (CH_4 , CO_2) are gases involved in the greenhouse effect, and also forms the basic components of biogas. Through the DRM mechanism, it is possible to produce hydrogen fuel, a gas with great energy value.

The use of hydrogen as a fuel constitutes one of the most promising technological applications in the energy field, used in both stationary and mobile units. Such units are fuel cells, which use hydrogen as fuel. This procedure has the advantages of non-atmospheric pollutant emissions, as well as no efficiency limitations contrary to the conventional internal combustion engines.

Biogas belongs on biofuels category, and the dry reforming of methane can take part internally in a fuel cell system, on the electrode of the anode, thus avoiding an external reforming unit and the energy costly production of hydrogen due to mechanism of electrolysis. In the present study, catalytic performance measurements are studied on several supported Ir-based catalysts during the DRM reaction. The current experiments use simulated biogas mixture ($[\text{CO}_2] / [\text{CH}_4] = 1/1,8 - 1/1 - 1,8/1$], over iridium catalysts, supported with aluminum oxide (Al_2O_3) and modified with zirconium, cerium and lanthanum (Zr, Ce, La). The catalysts were tested in long term stability measurements, in efficiency tests function of time, and in re-activation mechanisms in case of phenomena of carbon deposition on the catalyst's surface.

Περιεχόμενα

Εισαγωγή.....	6
Ενεργειακό ζήτημα.....	6
Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.....	8
1 ^ο Κεφάλαιο – Το υδρογόνο ως καύσιμο.....	10
1.1 Βιομάζα.....	10
1.2 Βιοαέριο.....	10
1.3 Υδρογόνο.....	11
1.3.1 Το υδρογόνο ως καύσιμο.....	12
2 ^ο Κεφάλαιο- Κυψέλες καυσίμου.....	14
2.1 Αρχή λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου.....	15
2.2 Διάταξη κυψελίδας καυσίμου.....	17
2.3 Τύποι κυψελίδων καυσίμου.....	20
2.3.1 Κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής Ηλεκτρολυτικής Μεμβράνης (Proton Electrolyte Membrane Fuel Cell ,ή Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell).....	22
2.3.2 Αλκαλικά κελιά καυσίμου (Alkaline Fuel Cells, AFCs).....	23
2.3.3 Κυψέλες καυσίμου απευθείας μετατροπής της μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cells, DMFC).....	24
2.3.4 Κυψελίδες καυσίμου Φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cells , PAFCs) ..	25
2.3.5 Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFCs).....	26
2.3.6 Κυψελίδες καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel cells – SOFCs).....	27
3 ^ο Κεφάλαιο – Ξηρή αναμόρφωση βιοαερίου.....	29
3.1 Αποθήκευση υδρογόνου.....	29
3.2 Παραγωγή υδρογόνου.....	30
3.3 Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου.....	30
3.4 Παραγωγή υδρογόνου με αναμόρφωση βιοαερίου.....	31
3.4.1 Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης.....	31
3.4.2 Δηλητηρίαση καταλυτών.....	33
4 ^ο Κεφάλαιο Πειραματικό μέρος.....	35
4.1 Εισαγωγή.....	35
4.2 Παρασκευή καταλυτών.....	36

4.3 Πειραματική διάταξη μελέτης ξηρής αναμόρφωσης βιοαερίου	37
4.4 Πειραματική διαδικασία	41
5 ^ο Κεφάλαιο - Μελέτη πειραματικής διάταξης της αναμόρφωσης βιοαερίου	44
5.1 Εισαγωγή	44
5.2 Πειράματα απόδοσης και σταθερότητας	45
5.3 Πειράματα επιβολής διαδοχικών κύκλων οξείδωσης-αναγωγής.....	50
6 ^ο Κεφάλαιο - Συμπεράσματα.....	57
7 ^ο Κεφάλαιο - Βιβλιογραφία	59

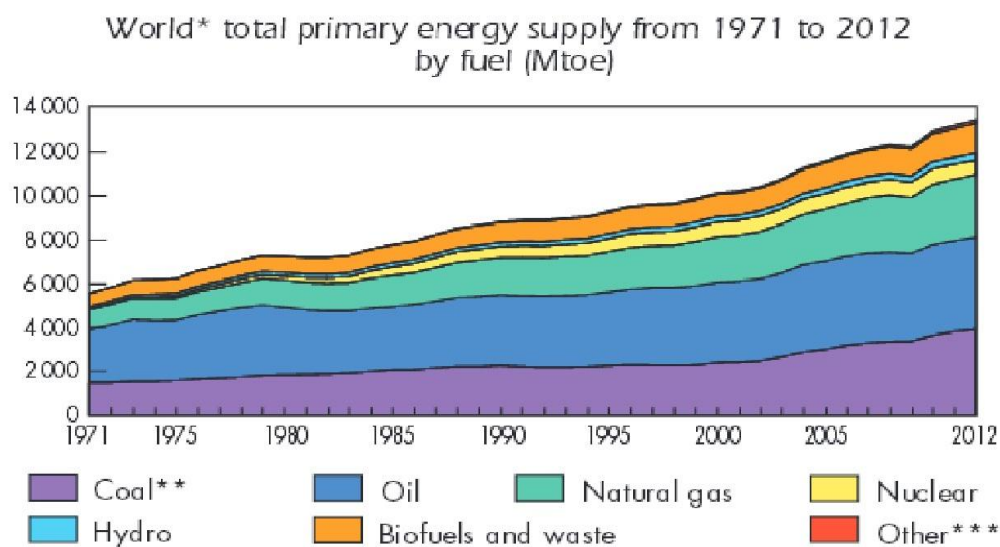
Εισαγωγή

Ενεργειακό ζήτημα

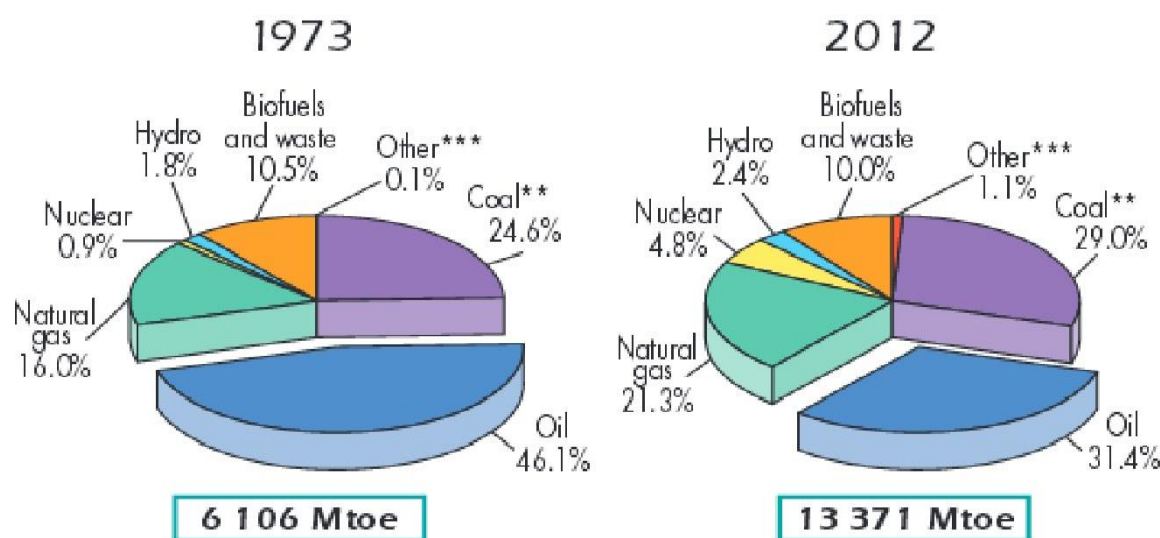
Τα τελευταία χρόνια υπάρχει μια συνεχής ανησυχία λόγω της αλλαγής των κλιματικών συνθηκών που ορίζεται μέσα στο συνολικό ζήτημα του φαινομένου του θερμοκηπίου. Ο λόγος της επέκτασης του εν λόγω φαινομένου καθώς και της δημιουργίας του είναι ο ανθρώπινος πληθυσμός της γης. Ο αυξανόμενος συνεχώς μέχρι και σήμερα αριθμός του πληθυσμού επιδρά επίσης στον αυξανόμενο ρυθμό παραγωγής ενέργειας. Ο ρυθμός αυτός αυξάνεται επίσης από τις ενεργειακές ανάγκες της μονάδας εκτός του συνόλου, δηλαδή του ατόμου. Ο σημερινός άνθρωπος βασίζει την επιβίωση και κατ' επέκταση την ανάπτυξή του στην ενέργεια, αφού ακόμα και η τροφή και το νερό θα χρειαστούν κάποια ποσά ενέργειας, διαφορετικά κάθε φορά, μέχρι να φτάσουν στον άνθρωπο και στην κατανάλωση τους.

Η πλειοψηφία της παγκόσμιας παραγωγής ενέργειας βασίζεται πάνω στην εκμετάλλευση της χημικής ενέργειας των καυσίμων, όπως γαιανθράκων, πετρελαίου, φυσικού αερίου, και στην πυρηνική ενέργεια (Εικόνα 1, Εικόνα 2). Οι παραπάνω τρόποι αναφέρονται ως συμβατικές πηγές για την παραγωγή ενέργειας, που πρέπει να θεωρηθούν περιορισμένων προοπτικών λόγω εξάντλησης των αποθεμάτων είτε λόγω υψηλής περιβαλλοντικής επιβάρυνσης [1].

Τα ποσά ενέργειας που μπορούν να καταναλωθούν δεν περιορίζονται αφού μπορεί να καλυφθεί η στιγμιαία αναγκαιότητα τους. Τα τελευταία χρόνια όμως έχει γίνει αντιληπτό το ζήτημα που αφορά στην παραγωγή, αλλά και τη χρήση της ενέργειας με τις επιπτώσεις τους στο περιβάλλον. Έτσι προσπάθειες αποτίμησης αλλά και περιορισμού γίνονται μόνο μέσω νομοθεσιών και συμβάσεων οι οποίες στην πραγματικότητα εφαρμόζονται μέσω ενός συστήματος κυρώσεων, με σκοπούς επιβολής ποινών. Τέτοιου είδους κυρώσεις, και ειδικά όταν αναφέρεσαι σε ένα ζήτημα, ή μια καταστροφή η οποία δεν είναι ποσοτική, ο τρόπος για να τις περιγράψεις πάνω σε μία κοινή βάση, πόσο μάλλον παγκόσμια, γίνεται μέσω της χρηματικής αναλογικής περιγραφής, δηλαδή εμμέσως. Φαινόμενο που αναφέρεται και εφαρμόζεται και ως ο -ρυπαίνων πληρώνει. Όταν όμως το κέρδος όχι το ενεργειακό, αλλά το χρηματικό είναι θετικό, παρά την εφαρμογή τέτοιων ενεργειών όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η κατάσταση θα παραμένει αμετάβλητη. Αντίθετα όμως, οι προσπάθειες αυτές, θα έπρεπε να επικεντρώνονται σε άλλες μεθόδους αντιμετώπισης του προβλήματος όπως είναι η ενημέρωση, ευαισθητοποίηση καθώς και στην ανάπτυξη κινήτρων που θα αφορούν τον περιορισμό του προβλήματος της καταστροφής του περιβάλλοντος που προκαλείται από της χρήσης ενέργειας.



Εικόνα1: Χρονοδιάγραμμα ποσοτήτων την παραγωγής ενέργειας ανά τύπου καυσίμου τα τελευταία τριάντα χρόνια (key worlds Energy statistics IEA.org) [2]



*World includes international aviation and international marine bunkers.

**In these graphs, peat and oil shale are aggregated with coal.

***Includes geothermal, solar, wind, heat, etc.

Εικόνα2: Κατηγοριοποίηση παραγομένων ποσοτήτων ενέργειας ανά τύπο καυσίμου καθώς και της συνολικής παραγωγής ενέργειας τις χρονιές 1973 και 2012 (key worlds Energy statistics IEA.org) [2]

Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Η ολοένα και μεγαλύτερη προσπάθεια στήριξης την ενεργειακής αναγκαιότητας του πλανήτη και του πληθυσμού του πάνω σε μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και καυσίμων φέρνει σαν αποτέλεσμα την μεγάλη αύξηση της τιμής των καυσίμων, την αναζήτηση όλο και περισσότερων φυσικών αποθεμάτων για εκμετάλλευση, την καταστροφή των εκμεταλλευόμενων περιοχών προς αναζήτηση κοιτασμάτων καθώς και την αύξηση των εκπομπών των ρύπων, και τη διεύρυνση του φαινομένου του θερμοκηπίου λόγω των προϊόντων της καύση των συμβατικών μονάδων ενέργειας.

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όμως είναι πρακτικά ανεξάντλητες και το σημαντικότερο είναι ότι η λειτουργία τους δεν αποφέρει αρνητικές επιδράσεις στο περιβάλλον, όπως επίσης δεν συνεισφέρουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η σταδιακή με τον καιρό αυξανόμενη χρήση τους μειώνει την εξάρτηση από τους συμβατικούς ενεργειακούς πόρους και από τους παραγωγικούς σταθμούς μεγάλης κλίμακας, αφού και η φιλοσοφία των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι η μικρή κλίμακας παραγωγής ενεργειακών ποσοτήτων. Έτσι τοπικά και ανάλογα με την βέλτιστη επιλογή μορφής ενέργειας που προσαρμόζεται κάθε φορά στα στοιχεία του περιβάλλοντος αλλά και του συστήματος μπορεί να παραχθεί ενέργεια ικανή για την κάλυψη των αναγκών αλλά ταυτόχρονα και φιλική προς το περιβάλλον.

Οι πιο βασικές πηγές ανανεώσιμων μορφών ενέργειας που αξιοποιούνται σήμερα είναι:

- **Ηλιακή ή φωτοβολταϊκή ενέργεια:**
Αξιοποιεί την ακτινοβολία από τον ήλιο και συλλέγοντάς την την μετατρέπει μέσω των φωτοβολταϊκών στοιχείων σε ηλεκτρική ενέργεια.
- **Αιολική ενέργεια:**
Πρόκειται για την αξιοποίηση της ενέργειας της κίνησης των αέριων μαζών μέσω ανεμογεννητριών.
- **Γεωθερμική ενέργεια:**
Αξιοποιούνται τα θερμά υπόγεια και επιφανειακά ρεύματα μέσω της θερμότητας της γης.
- **Ενέργεια των ωκεανών**
Αξιοποιείται η κινητική ενέργεια των κυμάτων, των θαλάσσιων ρευμάτων, του φαινομένου της παλίρροιας.
- **Υδροηλεκτρική ενέργεια**

Αξιοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω υδροστροβίλων, μέσω ελεγχόμενης πτώσης των υδάτων των ποταμών, ή φυσικών και τεχνητών ταμιευτήρων.

- Βιομάζα :
Αξιοποίηση των φυτικών προϊόντων καθώς και των οργανικών και βιομηχανικών αποβλήτων

1^ο Κεφάλαιο – Το υδρογόνο ως καύσιμο

1.1 Βιομάζα

Η ενέργεια που είναι εκμεταλλεύσιμη μέσω της βιομάζας αφορά το σύνολο της ύλης που προέρχεται από φυτικά προϊόντα αλλά και αστικά και βιομηχανικά απόβλητα. Η αξιοποίηση της βιομάζας αποτελεί μια διαδικασία η οποία εκτός της παραγωγή ενέργειας συγχρόνως διαχειρίζεται μεγάλους όγκους αποβλήτων χωρίς να προκαλούνται μεγάλες επιπτώσεις στο περιβάλλον. Επίσης, υπάρχουν μεγάλες και πολλές πηγές βιομάζας παγκοσμίως, επιτρέποντας έτσι την τοπική εκμετάλλευση της.

Η βιομάζα αποτελεί μια καθαρή ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, η οποία δεν συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, αφού θεωρείται ότι η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που εκλύεται από την καύση της βιομάζας, είναι περίπου ίση με την ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που λαμβάνεται από τα φυτά κατά τη διαδικασία ανάπτυξής τους. Εκτιμάται ότι η ποσότητα της βιομάζας που παράγεται ετησίως ανέρχεται σε 172 δισεκατομμύρια τόνους ξηρού υλικού. Το μεγάλο αυτό ενεργειακό δυναμικό παραμένει κατά το μεγαλύτερο μέρος του ανεκμετάλλευτο, καθώς μόνο το 1/7 της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας καλύπτεται από τη βιομάζα, και αφορά κυρίως τις παραδοσιακές χρήσεις της (πχ. καυσόξυλα) [3].

Η βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας για παραγωγή ενέργειας, αλλά η απόδοση της αυξάνεται όταν αυτή χρησιμοποιείται στην αέρια ή υγρή της μορφή. Το τελικό προϊόν, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο ονομάζεται βιο-καύσιμο και είναι το κλάσμα εκείνο το οποίο προκύπτει από την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας. Μερικές μέθοδοι για την αξιοποίησή της είναι:

- Θερμική επεξεργασία : εκμεταλλεύεται απευθείας την ενέργεια θερμότητας μέσω της καύσης του μίγματος
- Φυσική, χημική επεξεργασία βιομάζας: παράγονται υγρά βιο-καύσιμα,
- Βιο-αποικοδόμηση της βιομάζας : μέσω της διεργασίας αυτής παράγεται αέριο καύσιμο βιοαέριο

1.2 Βιοαέριο

Στην παρούσα εργασία το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στην ενεργειακή αξιοποίηση του βιοαερίου που παράγεται από βιομάζα ή την επεξεργασία αστικών ή βιομηχανικών αποβλήτων. Το βιοαέριο παράγεται από την αναερόβια χώνευση αποβλήτων και αποτελείται κυρίως από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, ενώ μπορεί να περιέχει μικρές ποσότητες άλλων αερίων, όπως το υδρογόνο και το άζωτο, αναλυτικά η σύσταση του βιοαερίου παρουσιάζεται στον Πίνακα 1. Το ενεργειακό

περιεχόμενο του βιοαερίου που παράγεται από την διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης είναι χημικά δεσμευμένο στο μεθάνιο. Οι ιδιότητες και η σύσταση του βιοαερίου ποικίλλουν ανάλογα με τον τύπο και τη δομή της πρώτης ύλης. Οι κλασικές μέθοδοι εκμετάλλευσης του βιοαερίου ενεργειακά είναι η καύση του σε μηχανές εσωτερικής καύσης, λέβητες για παραγωγή θερμότητας, η σε κινητήρες για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [4].

Πίνακας 1 : Τυπική σύσταση βιοαερίου

Συστατικό	Χημικός τύπος	Περιεκτικότητα (κατ' όγκο %)
Μεθάνιο	CH ₄	50-75
Διοξείδιο του άνθρακα	CO ₂	25-45
Υδρατμοί	H ₂ O	2 (20° C) – 7 (40°C)
Οξυγόνο	O ₂	<2
Άζωτο	N ₂	<2
Αμμωνία	NH ₃	<1
Υδρογόνο	H ₂	<1
Υδρόθειο	H ₂ S	<1

Ενδέχεται εφόσον γίνει ο καθαρισμός του βιοαερίου από τις προσμίξεις του, να χρησιμοποιηθεί επίσης ως βιο-μεθάνιο για την κίνηση κινητήρων με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας, όπως επίσης και στην παραγωγή μέσω καταλυτικών διεργασιών, αναμόρφωση βιοαερίου.

Η εκμετάλλευση του καθαρού υδρογόνου μπορεί να υπάρχει τόσο σε βιομηχανικές εφαρμογές, σε εργαστηριακές εφαρμογές, όπως και στη χημική βιομηχανία. Τα τελευταία χρόνια έρευνες έχουν εστιάσει το ενδιαφέρον τους στην παραγωγή καυσίμου υδρογόνου μέσω της εκμετάλλευσης του βιοαερίου και τη διεργασία της αναμόρφωσής του. Η συγκεκριμένη έρευνα ασχολείται με την παραγωγή υδρογόνου μέσω της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου καθώς και τη μελέτη της συμπεριφορά της διεργασίας όταν γίνεται χρήση καταλυτών βασισμένων στο ιρίδιο. Τέλος μελλοντικός σκοπός είναι η τροφοδοσία του παραγόμενου υδρογόνου σε κυψέλες καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, αφού η διεργασία της αναμόρφωσης μπορεί να λαμβάνει μέρος στο εσωτερικό μιας μονάδας κυψελίδας καυσίμου.

1.3 Υδρογόνο

Το υδρογόνο όπως αναφέρθηκε πιο πάνω χρησιμοποιείται ως καύσιμο στις κυψέλες καυσίμου υδρογόνου (fuel cell) . Μερικές άλλες βιομηχανικές χρήσεις του υδρογόνου σήμερα είναι η παραγωγή αμμωνίας, στη διύλιση πετρελαίου, στη σύνθεση μεθανόλης, στην υδρόλυση των λιπών, στην παραγωγή υδροχλωρικού οξέος, στην αναγωγή μεταλλευμάτων, στην ηλεκτρονική βιομηχανία καθώς και ως καύσιμο πυραύλων στην αεροναυτική.

Το υδρογόνο, ως ατομικό υδρογόνο, είναι το πιο άφθονο χημικό στοιχείο και το πιο απλό στο σύμπαν. Είναι άχρωμο, άοσμο, άγευστο και μη-τοξικό αέριο άλλα εξαιρετικά εύφλεκτο αμέταλλο. στη συνηθισμένη δι-ατομική στοιχειακή του μορφή, με ατομικό αριθμό 1, ατομική μάζα 1,00794 amu, χημικό τύπο [H₂], μοριακή μάζα 2,01588(14) amu. Είναι επίσης, το ελαφρύτερο χημικό στοιχείο. Ενώ όμως η συγκέντρωση του στο περιβάλλον σαν μόριο είναι απειροελάχιστη, συμμετέχει σε πολλές ενώσεις με άλλα στοιχεία [5] . Ο συνδυασμός του με άλλα στοιχεία μπορεί να ενώσει τις περισσότερες χημικές ενώσεις από οποιαδήποτε άλλο χημικό στοιχείο. Σαν καύσιμο μπορεί να ανακτηθεί από το φυσικό αέριο, το μεθάνιο ή το πετρέλαιο.

