

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

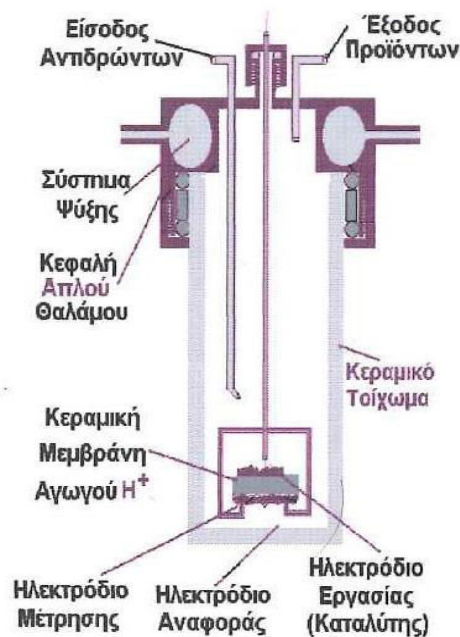
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΜΕΛΕΤΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΕ ΑΜΣΗ

ΑΓΩΓΟΥ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ Pt/SCY/Au



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

Ε.ΠΑΠΑΜΙΧΑΗΛΗΣ

Ι.ΧΑΒΙΑΡΑΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ : Γ.ΠΕΚΡΙΔΗΣ

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ : Γ.ΜΑΡΝΕΛΛΟΣ

ΙΟΥΛΙΟΣ 2005

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Α.Π.Θ. - ΤΜΗΜΑ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΠΟΡΩΝ
Αριθμ. Εισαγ.: 1607
Ημερομηνία: 19/4/06

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΣΚΟΠΟΣ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	5
1.2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	5
1.3 ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	7

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

2.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ.....	10
2.2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ.....	14
2.2.1 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΝΟΙΧΤΟΥ ΚΥΚΛΩΜΑΤΟΣ : SEP	14
2.2.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΛΕΙΣΤΟΥ ΚΥΚΛΩΜΑΤΟΣ.....	15
2.3 ΤΥΠΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ	17
2.4. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ ΑΜΣΗ	19
2.5 ΣΤΕΡΕΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ ΥΨΗΛΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ.....	20

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ.....	24
3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ ΑΓΩΓΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ.....	24

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

4.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ.....	34
4.2 ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ.....	34
4.3 ΣΤΗΛΕΣ ΑΕΡΙΑΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ.....	38
4.3.1 ΜΟΡΙΑΚΑ ΚΟΣΚΙΝΑ (Molecular Sieves).....	38
4.3.2 ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ (TCD).....	38
4.3.3 ΘΑΛΑΜΟΙ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ ΣΤΗΛΗΣ.....	39
4.3.4 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ.....	40

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΘΕΤΙΛΩΣΗ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΕ ΑΜΣΗ ΑΓΩΓΟΥ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (P/SCY/Au)

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	41
5.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	44
5.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	45

ΠΕΡΙΛΗΠΤΙΚΑ

Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία μελετήθηκε πειραματικά η καταλυτική οξείδωση του μεθανίου σε ηλεκτρόδιο - καταλύτη Pt εναποθεθειμένο σε αγωγό H^+ της μορφής $SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_3$ (SCY) [Strontia-Ceria-Yttria] σε Αντιδραστήρα Μembrάνης Στερεού Ηλεκτρολύτη απλού θαλάμου – SCR. Πρωταρχικός στόχος ήταν να μελετηθεί ο ρυθμός της αντίδρασης σε ένα εύρος θερμοκρασιών και η πιθανή παραγωγή υδρογόνου η οποία όμως δεν κατέστη δυνατή. Αρχικά στο θεωρητικό μέρος αναλύεται η έννοια του Στερεού Ηλεκτρολύτη και αναφέρονται οι εφαρμογές τους. Στην συνέχεια περιγράφεται το Σύστημα Ανάλυσης των Αντιδρώντων και η Πειραματική Διάταξη ενώ τέλος παρουσιάζονται τα αναλυτικά αποτελέσματα των μετρήσεων. Ο αντιδραστήρας μεμβράνης λειτούργησε σε ανοικτό κύκλωμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΣΚΟΠΟΣ

1.1 Εισαγωγή – Σκοπός

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η καταλυτική οξείδωση του μεθανίου σε ηλεκτρόδιο Pt εναποτεθειμένο σε αγωγό H^+ της μορφής $SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_3$ (SCY) [Strontia-Ceria-Yttria] σε ΑΜΣΗ απλού θαλάμου. Πρωταρχικός στόχος ήταν να μελετηθεί η επίδραση της επιβολής ρεύματος στον ρυθμό και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης της οξείδωσης του μεθανίου.

Στην μελέτη που ακολουθεί αναλύεται η φύση των στερεών ηλεκτρολυτών και οι εφαρμογές τους. (Κεφ. 2) Ακολουθεί αναφορά στο σύστημα με το οποίο έγινε η ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων και περιγράφεται η πειραματική διάταξη και ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή της αντίδρασης. (Κεφ 3 & Κεφ 4) Τέλος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων, καθώς και τα συμπεράσματα που προκύπτουν. (Κεφ 5.)

