

**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΕ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ
(SOFC) ΑΜΕΣΗΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΑΤΜΩΝ ΒΙΟΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΑΕΡΙΩΝ
ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ**

Ν. Κακλίδης¹, Γ. Πεκρίδης¹, Β. Κωστούλα¹, Β. Τακούλα¹, Κ. Αθανασίου² και Γ.Ε. Μαρνέλλος^{1,2}

¹Τμήμα Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας,
Μπακόλα & Σιαλβέρα, ΤΚ 50100, Κοζάνη

²Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών, Εθνικό Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής
Ανάπτυξης,

6^ο χλμ. Χαριλάου-Θέρμης, ΤΘ 361, ΤΚ 57001, Θέρμη, Θεσσαλονίκη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετάται η άμεση τροφοδοσία αερίων πυρόλυσης βιομάζας και των ατμών του παραγόμενου βιοελαίου (CH_3COOH) σε αντιδραστήρες κυψελών καυσίμου τύπου SOFC ($\text{Cu-CeO}_2/\text{YSZ/Pt}$) με σκοπό την παραγωγή “πράσινης” ενέργειας. Αρχικά εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας, της μερικής πίεσης του οξικού οξέος και της επιβολής ανοδικής υπέρτασης στην άμεση ηλεκτρο-οξείδωση του CH_3COOH σε ανοδικά ηλεκτρόδια Cu-CeO_2 στην κατανομή των προϊόντων και στην μετατροπή του CH_3COOH . Διαπιστώθηκε ότι το CH_3COOH διασπάται τόσο θερμικά όσο και καταλυτικά προς C , H_2 , H_2O αλλά και σε μικρότερες ποσότητες προς CO , C_3H_8 , CO_2 και CH_4 . Σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης, παρατηρήθηκε ότι τα είδη τα οποία μετείχαν κυρίως στις αντιδράσεις ηλεκτρο-οξείδωσης, ήταν ο C , το H_2 και το CO προς παραγωγή CO_2 και H_2O . Το ηλεκτρόδιο Cu-CeO_2 εμφάνισε υψηλή ενεργότητα ηλεκτρο-οξείδωσης τόσο ως προς το H_2 όσο και ως προς το CO , ενώ ο ρυθμός εναπόθεσης του άνθρακα μειώθηκε αισθητά. Σε συνθήκες λειτουργίας κυψέλης καυσίμου επιτεύχθηκαν υψηλές αποδόσεις (ακόμη και σε σύγκριση με το H_2) τόσο κατά την άμεση τροφοδοσία με ατμούς CH_3COOH όσο και με αέρια προϊόντα πυρόλυσης βιομάζας (μίγματα CO και H_2).

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι κυψέλες καυσίμου θεωρούνται από άποψη λειτουργικότητας-απόδοσης, ότι δύνανται να αντικαταστήσουν στο μέλλον τις συμβατικές θερμικές μηχανές, για την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος φιλικής προς το περιβάλλον, σε υψηλές αποδόσεις. Όμως, το υψηλό κόστος αυτών των συστημάτων έχει παρεμποδίσει, προσωρινά, την εμπορευματοποίησή τους. Ένας από τους κύριους παράγοντες είναι η έλλειψη ευελιξίας που διακρίνει τις κυψέλες καυσίμου, όσον αφορά στην επιλογή του καυσίμου τροφοδοσίας [1]. Οι κυψέλες καυσίμου συνήθως λειτουργούν με καύσιμο H_2 , το οποίο αφενός δεν είναι εύκολα διαθέσιμο αφετέρου η αποθήκευσή και μεταφορά του δεν θεωρείται, με τα σημερινά δεδομένα, οικονομικά ελκυστική. Μία λύση για το παραπάνω αδιέξοδο θα μπορούσε να αποτελέσει η άμεση χρήση συμβατικών εμπορικών καυσίμων ή/και βιοκαυσίμων, μέσω είτε της απ’ ευθείας ηλεκτρο-οξείδωσης, είτε της εσωτερικής τους αναμόρφωσης σε κυψέλες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών [1, 2].

Η βιομάζα συγκεντρώνει αρκετά πλεονεκτήματα ώστε να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στο τομέα της παραγωγής ενέργειας. Πυρόλυση είναι η θερμική αποδόμηση της βιομάζας απουσία οξειδωτικού μέσου (αέρα) και αποτελεί την πλέον καινοτόμο από τις τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας. Η συγκεκριμένη διεργασία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες 500 – 800 °C και παράγονται αέρια, υγρά και στερεά προϊόντα, οι σχετικές αναλογίες των οποίων, εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, το χρόνο παραμονής, το είδος της πρώτης ύλης βιομάζας και τη χρήση καταλυτών [3, 4]. Το βιοέλαιο αποτελεί το κύριο προϊόν της διεργασίας πυρόλυσης και αποτελείται από τις παρακάτω οργανικές ενώσεις: οξέα, αλκοόλες, αλδεΐδες, εστέρες, κετόνες, σάκχαρα και φαινόλες. Τα αέρια προϊόντα της

πυρόλυσης αφορούν σε μίγματα H_2 , CH_4 , CO , CO_2 και ελαφρών υδρογονανθράκων [3, 4]. Τόσο τα αέρια όσο και οι ατμοί της υδατικής φάσης αποτελούν δυνάμει καύσιμο των κυψελών καυσίμου τύπου SOFC.