Κάτω από τις συνηθισμένες στη Γη συνθήκες, το στοιχειακό υδρογόνο βρίσκεται όπως είπαμε στη μορφή του διατομικού αερίου (H₂). Ωστόσο, το υδρογόνο είναι πολύ σπάνιο στην ατμόσφαιρα της Γης (με συγκέντρωση περίπου 1 ppm κατ' όγκο) επειδή το μικρό του βάρος επιτρέπει τη διαφυγή του από τη γήινη βαρύτητα προς το διάστημα πιο εύκολα σε σύγκριση με τα βαρύτερα αέρια. Το υδρογόνο είναι το τρίτο πιο άφθονο χημικό στοιχείο στην επιφάνεια της Γης, το περισσότερο με τη μορφή του νερού και των υδρογονανθράκων. Το υδρογόνο παράγεται από κάποια βακτήρια κα άλγη και είναι φυσικό συστατικό των αερίων εντέρου, όπως το μεθάνιο, που είναι μια πηγή υδρογόνου με αυξανούσα σημαντικότητα. Το υδρογόνο παράγεται σε χημικά και βιολογικά εργαστήρια, συχνά ως ένα παραπροϊόν άλλων αντιδράσεων. Στη βιομηχανία παράγεται (κυρίως) για την υδρογόνωση ακόρεστων ουσιών, και στη φύση παράγεται ως ένα μέσο εξουδετέρωσης αναγόμενων ισοδύναμων σε βιοχημικές αντιδράσεις.

1.3.1 Το υδρογόνο ως καύσιμο

Το υδρογόνο αποτελεί μια πηγή ενέργειας η οποία κατά την διαδικασία παραγωγής ποσοτήτων ενέργειας με καύσιμο υδρογόνο σε κατάλληλες μονάδες επεξεργασίας τα προϊόντα που υπάρχουν είναι μόνο υδρατμοί. Το υδρογόνο με την παραγωγή του προϋποθέτει μεγάλη δαπάνη ενέργειας εάν η διαδικασία που ακολουθείται για την παραγωγή υδρογόνου είναι η ηλεκτρόλυση του νερού εκτός εάν οι ποσότητες ενέργειας για την παραγωγή του υδρογόνου προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Έτσι οι μόνοι ρύποι που μπορεί να υπάρξουν είναι κατά τη φάση της κατασκευής των μονάδων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

Το υδρογόνο ως καύσιμο και τα προϊόντα της καύσης του με τον ατμοσφαιρικό αέρα δεν περιέχουν ρύπους ούτε συμβάλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου - δεν περιέχουν σωματίδια και διοξείδιο του άνθρακα [CO₂]. Οι εκπεμπόμενοι ρύποι από τις μηχανές εσωτερικής καύσης υδρογόνου σε ατμοσφαιρικό αέρα, αν και θεωρητικά θα έπρεπε να είναι μηδενικοί, στην πραγματικότητα είναι ελάχιστοι σε σχέση με την ποσότητα από τους κινητήρες που χρησιμοποιούν βενζίνη ως καύσιμο. Η ποσότητα των ρύπων προέρχεται στην πραγματικότητα από την ποσότητα του αέρα στην καύση με το υδρογόνο και ονομάζονται οξείδια του αζώτου. Αυτό οφείλεται στα ποσοστά αζώτου που περιέχονται στον ατμοσφαιρικό αέρα (το ποσοστό του αζώτου στην ατμόσφαιρα της Γης είναι περίπου 79%.) .

Το υδρογόνο αντιδρά εύκολα με τον αέρα και το μίγμα είναι αρκετά σταθερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Παρόλα αυτά, η ενέργεια ανάφλεξης του υδρογόνου είναι αρκετά χαμηλή σε σχέση με άλλα υγρά ή αέρια καύσιμα (Πίνακας 2). Η ανάφλεξη πραγματοποιείται όταν το υδρογόνο βρίσκεται σε χαμηλή περιεκτικότητα στον αέρα, αφού τα όρια αναφλεξιμότητάς του βρίσκονται μεταξύ του 4 και 75% κατ' όγκο στον αέρα σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Η παραγωγή υδρογόνου για την χρήση ως καυσίμου είναι αρκετά ενεργοβόρα εάν παράγεται από διαδικασίες με κατανάλωση ενέργειας όπως η ηλεκτρόλυση όπως αναφέρθηκε. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της χρήσης υδρογόνου ως καυσίμου είναι.

- Ενεργειακή βελτίωση της απόδοσης παραγωγής
- Μειωμένη ρύπανση του αέρα
- Μειωμένες εκπομπές που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου

Το καύσιμο υδρογόνο, όπως αναφέρθηκε, έχει ως μέσο παραγωγής ενέργειας τις κυψελίδες ή τα κελία καυσίμου υδρογόνου. Η λειτουργία τους στηρίζεται στην μετατροπή της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε υψηλότερης ενεργειακής απόδοσης σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα, χωρίς τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που έχουν οι άλλες μέθοδοι παραγωγής ενέργειας (ρύποι, θόρυβος).

Πίνακας 2: Συγκριτικός πίνακας φυσικοχημικών ιδιοτήτων καυσίμων [5]

Ιδιότητα	Μονάδα μέτρησης	Υδρογόνο	Μεθάνιο	Βενζίνη	Προπάνιο
-	-	H ₂	CH ₄	C ₄ – C ₁₂	C ₃ H ₆
Μοριακό βάρος		2,016	16,04		44,1
Πυκνότητα (στους 20 °C και 100kPa)	Kg/ m ³	0,0827	0,6594	720-780	1,87
Ιξώδες (στους 20 °C και 100kPa)	10 ⁻⁶ kg/ms	8,81	11,02	-	8
Συντελεστής διάχυσης στον αέρα	Cm ² /s	0,61	0,16	-	0,12
Lower heating point	MJ/kg	120	50	42-44	46
Κατώτερο όριο αναφλεξιμότητας	% by vol	4	5,3	1	2,1
Ανώτερο όριο αναφλεξιμότητας	% by vol	75	15	7,8	9,5
Στοιχειομετρική ανάμιξη	% by vol	29,6	9,5	1,9	4
Κατώτερο όριο πυροδότησης	% by vol	11-18	6,3	1,1	3,1
Ανώτερο όριο πυροδότησης	% by vol	590,02	13,5	3,3	7
Ελάχιστη ενέργεια	mJ	585	0,29	0,24	0,26

ανάφλεξης					
Θερμοκρασία αυτανάφλεξης	C	270	540	228-471	487
Laminar burning velocity	Cm/s		37	30	47

2^ο Κεφάλαιο- Κυψέλες καυσίμου

2.1 Αρχή λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου

Η κυψελίδα καυσίμου είναι μια ηλεκτροχημική διάταξη η οποία μετατρέπει τη χημική ενέργεια μιας αντίδρασης απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια. Η αρχή λειτουργίας των κυψελών βασίζεται σε ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια του συστήματος και στην μεταφορά φορτίου που είναι το αποτέλεσμα των αντιδράσεων. Μια κυψέλη καυσίμου αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο. Το αέριο καύσιμο διοχετεύεται συνεχώς στην άνοδο (αρνητικό ηλεκτρόδιο) ενώ το οξειδωτικό που συνήθως είναι ο ατμοσφαιρικός αέρας στην κάθοδο (θετικό ηλεκτρόδιο). Η περιοχή όπου περιλαμβάνονται τα ηλεκτρόδια, το στρώμα διάχυσης, είναι υπεύθυνο για την ομοιόμορφη κατανομή των αερίων στην επιφάνεια του καταλύτη. Ο καταλύτης εναποτίθεται πάνω στις δύο πλευρές του ηλεκτρολύτη. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην τριεπιφάνεια αερίου καυσίμου/ ηλεκτροδίου/ ηλεκτρολύτη και μέσω αυτών επιτυγχάνεται η παραγωγή ρεύματος.

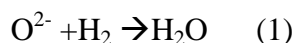
Η βασική διαφορά μεταξύ μίας απλής μπαταρίας και μίας κυψελίδας καυσίμου είναι ότι η μπαταρία είναι μια διάταξη αποθήκευσης ενέργειας όπου το μέγιστο της ενέργειας καθορίζεται πάντα από την ποσότητα του καυσίμου που περιέχεται στο εσωτερικό της μπαταρίας. Έτσι όταν τα αντιδρώντα καταναλωθούν σταματά και η παροχή της ενέργειας (εκτός από την περίπτωση ανανέωσης των αντιδρώντων, επαναφόρτιση)[1],[6].

Η κυψελίδα καυσίμου είναι μια διάταξη μετατροπής της ενέργειας, όπου η διαδικασία της επαναλαμβάνεται για τόσο χρονικό διάστημα όσο τροφοδοτούνται τα δύο ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου καύσιμο και οξειδωτικό αντίστοιχα. Θεωρητικά αυτή η διαδικασία μπορεί να μην είναι πεπερασμένη όμως υπάρχουν λόγοι μείωσης της απόδοσης της κυψελίδας καυσίμου τόσο λειτουργικά στα μέρη κατασκευής όσο και αστοχίας των υλικών που έχουν χρησιμοποιηθεί, με αποτέλεσμα τη μείωση του χρόνου ζωής της κυψελίδας.

Στο ανοδικό ηλεκτρόδιο τροφοδοτείται το υδρογόνο, το οποίο απορροφάτε στην περιοχή που συναντώνται οι τρεις φάσεις της ανόδου (ηλεκτρολύτης, καταλύτης, αέρια φάση) και ονομάζεται όριο τριών φάσεων.

Άνοδος: Το ηλεκτρόδιο της ανόδου αποτελεί το αρνητικό ηλεκτρόδιο της διάταξης. Ερχόμενο σε επαφή με το υδρογόνο προκαλεί το διαχωρισμό του σε κατιόντα και ηλεκτρόνια, τα οποία και οδηγεί στο εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα, προκαλώντας τη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος.

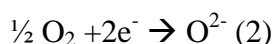
Η ανοδική ημι-αντίδραση είναι (Εξίσωση 1):



Έτσι το αποτέλεσμα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης ρόφησης είναι ότι τα ηλεκτρόνια κατευθύνονται από το ανοδικό προς το καθοδικό ηλεκτρόδιο, μέσω του εξωτερικού κυκλώματος. Τα ηλεκτρόνια αυτά συμμετέχουν στην ηλεκτροχημική αντίδραση ρόφησης του οξυγόνου στην κάθοδο.

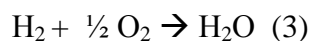
Κάθοδος: Το ηλεκτρόδιο της καθόδου αποτελεί το θετικό ηλεκτρόδιο της διάταξης. Σε αυτό πραγματοποιείται η αντίδραση των ηλεκτρονίων που προέρχονται από το εξωτερικό κύκλωμα με το οξυγόνο και τα κατιόντα υδρογόνου που κινούνται μέσω της μεμβράνης από την άνοδο προς την κάθοδο για την παραγωγή νερού.

Η καθοδική ημι-αντίδραση είναι (Εξίσωση 2) :

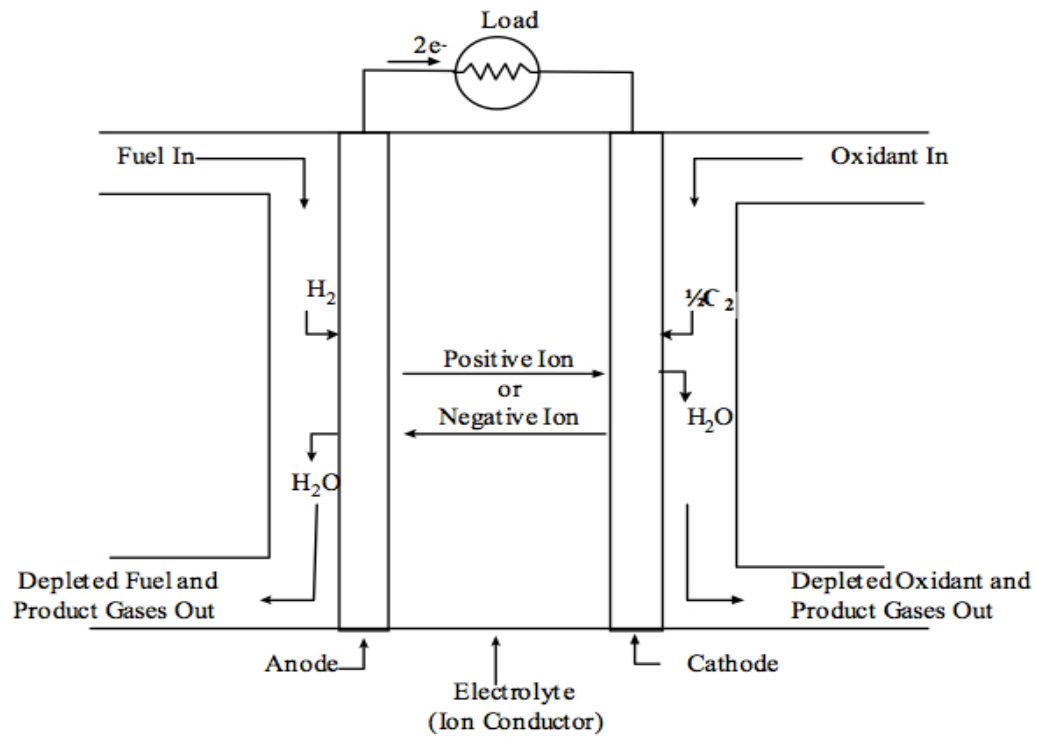


Στην συνέχεια τα ιόντα οξυγόνου άγονται μέσω του ηλεκτρολύτη προς την άνοδο, όπου και αντιδρούν με τα ροφημένα ιόντα υδρογόνου.

Έτσι το νερό το οποίο αποτελεί το μοναδικό προϊόν των αντιδράσεων εκροφάται δημιουργώντας νέες θέσεις ρόφησης καυσίμου. Η διαδικασία παραγωγής ηλεκτροχημικής ενέργειας στην κυψέλη καυσίμου συνεχίζει και επαναλαμβάνεται για όσο χρόνο τροφοδοτούμε τα αέρια στα δύο ηλεκτρόδια. Η συνολική ηλεκτροχημική αντίδραση στα δύο ηλεκτρόδια είναι (Εξίσωση 3):



Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται σχηματικά η βασική λειτουργία μίας κυψέλης καυσίμου.



Εικόνα 3: Αρχή λειτουργία μια κυψέλης καυσίμου

2.2 Διάταξη κυψελίδας καυσίμου

Τα κυριότερα μέρη της δομής μιας κυψέλης καυσίμου είναι τα εξής:

- Ηλεκτρολύτης
- Καταλύτης
- Ηλεκτρόδια
- Στρώμα διάχυσης αερίων
- Διπολικές πλάκες

Ηλεκτρολύτης

Ο ηλεκτρολύτης είναι ένας μη μεταλλικός αγωγός του ηλεκτρισμού, μέσα στον οποίο γίνεται η μεταφορά ρεύματος από την κίνηση ιόντων. Στην ουσία μιλάμε για μια πολυμερή μεμβράνη, η οποία επιτρέπει τη διέλευση ιόντων στο εσωτερικό της και τον περιορισμό της διέλευσης των ηλεκτρονίων. Έτσι πρέπει να χαρακτηρίζεται και από υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Σε περίπτωση που επιτραπεί η διέλευση ηλεκτρονίων μέσα από τον ηλεκτρολύτη υπάρχουν φαινόμενα απωλειών και βραχυκύκλωσης όπου διακόπτεται η ομαλή λειτουργία της κυψέλης. Ένας άλλος ρόλος του ηλεκτρολύτη στο σύστημα της κυψελίδας είναι να διαχωρίζει με φυσικό τρόπο το καύσιμο από το οξειδωτικό μέσο, εμποδίζοντας έτσι την πιθανή απευθείας αντίδρασή τους.

Η μεμβράνη του ηλεκτρολύτη είναι το στοιχείο του συστήματος που προσδιορίζει της συνθήκες λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου. Βασικός λόγος είναι ότι η θερμοκρασία λειτουργίας του συστήματος καθορίζει και τη φύση του ηλεκτρολύτη, αφού σε υψηλές θερμοκρασίες ενδέχεται να υπάρξει αλλοιωμένη δομή του ηλεκτρολύτη.

Ηλεκτρόδια

Είναι το μέρος της κυψέλης όπου γίνεται η μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική. Τα ηλεκτρόδια είναι δύο, η άνοδος (αρνητικό ηλεκτρόδιο) και η κάθοδος (θετικό ηλεκτρόδιο).

Τα ηλεκτρόδια χρειάζεται να είναι διαπερατά από τα αέρια μόρια, τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια, ώστε να πραγματοποιηθούν οι παραπάνω αντιδράσεις στην άνοδο και την κάθοδο και να δημιουργηθεί το ηλεκτρικό ρεύμα μέσω του εξωτερικού κυκλώματος. Η ταχύτητα των παραπάνω αντιδράσεων σχετίζεται με την ενεργό επιφάνεια των ηλεκτροδίων, και κατ' επέκταση επηρεάζει και την απόδοση και τη λειτουργία του συστήματος. Έτσι, πορώδη ηλεκτρόδια αυξάνουν την ενεργό επιφάνειά τους και κατ' επέκταση την ταχύτητα με την οποία λαμβάνουν χώρα οι παραπάνω αντιδράσεις.

Άλλες μέθοδοι βελτίωσης της λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου και την αύξησης ρυθμού των αντιδράσεων είναι η αύξηση της θερμοκρασίας καθώς και η καταλυτική προσθήκη στα ηλεκτρόδια. Σαν αποτέλεσμα έχουν τη μείωση της απαιτούμενης ενέργειας ενεργοποίησης, επιτρέποντας στις αντιδράσεις να πραγματοποιηθούν ταχύτερα ή σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

Καταλύτης

Ο καταλύτης δεν καταναλώνεται, καθώς μετά την εκάστοτε αντίδραση μπορεί να ανακτηθεί από το αντιδρούν μίγμα χημικά αμετάβλητος. Ο καταλύτης προστίθεται στη διάταξη σαν μια λεπτή στρώση, η οποία εναποτίθεται στην πλευρά των ηλεκτροδίων που βλέπει προς την πλευρά του ηλεκτρολύτη. Είναι σκληρός και πορώδης ώστε η μέγιστη επιφάνεια του να μπορεί να εκτεθεί στο υδρογόνο και το οξυγόνο, τα οποία διασκορπίζονται προς αυτόν ομοιόμορφα χάρη σε κανάλια χαραγμένα επί των ηλεκτροδίων.

Στρώμα διάχυσης αερίων

Σκοπός του στρώματος διάχυσης αερίων είναι η μεγιστοποίηση του ρεύματος που μπορεί να παραχθεί από τη διάταξη ηλεκτρολύτη- ηλεκτροδίων, δημιουργεί ηλεκτρική σύνδεση ανάμεσα σε καταλύτη και διπολικές πλάκες.

Η πορώδης φύση του επιτρέπει στο αέριο να διασκορπιστεί ώστε όταν εισέλθει σε αυτό να είναι σε επαφή με ολόκληρη την επιφάνεια μεμβράνης-καταλύτη. Τα στρώματα διάχυσης βοηθούν στην αντιμετώπιση του παραγόμενου νερού κατά τη λειτουργία της κυψέλης. Έτσι εξασφαλίζονται οι ποσότητες νερού που θα κρατήσουνε τη μεμβράνη σε κατάλληλες συνθήκες υγρασίας και παράλληλα εμποδίζεται η υπερβολική ποσότητα νερού στην κυψέλη.

Το στρώμα διάχυσης αερίων κατασκευάζονται από υλικά με βάση τον άνθρακα, μπορούν να αποτελούν μέρος του ηλεκτροδίου ή να είναι ξεχωριστό στρώμα, για να μπορούν να άγουν τα ηλεκτρόνια που εξέρχονται από την άνοδο και εισέρχονται στην κάθοδο και βρίσκονται δίπλα στην άνοδο και την κάθοδο. Η πορώδης φύση των υλικών τους εξασφαλίζει αποτελεσματική διάχυση κάθε αντιδρώντος αερίου στον καταλύτη, με κατεύθυνση της κίνησής του από μια περιοχή υψηλής συγκέντρωσης (εξωτερική μεριά του στρώματος) προς μια περιοχή χαμηλής συγκέντρωσης (εσωτερική μεριά του στρώματος) που βρίσκεται δίπλα στο στρώμα του καταλύτη και όπου το αέριο καταναλώνεται κατά την αντίδραση.

Διπολικές πλάκες

Οι διπολικές πλάκες τοποθετούνται στην εξωτερική επιφάνεια κάθε στρώματος διάχυσης αερίων. Εξυπηρετούν σαν πεδίο ροής αερίων προς την κυψέλη αλλά και σαν συλλέκτης ρεύματος. Κατασκευάζονται από ελαφρύ, σκληρό, αδιαπέραστο από αέρια και καλό αγωγό του ηλεκτρισμού υλικό.

Ο πρώτος ρόλος που εξυπηρετεί κάθε πλάκα είναι η παροχή πεδίου ροής αερίων. Κανάλια χαράσσονται στην πλαϊνή επιφάνεια κάθε πλάκας δίπλα στο στρώμα διάχυσης αερίων. Τα κανάλια μεταφέρουν το αντιδρών αέριο από το σημείο εισόδου του στην κυψέλη καυσίμου ως το σημείο απ' όπου θα εξέλθει. Κάθε πλάκα λειτουργεί ακόμη και ως συλλέκτης ρεύματος. Ηλεκτρόνια που παράγονται κατά την οξείδωση του υδρογόνου πρέπει να οδηγηθούν κατά μήκος της ανόδου, μέσω του στρώματος διάχυσης και της πλάκας πριν εξέλθουν από την κυψέλη. Οι διπολικές πλάκες χρησιμεύουν ακόμη στην εν σειρά σύνδεση πολλών κυψελών καυσίμου, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας συστοιχίας κυψελών. Εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα επιτρέπει τη ροή ηλεκτρονίων από την άνοδο της πρώτης κυψέλης της συστοιχίας προς την κάθοδο της τελευταίας. Η ιδανική διπολική πλάκα πρέπει να είναι λεπτή για τον περιορισμό της ηλεκτρικής αντίστασης και του μεγέθους της κυψέλης. Ωστόσο,

το γεγονός αυτό περιορίζει τη ροή των αερίων στα κανάλια και καθιστά δυσκολότερη την εισαγωγή τους στην κυψέλη.