1.2 Ηλεκτροχημική Κατάλυση

Καταλύτες, ως γνωστό, λέγονται οι ουσίες που όταν προστεθούν σ' ένα αντιδρών σύστημα μεταβάλλουν σημαντικά την ταχύτητα της αντίστοιχης δράσεως, χωρίς οι ίδιες να παθαίνουν μόνιμη μεταβολή κατά την ποσότητα και τη χημική σύστασή τους. Καταλύτης θα είναι λοιπόν κάθε ουσία που προκαλεί την μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης και μάλιστα βρέθηκε ότι συνήθως η ξένη ουσία υφίσταται κάποια μόνιμη αλλοίωση ή και ελάττωση στην ποσότητά της. Σήμερα αρνητικούς καταλύτες ονομάζουμε συνήθως εκείνους με την χαρακτηριστική ονομασία «*παρεμποδιστές*».

Καταλύτες λοιπόν νοούνται σήμερα οι ξένες ουσίες που προκαλούν σε ορισμένη θερμοκρασία αύξηση της ταχύτητας ή καλύτερα της ειδικής ταχύτητας των χημικών γενικά δράσεων, που έτσι χαρακτηρίζονται σαν *καταλυτικές*.

Στις *καταλυτικές αντιδράσεις* η θέση της θερμοδυναμικής ισορροπίας δεν επηρεάζεται από την ύπαρξη της καταλυτικά δρώσας ουσίας. Η θερμοδυναμική σταθερά K του νόμου της δράσεως των μαζών δεν επηρεάζεται καθόλου από την ύπαρξη καταλυτών στο σύστημα.

Εκείνο που συμβαίνει σ' αυτές είναι η *ελάττωση της ενέργειας ενεργοποίησης, E_a* , των αντίστοιχων δράσεων. Ο Ostwald πολύ παραστατικά παρομοίασε τη δράση των καταλυτικών ουσιών με την επίδραση λιπαντικού μέσου στα κινούμενα συστήματα των μηχανών. Τόνισε δε ακόμη πως ένα ρολόι χωρίς ελατήριο δεν μπορεί να λειτουργήσει, οσοδήποτε λιπαντικό έλαιο κι αν προστεθεί στα κινούμενα (περιστρεφόμενα) μέρη του, έτσι και κάθε χημική αντίδραση, που δεν είναι *θερμοδυναμικά* επιτρεπτή, δεν μπορεί να γίνει, οσηδήποτε ποσότητα της καταλυτικά δρώσας ουσίας κι αν προστεθεί στο σύστημα.

Οι καταλύτες λοιπόν δεν προκαλούν στην κυριολεξία την έναρξη των αντιδράσεων, αλλά επιφέρουν αύξηση στην ταχύτητα επιτελέσεώς τους, εφόσον αυτές είναι *θερμοδυναμικά αυθόρμητες*. ($\Delta G < 0$). Η γενική εξήγηση της καταλυτικής δράσεως των ουσιών αποδίδεται, ως γνωστό, κατά κανόνα στο γεγονός ότι οι ουσίες αυτές προκαλούν μεταβολή στο *μηχανισμό* των αντίστοιχων αντιδράσεων, που συνεπάγεται σημαντική ελάττωση της *E_a* .

Όπως οι χημικές αντιδράσεις έτσι και οι καταλυτικές διακρίνονται γενικά σε *ομογενείς* και *ετερογενείς*. Στις *ομογενείς καταλυτικές δράσεις* οι καταλύτες είναι μοριακές ή ιονικές (γνήσιες ή δυναμικές ηλεκτρολυτικές) ουσίες που βρίσκονται σε ομογενή διασπορά μέσα στο όλο ομογενές χημικό σύστημα ή διάλυμα, στο ονομαζόμενο διεθνώς *bulk*.

Οι ετερογενείς καταλυτικές δράσεις συνήθως αναφέρονται σε διεργασίες που γίνονται στην επιφάνεια διαφόρων στερεών, που βρίσκονται σε κατάσταση αδρομερούς ή κολλοειδούς διασποράς μέσα στο αντιδρών σύστημα. Αυτές έχουν, ως γνωστό, άμεση σχέση με τα φαινόμενα ροφήσεως αερίων ή διαλυμένων ουσιών πάνω σε στερεά μεγάλης ειδικής επιφάνειας. Οι αντιδράσεις μεταξύ αέριων συστατικών παρουσία καταλυτικά δράσας ουσίας, που βρίσκεται και αυτή σε αέρια κατάσταση, είναι φυσικά πάντοτε ομογενείς καταλυτικές αντιδράσεις.

Από τις αντιδράσεις αυτές ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην πράξη παρουσιάζουν εκείνες, στις οποίες σαν καταλύτης δρα το H_2O σε αέρια κατάσταση, δηλ. αυτές που καταλύονται από τους υδρατμούς.

Παραδείγματα ομογενών καταλυτικών αντιδράσεων είναι και οι λεγόμενες όξινες και βασικές καταλύσεις που γίνονται σε κατάσταση διαλύσεως. Αυτές έχουν μεγάλη σημασία στις Ηλεκτροχημικές Αντιδράσεις. Παραδείγματα ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων με μεγάλο πρακτικό ενδιαφέρον ακόμη και στην Ηλεκτροχημική Τεχνολογία είναι οι συνθέσεις της αμμωνίας, της υδραζίνης και της μεθυλικής αλκοόλης. Οι ουσίες αυτές χρησιμοποιούνται ευρέως σαν καύσιμες ύλες στα γαλβανικά στοιχεία κάθσεως, παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

Σήμερα γνωρίζουμε ότι η κυριότερη μορφή ετερογενούς καταλύσεως είναι εκείνη που αντιστοιχεί στην ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ καταλύτη και αντιδρώντος συστατικού ή συστήματος. Άλλες αντιδράσεις απαιτούν πρόσληψη ηλεκτρονίων και άλλες πρόσδοση αυτών. Επομένως οι πρώτες καταλύονται από στερεά σώματα που τείνουν να δώσουν ηλεκτρόνια και οι δεύτερες από στερεά που τείνουν να πάρουν ηλεκτρόνια. Οι σπουδαιότερες λοιπόν ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις συνδέονται άμεσα με οξειδοαναγωγικά (ηλεκτροχημικά) φαινόμενα.