Τα πλέον διαδεδομένα ηλεκτρόδια ανόδου για SOFCs, αποτελούνται από κεραμο-μεταλλικά μίγματα (cermets), τα οποία βασίζονται στο Ni [5]. Το Ni διακρίνεται από την υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητά του τόσο για αντιδράσεις οξειδωσης όσο και αναμόρφωσης. Η χαμηλή σταθερότητα οξειδοαναγωγής και ανθεκτικότητα σε θειούχες ενώσεις και στις εναποθέσεις άνθρακα και η αυξημένη τάση για συσσωμάτωση των σωματιδίων του Ni σε συνθήκες παρατεταμένης λειτουργίας, αποτελούν τα κυριότερα μειονεκτήματα για την χρήση του ως ανοδικό ηλεκτρόδιο σε SOFCs άμεσης τροφοδοσίας με συμβατικά ορυκτά καύσιμα [6-8]. Το πρόβλημα των εναποθέσεων άνθρακα είναι δυνατό να αντιμετωπιστεί είτε μειώνοντας την θερμοκρασία της κυψέλης καυσίμου είτε με τη χρήση νέων ανοδικών ηλεκτροδίων υψηλής ανθεκτικότητας στις εναποθέσεις άνθρακα. Το μίγμα Cu-CeO₂, έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι παρουσιάζει εξαιρετική ανθεκτικότητα στις εναποθέσεις άνθρακα, η ηλεκτρονιακή και ιοντική αγωγιμότητα του είναι ιδιαίτερα υψηλή, ενώ τέλος εμφανίζει υψηλή ενεργότητα για την απ' ευθείας ηλεκτρο-οξειδωση των υδρογονανθράκων [9, 10].

Στην κατεύθυνση αυτή, στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η δυνατότητα τροφοδοσίας των αερίων της πυρόλυσης και των ατμών του βιοελαίου απ' ευθείας σε κυψέλη καυσίμου τύπου SOFC. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση των λειτουργικών συνθηκών στην άμεση ηλεκτρο-οξειδωση του CH₃COOH (προσομοιάζει το μίγμα υδρογονανθράκων του βιοελαίου) σε ηλεκτρόδια Cu-CeO₂ σε αντιδραστήρα μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη (ΑΜΣΗ) αγωγού ιόντων O²⁻ (YSZ). Στην συνέχεια μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά λειτουργίας δυναμικού-πυκνότητας ρεύματος-πυκνότητας ισχύος (V-I-P) της κυψέλης καυσίμου τύπου SOFC τόσο κατά την άμεση τροφοδοσία με CH₃COOH όσο και με αέρια πυρόλυσης (μίγματα H₂ και CO).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η πειραματική διάταξη αποτελούνταν από το σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων, την κυψέλη καυσίμου-αντιδραστήρα και το σύστημα ανάλυσης [11]. Για την τροφοδοσία του αντιδραστήρα με ατμούς CH₃COOH, ροή καθαρού He διερχόταν διαμέσου ενός συστήματος κορεσμού που περιέχει CH₃COOH, τοποθετημένο σε υδατόλουτρο σταθερής θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα να συμπαρασύρει ατμούς CH₃COOH. Η κυψέλη καυσίμου-αντιδραστήρας αποτελούνταν από ένα σωλήνα YSZ, κλειστό στο ένα του άκρο. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου, αποτελούνταν από ένα κεραμο-μεταλλικό μίγμα Cu-CeO₂ (70%-30% κ.β.). Για την παρασκευή του καταλύτη/ηλεκτροδίου χρησιμοποιήθηκαν κονιορτοποιημένες σκόνες μέσης κοκκομετρίας 1 μm και καθαρότητας 99.9% από CeO₂ (Alpha Aesar) και Cu (Alpha Aesar). Στοιχειομετρικές ποσότητες των δύο υλικών διαλύθηκαν σε 20 ml αιθυλενογλυκόλης (MERCK) καθαρότητας 99%. Το παραγόμενο διάλυμα τοποθετήθηκε σε ένα δοχείο και θερμάνθηκε στους 200°C υπό πλήρη ανάδευση (500 rpm) για μισή ώρα. Αφού εξατμίστηκε η μεγαλύτερη ποσότητα του διαλύτη, το αιώρημα που δημιουργήθηκε εναποτέθηκε με τη χρήση πινέλου στον εσωτερικό πυθμένα του σωλήνα YSZ. Δημιουργήθηκαν τρεις επικαλύψεις, οι οποίες κατεργάστηκαν στους 900°C για 4 hr η κάθε μία. Για τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς χρησιμοποιήθηκε αιώρημα Pt (Metalor), ενώ για την θερμική κατεργασία τους ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία όπως και στην περίπτωση του Cu-CeO₂.