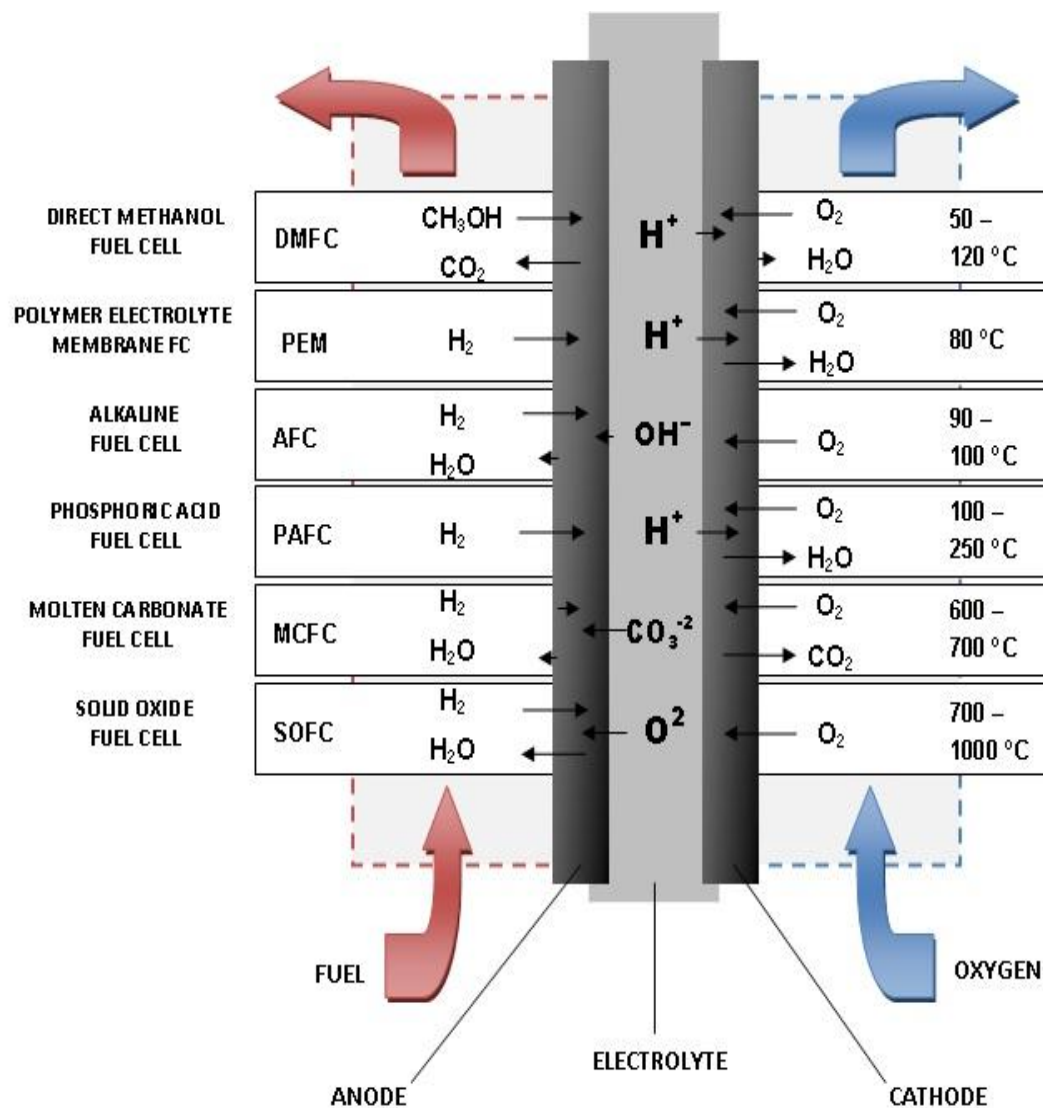
2.3 Τύποι κυψελίδων καυσίμου

Ο διαχωρισμός των τύπων των κυψελίδων καυσίμου μπορεί να γίνει με βάση τη θερμοκρασία λειτουργίας τους. Έτσι υπάρχουν κυψελίδες καυσίμου πολύ χαμηλών θερμοκρασιών, θερμοκρασίες μικρότερες των $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T < 100^{\circ}\text{C}$), χαμηλών θερμοκρασιών ($100\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), ενδιάμεσων θερμοκρασιών ($500\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) και τέλος υψηλών θερμοκρασιών ($T > 800\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Επίσης η ταξινόμηση των κυψελίδων μπορεί να βασιστεί στο τύπο του καυσίμου που χρησιμοποιείται, και στην απευθείας μετατροπή καυσίμου ή όχι μέσα στην κυψελίδα. Συνήθως όμως οι κυψελίδες καυσίμου ταξινομούνται με βάση την κατάσταση στην οποία βρίσκεται ο ηλεκτρολύτης. Η φάση του ηλεκτρολύτη μπορεί να είναι είτε υγρή είτε στερεή κατάσταση και ο βασικός ρόλος του είναι η εξασφάλιση της ιοντικής αγωγιμότητας. [7]

Με βάση την κατάσταση που βρίσκεται ο ηλεκτρολύτης οι κυψελίδες καυσίμου ταξινομούνται σε (Εικόνα 4, Εικόνα5):

- Καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMs)
- Αλκαλίων (Alkaline Fuel Cells, AFCs)
- Κυψέλες καυσίμου απευθείας μετατροπής της μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cells, DMFC)
- Φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFCs)
- Ανθρακικών τηγμάτων (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFCs)
- Στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)



Εικόνα 4: Χημικές αντιδράσεις όπως αυτές λαμβάνουν μέρος στο εσωτερικό των κυψελίδων για τα διάφορα συστήματα κυψελίδων καυσίμου στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες λειτουργίας τους

Comparison of Fuel Cell Technologies

Fuel Cell Type	Common Electrolyte	Operating Temperature	Typical Stack Size	Efficiency	Applications	Advantages	Disadvantages
Polymer Electrolyte Membrane (PEM)	Perfluoro sulfonic acid	50-100°C 122-212° typically 80°C	< 1kW-100kW	60% transportation 35% stationary	<ul style="list-style-type: none"> Backup power Portable power Distributed generation Transporation Specialty vehicles 	<ul style="list-style-type: none"> Solid electrolyte reduces corrosion & electrolyte management problems Low temperature Quick start-up 	<ul style="list-style-type: none"> Expensive catalysts Sensitive to fuel impurities Low temperature waste heat
Alkaline (AFC)	Aqueous solution of potassium hydroxide soaked in a matrix	90-100°C 194-212°F	10-100 kW	60%	<ul style="list-style-type: none"> Military Space 	<ul style="list-style-type: none"> Cathode reaction faster in alkaline electrolyte, leads to high performance Low cost components 	<ul style="list-style-type: none"> Sensitive to CO₂ in fuel and air Electrolyte management
Phosphoric Acid (PAFC)	Phosphoric acid soaked in a matrix	150-200°C 302-392°F	400 kW 100 kW module	40%	<ul style="list-style-type: none"> Distributed generation 	<ul style="list-style-type: none"> Higher temperature enables CHP Increased tolerance to fuel impurities 	<ul style="list-style-type: none"> Pt catalyst Long start up time Low current and power
Molten Carbonate (MCFC)	Solution of lithium, sodium, and/or potassium carbonates, soaked in a matrix	600-700°C 1112-1292°F	300 kW-3 MW 300 kW module	45-50%	<ul style="list-style-type: none"> Electric utility Distributed generation 	<ul style="list-style-type: none"> High efficiency Fuel flexibility Can use a variety of catalysts Suitable for CHP 	<ul style="list-style-type: none"> High temperature corrosion and breakdown of cell components Long start up time Low power density
Solid Oxide (SOFC)	Yttria stabilized zirconia	700-1000°C 1202-1832°F	1 kW-2 MW	60%	<ul style="list-style-type: none"> Auxiliary power Electric utility Distributed generation 	<ul style="list-style-type: none"> High efficiency Fuel flexibility Can use a variety of catalysts Solid electrolyte Suitable for CHP & CHHP Hybrid/GT cycle 	<ul style="list-style-type: none"> High temperature corrosion and breakdown of cell components High temperature operation requires long start up time and limits

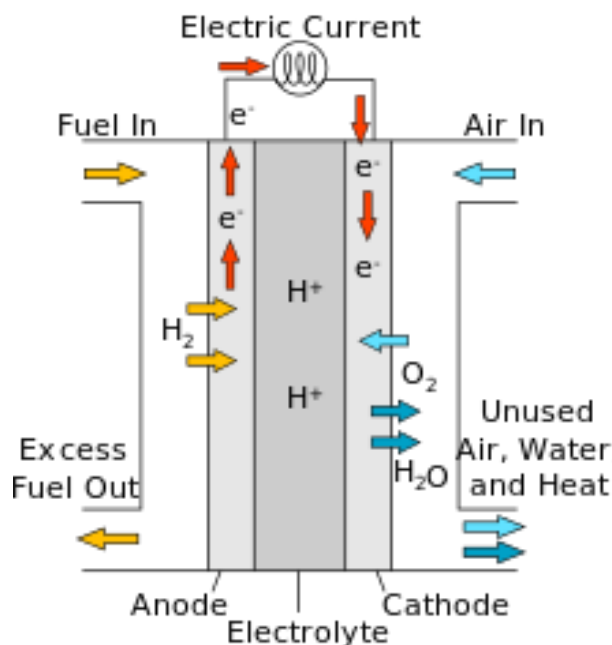
For More Information

More information on the Fuel Cell Technologies Program is available at <http://www.hydrogenandfuelcells.energy.gov>.

Εικόνα 5: Πίνακας σύγκρισης διαφόρων τύπων κυψελίδων καυσίμου και χρήσεων, πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων (us department of energy)

2.3.1 Κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής Ηλεκτρολυτικής Μembrάνης (Proton Electrolyte Membrane Fuel Cell ,ή Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)

Τα PEMFCs τροφοδοτούνται με καθαρό υδρογόνο και οξυγόνο, όμως το οξειδωτικό μέσο μπορεί να είναι και ο ατμοσφαιρικός αέρας. Οι κυψελίδες αυτές αποτελούνται από ένα στερεό ηλεκτρολύτη ο οποίος είναι μια πολυμερική μεμβράνη, στην οποία όταν ροφηθεί ποσότητα νερού μπορεί να άγει αποτελεσματικά πρωτόνια (H⁺) και αντίθετα να λειτουργεί ως μονωτής ηλεκτρονίων. Αυτού του τύπου κυψελίδες για να λειτουργούν αποδοτικά, είναι αναγκαία η σωστή διαχείριση των ποσοτήτων νερού, αφού η αγωγιμότητα των μεμβρανών στηρίζεται στο νερό. Η θερμοκρασία λειτουργίας των κυψελίδων αυτών είναι T<100°C, συνήθως λειτουργούν σε θερμοκρασίες 60-80°C , στην οποία το νερό που εξατμίζεται αναπληρώνεται. Η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας βοηθά επίσης στην προστασία από διάβρωση των ηλεκτροδίων και γενικότερα της διάβρωσης του συστήματος της κυψελίδας.

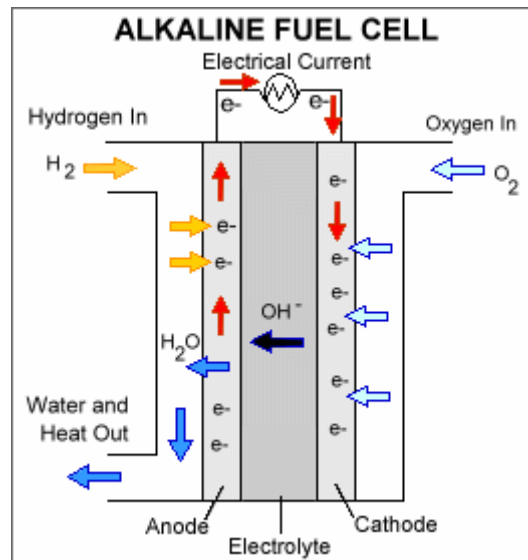


Εικόνα 6: Τυπική αναπαράσταση κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης

2.3.2 Αλκαλικά κελιά καυσίμου (Alkaline Fuel Cells, AFCs)

Ο ηλεκτρολύτης στην αλκαλική κυψέλη καυσίμου είναι πυκνό καυστικό κάλιο. Οι AFCs χρησιμοποιούν ως καύσιμο υδρογόνο και ως οξειδωτικό μέσο οξυγόνο O_2 σε μεγάλη πίεση. Τα καύσιμα πρέπει να είναι καθαρά υδρογόνο και οξυγόνο αντίστοιχα αφού το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με τον ηλεκτρολύτη επηρεάζοντας έτσι την απόδοση του κελιού. Ο συγκεκριμένος τύπος κυψελίδων χρησιμοποιήθηκε από της πρώτες εφαρμογές σε διαστημικά προγράμματα της NASA. Η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι περίπου $80^\circ C$.

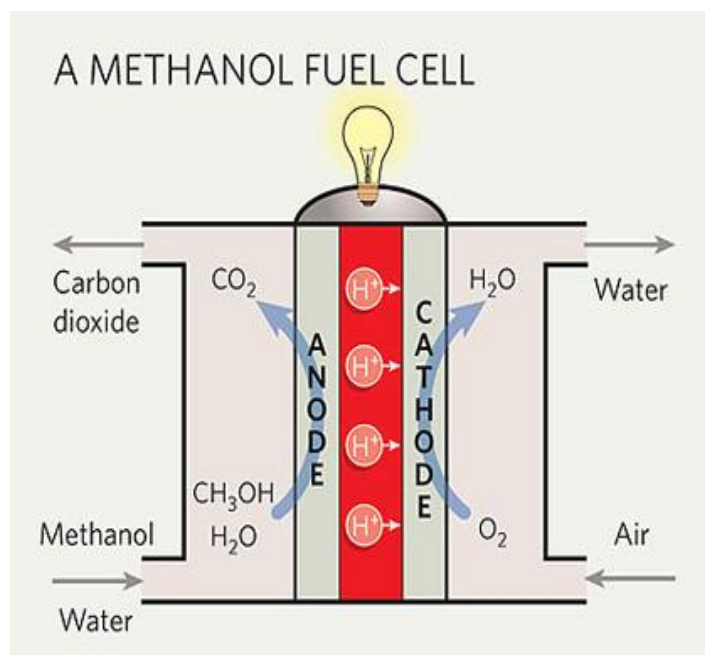
Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα μεγάλο εύρος ηλεκτρο-καταλυτών ως ηλεκτρόδια μειώνοντας έτσι το κόστος κατασκευής, αφού δεν απαιτείται η χρήση ευγενών μετάλλων. Ένα μεγάλο μειονέκτημα τους είναι ότι με την πάροδο του χρόνου μειώνεται η σταθερότητα τους, εξαιτίας της οξείδωσης των ηλεκτροδίων του άνθρακα από το αλκαλικό διάλυμα.



Εικόνα 7: Τυπική αναπαράσταση κυψελίδας καυσίμου αλκαλικού τύπου

2.3.3 Κυψέλες καυσίμου απευθείας μετατροπής της μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cells, DMFC)

Οι κυψελίδες καυσίμου απευθείας μετατροπής μεθανόλης είναι παρόμοιες σε λειτουργία με τις (PEMFC) αφού και οι δύο τύποι κυψελίδων χρησιμοποιούν πολυμερή μεμβράνη ως ηλεκτρολύτη. Ο συγκεκριμένος καταλύτης της ανόδου είναι σε θέση να αντλήσει το υδρογόνο από τη μεθανόλη, έτσι δεν είναι απαραίτητη η χρήση συσκευής αναμόρφωσης του καυσίμου σε υδρογόνο. Η θερμοκρασία λειτουργίας του συστήματος είναι $60\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Η καθαρή μεθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο με πλεονεκτήματα στις μεταφορές αφού η αναμόρφωση του καυσίμου δεν είναι απαραίτητη μειώνοντας έτσι το κόστος λειτουργίας, η μεθανόλη αποτελεί φθηνότερο καύσιμο και τέλος αυξάνεται η ασφάλεια αφού μειώνεται ο κίνδυνος μέσω της μεταφοράς του υδρογόνου, είναι ασφαλέστερη η μεταφορά της υγρής αλκοόλης.



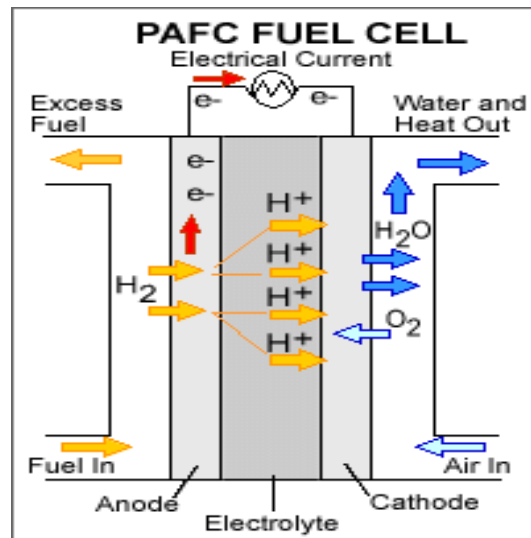
Εικόνα 8: Τυπική αναπαράσταση κυψελίδας καυσίμου απευθείας χρήσης αλκοόλης (DAFCs)

Σε μία κυψελίδα DAFC το νερό καταναλώνεται στην άνοδο και παράγεται στην κάθοδο. Τα πρωτόνια μεταφέρονται μέσω της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων στην κάθοδο προς το σχηματισμό νερού μέσω της αντίδρασης τους με το οξυγόνο. Τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από την άνοδο στην κάθοδο μέσω του εξωτερικού κυκλώματος που υπάρχει παρέχοντας έτσι τάση και ηλεκτρικό ρεύμα στο σύστημα.

Οι DAFCs έχουν χαμηλή απόδοση σε σχέση με τις PEMs, όπου τροφοδοτούνται με υδρογόνο. Και αυτό οφείλεται στην μικρή απόδοση και στην μη αποτελεσματική κατάλυση της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στην άνοδο.

2.3.4 Κυψελίδες καυσίμου Φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cells , PAFCs)

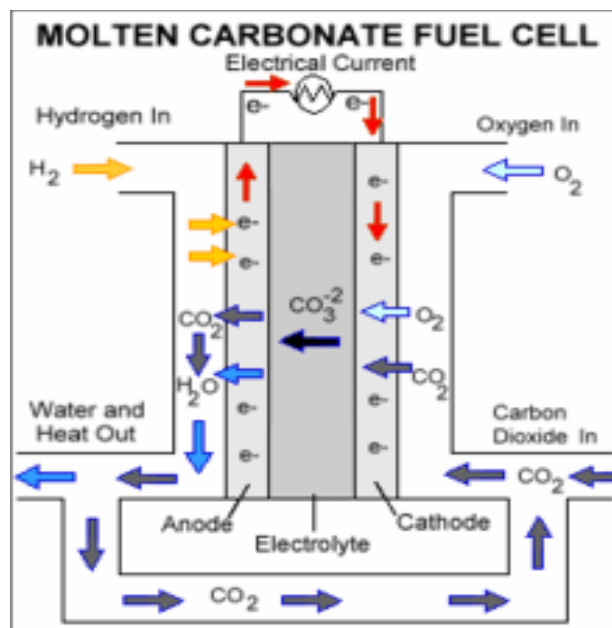
Η θερμοκρασία λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου φωσφορικού οξέος είναι μεταξύ $150^{\circ}\text{C} < T < 200^{\circ}\text{C}$. Ο ηλεκτρολύτης είναι πυκνό φωσφορικό οξύ. Το φωσφορικό οξύ είναι ένα σχετικά σταθερό οξύ το οποίο επιτρέπει την λειτουργία σε αυτές τις θερμοκρασίες, ενώ σε πιο χαμηλές είναι κακός ιοντικός αγωγός. Σε σύγχρονα σχέδια τα ηλεκτρόδια είναι ενσωματωμένα σε Teflon. Τα ηλεκτρόδια είναι από λευκόχρυσο και κράματα λευκόχρυσου υποστηριγμένα σε κατάλληλο επεξεργασμένο άνθρακα. Εάν η θερμοκρασία λειτουργίας τους φθάσει τους 200°C τα PAFC έχουν ως αποτέλεσμα την αξιοποίηση του παραγόμενου νερού υπό τη μορφή ατμού, ενώ η απουσία νερού στην υγρή φάση επιτρέπει το σύστημα να λειτουργεί σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης.



Εικόνα 9: Τυπική αναπαράσταση κυψελίδας καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC)

2.3.5 Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFCs)

Ο ηλεκτρολύτης των κυψελών καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων είναι ένα ανθρακικό άλας ή ένας συνδυασμός ανθρακικών αλάτων που συλλέγονται και συγκρατούνται σε μια μήτρα $LiAlO_2$, και μέσω του CO_3^{2-} (ανθρακικά ιόντα) το ρεύμα άγεται στην μήτρα που αναφέρθηκε παραπάνω (εικόνα 10).



Εικόνα 10 : Τυπική αναπαράσταση κυψελίδας καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFCs)

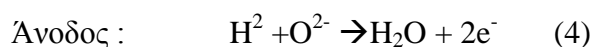
Η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι $500\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, και αυτό επιτρέπει τη χρήση φθηνών υλικών μετάλλων και όχι ευγενή μέταλλα απαραίτητα ως ηλεκτροδιακά υλικά, και συγκεκριμένα χρήση Ni τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο, μειώνοντας έτσι το κόστος κατασκευής. Στις θερμοκρασιακές συνθήκες λειτουργίας αυτές σχηματίζεται ένα υψηλά αγώγιμο τηγμένο άλας μέσω του ανθρακικού άλατος. Ταυτόχρονα με την παραγωγή ενός μορίου νερού H_2O , έχουμε την μεταφορά ενός μορίου CO_2 από την κάθοδο στην άνοδο. Η διατήρηση του ηλεκτρολύτη επιτυγχάνεται από την ανακύκλωση του μορίου του CO_2 .