1.3 Ηλεκτροκατάλυση σε αντιδιαστολή με Χημική Κατάλυση

Ηλεκτροχημικά είναι γνωστό ότι οι ολικές ηλεκτροδιακές δράσεις, που καθορίζονται με ανάλυση των ηλεκτροχημικών μετατροπών που γίνονται με τη δίοδο του ρεύματος από ένα ηλεκτρόδιο, συνίστανται από μία σειρά διαδοχικών μερικών δράσεων. Η διαφορά από τις καθαρά χημικές αντιδράσεις έγκειται στο γεγονός ότι στις ολικές

ηλεκτροδιακές δράσεις υπάρχει τουλάχιστον μία μερική δράση που είναι αυστηρά αντίδραση διελεύσεως (ή μεταφοράς) φορτίου. Δηλαδή υπάρχει μία τουλάχιστον αντίδραση, κατά την οποία λαμβάνει χώρα μία καθορισμένη *διέλευση* (ή μεταφορά) φορτίου. Η αντίδραση αυτή γίνεται μόνο με την «υπέρβαση» μιας ενέργειας ενεργοποίησης, η οποία όμως στην περίπτωση αυτή εξαρτάται από το δυναμικό-την υπέρταση-του ηλεκτροδίου.

Η ταχύτητα με την οποία γενικά πραγματοποιείται μια ηλεκτροδιακή δράση είναι ανάλογη της εκάστοτε πυκνότητας του ρεύματος I , με συντελεστή αναλογίας το αντίστροφο της σταθεράς του Faraday : $u = \frac{1}{F}i$. Έτσι σε κάθε ηλεκτροχημική μελέτη μιας ηλεκτροδιακής δράσεως πρέπει να καθορίζεται η εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από τις διάφορες μεταβλητές του συστήματος, π.χ. από τη συγκέντρωση των συστατικών, από το ολικό δυναμικό, από την ολική δηλαδή υπέρταση, και από τη θερμοκρασία.

Όταν λοιπόν καθορισθεί η εξάρτηση της πυκνότητας του ρεύματος i από τις παραπάνω παραμέτρους, τότε καθορίζεται και η *ταχύτητα* της αντίστοιχης ηλεκτροδιακής δράσεως και εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με τις μερικές δράσεις, από τις οποίες το μεγαλύτερο ενδιαφέρον στην πράξη παρουσιάζουν οι *αντιδράσεις διελεύσεως ή μεταφοράς ηλεκτρονίων*. Επομένως η *πυκνότητα του ρεύματος αποτελεί μέτρο της ταχύτητας στην κινητική ηλεκτροδιακών δράσεων*

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις επηρεάζονται ως γνωστό, από διάφορους θερμοδυναμικούς και κινητικούς παράγοντες. Έτσι ο σχηματισμός προϊόντων μπορεί να βρίσκεται όπως λέμε, κάτω από *θερμοδυναμικό ή κινητικό έλεγχο*.

Εάν το αντιδρών Α δίνει δύο προϊόντα Π1 και Π2 και η ενέργεια του Π2 είναι χαμηλότερη της ενέργειας του Π1, ο σχηματισμός του Π2 είναι από *θερμοδυναμική άποψη* πιθανότερος από το σχηματισμό του Π1.

Εάν όμως η ενέργεια ενεργοποίησης της μετατροπής A σε Π2 είναι μεγαλύτερη εκείνης της μετατροπής A σε Π1, τότε από *κινητικής* απόψεως, δηλαδή από απόψεως *ταχύτητας*, εννοείται ο σχηματισμός του Π1. Εάν οι αντιδράσεις είναι *αντιστρεπτές*, το *θερμοδυναμικά* εννοούμενο προϊόν-θα κυριαρχεί από απόψεως *αποδόσεως*.

Οι περισσότερες όμως στην πράξη χρησιμοποιούμενες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις παραγωγής ουσιών είναι *μη* αντιστρεπτές. Γι' αυτό το λόγο τα προϊόντα τους βρίσκονται κυρίως κάτω από κινητικό έλεγχο. Την ταχύτητα αυτών των αντιδράσεων επιδιώκουμε να αυξήσουμε με την *ελάττωση* της αντίστοιχης *ενέργειας ενεργοποίησης*, με τη χρησιμοποίηση κατάλληλου ηλεκτροκαταλυτικού συστήματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ (ΑΜΣΗ)

2.1 Ηλεκτροχημικοί Αντιδραστήρες Μembrάνης

Τα τελευταία χρόνια, μέσα από την διεθνή επιστημονική βιβλιογραφία, έχει διαπιστωθεί η σημαντική συνεισφορά των στερεών ηλεκτρολυτών στην ανάπτυξη και εξέλιξη της ηλεκτροχημείας στερεής κατάστασης. Η έρευνα που αφορά τους αντιδραστήρες μεμβράνης στερεών ηλεκτρολυτών σχετίζεται με ένα πλήθος επιστημονικών πεδίων, όπως η μηχανική των χημικών αντιδράσεων, η φυσική της στερεάς κατάστασης, η ετερογενής κατάλυση κ.α.