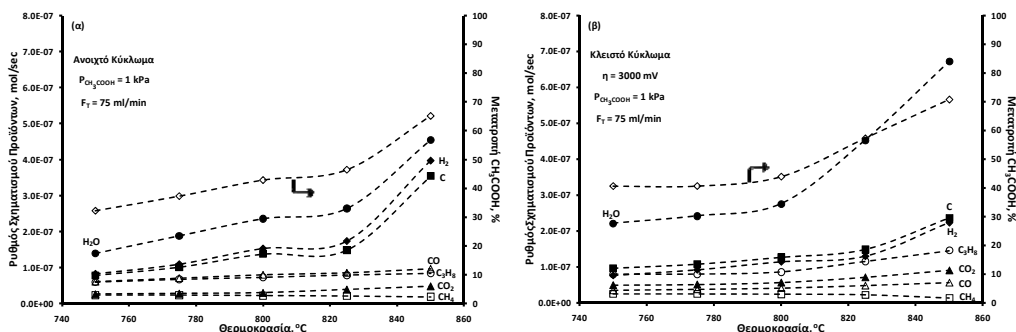
Η ανάλυση των αερίων μιγμάτων (αντιδρώντων και προϊόντων) πραγματοποιήθηκε με on-line χρήση αερίου χρωματογράφου (SHIMADZU 14B), καθώς και τριών αναλυτών αερίων (CH₄, CO, CO₂). Για την περαιτέρω διερεύνηση του μηχανισμού διάσπασης του οξικού οξέος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο NICOLET 6700 το οποίο ήταν εφοδιασμένο με ένα ειδικό κελί υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης. Τα φάσματα ελήφθησαν με ανάλυση 4 cm⁻¹ σε 64 σαρώσεις. Το δείγμα (≈50mg καταλύτη) τοποθετείται στο κελί υπερύθρου και η επιφάνεια του ομαλοποιείται ώστε να βελτιστοποιηθεί η ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας. Πριν από τη λήψη φασμάτων το δείγμα υπόκειται διαδοχικά στους 850°C: καθαρισμό με Ar

(30min), αναγωγή (60min) και τελικά καθαρισμό με Ar (30min). Τα φάσματα αναφοράς λαμβάνονται υπό ροή Ar στην επιθυμητή θερμοκρασία. Τέλος, για την εφαρμογή της τεχνικής της ηλεκτροχημικής άντλησης O^{2-} καθώς και για τις μετρήσεις των χαρακτηριστικών της κυψέλης καυσίμου, χρησιμοποιήθηκε ένας γαλβανοστάτης-ποτενσιοστάτης (AMEL 2053), μία μεταβλητή αντίσταση (RESISTANCE BOX 1051) και δύο πολύμετρα για την επιβολή σταθερών δυναμικών και τη μέτρηση του αναπτυσσόμενου ρεύματος και της πυκνότητας ισχύος στην κυψέλη καυσίμου.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ηλεκτρο-οξείδωση του οξικού οξέος

Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση των λειτουργικών συνθηκών (θερμοκρασία, μερική πίεση του οξικού οξέος, ανοδική υπέρταση) στην αντίδραση της ηλεκτρο-οξείδωσης του CH_3COOH σε αντιδραστήρα μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη (ΑΜΣΗ) αγωγού ιόντων οξυγόνου, O^{2-} . Στο Σχήμα 1 απεικονίζεται η επίδραση της θερμοκρασίας (750-850°C) στους ρυθμούς των προϊόντων και στην μετατροπή του CH_3COOH για $P_{CH_3COOH} = 1$ kPa, τόσο σε ανοικτό (1α) όσο και σε κλειστό (1β) κύκλωμα για επιβολή ανοδικής υπέρτασης (ηλεκτροχημική άντληση O^{2-} προς το ηλεκτρόδιο εργασίας) ίση με $\eta = 3000$ mV. Σε ανοικτό κύκλωμα, η μετατροπή του CH_3COOH αύξανε σχεδόν γραμμικά με αύξηση της θερμοκρασίας (65% στους 850°C). Τα κύρια προϊόντα κατά τη θερμική διάσπαση του οξικού οξέος είναι το CO_2 , το CO , το H_2 , ο άνθρακας, το CH_4 , το C_3H_8 και το νερό. Συγκεκριμένα, μέχρι και τους 825°C η κατανομή των παραγόμενων προϊόντων δεν μεταβάλλεται, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες αυξάνει απότομα η εκλεκτικότητα σε C, H_2 και H_2O . Η επιβολή θετικής υπέρτασης (Σχ. 1β) οδήγησε σε θεαματική αύξηση της μετατροπής του οξικού οξέος, η οποία προσέγγισε το 100% στην θερμοκρασία των 850°C. Ο αυξανόμενος ρυθμός διάσπασης του CH_3COOH οδήγησε σε αύξηση των ρυθμών σχηματισμού των CO_2 , CH_4 , C_3H_8 και H_2O και μείωση των αντιστοίχων ρυθμών του CO , H_2 και άνθρακα, υποδηλώνοντας την ισχυρή ενεργότητα ηλεκτρο-οξείδωσης του εξεταζόμενου ηλεκτροδίου.