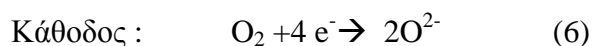
2.3.6 Κυψελίδες καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel cells – SOFCs)

Οι κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFCs) λειτουργούν σε θερμοκρασίες ($1000 \pm 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) και όπως και με τις προηγούμενες περιπτώσεις κυψελών που λειτουργούν σε ενδιάμεσες και υψηλές θερμοκρασίες, επιτρέπουν την χρησιμοποίηση υλικών μη πολύτιμων μετάλλων ως ηλεκτρολυτών, όπως επίσης είναι πιθανό το εισερχόμενο καύσιμο στην άνοδο να μην είναι το υδρογόνο αλλά επιτρέπει τη χρήση καυσίμων όπως υδρογονάνθρακες. Αυτό συνεπάγεται τη χρήση καυσίμων που στο μόριο τους περιέχονται άτομα μονοξειδίου του άνθρακα, δηλαδή αέρια προερχόμενα από άνθρακα. Σε αυτές τις περιπτώσεις η αναμόρφωση του καυσίμου τροφοδοσίας, ενδέχεται να πραγματοποιηθεί εσωτερικά στην κυψελίδα, όπου λαμβάνει χώρα στο ανοδικό ηλεκτρόδιο, όπου τα προϊόντα της αντίδρασης αναμόρφωσης είναι το μονοξείδιο του άνθρακα και καύσιμο υδρογόνο (CO και H_2)

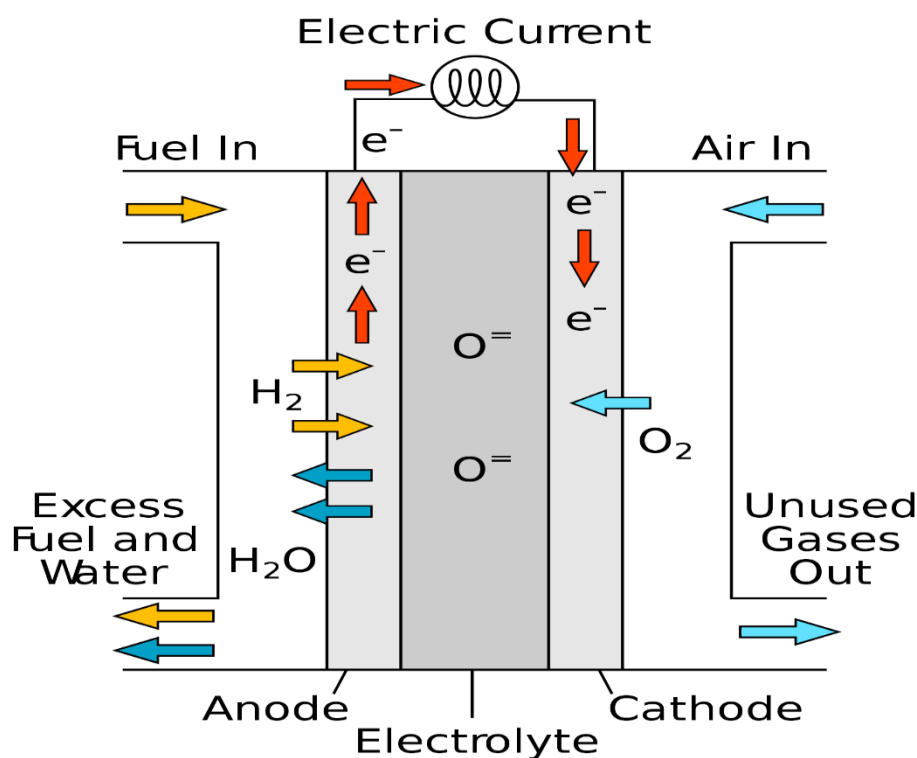
Όπως φαίνεται στην Εικόνα 11 το καύσιμο εισέρχεται στο ηλεκτρόδιο ανόδου, και στην περίπτωση που δεν είναι υδρογόνο καύσιμο, αναμορφώνεται εσωτερικά σε υδρογόνο μέσω του ηλεκτροδίου-καταλύτη της ανόδου και ερχόμενο σε επαφή με τα ανιόντα που παράγονται στην κάθοδο όπου τροφοδοτείται με οξυγόνο παράγεται νερό και διαφορά δυναμικού, δηλαδή ελεύθερα ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια περνούν από το εξωτερικό κύκλωμα και παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα, τροφοδοτώντας έτσι το φορτίο που έχει συνδεθεί στην άκρη του κυκλώματος.

Στη συνέχεια το ηλεκτρόδιο της καθόδου το οξειδωτικό, το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα, προσλαμβάνει τα ελεύθερα αυτά ηλεκτρόνια παράγοντας έτσι ανιόντα οξυγόνου, όπου περνούν στο ηλεκτρόδιο της ανόδου επαναλαμβάνοντας την ίδια διαδικασία, δηλαδή να αντιδράσουν με το υδρογόνο με σκοπό τη δημιουργία τάσης και κατ' επέκταση την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Όπως περιγράφουν και οι παρακάτω αντιδράσεις [8] :





Η απόδοση των κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFCs) η απόδοσή του κυμαίνεται περίπου 50 με 70 %. Επίσης λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας και της απευθείας χρήσης καυσίμων εκτός του υδρογόνου με ταυτόχρονη αναμόρφωσή του στο εσωτερικό του συστήματος, όπως και της χρήσης μη ακριβών υλικών ως ηλεκτρολυτών και καταλυτών, μειώνεται σημαντικά το κόστος κατασκευής και λειτουργίας της κυψελίδας. Ακόμα υπάρχει περίπτωση αξιοποίησης της θερμότητας προς παραγωγή ενέργεια θερμότητας. Τα περισσότερα μειονεκτήματα που εμφανίζονται στα SOFCs οφείλονται στα ηλεκτρόδια, στους καταλύτες και γενικά στα υλικά κατασκευής και αφορούν φαινόμενα αντίστασης του ηλεκτρολύτη, πόλωσης στα ηλεκτρόδια, όπως επίσης και ψαθυρότητα των κεραμικών υλικών που χρησιμοποιούνται και εμποδίζουν την κατασκευή συστημάτων κυψελίδων καυσίμου της τάξης ισχύος MW.



Εικόνα 11: Τυπική αναπαράσταση κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη

3^ο Κεφάλαιο – Ξηρή αναμόρφωση βιοαερίου

3.1 Αποθήκευση υδρογόνου

Η αποθήκευση υδρογόνου είναι απαραίτητη σε συνθήκες διακοπτόμενης λειτουργίας των μονάδων είτε σε μονάδες φορητής λειτουργίας. Επίσης η αποθήκευση υδρογόνου είναι απαραίτητη αμέσως μετά από την παραγωγή του από κάποια μορφή ενέργειας σε χημική για την αξιοποίηση της ενέργειας μέσω του καύσιμου υδρογόνου. Όπως αναφέρθηκε και στην περιγραφή του μορίου του υδρογόνου το μόριο του και τα χαρακτηριστικά του καθιστούν την αποθήκευση του αρκετά δύσκολη τόσο για πρακτικούς λόγους όσο και για λόγους ασφάλειας.

Οι σημερινές συνθήκες αποθήκευσης υδρογόνου περιλαμβάνουν την αποθήκευση του υδρογόνου σε υψηλές πιέσεις και σε υγρή μορφή. Λόγω της διαχυτικότητας του μορίου του υδρογόνου σε άλλα υλικά δίνεται η δυνατότητα να είναι διαπερατό σε υλικά όπου άλλα αέρια δεν μπορούν να διαφύγουν, κάνοντας έτσι τις συνθήκες μεταφοράς των φιαλών αυτών είναι εξαιρετικά επικίνδυνες. Σε αυτό συμβάλει και ο μεγάλος όγκος του υδρογόνου σε περιβαλλοντικές συνθήκες, δηλαδή θερμοκρασία 25°C και πίεση 100 kPa. Η αποθήκευση του υδρογόνου σε φιάλες απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας για την υγροποίηση του αφού υγροποιείται στους -253 °C, οπότε και η αύξηση της πίεσης αλλά και η μείωση της θερμοκρασίας για την αποθήκευση του υδρογόνου είναι διαδικασίες υψηλής ενεργειακής κατανάλωσης. Ο τρόπος αυτός όμως χρησιμοποιείται σε πληθώρα βιομηχανικών, εκπαιδευτικών και ερευνητικών εφαρμογών. Καινούργιες ιδέες αποθήκευσης υδρογόνου εστιάζουν στην βελτίωση των χαρακτηριστικών των μέσων αποθήκευσής τους (φιάλες) και στην αποθήκευση του υδρογόνου μέσω της ρόφησης του μέσα σε άλλα υλικά υπό κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Όπως προαναφέρθηκε έχει προταθεί η χρήση υδρογόνου ως καυσίμου σε κυψέλες καυσίμου να είναι όχι απευθείας, αλλά μέσω αναμόρφωσης αερίων έξω ή εσωτερικά σε ενσωματωμένα συστήματα στις κυψελίδες. Έτσι το στάδιο αποθήκευσης του καυσίμου υδρογόνου μπορεί να αποφεύγεται, και αυτό αποτελεί πλεονέκτημα αφού αναφέρθηκε παραπάνω η επικινδυνότητα αποθήκευσης του υδρογόνου. Ιδιαίτερα η χρήση των εναλλακτικών καυσίμων σε κυψελίδες καυσίμου σε εφαρμογές στις οποίες περιέχονται η παραγωγή προϊόντων ή παραπροϊόντων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν καύσιμο στα κυψελίδες (πχ φυσικό αέριο, βιοαέριο). Ακόμα και η μεταφορά τους αποτελεί ασφαλέστερη διαδικασία σε σχέση με τη μεταφορά του υδρογόνου, εάν δεν είναι δυνατή η απευθείας χρήση του καυσίμου μετά την παραγωγή του. Γενικότερα οι μέθοδοι παραγωγής καυσίμου υδρογόνου αναφέρονται παρακάτω.

3.2 Παραγωγή υδρογόνου

Ένα από τα κυριότερα προβλήματα με το υδρογόνο H_2 είναι ότι αποτελεί ένα ακριβό χημικό, ιδιαίτερα όταν παράγεται μέσω ενεργειακά δαπανηρών μεθόδων όπως η ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού. Έτσι στόχος είναι η ανάπτυξη τεχνολογιών τέτοιων ώστε η παραγωγή του υδρογόνου να επιτυγχάνεται με τη χρήση φθηνών πρώτων υλών αλλά το προϊόν παραγωγής, δηλαδή το αέριο υδρογόνο, να είναι εξίσου αποδοτικό και καθαρό όσο θα ήταν και η απευθείας χρήση αερίου υδρογόνου ως καυσίμου. Σε μια τέτοια διαδικασία μπορεί να χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη, για την παραγωγή υδρογόνου, το βιοαέριο ή το φυσικό αέριο. Μερικές ενδεικτικές διαδικασίες παραγωγής υδρογόνου καυσίμου παρουσιάζονται παρακάτω.

3.3 Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου

Παραγωγή υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού

Η μέθοδος αυτή προκαλεί το διαχωρισμό του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο με την επίδραση συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος (DC). Η πηγή συνδέεται με δύο ηλεκτρόδια όπου στο ηλεκτρόδιο της ανόδου δημιουργούνται φυσαλίδες οξυγόνου ενώ στο ηλεκτρόδιο της καθόδου φυσαλίδες υδρογόνου με ποσότητα διπλάσια του παραγόμενου οξυγόνου. Το πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι παράγεται υδρογόνο με μεγάλο βαθμό καθαρότητας.

Παραγωγή υδρογόνου με μερική οξείδωση

Το υδρογόνο παράγεται από τη μερική οξείδωση κυρίως του φυσικού αερίου και άλλων υδρογονανθράκων. Αυτό επιτυγχάνεται με την καύση του σε παρουσία οξυγόνου σε συνθήκες ατελούς καύσης η οποία οδηγεί τελικά στη παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα CO και υδρογόνου H_2 .

Παραγωγή υδρογόνου με αεριοποίηση (απανθράκωση γαιάνθρακα)

Η μέθοδος αυτή παράγει υδρογόνο μέσω της αεριοποίησης γαιάνθρακα ή άλλων υδρογονανθράκων κατά την οποία μέσω της θερμικής διάσπασης παράγεται αέριο μίγμα όπου με την προσθήκη ατμού και τη χρήση καταλύτη λαμβάνουμε υδρογόνο και ποσότητες μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα.

Παραγωγή υδρογόνου με θερμική διάσπαση

Τα καύσιμα μπορεί να είναι διάφοροι υδρογονάνθρακες, τα οποία σε υψηλές θερμοκρασίες απουσία οξυγόνου διαχωρίζονται σε υδρογόνο H_2 και καθαρό άνθρακα με μορφή λεπτής σκόνης.

3.4 Παραγωγή υδρογόνου με αναμόρφωση βιοαερίου

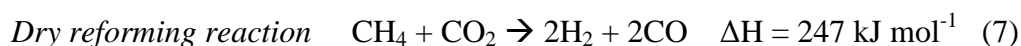
3.4.1 Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης

Η αντίδραση της αναμόρφωσης με ατμό και η ξηρή αναμόρφωση έχουν μεγάλες βιομηχανικές εφαρμογές, αφού είναι εφικτή η παραγωγή ανανεώσιμου υδρογόνου καυσίμου από πηγές ενέργειας όπως η βιομάζα. Το μίγμα με το οποίο τροφοδοτείται το σύστημα αναμόρφωσης μπορεί να έχει προέλθει ως προϊόν από την επεξεργασία αποβλήτων. Το βιοαέριο μπορεί να χαρακτηριστεί ως απόβλητο με μεγάλη ενεργειακή αξία αφού αποτελείται από σημαντικές ποσότητες μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα. Το βιοαέριο είναι ένα αέριο μίγμα με κύρια συστατικά όπως είπαμε το CH_4 και το CO_2 , το οποίο παράγεται από τη βιοποικοδόμιση βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων μέσω διεργασιών αναερόβιας χώνευσης. Οι μέθοδοι αξιοποίησης του βιοαερίου ενεργειακά έχουν πολλά πλεονεκτήματα αφού, εκμεταλλεύονται και διαχειρίζονται αέριο μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, αέρια που αποτελούν αέρια του θερμοκηπίου και συμβάλλουν σε μεγάλο βαθμό στο φαινόμενο του θερμοκηπίου όταν απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα. Επίσης τέτοιου είδους μονάδες εκμεταλλεύονται ως πρώτες ύλες αέρια, με μικρή οικονομική αξία και το αποτέλεσμα των διεργασιών είναι προϊόντα μεγαλύτερης οικονομικής και εμπορικής αξίας.

Η σύσταση του βιοαερίου μπορεί να διαφοροποιείται αναλόγως την τοποθεσία, τον τρόπο παραγωγής, την πηγή των αποβλήτων (διαφορετικά είδη βακτηριδίων), καθώς και από τη χρονική περίοδο, αφού η παραγωγή του βασίζεται σε τοπική βάση. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο η τυπική σύσταση του μπορεί να διακυμανθεί ως εξής: μεθάνιο CH_4 (50-75 %) διοξείδιο του άνθρακα CO_2 (25-45 %) υδρογόνο H_2 (0-1%) άζωτο N_2 (0-2 %) και ίσως κάποιες δευτερεύουσες ουσίες. Η βασική εκμετάλλευση του βιοαερίου όταν δεν απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας του καυσίμου σε λόγο CH_4/CO_2 , σύσταση η οποία προκαλεί προβλήματα σε συμβατικούς καυστήρες, είναι η καύση του, για την παραγωγή θερμότητας, μια χαμηλής αξίας και ποιότητας ενέργειας.

Η εκμετάλλευση του βιοαερίου και η αξιοποίηση του μέσω της ξηρής αναμόρφωσης και κατ' επέκταση η χρήση των προϊόντων σε κυψελίδες καυσίμου, για ερευνητικό σκοπό, τα τελευταία χρόνια έχει αποκτήσει ενδιαφέρον. Οι κυψελίδες καυσίμου αποτελούν διατάξεις μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική χωρίς να υπόκεινται σε περιορισμούς απόδοσης όπως η παραγωγή ενέργειας μέσω θερμικών ή άλλων μηχανών που περιορίζονται στην απόδοσή τους (carnot ,απόδοση <40%) ,ενώ τυπικά η παραγωγή ενέργειας από μια διάταξη κυψελίδας καυσίμου μπορεί να είναι 70% και μάλιστα με φιλικό τρόπο προς το περιβάλλον. Είναι δυνατόν να επιτευχθεί απευθείας η αναμόρφωση του βιοαερίου μέσα σε κυψέλη καυσίμου με τροφοδοσία καυσίμου βιοαερίου, αφού οι αντιδράσεις της ξηρής αναμόρφωσης μπορούν να λάβουν χώρα πάνω στο ηλεκτρόδιο της ανόδου παράλληλα με τις αντιδράσεις μεταφορά φορτίου της κλασικής λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου [9][11].

Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μετατρέπει τα βασικά συστατικά του βιοαερίου Σε υδρογόνο H_2 και μονοξείδιο του άνθρακα CO . Η συγκεκριμένη αντίδραση είναι εξαιρετικά ενδόθερμη, μετατρέποντας τα προϊόντα του βιοαερίου σε ένα προϊόν (syngas) μεγάλης αξίας, που ενδέχεται η χρήση του σε άλλες χημικές διεργασίες. Η βασική αντίδραση της διαδικασίας είναι :



Παράλληλα με την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα και η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό καθώς και η αντίδραση διάσπασής του CO όπως φαίνεται ακολούθως:

Reverse Water Gas Shift:



Boudouard Reaction:



CO reduction:



CH_4 decomposition:



Η ενεργή φάση του συστήματος αναμόρφωσης μπορεί να υποστεί δηλητηρίαση. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην πρόσμιξη υλικών που υπάρχουν στο ρεύμα εισόδου, αφού έτσι καθορίζεται και ο βαθμός καθαρότητας του μίγματος τροφοδοσίας, και τα οποία παρεμποδίζουν την ενεργό φάση του καταλύτη. Έτσι, γίνεται εναπόθεση στους πόρους του καταλύτη, με αποτέλεσμα να μειώνεται η δραστηριότητα του καταλύτη αφού μειώνεται η ειδική του επιφάνεια. Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της διεργασίας της αναμόρφωσης είναι η εναπόθεση του άνθρακα πάνω στην ενεργό φάση που προέρχονται από την αέρια φάση.

Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου με διοξείδιο του άνθρακα είναι ένας μηχανισμός όπου τα τελευταία χρόνια παρουσιάζει έντονο ενδιαφέρον σε ερευνητικό επίπεδο. Ο μηχανισμός αυτός μέσω κάποιων συγκεκριμένων καταλυτών, που συμμετέχουν στις αντιδράσεις, οδηγεί στην μετατροπή ενός αερίου μίγματος το οποίο αποτελεί για κάποιες διεργασίες παραπροϊόν, αλλά ταυτόχρονα και επιβλαβές αέριο μίγμα για το περιβάλλον και για την ατμόσφαιρα, σε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα μέσω της αναμόρφωσης.

Τα προϊόντα αυτά εκτός από τη χρήση τους στη χημική βιομηχανία, αλλά και γενικότερα στη βιομηχανία, όπου έχουν αναφερθεί κάποιες διαδικασίες και διεργασίες εκμετάλλευσης, μπορούν επίσης να αποτελούν καύσιμο για συστήματα κυψελίδων καυσίμου, ακόμα και απευθείας τροφοδοσία του βιοαερίου στις κυψελίδες καυσίμου. Η τελευταία διαδικασία αποτελεί μια αρκετά ελκυστική πρόταση μειώνοντας έτσι σημαντικά το κόστος παραγωγής των προϊόντων (υδρογόνο) αλλά και κατασκευής τέτοιων συστημάτων, αφού πλέον δεν αποτελούν εξωτερική μονάδα, αναμόρφωσης. Βασικό στοιχείο κατά την εφαρμογή της αναμόρφωσης του βιοαερίου σε κυψελίδες καυσίμου είναι η επιλογή των κατάλληλων καταλυτών που θα χρησιμοποιηθούν σε τέτοιες διατάξεις ώστε η διεργασία της αναμόρφωσης να είναι αποδοτική. Έτσι η προσοχή εστιάζεται σε καταλύτες που ενδέχεται να έχουν υψηλή απόδοση, ενεργότητα, σταθερότητα, αλλά και μικρή παρουσίαση φαινομένων δηλητηρίασης και εναπόθεσης άνθρακα.

Μια τέτοια διαδικασία μελέτης της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου πραγματοποιήθηκε κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Η μελέτη περιελάμβανε την επιλογή των υλικών που είναι κατάλληλα για χρήση στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης, για την παρασκευή των κατάλληλων καταλυτών, τον τρόπο παρασκευής τους και τέλος, την πειραματική μελέτη της συμπεριφοράς των καταλυτών σε μείγμα προσομοιωμένου βιοαερίου, εξεταζόμενη υπό συνθήκες σταθερότητας του καταλύτη, όπως και υπό συνθήκες διαφοροποίησης των συστάσεων του ρεύματος τροφοδοσίας.

3.4.2 Δηλητηρίαση καταλυτών

Το σημαντικότερο πρόβλημα που παρουσιάζεται στην διεργασία της αναμόρφωσης του βιοαερίου αφορά στους καταλύτες, αφού απενεργοποιούνται οι ικανότητες κατάλυσής τους λόγω της εναπόθεσης άνθρακα στην επιφάνειά τους. Ο σχηματισμός του άνθρακα οφείλεται στις αντιδράσεις που αναφέρθηκαν και παραπάνω (9), (11), και αυτές είναι η αντίδραση Boudouard και η αντίδραση αποσύνθεσης του μεθανίου αντίστοιχα.

Boudouard Reaction:



CH₄ decomposition:



Όπως φαίνεται, όταν το μεθάνιο σχηματίζεται με μεγαλύτερο ρυθμό από αυτόν που με τον οποίο αεριοποιείται τότε ο άνθρακας που παράγεται εναποτίθεται στην επιφάνεια των καταλυτών, προκαλώντας έτσι τη σταδιακή απενεργοποίησή τους. Ο σχηματισμός του άνθρακα μειώνεται όταν το σύστημα αναμόρφωσης λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες πραγματοποίησης της αναμόρφωσης ευνοούνται οι αντιδράσεις απενεργοποίησης. Σε θερμοκρασίες μικρότερες των 600° C κυριαρχεί η αντίδραση αποσύνθεσης του μεθανίου (methane decomposition), ενώ σε θερμοκρασίες μεταξύ των θερμοκρασιών 600-700° C λαμβάνουν χώρα και οι δύο αντιδράσεις (methane decomposition +Boudouard reaction). [11]

4^ο Κεφάλαιο Πειραματικό μέρος

4.1 Εισαγωγή

Για την μελέτη της διεργασίας της ξηρής αναμόρφωσης στη συγκεκριμένη εργασία παρασκευάστηκαν διάφοροι τύποι καταλυτών με σκοπό την μελέτη τους υπό συνθήκες λειτουργίας, τον τρόπο συμπεριφοράς τους, καθώς και την ανάδειξη των βέλτιστων αποδόσεων των καταλυτών.

Όλοι οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν είχαν ως βάση τους το ιρίδιο (Ir) και παρακάτω εμφανίζονται τα ονόματα των καταλυτών όπως αναγράφονται στην παρούσα εργασία:

- Ir / Al
- Ir / Al-Ce
- Ir / CeO₂
- Ir/ Al-Ce-Zr
- Ir/ Al-Ce-La

Οι παραπάνω πέντε καταλύτες δοκιμάστηκαν σε τροφοδοσίες αέριου μίγματος προσομοιωμένου βιοαερίου διαφόρων συστάσεων (CO₂/CH₄), ήτοι πλούσιες (CO₂/CH₄=1/1,8), πτωχές (CO₂/CH₄=1,8/1) ή στοιχειομετρικές (CO₂/CH₄=1/1) για κάθε σειρά από τους καταλύτες. Με εξαίρεση τον καταλύτη ιριδίου σε φορέα γ-Al₂O₃ (Ir/Al) ο οποίος μελετήθηκε μόνο για την σύσταση (CO₂/CH₄=1,8/1).