Μία από τις περισσότερο χρήσιμες εφαρμογές των στερεών ηλεκτρολυτών είναι η χρήση τους στον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης, για την μελέτη του μηχανισμού των καταλυτικών αντιδράσεων, για την ενίσχυση των ρυθμών των αντιδράσεων με ηλεκτροχημικό τρόπο, καθώς και για την επονομαζόμενη χημική συμπαραγωγή, δηλαδή την ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και χρήσιμων χημικών προϊόντων [1]. Οι στερεοί ηλεκτρολύτες οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν στις περισσότερες από τις παραπάνω εφαρμογές, ήταν κυρίως αγωγοί ιόντων οξυγόνου και πρωτονίων.

Τα παραπάνω στερεά υλικά είναι ιδιαίτερα χρήσιμα στην *ετερογενή κατάλυση*, επειδή είναι δυνατό να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες, στις οποίες λαμβάνουν χώρα πολλές καταλυτικές αντιδράσεις βιομηχανικού ενδιαφέροντος. Σε ένα μεγάλο ποσοστό των παραπάνω αντιδράσεων η απόδοση τους περιορίζεται είτε θερμοδυναμικά είτε κινητικά από τις επικρατούσες συνθήκες λειτουργίας [1].

Οι αντιδραστήρες μεμβράνης στερεών ηλεκτρολυτών φέρουν τοιχώματα από μεμβράνη και ένα τουλάχιστον από τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα μίας αντίδρασης, τροφοδοτείται ή απομακρύνεται μέσω αυτής, προσφέροντας διάφορα πλεονεκτήματα, με προφανέστερο αυτό της ταυτόχρονης αντίδρασης και διαχωρισμού στην ίδια διάταξη [1].

Στις ανόργανες συμπαγείς μεμβράνες περιλαμβάνονται και οι κεραμικές μεμβράνες στερεών ηλεκτρολυτών, οι οποίες, σε υψηλές θερμοκρασίες και με την εφαρμογή πορώδων ηλεκτροδίων στις δύο πλευρές τους, επιτρέπουν την εκλεκτική διέλευση ιόντων O^{2-} , H^+ , Na^+ , Li^+ κ.α.

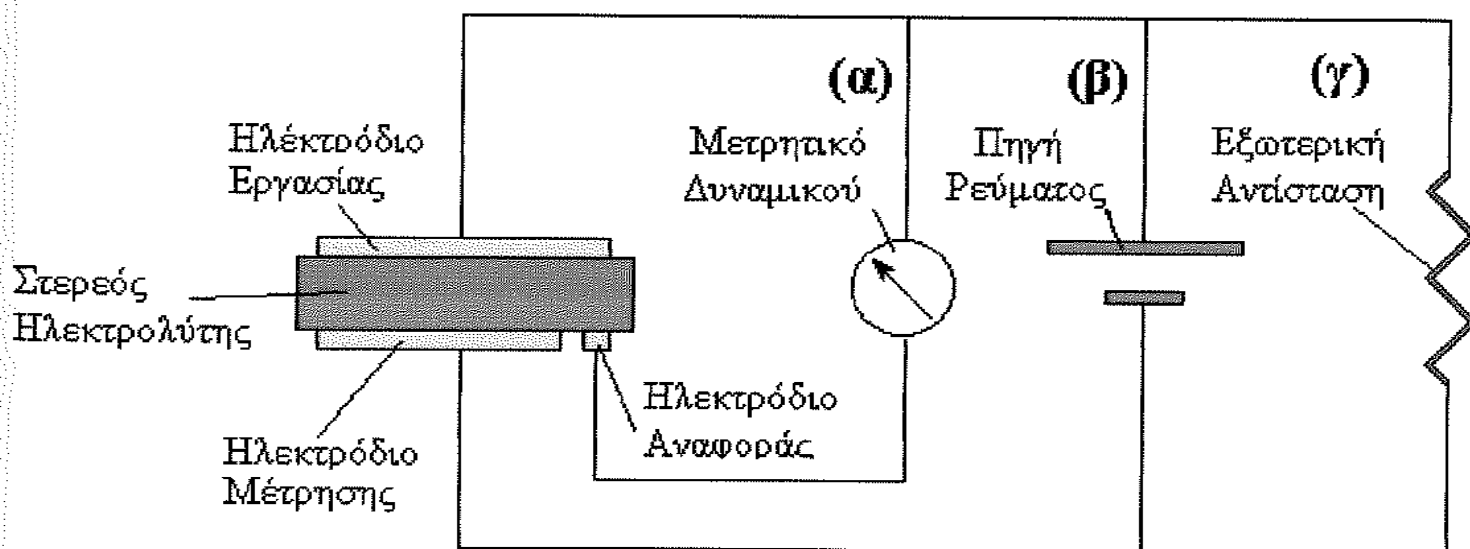
Οι Αντιδραστήρες Μεμβράνης Στερεών Ηλεκτρολυτών (ΑΜΣΗ) είναι διατάξεις πανομοιότυπες με τις κυψέλες καυσίμου και προσφέρουν αυξημένες αποδόσεις προϊόντων ή/και ηλεκτρικής ενέργειας. Στη βιβλιογραφία συναντώνται πολλές ανασκοπήσεις των εφαρμογών τους στην ενίσχυση καταλυτικών αντιδράσεων [2].