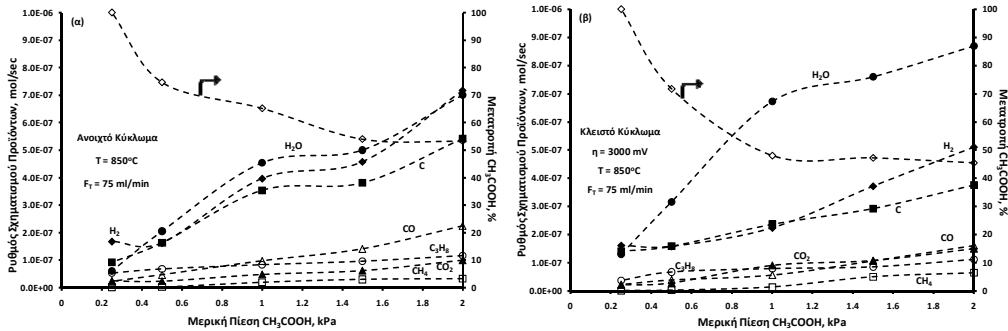


Σχήμα 1. Επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό παραγωγής των προϊόντων και στην μετατροπή του CH_3COOH σε ανοικτό (1α) και σε κλειστό (1β) κύκλωμα.

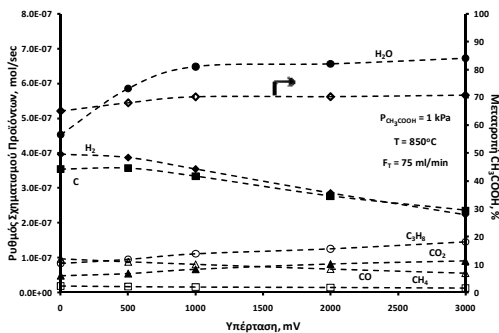
Η επίδραση της P_{CH_3COOH} (0.25-2 kPa) στον ρυθμό παραγωγής των προϊόντων και στην μετατροπή του CH_3COOH σε σταθερή θερμοκρασία, $T = 850^\circ C$, σε συνθήκες ανοικτού και κλειστού κυκλώματος, απεικονίζεται στο Σχήμα 2. Γενικά η αύξηση της P_{CH_3COOH} αύξησε σχεδόν γραμμικά τους ρυθμούς των προϊόντων διατηρώντας την ίδια αναλογία μεταξύ τους. Αντίθετα η μετατροπή του CH_3COOH , μειωνόταν με αύξηση της P_{CH_3COOH} από 100% σε 53% για P_{CH_3COOH} από 0.25-2 kPa, αντίστοιχα. Η επιβολή θετικής υπέρτασης (Σχ. 2β) οδήγησε σε αύξηση του ρυθμού σχηματισμού των CO_2 , CH_4 και H_2O ενώ αντίστοιχα οι ρυθμοί σχηματισμού του CO , H_2 , C και C_3H_8 μειώθηκαν σημαντικά.

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η επίδραση της επιβολής ανοδικής υπέρτασης (0-3000 mV) στο ρυθμό παραγωγής των προϊόντων και στην μετατροπή του οξικού οξέος για $T = 850^\circ C$ και $P_{CH_3COOH} = 1$ kPa. Καθώς αυξάνεται η υπέρταση αυξάνεται η μετατροπή του CH_3COOH και η

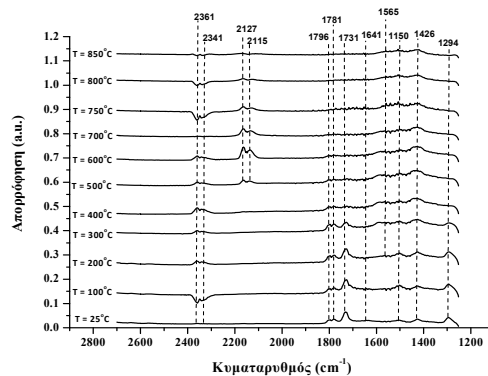
παραγωγή των H₂O, C₃H₈ και CO₂, ενώ μειώνεται ο αντίστοιχος ρυθμός των CO, C και H₂. Ο ρυθμός σχηματισμού του CH₄ στις παρούσες συνθήκες φαίνεται ότι αυξάνεται ασθενώς με αύξηση του ρυθμού ηλεκτροχημικής άντλησης των O²⁻. Τέλος, η δραματική μείωση του ρυθμού του παραγόμενου άνθρακα, ο οποίος εξαρτάται από τους σχετικούς ρυθμούς εναπόθεσης και ηλεκτρο-οξειδωσης του, οφείλεται στην επικράτηση του ρυθμού ηλεκτρο-οξειδωσης έναντι του ρυθμού σχηματισμού του.



Σχήμα 2. Επίδραση της P_{CH₃COOH} στον ρυθμό σχηματισμού των προϊόντων και στην μετατροπή του CH₃COOH σε ανοικτό (2α) και σε κλειστό (2β) κύκλωμα.