Αναλυτικά οι συστάσεις των καταλυτών παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3: Σύσταση καταλυτών που παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν

Ir/ Al	1 wt% Ir / γ-Al ₂ O ₃
Ir / Al-Ce	1 wt% Ir / 80% wt γ-Al ₂ O ₃ –20% wtCe _{0,2}
Ir / CeO ₂	1 wt% Ir / CeO ₂
Ir/ Al-Ce-Zr	1 wt% Ir / 80wt% γ-Al ₂ O ₃ – 20 wt% Ce _{0,5} - Zr _{0,5} O ₂
Ir/ Al-Ce-La	1 wt% Ir / 80wt% γ-Al ₂ O ₃ – 20 wt% Ce _{0,8} - La _{0,2} O ₃

Η μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς του μηχανισμού της ξηρής αναμόρφωσης (dry reforming), στον αντιδραστήρα λειτουργίας, πραγματοποιήθηκε υπό τροφοδοσία ενός μίγματος προσομοιωμένου βιοαερίου, όπου η σύστασή του αποτελούταν από CH₄/CO₂, χωρίς την προσθήκη άλλων ουσιών, και σε διάφορες συστάσεις βιοαερίου. Σκοπός της εργασίας είναι να αποκτηθεί μια γενική εικόνα της

συμπεριφοράς των καταλυτικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν αλλά και της καταλληλότητας των για την μετέπειτα χρήση τους σε τέτοιου είδους διεργασίες. Η πειραματική διάταξη την οποία χρησιμοποιήσαμε για τη μελέτη της διεργασίας της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου (με διοξείδιο του άνθρακα) είναι μια διαδικασία συνεχούς λειτουργίας. Η αξιολόγηση της καταλυτικής απόδοσης των καταλυτών πραγματοποιήθηκε σε αυλωτό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης συνεχούς ροής, κατασκευασμένο από χαλαζία διαμέτρου 3mm. Το όργανο το οποίο χρησιμοποιείται για την τελική ανάλυση των προϊόντων και αποτελεσμάτων, και είναι συνδεδεμένα στη συνολική πειραματική διάταξη, είναι ένας αέριος χρωματογράφος.

Η αέρια χρωματογραφία είναι μια τεχνική διαχωρισμού και χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό αέριων μιγμάτων προς τα επιμέρους συστατικά του, ανάμεσα σε μια κινητή αέρια φάση και μια στατική στερεή φάση, με διαδοχικές κατανομές των αναλυτών μεταξύ της κινητής και της στερεής φάσης. Οι επιμέρους διεργασίες που αποδίδουν το διαχωρισμό αυτό είναι η ικανότητα προσρόφησης των συστατικών του μίγματος στη στερεή φάση, καθώς επίσης η έκλυση τους από την αέρια κινητή φάση, μέσω της ροής αδρανούς αερίου, έτσι ώστε να εξέρχονται από τη στήλη καταλήγοντας στο κατάλληλο ανιχνευτή με ταυτόχρονη καταγραφή, των αποτελεσμάτων σε συνδεδεμένο με το χρωματογράφο ηλεκτρονικό υπολογιστή.

4.2 Παρασκευή καταλυτών

Η παρασκευή των καταλυτών ιριδίου έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Η φόρτιση του ιριδίου είναι 1% wt και οι καταλύτες είναι υποστηριγμένοι σε φορείς αλουμίνας Al_2O_3 , όπως επίσης και σε τροποποιημένα οξείδια, όπως οξείδιο του δημητρίου CeO_2 , οξείδιο του ζirkονίου ZrO_2 και οξείδιο του λανθανίου La_2O_3 .

Πίνακας 4 : Πρόδρομες ενώσεις των φορέων των καταλυτών

Όνομα	Πρόδρομη ένωση	Χημικός τύπος	Εταιρία
Iridium	iridium(III) chloride hydrate 99,9%	$\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Abcr GmbH & CO.KG
Cerium oxide	Cerium Nitrate Hexahydrate trace metal basis 99,9%	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Zirconium oxide	Zirconium (IV) oxide 99,99%	ZrO_2	Aldrich
Lanthanum oxide	-	La_2O_3	Merck
Aluminum oxide	-		Engelhard

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των καταλυτών είναι η μέθοδος του υγρού εμποτισμού, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, και περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα:

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι σε μορφή σκόνης όπου αρχικά ζυγίζονται σε ζυγό ακριβείας για τον προσδιορισμό της στοιχειομετρικής ποσότητας που θα χρησιμοποιηθεί. Η πρόδρομη ένωση του ιριδίου $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ διαλύεται σε νερό δισαπασταγμένο σε ποτήρι ζέσεως όπου επικρατούν συνθήκες συνεχούς ανάδευσης (μαγνητική ανάδευση). Οι φορείς που χρησιμοποιούνται προστίθενται στην συνέχεια αργά ώστε να επιτευχθεί ο υγρός εμποτισμός, και αναδεύονται υπό σταθερή θερμοκρασία περίπου 80°C μέχρις ότου εξατμιστεί το δισαπασταγμένο νερό. Όταν το ίζημα έχει ακόμα ημίρρευστη μορφή απομακρύνουμε από τη συσκευή ανάδευσης, και ξηραίνεται για την απομάκρυνση της περιεχόμενης υγρασίας σε πυριατήριο με σταθερή θερμοκρασία 110°C για 12 ώρες. Ακολουθεί λειοτρίβιση και κοσκίνισμα του καταλύτη. Τέλος, οι καταλύτες τοποθετούνται στο φούρνο όπου γίνεται η αναγωγή υπό συνεχή ροή 50% κ. ο H_2 σε He στους 400°C για 2h, και τελική αναγωγή σε θερμοκρασία 850°C για 1h υπό συνεχή ροή 1% H_2 σε He .

4.3 Πειραματική διάταξη μελέτης ξηρής αναμόρφωσης βιοαερίου

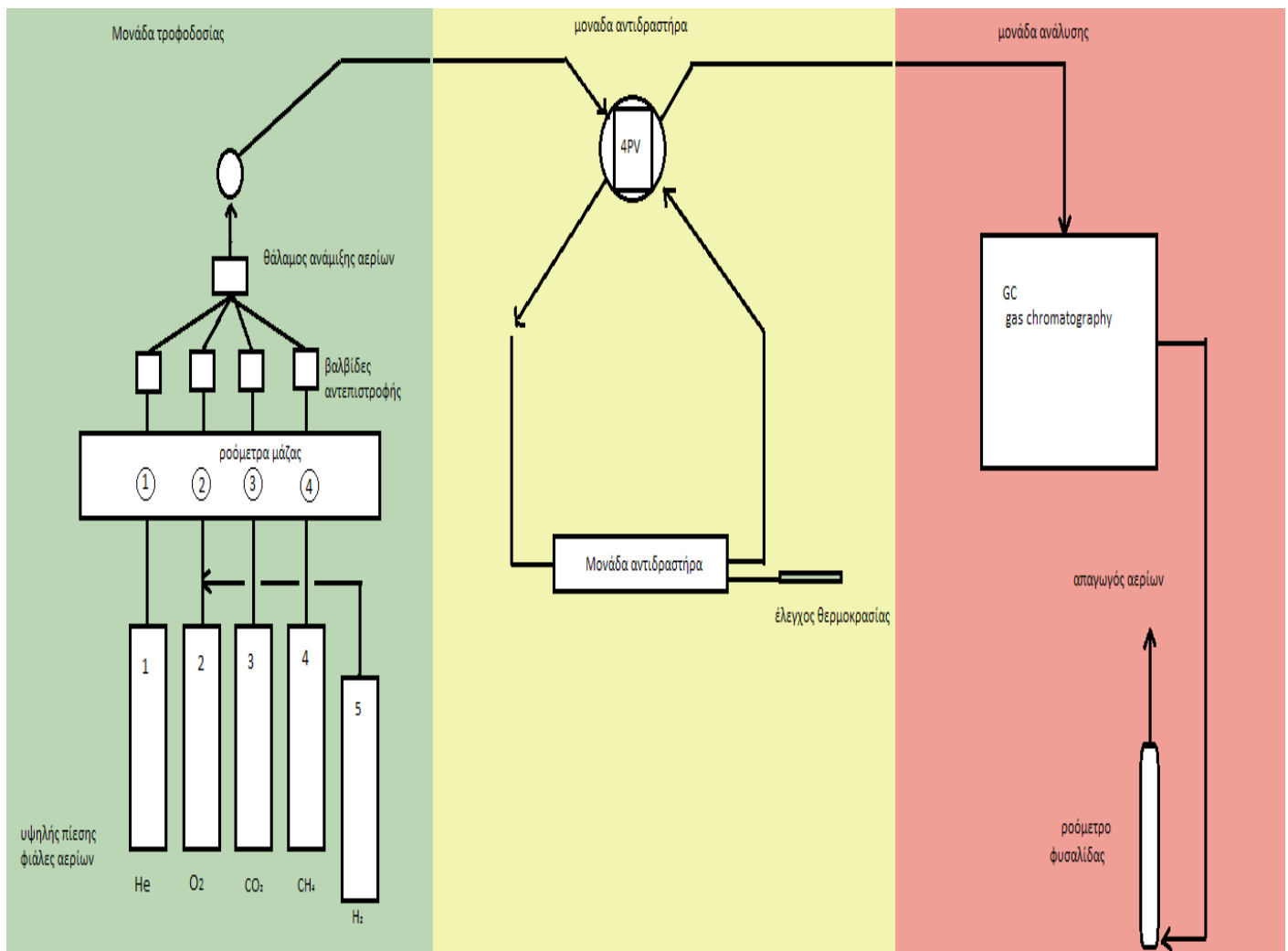
Οι πειραματικές μετρήσεις που λάβανε μέρος στο εργαστήριο με σκοπό την παρατήρηση των συνθηκών λειτουργίας του συστήματος της ξηρής αναμόρφωσης σύστασης βιοαερίου, αλλά και τη μελέτη των αποτελεσμάτων των δοκιμών των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη έρευνα, διεξήχθησαν σε ένα πειραματικό σύστημα, όπου η διάταξη του περιελάμβανε τις ακόλουθες μονάδες:

Επιμέρους μονάδες πειραματικής διάταξης:

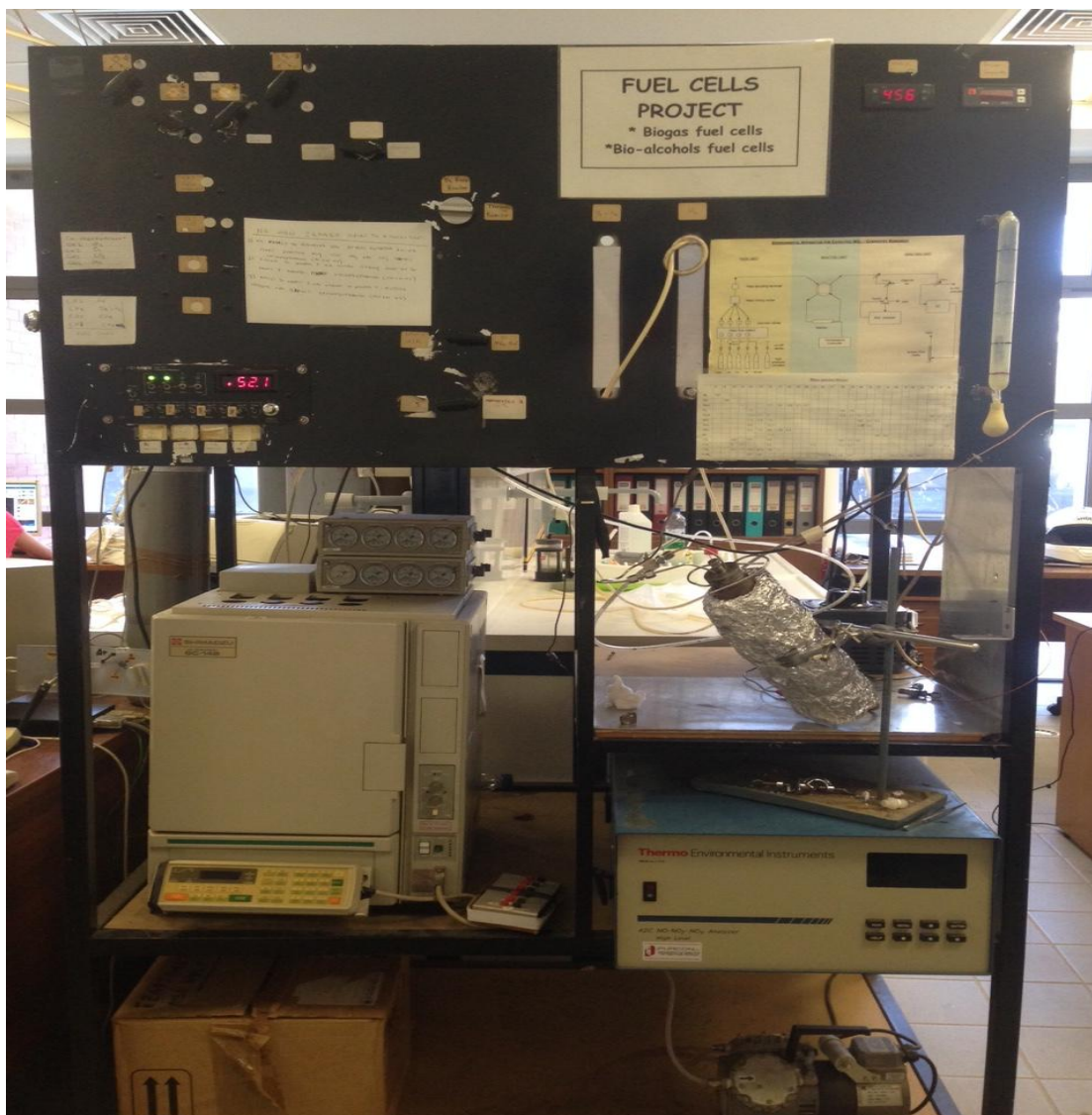
- Μονάδα τροφοδοσίας
- Μονάδα αντιδραστήρα
- Μονάδα ανάλυσης

Από τις παραπάνω μονάδες ο αντιδραστήρας μέσα στον οποίο πραγματοποιήθηκε η μελέτη της αναμόρφωσης του βιοαερίου αποτελεί την κεντρική μονάδα του συνολικού συστήματος μελέτης της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου. Στις επόμενες δύο σχηματικές αναπαραστάσεις παρουσιάζονται η πειραματική διάταξη στην οποία έλαβαν χώρα οι πειραματικές διαδικασίες και μελέτες όπως επίσης η φωτογραφία της πειραματικής διάταξης όπως αυτή είναι εγκαταστημένη στο εργαστήριο εικόνες 12 και 13 αντίστοιχα, στο οποίο πραγματοποιήθηκε η έρευνα (Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών, στη Σχολή Μηχανικών

Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης στα Χανιά, Lab. of Physical Chemistry & Chemical Processes , PCCP lab).



Εικόνα12: Γραφική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης



Εικόνα 13 : Απεικόνιση πειραματικής εγκατάστασης για τη μελέτη της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου με διοξείδιο του άνθρακα

Η μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης πραγματοποιήθηκε με προσομοιωμένο μίγμα βιοαερίου CH_4 και CO_2 , διαφόρων συστάσεων, και πιο συγκεκριμένα μια σύσταση πλούσια σε μεθάνιο, μία σύσταση φτωχή σε μεθάνιο, και τέλος μία ισομοριακή σύσταση. Τα αέρια αυτά τροφοδοτούνται στο σύστημα λειτουργίας μέσω φιαλών υψηλής πίεσης που περιέχουν τα εν λόγω αέρια και του συστήματος τροφοδοσίας. Τα αέρια αυτά, τα οποία είναι καθορισμένης σύστασης και είναι πιστοποιημένα από την Messer Hellas, όπως και τα υπόλοιπα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν για τις ανάγκες της μελέτης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 5 : Αέρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας (οι συστάσεις θεωρούνται ότι είναι υψηλής καθαρότητας περίπου 100%, εκτός του οξυγόνου όπως φαίνεται παραπάνω)

Αέριο		Σύσταση	Εταιρία
Μεθάνιο	CH ₄	100%	Air liquide Hellas αεβα
Διοξείδιο του άνθρακα	CO ₂	99,998% = 100%	Αεριοσκόπιο Ελλάς α.ε
Οξυγόνο	O ₂	20,29% O ₂ rest He	Linde gas Λιντε Ελλάς επε
Υδρογόνο	H ₂	100%	Sol Hellas
Ήλιο	He	99,999%=100%	Linde gas Λιντε Ελλάς επε

Η μονάδα ανάλυσης που χρησιμοποιείται για τη συνεχή επίβλεψη και ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων που συμμετέχουν στις διαδικασίες των πειραμάτων αποτελείται από έναν αέριο χρωματογράφο (GC), ο οποίος εξήγαγε τα αποτελέσματα των συστάσεων κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης καυσίμου βιοαερίου. Για τις ανάγκες του πειράματος χρησιμοποιήθηκε αέριο χρωματογράφος τύπου SHIMADJU GC 14-B, ο οποίος ήταν εξοπλισμένος με έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας TCD και δύο χρωματογραφικές στήλες, Molecular Sieve 5A και Porapak N (PN) σε θερμοκρασία λειτουργίας 40° C. Η δεύτερη από τις αναφερθείσες χρωματογραφικές στήλες χρησιμοποιήθηκε στη διεξαγωγή των πειραμάτων και το φέρον αέριο του χρωματογράφου ήταν το αργό (Ar). Τα αποτελέσματα καταγράφονταν σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος ήταν εξοπλισμένος με κατάλληλο λογισμικό και ήταν συνδεδεμένος με τον αέριο χρωματογράφο.

Η μονάδα τροφοδοσίας περιλαμβάνει εκτονωτές πίεσης και μανόμετρα για τον έλεγχο και επίβλεψη των αερίων τροφοδοσίας, καθώς και μετρητές ροής μάζας (MSK-247) για τη ρύθμιση της παροχής του κάθε αερίου. Έτσι, αναλόγως της συστάσεως που κάθε φορά εξετάζεται οι παροχές των αερίων ρυθμίζονται κάθε φορά από τα ροόμετρα μάζας. Το μίγμα προσομοιωμένου βιοαερίου παράγεται σε κατάλληλο θάλαμο που αποτελεί και το θάλαμο τροφοδοσίας του αντιδραστήρα και βρίσκεται μετά τις εξόδους των ροόμετρων μάζας.

Βασική μονάδα της πειραματικής διάταξης αποτελεί και η βαλβίδα τεσσάρων θέσεων που (4PV) η οποία είναι συνδεδεμένη με το θάλαμο τροφοδοσίας πριν τον αντιδραστήρα. Μέσω της βαλβίδας επιλέγεται εάν το αέριο μίγμα του βιοαερίου θα σταλεί στον αντιδραστήρα και έπειτα στον αέριο χρωματογράφο για την ανάλυση των προϊόντων της αντίδρασης, είτε θα σταλεί το μείγμα εισόδου πριν την τροφοδότησή του στον αντιδραστήρα για τη ανάλυση της σύστασης των αντιδρώντων του αερίου μίγματος.

Ο καταλύτης τοποθετείται υπό στερεή μορφή μάζας 100 mg στο εσωτερικό του αντιδραστήρα κατασκευασμένου από χαλαζία και συγκρατείται μεταξύ δύο φραγμάτων υαλοβάμβακα. Ο αντιδραστήρας βρίσκεται τοποθετημένος σε κατάλληλα κατασκευασμένο φούρνο με μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας (T<1000° C). Η θερμοκρασία του αντιδραστήρα που επιθυμείτε επιτυγχάνεται με ένα τροφοδοτικό, όπου όταν πραγματοποιείται αύξηση στην τάση του, μέσω αντιστάσεων, που υπάρχουν στο φούρνο αυξάνεται και η θερμοκρασία στο εσωτερικό του. Για τον

έλεγχου της θερμοκρασίας λειτουργίας του φούρνου, αλλά και της θερμοκρασίας των καταλυτών που συμμετέχουν στις αντιδράσεις, τοποθετείται θερμοστοιχείο τύπου K, στο κέντρο της καταλυτικής επιφάνειας, κοντά στην επιφάνεια του καταλύτη.

Τέλος για τον υπολογισμό και τον έλεγχο της συνολικής ογκομετρικής παροχής τόσο των αντιδρώντων όσο και των προϊόντων του συστήματος χρησιμοποιείται ροόμετρο φυσαλίδας. Η λειτουργία του οποίου βασίζεται στην εξής θεωρία: μια φυσαλίδα που δημιουργείται στο κάτω μέρος κυλινδρικού σωλήνα (φυσαλίδα από σαπουνόνερο) παρασύρεται από τη ροή στο πάνω μέρος του σωλήνα. Έτσι αφού έχει γίνει ορατό μπορούμε να χρονομετρήσουμε τη διαδρομή που θα κάνει το μίγμα μας για ένα συγκεκριμένο τμήμα του σωλήνα, και γνωρίζοντας ένα σταθερό όγκο, τμήμα κατάλληλα διαβαθμισμένο κατά μήκος του κυλινδρικού σωλήνα (όγκος τμήματος 10cm^3), μπορούμε να υπολογίσουμε την ογκομετρική παροχή σε κυβικά εκατοστά ανά λεπτό cm^3/min .

4.4 Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στη δοκιμή των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα έρευνα περιλαμβάνει τις ακόλουθες διαδικασίες.

Μελέτη της σταθερότητας των καταλυτών σε προσομοιωμένο καύσιμο βιοαέριο για διαφορετικές συστάσεις του βιοαερίου. Συγκεκριμένα:

- $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1,8 / 1$ φτωχή σύσταση σε μεθάνιο
- $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1 / 1$ ισομοριακή σύσταση
- $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1 / 1,8$ πλούσια σύσταση σε μεθάνιο

Οι δύο επιμέρους μελέτες πάνω στις καταλυτικές ιδιότητες των υλικών που χρησιμοποιήσαμε περιλάμβαναν:

- Για τις συγκεκριμένες συστάσεις και για καθεμία ξεχωριστά ακολουθήθηκε η διαδικασία δοκιμής σταθερότητας του καταλύτη στον αντιδραστήρα σε συνθήκες ξηρής αναμόρφωσης, δοκιμή σταθερότητας για διάρκεια πέντε ωρών ($t = 5 \text{ h}$) σε θερμοκρασία 750°C . (1)
- Έγινε επίσης η μελέτη της εναλλαγής αερίων σε κύκλους αναγωγής και οξείδωσης του δείγματος και συγκεκριμένα για την ισομοριακή σύσταση του αερίου μίγματος ($\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1 / 1$). (2)

Η διαδικασία (1) σταθερότητας ακολουθούσε τα εξής βήματα για τη διεξαγωγή της μελέτης.