Στο Σχήμα 1 απεικονίζεται η αρχή λειτουργίας των ΑΜΣΗ, οι οποίοι αποτελούνται από μία κεραμική μεμβράνη στερεού ηλεκτρολύτη (π.χ. αγωγού O^{2-} ή H^+), στις δύο πλευρές της οποίας εναποτίθενται πορώδη ηλεκτρόδια μετάλλων ή οξειδίων μετάλλων. Τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς εκτίθενται σε αέριο μίγμα που περιέχει οξυγόνο ή υδρογόνο, ενώ το ηλεκτρόδιο εργασίας εκτίθεται στο αντιδρών μίγμα και αποτελεί και τον καταλύτη της διεξαγόμενης αντίδρασης.

Εφόσον το χημικό δυναμικό του οξυγόνου ή του υδρογόνου, είναι διαφορετικό στις δύο πλευρές της μεμβράνης, υπάρχει η ωθούσα δύναμη για τη διέλευση του αντίστοιχου ιόντος (O^{2-} ή H^+) μέσω του ηλεκτρολύτη, η οποία συνοδεύεται από την ανάπτυξη ενός ηλεκτρικού δυναμικού ή ενός ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων. Το ηλεκτροκαταλυτικό κελίο, που δημιουργείται με τον τρόπο αυτό, μπορεί να λειτουργήσει:

- σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, οπότε η τάση του ηλεκτρενεργού είδους (οξυγόνο ή υδρογόνο) να κινηθεί προς τη πλευρά με τη χαμηλότερη συγκέντρωση αντισταθμίζεται από την αντίσταση του βολτόμετρου (περίπτωση (α) του Σχ. 1). Με τον τρόπο αυτό αναπτύσσεται ένα δυναμικό μεταξύ των ηλεκτροδίων, το οποίο αντιστοιχίζεται, μέσω της εξίσωσης του Nernst, με τη διαφορά συγκέντρωσης του αντίστοιχου αερίου, στις δύο πλευρές του ηλεκτρολύτη και κανένα καθαρό ρεύμα δεν διαρρέει το κελίο.

- σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, οπότε η εφαρμογή ενός εξωτερικού ρεύματος ή δυναμικού (περίπτωση (β) του Σχ. 1), επιβάλλει την εξαναγκασμένη και ελεγχόμενη τροφοδοσία ή απομάκρυνση των ηλεκτρενεργών ειδών (O^{2-} ή H^+), προς ή από το ηλεκτρόδιο εργασίας / καταλύτη, προκαλώντας την σημαντική και αντιστρεπτή μεταβολή του ρυθμού, ή ακόμα της χημικής ισορροπίας της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα.
- Αντίστοιχα (περίπτωση (γ) του Σχ. 1), η διεξαγωγή μίας αντίδρασης παραγωγής ή κατανάλωσης των ηλεκτρενεργών ειδών, στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, συντηρεί τη διαφορά συγκέντρωσης των O^{2-} ή των H^+ , στις δύο πλευρές του ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη ενός άμεσα εκμεταλλεύσιμου ηλεκτρικού ρεύματος μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων (Κυψέλη Καυσίμου).



Σχήμα 1. Αρχή λειτουργίας Αντιδραστήρων Μembrάνης Στερεών ηλεκτρολυτών

Οι κυριότερες εφαρμογές της συμπεριφοράς του κελλίου του Σχήματος 1 είναι οι *Ηλεκτροχημικοί Αισθητήρες* (περίπτωση α), όταν το δυναμικό του κελλίου επηρεάζεται από τη συγκέντρωση της ένωσης που θέλουμε να ανιχνεύσουμε, οι *Κυψέλες Καυσίμου* (περίπτωση γ), οι οποίες επιτυγχάνουν την μετατροπή της ελεύθερης ενέργειας, ΔG , της διεξαγόμενης αντίδρασης, απευθείας σε ηλεκτρική, παρακάμπτοντας τους Θερμοδυναμικούς Περιορισμούς των θερμικών μηχανών [3], οι *Αντιδραστήρες Μembrάνης Στερεών Ηλεκτρολυτών (ΑΜΣΗ)* (περίπτωση β), όταν το επιθυμητό αποτέλεσμα είναι η ηλεκτροχημική τροποποίηση της συμπεριφοράς μίας αντίδρασης κ.α. (π.χ. οι συσσωρευτές λιθίου ή οι διαχωριστές οξυγόνου).

2.2. Ηλεκτροχημικές Τεχνικές

2.2.1 Μετρήσεις Ανοικτού Κυκλώματος: Ποτενσιομετρία Στερεού Ηλεκτρολύτη

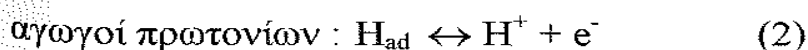
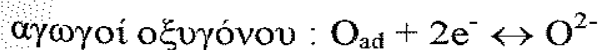
Στην περίπτωση (α) η διαφορά χημικού δυναμικού των ηλεκτρενεργών ειδών (π.χ υδρογόνου στους αγωγούς H^+ ή οξυγόνου στους αγωγούς O^{2-}) στα δύο ηλεκτρόδια μετατρέπεται σε δυναμικό ανοικτού κυκλώματος του ηλεκτρολυτικού κελλίου του Σχήματος 1. Η αυθόρμητη τάση του υδρογόνου να μετακινηθεί προς την πλευρά με την χαμηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο εξισορροπείται από την τεράστια αντίσταση του βολτομέτρου και συνεπώς δεν υπάρχει καθαρή ροή ρεύματος διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Η διαφορά των χημικών δυναμικών μετατρέπεται σε δυναμικό ανοικτού κυκλώματος του κελλίου. (Electromotive Force)

Από τις πρώτες εργασίες της δεκαετίας του 70', έγινε φανερό ότι η παραπάνω συμπεριφορά των κελλίων στερεών ηλεκτρολυτών μπορεί να οδηγήσει στον προσδιορισμό της ενεργότητας του ροφημένου υδρογόνου ή οξυγόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας του Σχήματος 1, το οποίο αποτελεί τον καταλύτη της αντίδρασης οξείδωσης, που διεξάγεται στον αντιδραστήρα μεμβράνης.