Σχήμα 3. Επίδραση της ανοδικής υπέρτασης στον ρυθμό και στην X_{CH₃COOH}



Σχήμα 4. Φάσματα FTIR. Τροφοδοσία CH₃COOH σε καταλύτη Cu-CeO₂

Στο Σχήμα 4 απεικονίζεται ένα φάσμα υπεράυθρου από ενεργά ενδιάμεσα είδη, τα οποία σχηματίστηκαν στην επιφάνεια του καταλυτικού συστήματος Cu-CeO₂ κατά την θερμική διάσπαση του CH₃COOH (P_{CH₃COOH}= 1 kPa). Τα φάσματα ελήφθησαν σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης σε θερμοκρασίες μεταξύ 25-850°C. Εξετάζοντας τα φάσματα, παρατηρούνται τα ζεύγη των κορυφών στους κυματαριθμούς 2361-2341 cm⁻¹ και 2127-2115 cm⁻¹, οι οποίες αποδίδονται στην αέρια φάση του CO₂ και του CO, αντίστοιχα. Συγκεκριμένα το CO, το οποίο προέρχεται από τη θερμική διάσπαση του οξικού οξέος, σχηματίζεται μετά τους 500°C. Οι κορυφές στους 1796-1731 cm⁻¹ αποδίδονται στη δόνηση του CO στο μόριο του CH₃COOH [14]. Οι συγκεκριμένες κορυφές παρατηρούνται από τους 25°C και φθίνουν στους 500°C, όπου και αρχίζει να παράγεται το CO, γεγονός που συσχετίζει την συγκεκριμένη ομάδα κορυφών. Οι κορυφές στα 1426 και 1294 cm⁻¹ αποδίδονται στις δονήσεις των μεθυλικών (CH₃⁻) [12] και υδροξυλικών (OH⁻) [13] ριζών που υφίστανται στο μόριο του οξικού οξέος. Παρατηρείται ότι η ένταση της κορυφής που αντιστοιχεί στις μεθυλικές ρίζες αρχίζει να μειώνεται σε θερμοκρασίες άνω των 700°C, ενώ η αντίστοιχη μείωση της έντασης της κορυφής που αποδίδεται στις υδροξυλικές ρίζες ξεκινά από τους 400°C. Και τα δύο όμως συγκεκριμένα είδη δονήσεων εξακολουθούν να υφίστανται ακόμα και στους 850°C, υποδηλώνοντας την ύπαρξη του CH₃COOH στην αέρια φάση (μη-πλήρης μετατροπή). Τέλος, στην περιοχή των κυματαριθμών 1510-1641 cm⁻¹ παρατηρούνται ορισμένα οξυγονωμένα ανθρακούχα είδη

(C_xH_yO_z), τα οποία με τη σειρά τους εξαφανίζονται μετά τους 500°C [15], επιβεβαιώνοντας τόσο την έντονη δραστηριότητά τους όσο και το γεγονός ότι αποτελούν ενεργά ενδιάμεσα είδη των οποίων η συμμετοχή στο μηχανισμό της αντίδρασης είναι ιδιαίτερα σημαντική.

Η διεργασία της πυρόλυσης και αναμόρφωσης του CH₃COOH, περιγράφεται από ένα πολύπλοκο σύστημα χημικών αντιδράσεων, το οποίο περιλαμβάνει κυρίως την θερμική διάσπαση και κετονοποίηση του οξικού οξέος καθώς και ορισμένες παράπλευρες αντιδράσεις, το σύνολο των οποίων καταγράφεται παρακάτω [16]:

Θερμική Διάσπαση CH₃COOH



Κετονοποίηση



Παράπλευρες Αντιδράσεις CH₃COOH



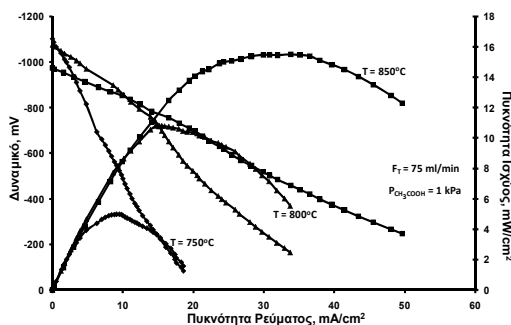
Βασιζόμενοι στα πειραματικά αποτελέσματα, τα οποία αφορούσαν στην μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας λειτουργίας και της μερικής πίεσης του οξικού οξέος τόσο σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος όσο και σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης (ηλεκτροχημική άντληση των ιόντων οξυγόνου, O²⁻, προς το ηλεκτρόδιο εργασίας) καθώς και στα φάσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας, διαπιστώνεται ότι το CH₃COOH διασπάται τόσο θερμικά όσο και καταλυτικά κυρίως προς C, H₂, H₂O αλλά και σε μικρότερες ποσότητες προς CO, C₃H₈, CO₂ και CH₄. Οι υψηλές ποσότητες του παραγόμενου άνθρακα οφείλονται στις αντιδράσεις (3), (9) και στην αντίστροφη (8) καθώς και στην περαιτέρω θερμική διάσπαση των παραγόμενων C_xH_y. Οι συγκεκριμένες αντιδράσεις φαίνεται ότι κυριαρχούν σε υψηλές θερμοκρασίες άνω των 800°C. Η παραγόμενη ποσότητα του H₂ είναι δυνατό να αποδοθεί κυρίως στην αντίδραση (1) αλλά και στην πυρόλυση των παραγόμενων υδρογονανθράκων, ενώ οι αντιδράσεις (5) – (8), διαμορφώνουν τον καθαρό ρυθμό παραγωγής υδρογόνου. Το H₂O οφείλεται κυρίως στην αντίδραση κετονοποίησης μολονότι δεν παρατηρήθηκε στα τελικά προϊόντα ακετόνη αφού στις συγκεκριμένες υψηλές θερμοκρασίες η ακετόνη διασπάται ποσοτικά και τα θραύσματά της συμμετέχουν ως ενεργά ενδιάμεσα είδη στον συνολικό μηχανισμό της αντίδρασης [16]. Οι αντίστροφες αντιδράσεις (6) και (8) καθώς και η αντίδραση μεθανοποίησης πιθανώς συμβάλλουν στην περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του παραγόμενου H₂O. Το μονοξείδιο του άνθρακα, το οποίο όπως φαίνεται ξεκάθαρα και από το Σχ. 2β, αυξάνεται απότομα σε υψηλές μερικές πιέσεις του οξικού οξέος, αποδίδεται στην αντίδραση (1) της θερμικής διάσπασης του CH₃COOH προς CO και H₂. Η ποσότητά του βέβαια διατηρείται χαμηλή λόγω της αντίδρασης Boudouard και της αντίστροφης αντίδρασης αεριοποίησης του άνθρακα. Το CH₄ και το CO₂