1. Αύξηση της θερμοκρασίας με σταθερό ρυθμό στο εσωτερικό του αντιδραστήρα πλησιάζοντας τη θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος περίπου 700° C παρέχοντας στο σύστημα He.
2. Αλλαγή των αερίων που περνάν από τον αντιδραστήρα και εισαγωγή του αέριου μίγματος CH₄/CO₂ συνολικής παροχής 50 cm³/min.
3. Σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στους 750° C και παρακολούθηση του συστήματος και καταγραφή των αποτελεσμάτων λειτουργίας του, για διάρκεια συνολικά 5 ωρών συνεχόμενης λειτουργίας.
4. Με τη συμπλήρωση της απαιτούμενης ώρας, ξεκινά η μείωση της θερμοκρασίας και η ψύξη του αντιδραστήρα από τους 750° C, με ροή He από το εσωτερικό του αντιδραστήρα.

Η διαδικασία (2) εναλλαγής αερίων, σε κύκλους εναλλαγής οξείδωσης και αναγωγής του δείγματος, περιλαμβάνει:

Ξεκινώντας σε όλες τις περιπτώσεις από «φρέσκο» καταλύτη (δηλ. καταλύτη που δεν έχει υποστεί κανένα βήμα οξείδωσης μέχρι εκείνη τη στιγμή) καταγράφουμε την καταλυτική απόδοση του συστήματος σε συνθήκες τροφοδοσίας βιοαερίου σύστασης CO₂/CH₄=1/1 σε μια ροή F_{t,in}= 50cm³/min, και T=750°C. Κατόπιν υποβάλλουμε τον καταλύτη σε οξείδωση με ροή 20% κ.ο. O₂ σε He για 1 h, ακολουθούμενη από αναγωγή με 2% κ.ο. H₂ σε He για 30 min. Η διαδικασία αυτή αντιστοιχεί στον πρώτο κύκλο οξείδωσης-αναγωγής. Μετά από αυτό τον κύκλο ελέγχουμε και πάλι την απόδοση του συστήματος εισάγοντας και πάλι ροή βιοαερίου στις ίδιες συνθήκες από τις οποίες ξεκινήσαμε και αφήνουμε τον καταλύτη να έλθει σε κατάσταση σταθερής απόδοσης. Κατόπιν επαναλαμβάνουμε ένα δεύτερο κύκλο οξείδωσης-αναγωγής πανομοιότυπο με τον πρώτο και στο τέλος του ελέγχουμε και πάλι την απόδοση του συστήματος στις επιλεγμένες συνθήκες.

Πίνακας 6 : Παρουσίαση δεδομένων των διαδικασιών οξείδωσης και αναγωγής

	Χρόνος (h)	Αέριο	Σύσταση	Θερμοκρασία (°C)
Οξείδωση	1	O ₂	20,29 %	750
Αναγωγή	0,5	H ₂ σε He	2 %	750

Με το πέρας των δύο κύκλων οξείδωσης και αναγωγής συνεχίζεται το βήμα 4 της προηγούμενης διαδικασίας που αφορά την μείωση της θερμοκρασίας και το πέρας της διαδικασίας.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η διεξαγωγή του πειράματος των κύκλων αναγωγής-οξείδωσης του δείγματος πραγματοποιείται μετά από τα πειράματα σταθερότητας που αναφέρθηκαν παραπάνω, για τις τρεις διαφορετικές συστάσεις του βιοαερίου. Η διαδικασία των κύκλων αναγωγής και οξείδωσης είναι αρκετά ενδιαφέρουσα αφού χρησιμοποιείται στην βιομηχανία για την ανάκτηση απενεργοποιημένων καταλυτών

που συμμετέχουν σε διεργασίες αναμόρφωσης εξαιτίας της εναπόθεσης του άνθρακα στις επιφάνειες των καταλυτών. Οπότε η διαδικασία αυτή είναι σημαντική αφού θέλουμε να δούμε τις συμπεριφορές των καταλυτών καθώς και τη σταθερότητάς τους σε τέτοιου είδους μεθόδους.

5^ο Κεφάλαιο - Μελέτη πειραματικής διάταξης της αναμόρφωσης βιοαερίου

5.1 Εισαγωγή

Η καταλληλότητα ή μη ενός καταλύτη για τη χρήση του σε μια διαδικασία, όπως η αναμόρφωση του βιοαερίου με διοξείδιο του άνθρακα, κρίνεται όσον αφορά την ενεργότητα, την εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα και της σταθερότητα στο χρόνο λειτουργίας του συστήματος. Ένας ακόμα βασικός παράγοντας που επηρεάζει την καταλληλότητα χρήσης ενός καταλύτη είναι η τάση του για εναπόθεση άνθρακα, και η πιθανότητα απενεργοποίησης του συστήματος κατά τη διάρκεια λειτουργίας του και τέλος το κόστος παρασκευής του καταλύτη.

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν σε καταλύτες ιριδίου, στις δύο συνθήκες πειραμάτων που αναλύθηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι καταλύτες που κατασκευάστηκαν και δοκιμάστηκαν στο σύστημα λειτουργίας, της αναμόρφωσης του βιοαερίου που μελετήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία. Παρακάτω παρουσιάζονται τα ονόματα των καταλυτών και οι αναλυτικές τους συστάσεις (Πίνακας 7).

Πίνακας 7 : Συστάσεις καταλυτών που κατασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν

Ir/ Al	1 wt% Ir / γ -Al ₂ O ₃
Ir / Al-Ce	1 wt% Ir / 80wt % γ -Al ₂ O ₃ – 20 wt % Ce
Ir / CeO ₂	1 wt% Ir / CeO ₂
Ir/ Al-Ce-Zr	1 wt% Ir / 80wt % γ -Al ₂ O ₃ – 20 wt % Ce _{0,5} - Zr _{0,5} O ₂
Ir/ Al-Ce-La	1 wt% Ir / 80wt % γ -Al ₂ O ₃ – 20 wt % Ce _{0,8} - La _{0,2} O ₃

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραμάτων. Το πρώτο είναι η μελέτη της απόδοσης και σταθερότητας των καταλυτικών συστημάτων διάρκειας πέντε ωρών ενώ το δεύτερο σκέλος αφορούσε τους κύκλους εναλλαγής αερίων, οι οποίοι περιλάμβαναν διαδοχικές διεργασίες οξείδωσης και αναγωγής του καταλύτη. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν εκφράζονται ως μετατροπές και αποδόσεις παραγωγής των επιθυμητών προϊόντων. Τα αέρια που εξετάζονται είναι: το μεθάνιο (CH₄), το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το υδρογόνο (H₂) και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Οι μετατροπές αφορούν το μεθάνιο (CH₄) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), ενώ οι παραγωγές αφορούν το υδρογόνο (H₂) και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Οι εξισώσεις υπολογισμού των μετατροπών παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 8)

Πίνακας 8 : Εξισώσεις μετατροπών και παραγωγών αερίων του συστήματος

Αέριο			Μαθηματικός τύπος
μεθάνιο	CH ₄	X (%) CH ₄	$\frac{F_{t,in} \times P_{CH_4,in} - F_{t,out} \times P_{CH_4,out}}{F_{t,in} \times P_{CH_4,in}} \times 100$
διοξείδιο του άνθρακα	CO ₂	X (%) CO ₂	$\frac{F_{t,in} \times P_{CO_2,in} - F_{t,out} \times P_{CO_2,out}}{F_{t,in} \times P_{CO_2,in}} \times 100$
υδρογόνο	H ₂	Y (%) H ₂	$\frac{F_{t,out} \times P_{H_2,out}}{2 \times F_{t,in} \times P_{H_2,in}} \times 100$
μονοξείδιο του άνθρακα	CO	Y (%) CO	$\frac{F_{t,out} \times P_{CO,out}}{F_{t,in} \times P_{CH_4,in} + F_{t,in} \times P_{CO_2,in}} \times 100$

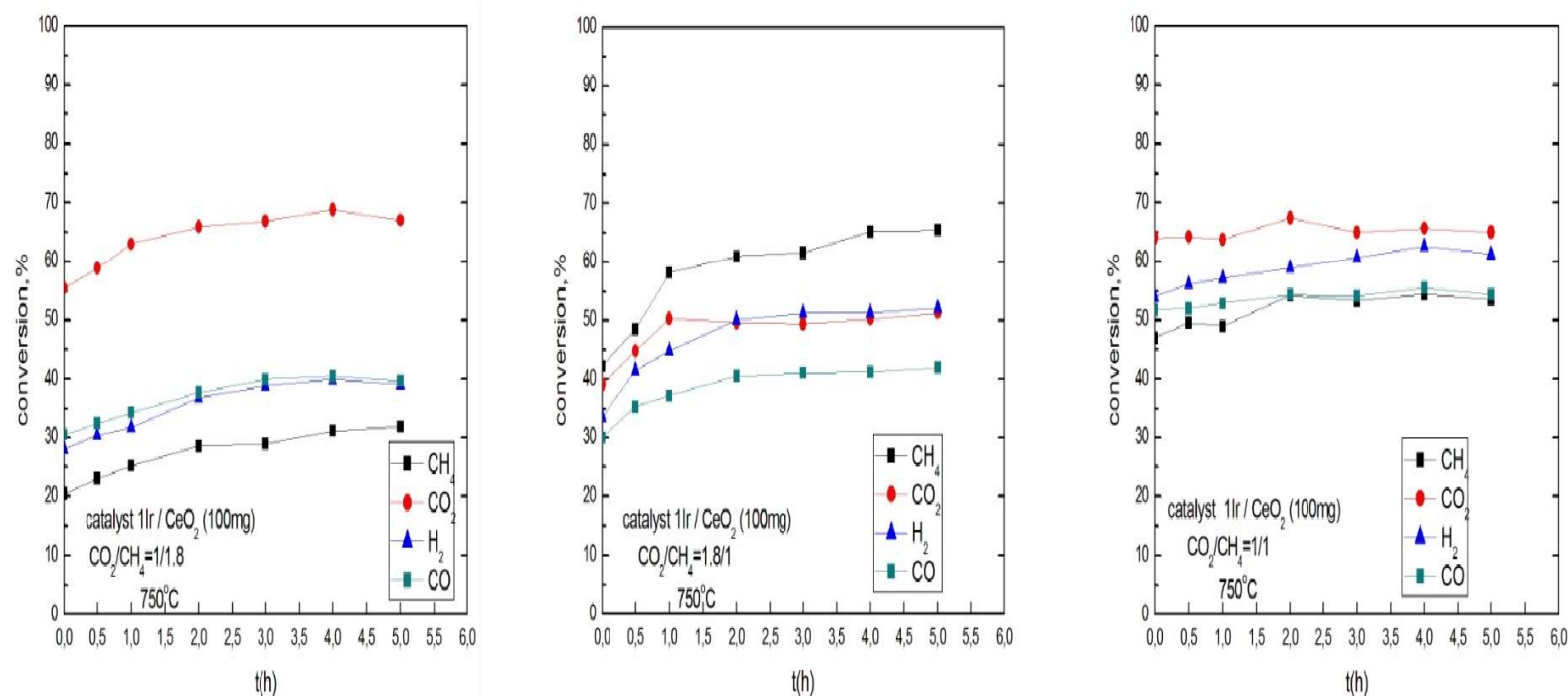
5.2 Πειράματα απόδοσης και σταθερότητας

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα των μετατροπών- παραγωγών για τους διάφορους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στην εν λόγω έρευνα για τις διάφορες συστάσεις προσομοιωμένου βιοαερίου και υπό σταθερές συνθήκες μίγματος τροφοδοσίας και θερμοκρασίας. Τα διαγράμματα των πειραμάτων σταθερότητας παρουσιάζονται σε σειρά και για τις τρεις συστάσεις προσομοιωμένου βιοαερίου. Εξαίρεση αποτελεί ο καταλύτης Ir/Al ο οποίος εξετάζεται για μια σύσταση CO₂/CH₄ =1,8/1. Για όλους τους καταλύτες που εξετάστηκαν στην συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία παρατηρείται ότι για τις πέντε ώρες συνεχής λειτουργίας οι αποδόσεις των καταλυτών, και συγκεκριμένα οι μετατροπές και οι παραγωγές των αερίων αυξάνονται με το χρόνο ή σταθεροποιούνται μέχρι το τέλος των πειραμάτων. Μικρές τυχόν μειώσεις των μετατροπών που ακολουθούνται στην πλειοψηφία τους από αυξήσεις, ενδέχεται να οφείλονται σε διαταράξεις των συνθηκών λειτουργίας της πειραματικής διάταξης, είτε αυτό αφορά την αύξηση ή την μείωση της θερμοκρασίας, είτε αφορά τις συστάσεις τροφοδοσίας. Παρατηρήθηκε επίσης η μεγάλη διαφοροποίηση των τιμών των μετατροπών με την διαφοροποίηση των συστάσεων τροφοδοσίας στην είσοδο του συστήματος, γεγονός που θεωρείται λογικό καθώς η διαφορετική σύσταση του βιοαερίου επηρεάζει τα αποτελέσματα των μετατροπών κατά τη διαδικασία της αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα.

Η σύσταση CO₂/CH₄ =1/1,8 παρουσιάζει μεγάλη μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα, όπως αντίστοιχα και μικρή μετατροπή του μεθανίου, αναλογικά με τις άλλες δύο εξεταζόμενες συστάσεις, και αυτό συμβαίνει λόγω της πλούσιας σε μεθάνιο σύστασης. Συγκεκριμένα η συγκέντρωση του μεθανίου κατά τη διαδικασία της αντίδρασης είναι μεγάλη με αποτέλεσμα να υπάρχει περίσσεια της ποσότητας αυτής που δεν συμμετέχει στην αντίδραση της αναμόρφωσης, και ως εκ τούτου στην έξοδο, και στο τέλος της διαδικασίας το μεθάνιο βρίσκεται με ένα μεγάλο ποσοστό αναλλοίωτο, και χωρίς να έχει αντιδράσει, στο αέριο μίγμα εξόδου. Ανάλογο φαινόμενο παρουσιάζεται και στην σύσταση CO₂/CH₄ =1,8/1, φτωχή σε μεθάνιο σύσταση, όπου το ίδιο φαινόμενο ισχύει για το διοξείδιο του άνθρακα. Στη συγκεκριμένη σύσταση όμως, και για όλο το πλήθος των καταλυτών που δοκιμάστηκαν, παρατηρείται η μείωση επίσης της παραγωγής του μονοξειδίου του άνθρακα [CO], αφού σε σχέση με τις άλλες δύο εξεταζόμενες συστάσεις η παραγωγή του παρατηρείται μειωμένη. Η παραγωγή του μονοξειδίου του άνθρακα

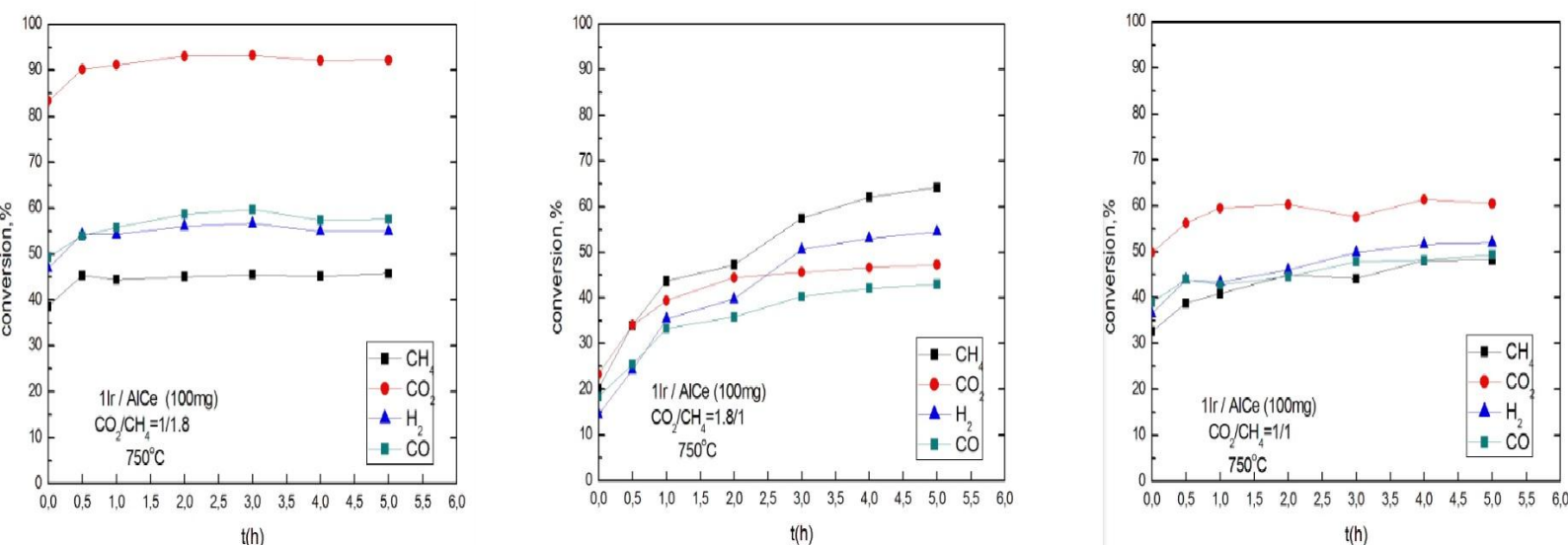
παρουσιάζεται σταθερή στην περίπτωση του καταλύτη ιριδίου με φορέα οξείδιο του δημητρίου (Σχήμα1), για το σύνολο των εξεταζόμενων συστάσεων. Τέλος για το συνολικό πλήθος των καταλυτών, υπό τις πειραματικές συνθήκες του πειράματος σταθερότητας παρατηρήθηκε ότι για τη σύσταση του βιοαερίου $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,8/1$, οι καταλύτες δείχνουν μεγαλύτερες μετατροπές- παραγωγές από ότι στις άλλες δύο εξεταζόμενες συστάσεις, (Σχήμα1 έως Σχήμα 5).

Καταλύτης ιριδίου σε φορέα οξειδίου του δημητρίου (CeO_2)



Σχήμα 1: Η καταλυτική συμπεριφορά του Ir σε φορέα οξειδίου του δημητρίου (CeO_2) ως προς το χρόνο λειτουργίας, με τροφοδοσία βιοαερίου σε τρεις διαφορετικές συστάσεις όπως παρουσιάζονται συγκριτικά στα παραπάνω διαγράμματα $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1/1,8 - 1,8/1 - 1/1$ αντίστοιχα . Φόρτιση καταλύτη $w=100\text{mg}$ και ολική ροή τροφοδοσίας του αντιδραστήρα $F_{\text{in}}= 50 \text{ cm}^3/\text{min}$

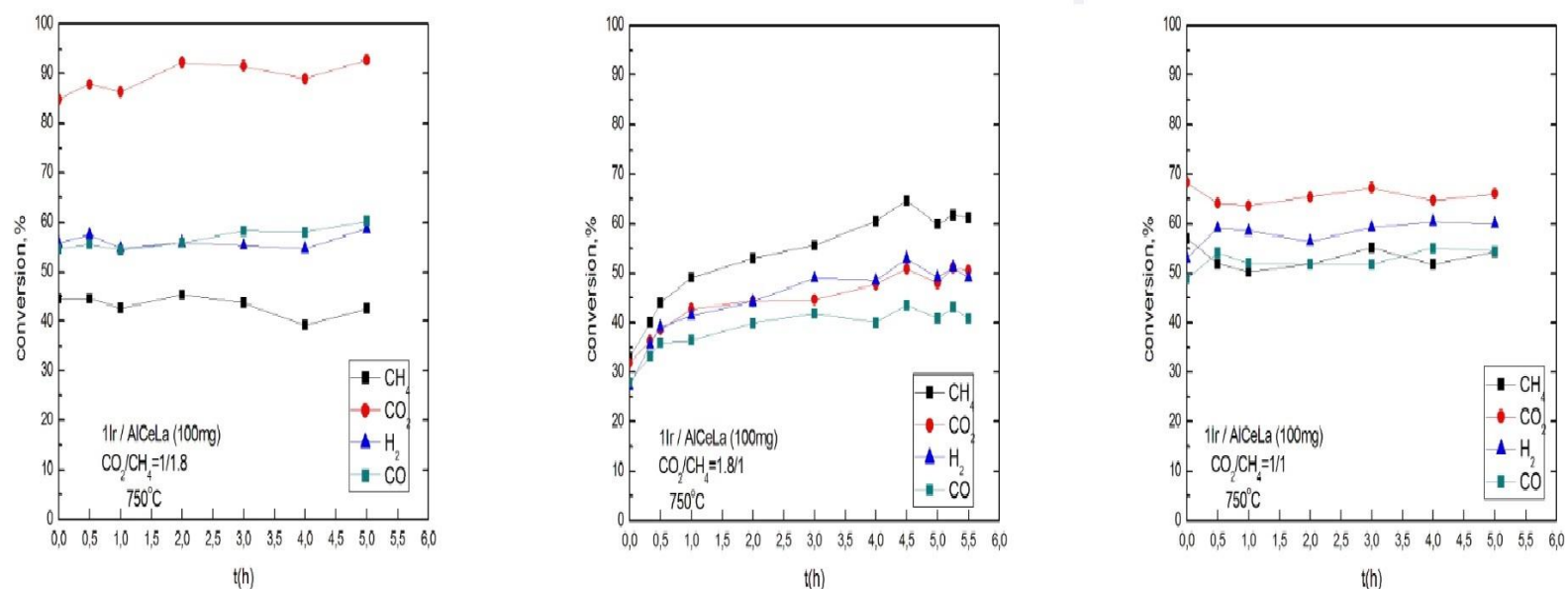
Καταλύτης ιριδίου σε μικτό φορέα αλουμίνας (Al_2O_3)- οξειδίου του δημητρίου (CeO_2)



Σχήμα 2: Η καταλυτική συμπεριφορά του Ir σε μικτό φορέα αλουμίνας (Al_2O_3)-οξειδίου του δημητρίου (CeO_2) ως προς το χρόνο λειτουργίας, με τροφοδοσία βιοαερίου σε τρεις διαφορετικές συστάσεις όπως παρουσιάζονται συγκριτικά στα παραπάνω διαγράμματα $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1/1.8 - 1.8/1 - 1/1$ αντίστοιχα. Φόρτιση καταλύτη $w=100\text{mg}$ και ολική ροή τροφοδοσίας του αντιδραστήρα $F_{\text{in}} = 50 \text{ cm}^3/\text{min}$

Στα σχήματα 1, 2 παρατηρείται ότι η χρήση της αλουμίνας ως φορέα στους καταλύτες ιριδίου αυξάνει την ενεργότητα του καταλύτη, παρουσιάζοντας μεγαλύτερη απόδοση στις μετατροπές-παραγωγές των αερίων σε σύγκριση με τη χρήση του οξειδίου του δημητρίου ως υπόστρωμα του καταλύτη. Αυτό φαίνεται από τα συγκριτικά διαγράμματα του σχήματος 5, όπου ο καταλύτης Ir/Al για τη εξεταζόμενη σύσταση $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1.8/1$, παρουσιάζει μετατροπές της τάξης 60-90% και συγκεκριμένα $[\text{CO}_2]=70\%$, $[\text{CH}_4]=90\%$, $[\text{H}_2]=80\%$, $[\text{CO}]=60\%$.