Η Θερμοδυναμική Ενεργότητα του ατομικού υδρογόνου, που ροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη δίνεται από τις εξισώσεις:

$$\ln \frac{\alpha_{O,E}}{\alpha_{O,A}} = \frac{nFE}{RT} \quad \text{και} \quad \ln \frac{\alpha_{H,E}}{\alpha_{H,A}} = \frac{nFE}{RT} \quad (1)$$

όπου n τα φορτία που εναλλάσσονται κατά τις βασικές ηλεκτροχημικές δράσεις του κελλίου (cell)



F η σταθερά Faraday, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία, E η ηλεκτρεγερτική δύναμη (emf) του κελλίου και $a_{\text{O}}/a_{\text{H}}$ η ενεργότητα του ατομικά ροφημένου υδρογόνου, στο ηλεκτρόδιο εργασίας (E) ή αναφοράς (A), αντίστοιχα [1].

Η αντίστοιχη τεχνική ονομάζεται Ποτενσιομετρία Στερεού Ηλεκτρολύτη (Solid Electrolyte Potentiometry, SEP) και έχει χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη του μηχανισμού σημαντικού αριθμού αντιδράσεων σε πλήθος ηλεκτροδίων / καταλυτών (Ni, Ag, Pt, Fe, Pd κ.α.) [1].

2.2.2 Μετρήσεις Κλειστού Κυκλώματος: Ηλεκτροχημική Αντλία Ιόντων

Στην περίπτωση (β), η επιβολή ηλεκτρικού ρεύματος και η ισοδύναμη ροή H^+ μέσω της μεμβράνης του στερεού ηλεκτρολύτη, προκαλεί την ηλεκτροχημική ενίσχυση ή προώθηση της αντίδρασης (Electrochemical Ion Pumping, EIP, φαινόμενο NEMCA)). Ένα ρεύμα έντασης I αντιστοιχεί σε ροή $I/4F$ mole O_2/sec ($I/2F$ mole H_2/sec) προς ή από το ηλεκτρόδιο εργασίας. Ειδικότερα στην περίπτωση των αγωγών ιόντων οξυγόνου, όταν το τελευταίο τροφοδοτείται τόσο από την αέρια φάση όσο και ηλεκτροχημικά, μέσω του ηλεκτρολύτη, η ενίσχυση του ρυθμού της καταλυτικής αντίδρασης ενδέχεται να ξεπεράσει τον ρυθμό της ηλεκτροχημικής παροχής οξυγόνου. Ο Vayenas [2] όρισε τον συντελεστή ενίσχυσης Λ :

$$\Lambda = \frac{\Delta r}{I/nF} \quad (3)$$

ως το λόγο της ενίσχυσης του καταλυτικού ρυθμού (Δr) προς την επιβαλλόμενη ροή O^{2-} μέσω του ηλεκτρολύτη ($I/2F$) και μετρήθηκαν πειραματικά τιμές της παραμέτρου Λ της τάξης του 3×10^5 , σε αντιδράσεις οξείδωσης αέριων υδρογονανθράκων.

Η παρατήρηση αυτή σήμαινε ότι για κάθε ιόν O^{2-} οξυγόνου που παρέχονταν ηλεκτροχημικά στο ηλεκτρόδιο εργασίας, περισσότερα από 10^5 επιπλέον άτομα οξυγόνου της αέριας φάσης, συμμετείχαν στην αντίδραση, ενισχύοντας τον καταλυτικό ρυθμό κατά περισσότερες από δύο τάξεις μεγέθους. Το φαινόμενο αυτό της ηλεκτροχημικής τροποποίησης της καταλυτικής ενεργότητας, έχει αποδοθεί σε μεταβολές στο έργο εξόδου της επιφάνειας των καταλυτών, η οποία προκαλείται από την ηλεκτροχημική άντληση οξυγόνου. Η αντίστοιχη τεχνική έχει εφαρμοσθεί, τόσο σε ΑΜΣΗ O^{2-} (οξείδωση μεθανίου, υδρογόνου, μεθανόλης κ.α) και σε μικρότερη έκταση σε ΑΜΣΗ H^+ (διάσπαση H_2O , σύνθεση αμμωνίας), με αξιοσημείωτη επιτυχία [2].

Ο συντελεστής προσαύξησης Λ είναι θετικός για ηλεκτρόφοβη και αρνητικός για ηλεκτρόφιλη αντίδραση. Συγκεκριμένα, μια αντίδραση θα εμφανίζει φαινόμενο NEMCA αν $\Lambda > 1$ ή $\Lambda < 1$. Για μεγάλες τιμές Λ πρέπει να έχουμε μικρές τιμές I , πράγμα που φαίνεται από την σχέση του Vagenas C.G., θα πρέπει δηλαδή οι διεπιφάνειες μετάλλου στερεού ηλεκτρολύτη να είναι πολωμένες.