προκύπτουν από την αντίδραση (2), η οποία πιθανώς εμφανίζει τον χαμηλότερο ρυθμό σε σχέση με τις υπόλοιπες αντιδράσεις που περιγράφουν την θερμική διάσπαση του CH_3COOH . Τελικά, ο καθαρός ρυθμός παραγωγής των προαναφερόμενων συστατικών επηρεάζεται και από τους σχετικούς ρυθμούς των αντιδράσεων (4) – (9).

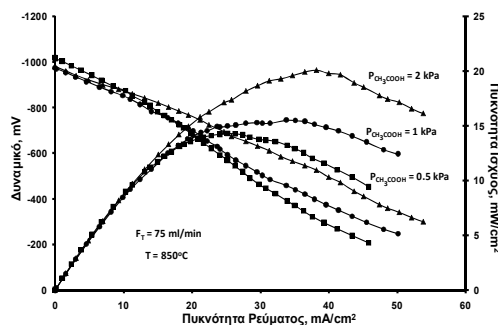
Κατά την επιβολή ανοδικής υπέρτασης (Σχ. 1β, 2β και 3), παρατηρήθηκε ότι τα είδη τα οποία μετείχαν κυρίως στις αντιδράσεις ηλεκτρο-οξειδωσης με τα ιόντα O^{2-} , ήταν ο C, το H_2 και το CO . Συνεπώς, σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης (Σχ. 3), οι ρυθμοί σχηματισμού του άνθρακα, του υδρογόνου και του μονοξειδίου του άνθρακα μειωνόταν θεαματικά με αύξηση της ηλεκτροχημικής άντλησης των O^{2-} , ενώ αντίστοιχα οι ρυθμοί παραγωγής του CO_2 και του H_2O αυξάνονταν υποδηλώνοντας την υψηλή ενεργότητα ηλεκτρο-οξειδωσης του ηλεκτροδίου Cu-CeO_2 . Συγκεκριμένα, το H_2 ηλεκτρο-οξειδώνεται προς H_2O ενώ η περαιτέρω μείωσή του και η αντίστοιχη αύξηση της παραγόμενης ποσότητας του H_2O οφείλεται στην αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (6) και στην αντίδραση μεθανοποίησης (7). Λόγω επίσης της αντίδρασης (7) αυξάνει σε μικρό βαθμό και ο ρυθμός παραγωγής του μεθανίου. Η δραματική μείωση του παραγόμενου άνθρακα οφείλεται κυρίως στην ηλεκτρο-οξειδωσή του προς CO και μετέπειτα σε CO_2 καθώς και στην μείωση του ρυθμού της αντίδρασης Boudouard και της αντίστροφης αντίδρασης αεριοποίησης του άνθρακα σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης. Συνεπώς, από την παραπάνω ανάλυση προκύπτει ότι τόσο το H_2 όσο και το CO δύνανται εξίσου να ηλεκτρο-οξειδωθούν στο ηλεκτρόδιο Cu-CeO_2 . Επίσης, όσον αφορά στον άνθρακα που παράγεται, είναι δυνατό η εναπόθεση του να μειωθεί δραματικά σε συνθήκες ηλεκτροχημικής άντλησης, αντιμετωπίζοντας με αυτό τον τρόπο το πρόβλημα της απενεργοποίησης των ηλεκτροδίων σε κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες.