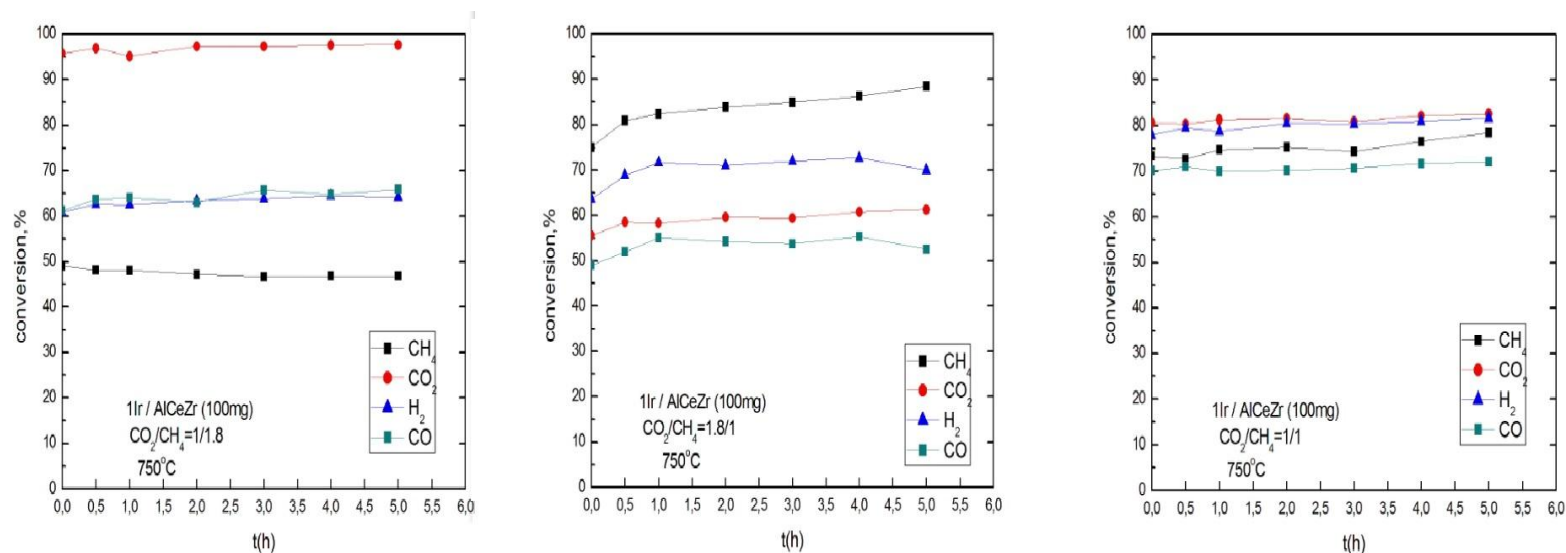
Καταλύτης ιριδίου σε μικτό φορέα αλουμίνας (Al_2O_3)- οξειδίου του δημητρίου (CeO_2)- οξειδίου του λανθανίου (La_2O_3)



Σχήμα 3: Η καταλυτική συμπεριφορά του Ir σε μικτό φορέα αλουμίνας(Al_2O_3)- οξειδίου του δημητρίου (CeO_2)- οξειδίου του λανθανίου (La_2O_3) ως προς το χρόνο λειτουργίας, με τροφοδοσία βιοαερίου σε τρεις διαφορετικές συστάσεις όπως παρουσιάζονται συγκριτικά στα παραπάνω διαγράμματα $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1/1,8 - 1,8/1 - 1/1$ αντίστοιχα . Φόρτιση καταλύτη $w=100\text{mg}$ και ολική ροή τροφοδοσίας του αντιδραστήρα $F_{\text{in}}= 50 \text{ cm}^3/\text{min}$

Καταλύτης ιριδίου σε μικτό φορέα αλουμίνας(Al_2O_3)- οξειδίου του δημητρίου (CeO_2)- οξειδίου του ζirkονίου (ZrO_2)

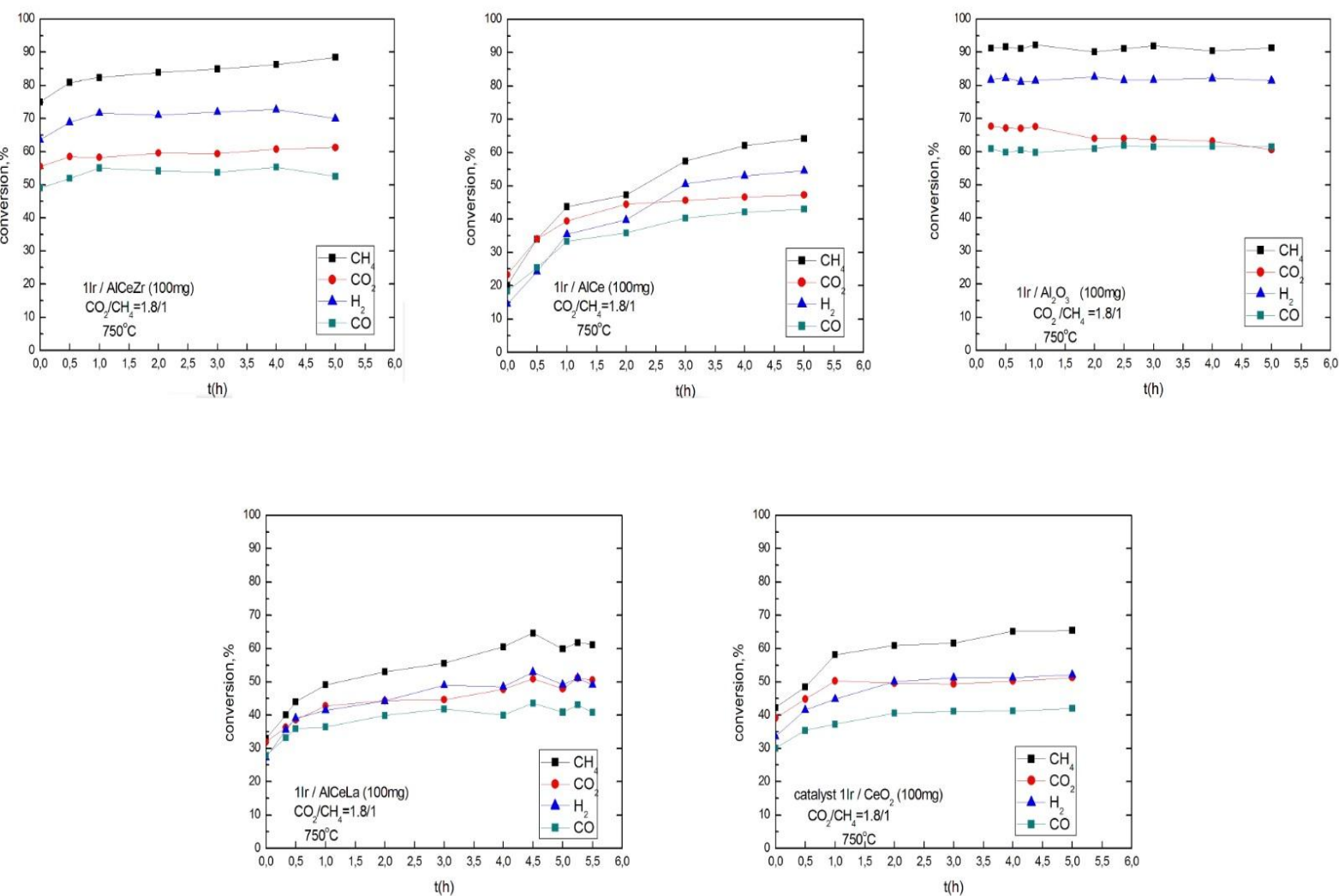
Στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται η συμπεριφορά του καταλύτη Ir/ Al - Ce - Zr , όπου ο συγκεκριμένος καταλύτης παρουσιάζει για το σύνολο των εξεταζόμενων συστάσεων την πιο αποδοτική συμπεριφορά, όσον αφορά τις μετατροπές και τις παραγωγές των επιθυμητών προϊόντων που συμμετέχουν στην εξεταζόμενη αντίδραση, καθώς και εξαιρετικά μεγάλη σταθερότητα.



Σχήμα 4: Η καταλυτική συμπεριφορά του Ir σε μικτό φορέα αλουμίνας (Al₂O₃)-οξειδίου του δημητρίου (CeO₂)- οξειδίου του ζirkονίου (ZrO₂) ως προς το χρόνο λειτουργίας, με τροφοδοσία βιοαερίου σε τρεις διαφορετικές συστάσεις όπως παρουσιάζονται συγκριτικά στα παραπάνω διαγράμματα CO₂/CH₄ = 1/1,8 – 1,8/1-1/1 αντίστοιχα . Φόρτιση καταλύτη w=100mg και ολική ροή τροφοδοσίας του αντιδραστήρα Fin= 50 cm³/min

Καταλύτης ιριδίου σε φορέα αλουμίνας(Al₂O₃)

Για τον συγκεκριμένο καταλύτη το πείραμα της σταθερότητας υποβλήθηκε για μία από τις τρεις εξεταζόμενες συστάσεις του βιοαερίου, και συγκεκριμένα για τη σύσταση CO₂/CH₄ =1,8/1. Στο Σχήμα 5 παρουσιάζονται τα διαγράμματα των πειραμάτων σταθερότητας συγκριτικά για όλους τους καταλύτες που μελετήθηκαν σε σύσταση βιοαερίου CO₂/CH₄ =1,8/1.



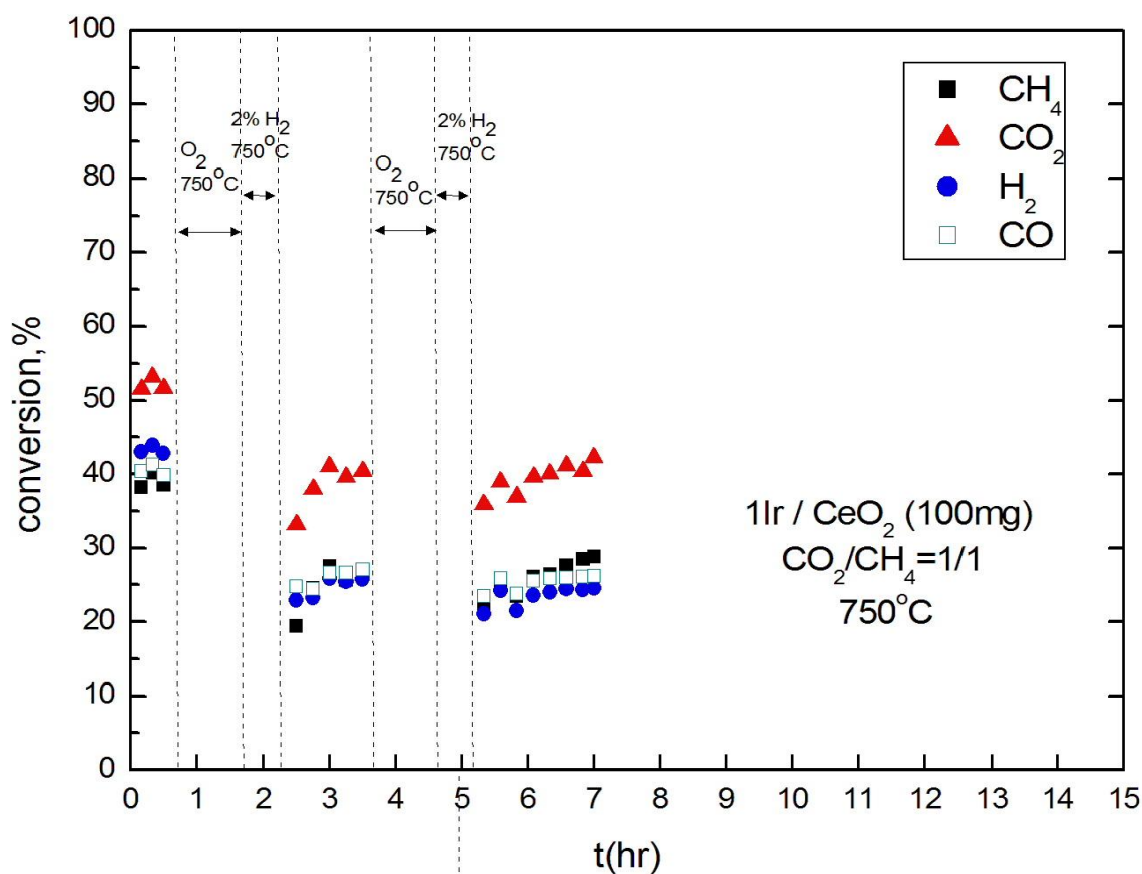
Σχήμα 5: Η καταλυτική συμπεριφορά του Ir σε φορέα αλουμίνιας(Al₂O₃), (πάνω αριστερά). Συγκριτικά διαγράμματα των μετατροπών και των παραγωγών για τους καταλύτες που κατασκευάστηκαν, σε σύσταση βιοαερίου CO₂/CH₄ = 1,8/1. Παρουσιάζεται η καταλυτική συμπεριφορά του Ir στους διάφορους φορείς ως προς το χρόνο λειτουργίας, Φόρτιση καταλύτη w=100mg και ολική ροή τροφοδοσίας του αντιδραστήρα F_{in}= 50 cm³/min

5.3 Πειράματα επιβολής διαδοχικών κύκλων οξείδωσης-αναγωγής

Τα πειράματα διαδοχικών κύκλων οξείδωσης και αναγωγής των καταλυτών πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες προσομοιωμένου βιοαερίου σύστασης CO₂/CH₄ = 1/1. Όλη η πειραματική διαδικασία εξελίσσεται στους 750°C, με συνολική τροφοδοσία μίγματος εισόδου F_{in}= 50 cm³/min. Τα αποτελέσματα του πειράματος για τους καταλύτες που μελετήθηκαν παρουσιάζονται γραφικά παρακάτω. Οι παύσεις των μετατροπών στα διαγράμματα περιγράφουν χρονικά τις διαδικασίες οξείδωσης και αναγωγής που υποβλήθηκαν οι καταλύτες.

Καταλύτης ιριδίου σε φορέα οξειδίου του δημητρίου (CeO_2)

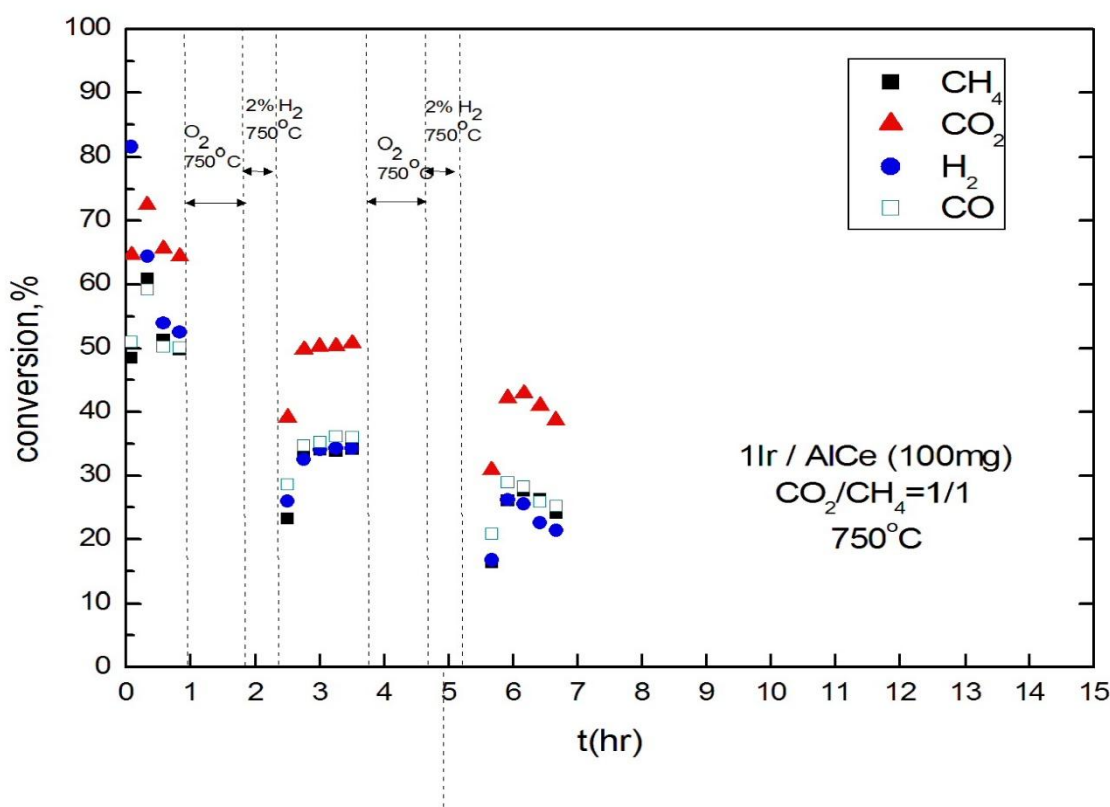
Στο Σχήμα 6 απεικονίζεται η συμπεριφορά του καταλύτη Ir/Ce στη διαδικασία των διαδοχικών κύκλων αναγωγής και οξείδωσης στους οποίους υποβλήθηκε. Παρατηρούμε ότι με την ολοκλήρωση του πρώτου κύκλου υπάρχει μια μείωση των αποδόσεων της τάξης 10-15% , ενώ το μεθάνιο έχει μια μείωση της τάξης του 20%. Αντιθέτως με την ολοκλήρωση και του δεύτερου κύκλου παρατηρούμε ότι τέτοιας τάξεως μείωση των αποδόσεων δεν παρατηρείται. Οι μειώσεις που υφίστανται είναι μηδαμινές, της τάξης του 5%. Οπότε και ένας τρίτος κύκλος οξείδωσης-αναγωγής ενδέχεται να μην επηρεάσει τις αποδόσεις μετατροπών και παραγωγών των επιθυμητών προϊόντων.



Σχήμα 6: Η καταλυτική συμπεριφορά του Ir σε φορέα οξειδίου του δημητρίου (CeO_2) ως προς το χρόνο λειτουργίας, σε συνθήκες εναλλαγής αερίων, διαδοχικούς κύκλους αναγωγής και οξείδωσης (οξείδωση με 20% O_2 και αναγωγή με 2% H_2 σε He). Μετά από κάθε κύκλο η απόδοση του καταλύτη ελέγχεται στη σύσταση του μίγματος τροφοδοσίας $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1/1$, και σε συνθήκες όμοιες με τις συνθήκες του πειράματος σταθερότητας του καταλύτη (Φόρτιση καταλύτη $w=100\text{mg}$ και ολική ροή τροφοδοσίας του αντιδραστήρα $F_{\text{in}}=50\text{ cm}^3/\text{min}$)

Καταλύτης ιριδίου σε μικτό φορέα αλουμίνας (Al_2O_3)- οξειδίου του δημητρίου (CeO_2)

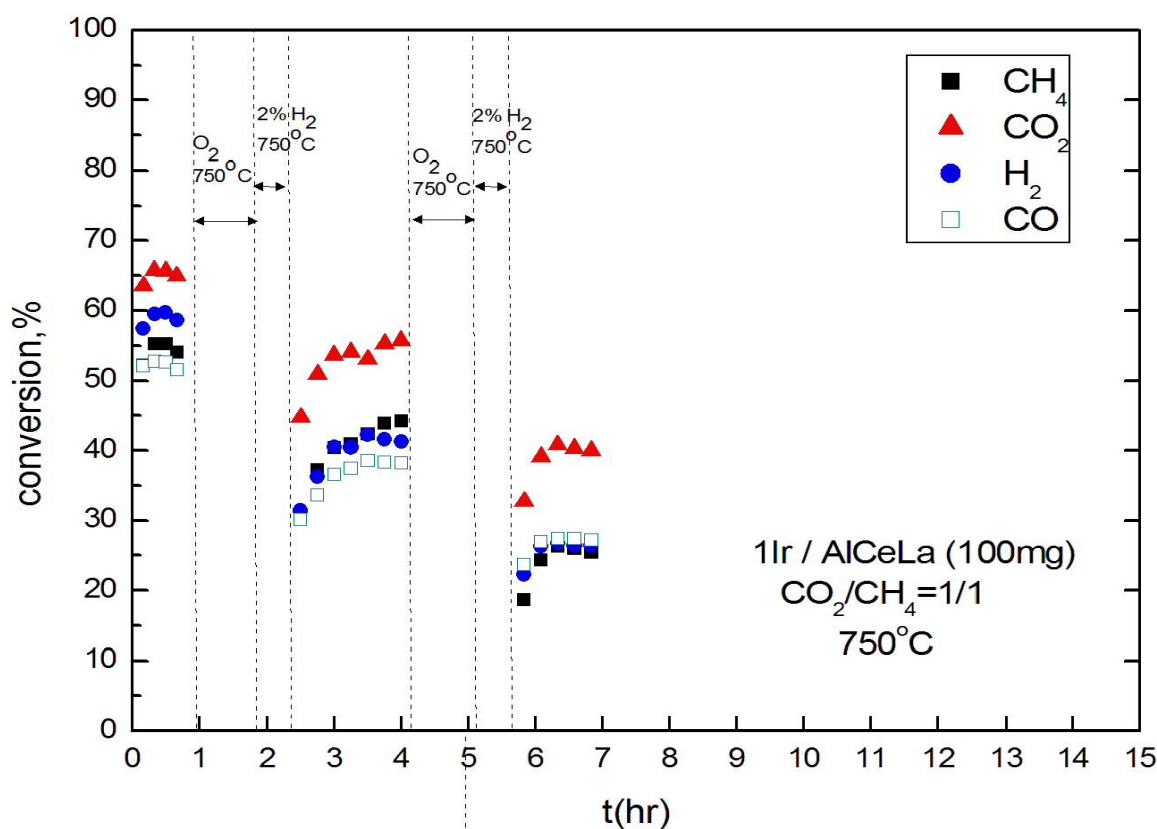
Στο Σχήμα 7 απεικονίζεται η συμπεριφορά του καταλύτη Ir/Al-Ce συνολικά όταν υποβλήθηκε στη διαδικασία των διαδοχικών κύκλων οξείδωσης και αναγωγής. Παρατηρούμε κάποιας τάξεως μείωση των αποδόσεων μεγαλύτερη από αυτή που παρατηρήθηκε για τον καταλύτη Ir/Ce (Σχήμα 6). Η εν λόγω μείωση για τη συνολική διαδικασία είναι της τάξης του 40%, ενώ στο δεύτερο κύκλο αναγωγής-οξείδωσης η μείωση είναι μικρότερη συγκριτικά με τον πρώτο κύκλο (~25% μείωση στον πρώτο κύκλο, ~10% μείωση στον δεύτερο κύκλο). Οι συνολικές αποδόσεις (μετατροπές-παραγωγές) των επιθυμητών προϊόντων τελικά μειώνονται περίπου στο 30-40%.