Η πρώτη μελέτη μελέτη στην οποία παρατηρήθηκε η μη φαρανταική ενίσχυση του ρυθμού της αντίδρασης, ήταν η οξείδωση του αιθυλενίου σε καταλύτη Ag. Επιπρόσθετα του συντελεστή Λ , μια άλλη σημαντική αδιάστατη παράμετρος, ρ , η οποία περιγράφει την έκταση του φαινομένου ορίστηκε ως

$$\rho = \frac{r}{r_0} \quad (4)$$

όπου r είναι ο ρυθμός της καταλυτικής αντίδρασης που επιτυγχάνεται με την ηλεκτροχημική προώθηση και r_0 ο ρυθμός της αντίδρασης σε ανοικτό κύκλωμα.

Το φαινόμενο NEMCA οφείλεται στην ηλεκτροχημικά επιβαλλόμενη μετακίνηση των αντλούμενων ιόντων από τον στερεό ηλεκτρολύτη στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου καταλύτη και είναι ακριβώς αυτά τα ιόντα που λειτουργούν ως ενισχυτές των καταλυτών για τις διάφορες χημικές αντιδράσεις. Η ονομασία του φαινομένου αυτού δόθηκε από τον Vayenas C.G. και όπως είπαμε χαρακτηρίζει την διεργασία κατά την οποία ο συνολικός ρυθμός κατανάλωσης του υδρογόνου αυξάνεται σημαντικά λόγω της ηλεκτροχημικής άντλησης ιόντων υδρογόνου.

Ένα φαινόμενο ονομάζεται μη-φαρανταικό αν ο ρυθμός κατανάλωσης του ηλεκτροχημικά αντλούμενου υδρογόνου είναι μικρότερος από τον ρυθμό που αντλείται υδρογόνο από ή προς το ηλεκτρόδιο καταλύτη. (Ποσότητα $I/4F$ και $I/2F$ σε mol/sec. Αντίθετα ένα φαινόμενο θα ονομάζεται φαρανταικό αν η κατανάλωση υδρογόνου είναι ίση με την ποσότητα που αντλείται ηλεκτροχημικά.

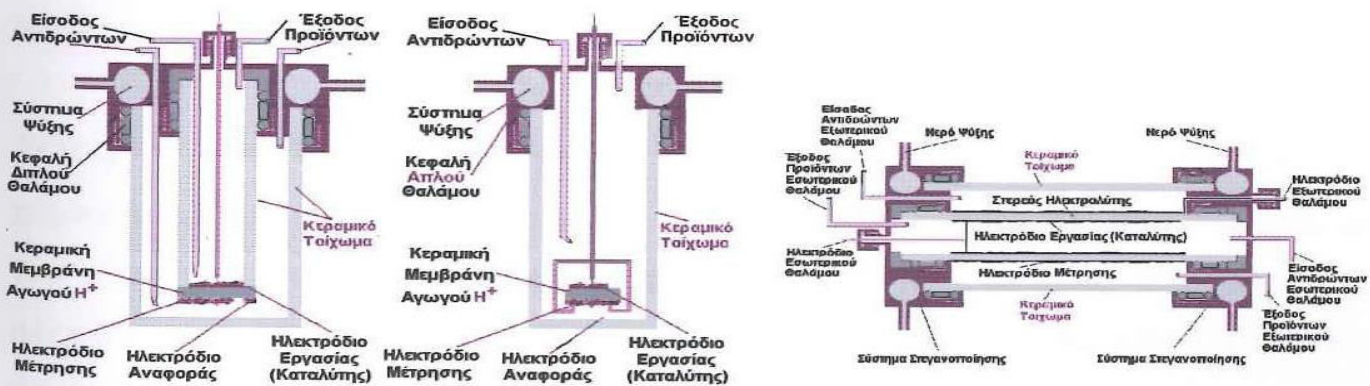
2.3 Τύποι Αντιδραστήρων Μembrάνης Στερεών Ηλεκτρολυτών

Στο Σχήμα 2 παριστάνονται οι τρεις σημαντικότεροι τύποι ΑΜΣΗ. Στην περίπτωση (α) σωλήνας κεραμικού στερεού ηλεκτρολύτη, κλειστός στο ένα του άκρο, εσωκλείεται μέσα σε έναν άλλο. Τα δύο ηλεκτρόδια εναποτίθενται στον εσωτερικό και εξωτερικό πυθμένα του εσωτερικού σωλήνα, ενώ ο καθορισμός της ανόδου και της καθόδου, εξαρτάται από την αντίδραση και το αγωγιμο ιόν. Όταν απαιτείται η μέτρηση της τάσης στο ηλεκτρόδιο εργασίας, χωρίς ωμική πτώση, ένα τρίτο ηλεκτρόδιο (αναφοράς) μπορεί να προστεθεί. Όταν η αντίδραση πραγματοποιείται στον εσωτερικό θάλαμο του ΑΜΣΗ, η παροχή ή η απομάκρυνση του παραγόμενου υδρογόνου γίνεται από τον εξωτερικό θάλαμο. Στην περίπτωση των αγωγών O^{2-} , το εξωτερικό τοίχωμα μπορεί να απαλειφθεί και ο στερεός ηλεκτρολύτης να εκτίθεται απευθείας στον ατμοσφαιρικό αέρα. Η τυρβώδης παροχή των αντιδρώντων, μέσω ακροφυσίου, προσδίδει στον ΑΜΣΗ του Σχήματος 2α. χαρακτηριστικά αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης. Στον ΑΜΣΗ 2β, η πλήρη ανάμιξη διατηρείται, όμως, τα δύο ηλεκτρόδια είναι εκτεθειμένα στην ίδια

σύσταση αντιδρώντος μίγματος, ενώ στον ΑΜΣΗ 2γ, η τροφοδοσία/απομάκρυνση πραγματοποιείται χωριστά και η σύσταση των δύο ρευμάτων μεταβάλεται κατά μήκος του αντιδραστήρα. Και στον αντιδραστήρα 2γ, το εξωτερικό τοίχωμα μπορεί να αφαιρεθεί, όταν χρησιμοποιούνται αγωγοί οξυγόνου [4].