Κυψέλη καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με βιοέλαιο και αέρια πυρόλυσης βιομάζας

Στη συνέχεια, μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου που τροφοδοτήθηκε με μίγματα $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{He}$ και αέρια που προέρχονται από την θερμοχημική διεργασία πυρόλυσης της βιομάζας (μίγματα CO και H_2). Στο Σχήμα 5 απεικονίζονται τα χαρακτηριστικά V-I-P της κυψέλης καυσίμου για $P_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1 \text{ kPa}$ σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας 750, 800 και 850°C. Παρατηρείται ότι η συσχέτιση του δυναμικού της κυψέλης με την πυκνότητα ρεύματος είναι γραμμική, υποδηλώνοντας την επικράτηση της ωμικής υπέρτασης έναντι των υπερτάσεων ενεργοποίησης και συγκέντρωσης. Η ωμική υπέρταση οφείλεται κυρίως στην αντίσταση του στερεού ηλεκτρολύτη, των ηλεκτροδίων καθώς και όλων των υπολοίπων ηλεκτρικών συνδέσεων. Διαπιστώνεται ότι καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, η συνολική ωμική αντίσταση και κατά συνέπεια η ωμική υπέρταση μειώνονται. Η απουσία υπέρτασης ενεργοποίησης, σημαίνει ότι η ενεργότητα των ηλεκτροδίων Cu-CeO_2 είναι αρκούντως ικανοποιητική για την ηλεκτρο-οξειδωση των παραγόμενων ειδών C_xH_y .



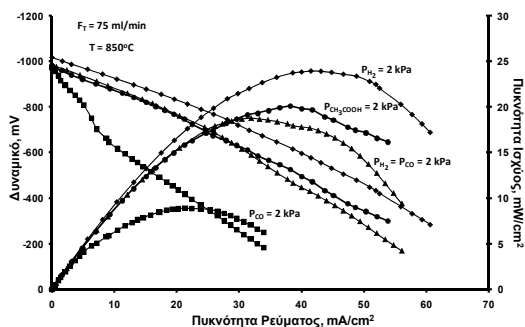
Σχήμα 4. Διάγραμμα V-I-P. Επίδραση της θερμοκρασίας



Σχήμα 5. Διάγραμμα V-I-P. Επίδραση της $P_{\text{CH}_3\text{COOH}}$

Τέλος, δεν παρατηρήθηκε υπέρταση συγκέντρωσης, υποδηλώνοντας ότι στις συγκεκριμένες συνθήκες η επίδραση των φαινομένων μεταφοράς μάζας είναι αμελητέα. Σε αντιστοιχία με τις προαναφερόμενες παρατηρήσεις, η πυκνότητα ισχύος αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με αύξηση της θερμοκρασίας. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος, 15.5 mW/cm², επιτεύχθηκε στη θερμοκρασία των 850°C και αντιστοιχεί σε $I = 33.8 \text{ mA/cm}^2$ και $V = -459 \text{ mV}$.

Στο Σχήμα 5 απεικονίζεται η επίδραση της $P_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ (0.5, 1 και 2 kPa) στα χαρακτηριστικά V-I-P της κυψέλης καυσίμου σε σταθερή θερμοκρασία ίση με 850°C. Σε κάθε περίπτωση η υπέρταση ενεργοποίησης θεωρείται αμελητέα υποδηλώνοντας ότι για $T = 850^\circ\text{C}$ το βήμα της ηλεκτρο-οξειδωσις των καυσίμων σε ηλεκτρόδια Cu-CeO₂ είναι ταχύ. Τα ευθύγραμμα τμήματα της καμπύλης V-I αντιστοιχούν στην ωμική υπέρταση, η οποία όπως διαπιστώνεται μειώνεται με αύξηση της $P_{\text{CH}_3\text{COOH}}$. Η παραγόμενη πυκνότητα ισχύος αυξάνει με αύξηση της $P_{\text{CH}_3\text{COOH}}$. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος, 20.1 mW/cm², επιτεύχθηκε στη θερμοκρασία των 850°C και αντιστοιχεί σε $I = 38.2 \text{ mA/cm}^2$ και $V = -526 \text{ mV}$.



Σχήμα 6. Διάγραμμα V-I-P. Επίδραση του καυσίμου

αποκλειστικής τροφοδοσίας του H₂, 9 mW για το CO, ενώ η απόδοση του ισομοριακού μίγματος βρίσκεται ανάμεσα στις αποδόσεις των άλλων δύο μιγμάτων τροφοδοσίας και ισούται με 18.8 mW. Για σύγκριση στο ίδιο διάγραμμα αποτυπώνονται τα χαρακτηριστικά V-I-P της κυψέλης καυσίμου κατά την τροφοδοσία σε αυτή CH₃COOH. Όπως διαπιστώνεται τα αποτελέσματα είναι συγκρίσιμα με την περίπτωση τροφοδοσίας καθαρού υδρογόνου, υποδεικνύοντας την δυνατότητα του Cu-CeO₂ να χρησιμοποιηθεί ως ανοδικό ηλεκτρόδιο σε κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με υγρά βιοκαύσιμα.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η άμεση τροφοδοσία αερίων πυρόλυσης βιομάζας και των ατμών του παραγόμενου βιοελαίου (CH₃COOH) σε αντιδραστήρες κυψελών καυσίμου τύπου SOFC (Cu-CeO₂/YSZ/Pt) με σκοπό την παραγωγή "πράσινης" ενέργειας. Αρχικά, και με σκοπό να διερευνηθεί η επικρατούσα κατάσταση σε συνθήκες λειτουργίας κυψέλης καυσίμου, εξετάστηκε συστηματικά η επίδραση της θερμοκρασίας, της μερικής πίεσης του οξικού οξέος και της επιβολής ανοδικής υπέρτασης στην άμεση ηλεκτρο-οξειδωσις του CH₃COOH σε ανοδικά ηλεκτρόδια Cu-CeO₂ στην κατανομή των προϊόντων και στην μετατροπή του CH₃COOH. Σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, διαπιστώθηκε ότι το CH₃COOH διασπάται τόσο θερμικά όσο και καταλυτικά κυρίως προς C, H₂, H₂O αλλά και σε μικρότερες ποσότητες προς CO, C₃H₈, CO₂ και CH₄. Κατά την επιβολή ανοδικής πόλωσης, παρατηρήθηκε ότι τα είδη τα οποία μετείχαν κυρίως στις αντιδράσεις ηλεκτρο-οξειδωσις, ήταν ο C, το H₂ και το CO προς παραγωγή CO₂ και H₂O. Το ηλεκτρόδιο Cu-CeO₂ εμφάνισε υψηλή ενεργότητα ηλεκτρο-οξειδωσις τόσο ως προς το H₂ όσο και ως προς το CO. Επίσης, ο ρυθμός εναπόθεσης του άνθρακα μειώθηκε αισθητά, αντιμετωπίζοντας με αυτό τον τρόπο το πρόβλημα της απενεργοποίησης των ηλεκτροδίων σε κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες. Τα παραπάνω συνέβαλαν σημαντικά στην επίτευξη υψηλών αποδόσεων