Σχήμα 7: Η καταλυτική συμπεριφορά του Ir σε μικτό φορέα αλουμίνας (Al_2O_3)- οξειδίου του δημητρίου (CeO_2) ως προς το χρόνο λειτουργίας, σε συνθήκες εναλλαγής αερίων, διαδοχικούς κύκλους αναγωγής και οξείδωσης (οξείδωση με 20% O_2 και αναγωγή με 2% H_2 σε He). Μετά από κάθε κύκλο η απόδοση του καταλύτη ελέγχεται στη σύσταση του μίγματος τροφοδοσίας $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1/1$, και σε συνθήκες όμοιες με τις συνθήκες του πειράματος σταθερότητας του καταλύτη (Φόρτιση καταλύτη $w=100\text{mg}$ και ολική ροή τροφοδοσίας του αντιδραστήρα $F_{\text{in}}=50\text{ cm}^3/\text{min}$)

Καταλύτης ιριδίου σε μικτό φορέα αλουμίνας(Al_2O_3)- οξειδίου του δημητρίου (CeO_2)- οξειδίου του λανθανίου (La_2O_3)

Όμοια όπως και με τον καταλύτη Ir/Al-Ce έτσι και για τον Ir/Al-Ce-La (Σχήμα 8), υπάρχει μια ανάλογη μείωση μετά το τέλος της διαδικασίας των κύκλων αναγωγής και οξείδωσης, και οι μειώσεις των αποδόσεων συνολικά είναι περίπου της τάξης του 30-35% (~15% στο τέλος κάθε κύκλου).

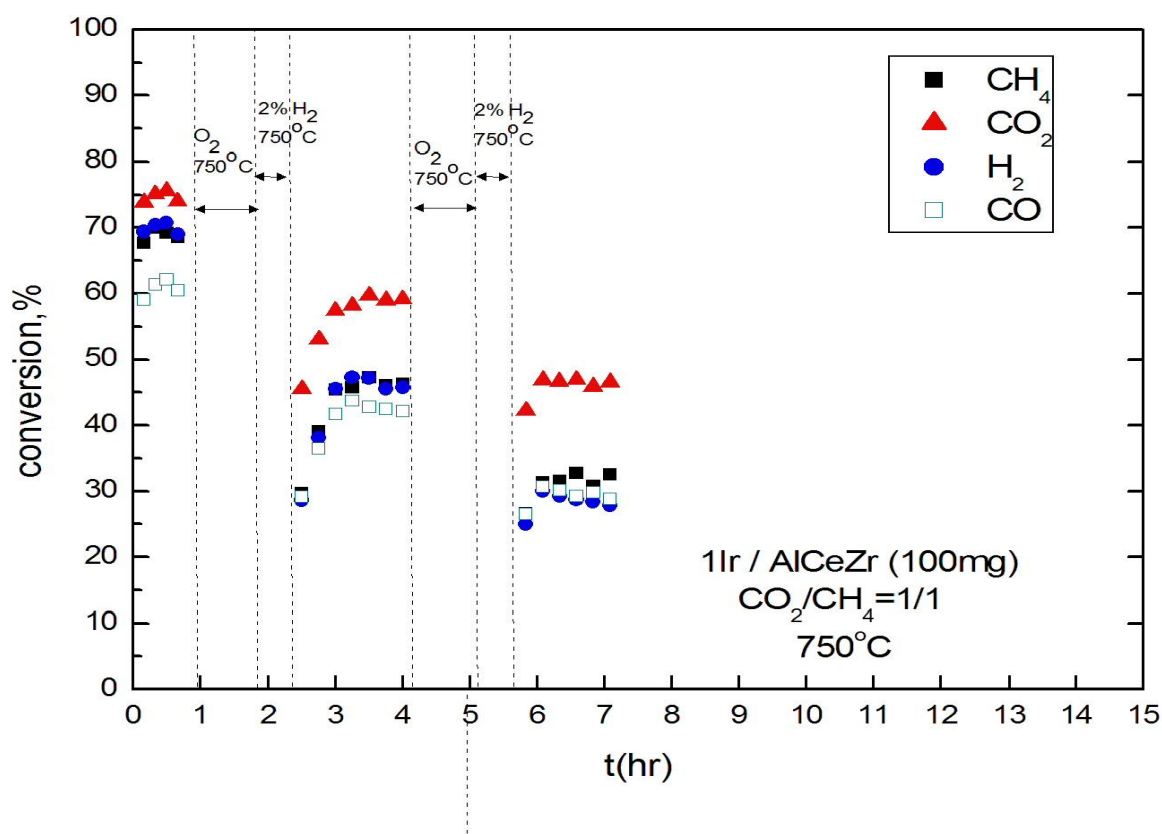


Σχήμα 8: Η καταλυτική συμπεριφορά του Ir σε μικτό φορέα αλουμίνας(Al_2O_3)-οξειδίου του δημητρίου (CeO_2)- οξειδίου του λανθανίου (La_2O_3) ως προς το χρόνο λειτουργίας, σε συνθήκες εναλλαγής αερίων, διαδοχικούς κύκλους αναγωγής και οξείδωσης (οξείδωση με 20% O_2 και αναγωγή με 2% H_2 σε He). Μετά από κάθε κύκλο η απόδοση του καταλύτη ελέγχεται στη σύσταση του μίγματος τροφοδοσίας $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1/1$, και σε συνθήκες όμοιες με τις συνθήκες του πειράματος σταθερότητας του καταλύτη (Φόρτιση καταλύτη $w=100\text{mg}$ και ολική ροή τροφοδοσίας του αντιδραστήρα $F_{\text{in}}= 50 \text{ cm}^3/\text{min}$)

Καταλύτης ιριδίου σε μικτό φορέα αλουμίνας(Al_2O_3)-οξειδίου του δημητρίου (CeO_2)- οξειδίου του ζirkονίου (ZrO_2)

Στο Σχήμα 9 παρουσιάζεται η συμπεριφορά του καταλύτη Ir/ Al-Ce-Zr για τους διαδοχικούς κύκλους οξείδωσης και αναγωγής. Όπως και με τους προηγούμενους καταλύτες παρατηρείται μια συνολική μείωση των αποδόσεων της τάξης του 30-40%.

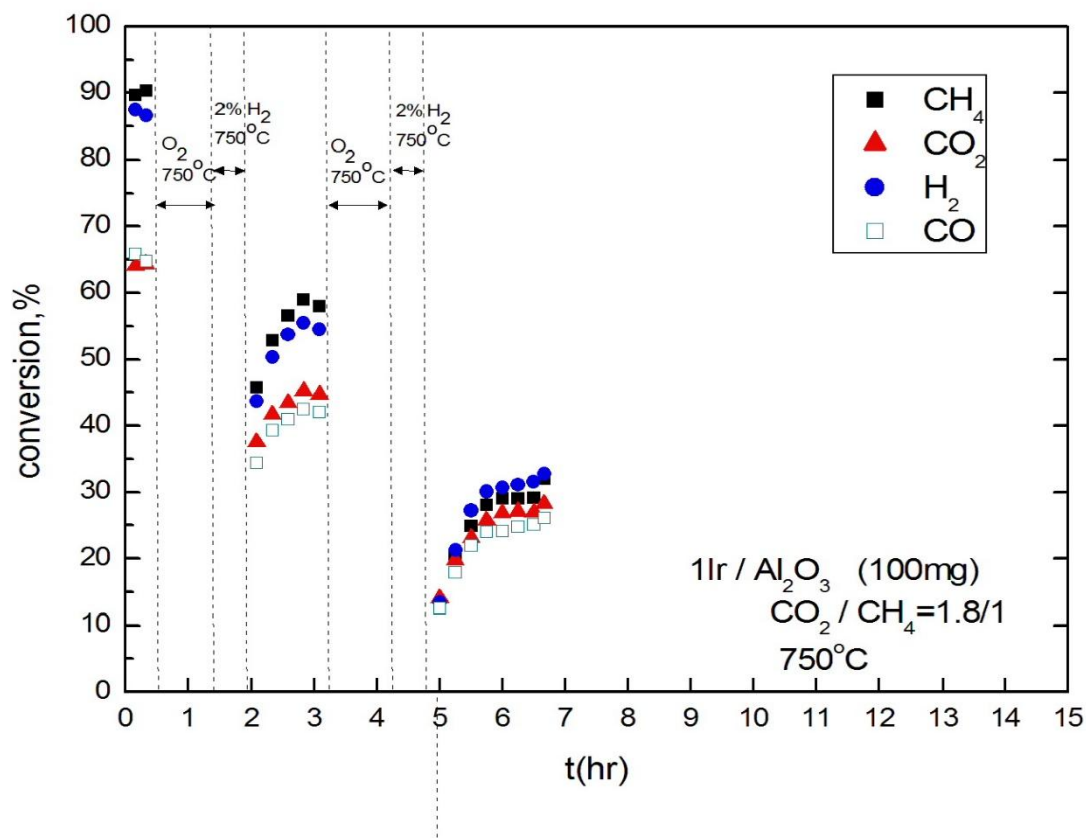
Η μείωση των αποδόσεων με το τέλος του πρώτου κύκλου αναγωγής- οξείδωσης είναι περίπου 20-25% ενώ με το τέλος του δεύτερου παρατηρείται μείωση περίπου 20%.



Σχήμα 9: Η καταλυτική συμπεριφορά του Ir σε μικτό φορέα αλουμίνας (Al_2O_3)-οξειδίου του δημητρίου (CeO_2)- οξειδίου του ζirkονίου (ZrO_2) ως προς το χρόνο λειτουργίας, σε συνθήκες εναλλαγής αερίων, διαδοχικούς κύκλους αναγωγής και οξείδωσης (οξείδωση με 20% O_2 και αναγωγή με 2% H_2 σε He). Μετά από κάθε κύκλο η απόδοση του καταλύτη ελέγχεται στη σύσταση του μίγματος τροφοδοσίας $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1/1$, και σε συνθήκες όμοιες με τις συνθήκες του πειράματος σταθερότητας του καταλύτη (Φόρτιση καταλύτη $w=100\text{mg}$ και ολική ροή τροφοδοσίας του αντιδραστήρα $F_{\text{in}}=50\text{ cm}^3/\text{min}$)

Καταλύτης ιριδίου σε φορέα αλουμίνιας(Al_2O_3)

Όπως βλέπουμε στο Σχήμα 10 που αφορά στον καταλύτη Ir/Al μετά από τους διαδοχικούς κύκλους ανάγωγης και οξείδωσής, ο έλεγχος των αποδόσεων δείχνει μια μείωση της τάξης του 30-40% με το τέλος του πρώτου κύκλου, ενώ μια ανάλογη μείωση με το τέλος του δεύτερου κύκλου οξείδωσης-αναγωγής. Έτσι μπορούμε να υποθέσουμε ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης απενεργοποιείται με την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου αφού συνολικά με το τέλος των διαδικασιών οι αποδόσεις μειώνονται σχεδόν 80% και ο καταλύτης πρακτικά απενεργοποιείται.



Σχήμα 10: Η καταλυτική συμπεριφορά του Ir σε αλουμίνιας (Al_2O_3) ως προς το χρόνο λειτουργίας, σε συνθήκες εναλλαγής αερίων, διαδοχικούς κύκλους αναγωγής και οξείδωσης (οξείδωση με 20% O_2 και αναγωγή με 2% H_2 σε He). Μετά από κάθε κύκλο η απόδοση του καταλύτη ελέγχεται στη σύσταση του μίγματος τροφοδοσίας $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.8/1$, και σε συνθήκες όμοιες με τις συνθήκες του πειράματος σταθερότητας του καταλύτη (Φόρτιση καταλύτη $w=100\text{mg}$ και ολική ροή τροφοδοσίας του αντιδραστήρα $F_{\text{in}}=50\text{ cm}^3/\text{min}$)

Τα αποτελέσματα των σχημάτων 6 έως 10 δείχνουν ότι το μεγαλύτερο πλήθος των καταλυτών στις διαδικασίες των διαδοχικών κύκλων αναγωγής- οξειδωσης υφίστανται μια μείωση στην ενεργότητα τους, η οποία φαίνεται από τις μειώσεις των αποδόσεων ως προς τα επιθυμητά προϊόντα, κατά την αναμόρφωση του μεθανίου. Συγκεκριμένα στον πρώτο κύκλο αναγωγής- οξειδωσης των καταλυτών η μείωση των μετατροπών των αντιδρώντων καθώς και των αποδόσεων των επιθυμητών προϊόντων παρατηρείται εντονότερη από ότι στον δεύτερο κύκλο. Μια πιθανή εκδοχή είναι ότι η συνέχεια τέτοιου είδους διαδικασιών θα οδηγούσε στην τελική απενεργοποίηση των καταλυτών, και όχι στην επαν-εργοποίηση τους, αφού σκοπός τέτοιων διαδικασιών είναι η αναγέννηση των καταλυτών όταν στα συστήματα παρατηρείται εναπόθεση άνθρακα. Παρατηρούμε ότι ειδικά ο καταλύτης Ir/ Al παρουσιάζει μια σημαντική και ανεπίστρεπτη απώλεια απόδοσης μετά από κάθε τέτοιο κύκλο.

Αντίθετα ο καταλύτης ο οποίος δεν έδειξε τέτοιου είδους ευαισθησία στη συγκεκριμένη κυκλική διαδικασία είναι ο καταλύτης Ir /Ce, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα (Σχήμα 6), ο οποίος δεν παρουσιάζει μεγάλη μείωση της απόδοσης του μετά από τους διαδοχικούς κύκλους στους οποίους υπόκειται. Η μέγιστη διαφορά στις αποδόσεις των εξεταζόμενων αερίων είναι της τάξης του 20%.

Η ευεργετική αυτή επίδραση της σήριας μπορεί να φανεί και από μια συγκριτική αποτίμηση των καταλυτών που είναι τροποποιημένοι με οξείδιο του δημητρίου (CeO_2) όπως ο καταλύτης Ir/AlCe με τον καταλύτη Ir/ Al, Σχήματα 7 και 10 αντίστοιχα. Είναι φανερό ότι η χρήση του οξειδίου του δημητρίου (CeO_2) μειώνει την ευαισθησία και το φαινόμενο της ραγδαίας απενεργοποίησης του καταλύτη, το οποίο παρατηρείται στον καταλύτη Ir/Al (που δεν περιλαμβάνεται το οξείδιο του δημητρίου).

6^ο Κεφάλαιο - Συμπεράσματα

Η αναμόρφωση του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα για την παραγωγή καυσίμου υδρογόνου είναι μια σημαντική αντίδραση όπου η εφαρμογή της έχει άμεση σχέση τόσο με την χημική βιομηχανία όσο και με το περιβάλλον. Ένα βασικό ζήτημα της συγκεκριμένης διεργασίας είναι η εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια των καταλυτών, που έχει σαν αποτέλεσμα την απενεργοποίησή τους. Όπως όλα τα ευγενή μέταλλα, έτσι και το ιρίδιο που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των καταλυτών, παρουσιάζουν μειωμένες εναποθέσεις στο φαινόμενο δηλητηρίασης των καταλυτών [15]. Ένα βασικό μειονέκτημα της χρήσης ευγενών μετάλλων σε τέτοιες εφαρμογές είναι το μεγάλο κόστος αγοράς τους.

Η χρήση του ιριδίου ως καταλύτη παρουσιάζει αποτελέσματα τα οποία είναι σταθερά συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας. Συμπερασματικά από τα πέντε διαγράμματα του πειράματος σταθερότητας (Σχήμα 1- Σχήμα 5) που παρουσιάστηκαν παραπάνω, παρατηρούμε ότι όλοι οι καταλύτες εμφανίζουν ικανοποιητικές αποδόσεις τις τάξεως περίπου του 50% με τους καταλύτες Ir/Al και Ir/Al-Ce-Zr να παρουσιάζουν την μεγαλύτερη ενεργότητα για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου, και συγκεκριμένα παραγωγή υδρογόνου της τάξης του [70-80 %]. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η σύσταση τις τροφοδοσίας επιδρά στις μετατροπές των αερίων.

Η σύσταση του βιοαερίου, διαφοροποιείται ανάλογα με την πηγή της παραγωγής, και τα προϊόντα από τα οποία παράγεται εν τέλει το βιοαέριο, παράγοντας που επηρεάζει σημαντικά την επιλογή του καταλυτικού συστήματος που θα χρησιμοποιηθεί. Συγκεκριμένα η σύσταση $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1,8/1$ εμφανίζει, για το σύνολο των καταλυτών, τους μεγαλύτερους δείκτες μετατροπής. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων δεν παρατηρείται ιδιαίτερη αλληλεπίδραση του μετάλλου με το φορέα ενώ τα αποτελέσματα των πειραμάτων των διαδοχικών κύκλων αναγωγής και οξείδωσης των συστημάτων δείχνουν την πιθανή επίδραση του φορέα [13].

Η μέθοδος των κύκλων ανάγωγής και οξείδωσης των καταλυτών αποτελεί μια διεργασία σημαντική στις περιπτώσεις όπου το καταλυτικό σύστημα έχει υποστεί δηλητηρίαση από την εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνειά του, όπου μέσω τέτοιων διαδικασιών επιτυγχάνεται η επαν-ενεργοποίησή του, ή η αναγέννηση του καταλύτη. Τέτοια διαδικασίες όμως ενδέχεται να μειώσουν την ενεργότητα των καταλυτών, όπως παρουσιάζονται και στα αποτελέσματα των διαγραμμάτων (Σχήμα 6 - Σχήμα 10), όπου για την πλειοψηφία των καταλυτών παρατηρείται μείωση της απόδοσής τους μετά την επιβολή των κύκλων αναγωγής και οξείδωσης.

Εξαίρεση στο παραπάνω φαινόμενο αποτελεί ο φορέας που εμπεριέχει οξείδιο του δημητρίου (CeO_2), ο οποίος παρουσιάζει ιδιαίτερα σταθερή συμπεριφορά στους κύκλους αναγωγής και οξείδωσης [14], παρά το γεγονός ότι η απόδοσή του

συγκεκριμένου καταλύτη παρουσιάζεται μειωμένη σε σύγκριση με τις αποδόσεις των υπόλοιπων μελετούμενων καταλυτών (Σχήμα 1- Σχήμα 5) .

Η σταθερή συμπεριφορά του φορέα που περιέχει οξείδιο του δημητρίου (CeO_2) είναι υψηλής σημασίας αφού τέτοιου είδους πρακτικές, εφαρμόζονται στη βιομηχανία για την αντιμετώπιση του φαινομένου της εναπόθεσης άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη, και ο συγκεκριμένος φορέας παρουσιάζει μια πολύ σταθερή συμπεριφορά, σε ένα πολύ σημαντικό ζήτημα της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα.

Τέλος για την ανάπτυξη μελλοντικών αποτελεσματικών καταλυτικών συστημάτων που εφαρμόζονται σε μηχανισμούς όπως η ξηρή αναμόρφωση, χρειάζεται η εστίαση των μελετών στην επιλογή των κατάλληλων υλικών, όπου δεν θα απενεργοποιούνται από την εναπόθεση του άνθρακα στην επιφάνειά τους, θα παρουσιάζουν σταθερή συμπεριφορά σε διαδικασίες όπως η επιβολή κύκλων αναγωγής και οξείδωσης, και τέλος σταθερότητα στο χρόνο και υψηλή εκλεκτικότητα στις μετατροπές του αντιδρώντος μίγματος.

7^ο Κεφάλαιο - Βιβλιογραφία

- [1] Ατμοσφαιρική Ρύπανση, επιπτώσεις, έλεγχος & εναλλακτικές τεχνολογίες, 2^η έκδοση, Ιωάννης Γεντεκάκης, Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2010
- [2] Key World Energy Statistics , International Energy Agency , 2014
- [3] Εγχειρίδιο βιομάζας, Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας
- [4] Εγχειρίδιο βιοαερίου, Teodorita Al Seadi et al, Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας, 2008
- [5] Physical and Chemical Properties of Hydrogen, Isao Abe, Office Tera, Chiba, Japan
- [6] U.S Department of Energy/ types of fuels cells
- [7] Linda Carrette, K. Andreas Friedrich, Ulrich Stimming, Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications, ChemPhychem 2000
- [8] Ανάπτυξη καινοτόμων κυψελίδων καυσίμου για την εσωτερική αναμόρφωση βιοαερίου με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, Διδακτορική διατριβή , Παπαδάμ, Χ θεοδώρα, Χημικός Μηχανικός, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2009
- [9] Αναμόρφωση βιο-καυσίμων για την παραγωγή υδρογόνου, Διδακτορική Διατριβή Μπασαγιάννης Αριστείδης, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πάτρας, Πάτρα 2007
- [10] Παραγωγή υδρογόνου μέσω ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα, Μεταπτυχιακή διατριβή, Βαρβαρέσου Θεοδώρα, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2009
- [11] Catalytic Reforming of Biogas for Syngas production, McKenzie Primerano Kohn, School of arts and sciences, Columbia University, 2012

[12] Παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas) μέσω ξηρής αναμόρφωσης βιοαερίου παρουσία καταλυτών Ni/Al₂O₃ ενισχυμένων με CeO₂. Επίδραση της θερμοκρασίας παραγωγής, Γ.Ι Σιακαβέλας, Κ.Ν Παπαγερίδης, Ν.Δ. Χαρισίου, Μ.Α. Γούλα

[13] Γ. Γούλα, Π. Παναγιωτοπούλου, Α. Κατσώνη, Σ. Φανουριάκης, Γ. Παλιουδάκη, Χ. Παπαγεωργίου, Ε. Διαμαντόπουλος, Ι. Γεντεκάκης, Ξηρή αναμόρφωση βιοαερίου: Επίδραση του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά υποστηριγμένων μονο-και – διμεταλλικών καταλυτών ιριδίου

[14] N. Laosiripojana et al , Applied Catalysis B, Environmental 60 (2005) 107-116
Sumeya Bedrane, Claude Descrme, Daniel Duprez, Catalysis Today 75 (2002) 401-105

[15] Shaobin Wang, Carbon Dioxide Reforming of Methane to Produce Synthesis Gas over Metal-Supported Catalysts: State of the Art Energy and Fuels, 1996