Όπως διαπιστώνεται και στο Σχήμα 6, η παραγόμενη ισχύ της κυψέλης καυσίμου όταν αυτή λειτουργεί με αέριο μίγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα ($P_{\text{H}_2} = P_{\text{CO}} = 1 \text{ kPa}$) βρίσκεται ανάμεσα στις αποδόσεις που επιτυγχάνονται όταν τα δύο αέρια τροφοδοτούνται μοναδιαία, δηλαδή για $P_{\text{H}_2} = 2 \text{ kPa}$ και $P_{\text{CO}} = 2 \text{ kPa}$. Παρατηρείται λοιπόν ότι το ανοδικό ηλεκτρόδιο Cu/CeO₂, εμφανίζει υψηλότερη ενεργότητα για την ηλεκτρο-οξειδωσις του H₂ σε σχέση με την περίπτωση του CO. Συγκεκριμένα, η μέγιστη παραγόμενη ισχύ ήταν ίση με 24 mW για την περίπτωση

(ακόμη και σε σύγκριση με το H₂) στα SOFCs, τα οποία τροφοδοτήθηκαν τόσο με ατμούς CH₃COOH όσο και με αέρια προϊόντα πυρόλυσης βιομάζας (μίγματα CO και H₂).

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η συγκεκριμένη έρευνα διεξήχθη στα πλαίσια του ερευνητικού έργου “Συνδυασμένη διεργασία πυρόλυσης βιομάζας και κυψελών καυσίμου τύπου SOFC για την ταυτόχρονη παραγωγή αερίων/υγρών βιοκαυσίμων και πράσινης ενέργειας”, το οποίο συν-χρηματοδοτείται από το Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης (ΕΤΠΑ) κατά 70% και από την Ελληνική Πολιτεία κατά 30%, μέσω του προγράμματος E&T συνεργασίας Ελλάδας-Κύπρου για τα έτη 2006-2008. Οι συγγραφείς θα ήθελαν επίσης να ευχαριστήσουν και τον Λέκτορα του Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Μ. Κοσολάκη για την εποικοδομητική συζήτηση που αφορούσε στον σχολιασμό των φασμάτων υπέρυθρης φασματοσκοπίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Irvine J.T.S. and Sauvet A., Fuel Cells, 1(3-4) (2001) 205.
- [2]. Gorte R.J., Vohs J.M. and McIntosh S., Sol. St. Ionics, **175**(1-4):1 (2004).
- [3]. Bridgwater A.V., Chem. Eng. J., **91**:87 (2003).
- [4]. Yaman S., Energy Conversion and Management, **45**:651 (2004).
- [5]. Sun C. and Stimming U., J. Power Sources, **171**:247 (2007).
- [6]. Matsuzaki Y. and Yasuda I., Sol. St. Ionics, **132**:261 (2000).
- [7]. Singhal S.C., Kendall K., High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design, and Applications, Elsevier, (2003).
- [8]. Atkinson A., Barnett S., Gorte R.J., Irvine J.T.S., Mcevoy A.J., Mogensen M., Singhal S.C., Vohs J., Nat. Mater., **3**:17(2004).
- [9]. Park S., Vohs J.M., Gorte R.J., Nature **404**:265 (2000).
- [10]. Mcintosh S., Vohs J.M., Gorte R.J., Electrochim. Acta **47**:3815 (2002).
- [11]. Marnellos G., Zisekas S., Kungolos A., Appl. Catal. B, **42**(3):225 (2002).
- [12]. Marechal Y., J. Chem. Phys. **87**:6344 (1987)
- [13]. Haurie M., Novak A., Spectrochim. Acta, **21**:1217 (1965)
- [14]. Rachmady W., Vannice M.A., J. Catal., **208**:170 (2002)
- [15]. Pei Z.F., Ponc V., Applied Surface Science, **103**:171 (1996)
- [16]. Basagiannis A.C., Verykios X.E., Apl. Catal. A: General, **308**:182 (2006)