Οι ΑΜΣΗ είναι ιδιαίτερες περιπτώσεις καταλυτικών αντιδραστήρων και πρέπει να ικανοποιηθούν επιπρόσθετες απαιτήσεις. Έτσι, το ηλεκτρόδιο εργασίας/καταλύτης, πρέπει να είναι πορώδες, ώστε να σχηματίζεται τριεπιφάνεια μεταξύ του αερίου, του ηλεκτροδίου και του στερεού ηλεκτρολύτη, στην οποία να λαμβάνουν χώρα οι βασικές ηλεκτροχημικές δράσεις, ενώ θα πρέπει να είναι αρκετά λεπτό ώστε να αποφεύγονται οι κλίσεις συγκέντρωσης στο εσωτερικό των πόρων του.

Σε έναν συμβατικό καταλυτικό αντιδραστήρα, δύο από τους σημαντικότερους παραμέτρους σχεδιασμού είναι ο μοριακός ρυθμός ροής και η αναλογία της συνολικής καταλυτικής επιφάνειας προς τον όγκο του αντιδραστήρα. Στους ΑΜΣΗ, τα αντιδρώντα εισάγονται είτε από την αέρια φάση είτε με τη μορφή ιοντικής ροής, μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη, η οποία είναι ανάλογη του μήκους της μονοδιάστατης τριεπιφάνειας αερίου/ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη και όχι της καταλυτικής επιφάνειας.



α. Πλήρους Ανάμιξης Διπλού Θαλάμου β. Πλήρους Ανάμιξης Απλού Θαλάμου γ. Εμβολικής Ροής Διπλού Θαλάμου

Σχήμα 2. Τύποι και γεωμετρίες Αντιδραστήρων Μembrάνης Στερεών ηλεκτρολυτών

2.4 Πλεονεκτήματα των ΑΜΣΗ έναντι των Συμβατικών Καταλυτικών Αντιδραστήρων

Η εκλεκτική αγωγιμότητα ενός και μόνο ιόντος, στην πλειοψηφία των ΑΜΣΗ, τους παρέχει τη δυνατότητα να λειτουργήσουν και ως διαχωριστές του αντιδρώντος οξυγόνου από το άζωτο του αέρα ή του παραγόμενου υδρογόνου. Επομένως, στην πρώτη περίπτωση, αν η κάθοδος εκτίθεται στον αέρα ή οποιοδήποτε μίγμα οξυγόνου με άλλα αέρια, μόνο το οξυγόνο μεταφέρεται μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη.

Το πλεονέκτημα αυτό είναι σημαντικό, αφενός γιατί ελαττώνει την ογκομετρική παροχή των αντιδρώντων (ελάττωση όγκου αντιδραστήρα, θερμικών απαιτήσεων κ.α.) και αφετέρου γιατί αποκλείει προσμίξεις, οι οποίες ενδέχεται να απενεργοποιούν το ηλεκτρόδιο/καταλύτη (π.χ ενώσεις του θείου). Επίσης, έχει παρατηρηθεί πειραματικά ότι η ηλεκτροχημική τροφοδοσία οξυγόνου προς το ηλεκτρόδιο/καταλύτη μπορεί να ενισχύσει το ρυθμό της αντίδρασης, να μεταβάλει την εκλεκτικότητα και να περιορίσει ανεπιθύμητα φαινόμενα όπως η εναπόθεση στερεού άνθρακα [2].

Αντίστοιχα, στην περίπτωση της ηλεκτροχημικής τροφοδοσίας υδρογόνου στο ηλεκτρόδιο/καταλύτη, έχει παρατηρηθεί η μετατόπιση της χημικής ισορροπίας αντιδράσεων υδρογόνωσης [5].

Τέλος, οι ΑΜΣΗ μπορούν να λειτουργήσουν και ως διατάξεις συμπαραγωγής χημικών προϊόντων και ηλεκτρικής ενέργειας. Έτσι, κλείνοντας το κύκλωμα, μεταξύ των ηλεκτροδίων του Σχήματος 1, η συντήρηση της διαφοράς συγκέντρωσης των ηλεκτρενεργών ειδών εκατέρωθεν της μεμβράνης, εξαιτίας της χημικής αντίδρασης κατανάλωσης ή παραγωγής τους στο ηλεκτρόδιο εργασίας, επιτυγχάνει την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος (λειτουργία κυψέλης καυσίμου) ταυτόχρονα με την ηλεκτροχημική ενίσχυση της επιθυμητής αντίδρασης (λειτουργία αντιδραστήρα μεμβράνης).

2.5 Στερεοί Ηλεκτρολύτες Αγωγοί Πρωτονίων Υψηλής Θερμοκρασίας

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες αγωγοί πρωτονίων υψηλής θερμοκρασίας αφορούν οξειδία, τα οποία ανήκουν στην οικογένεια των περοβσκιτών, όπως τα SrCeO_3 , BaCeO_3 , καθώς επίσης και από περοβσκίτες όπου το Δημήτριο έχει υποκατασταθεί μερικώς από τρισθενή ιόντα [6]. Η κατηγορία των πρωτονιακών αγωγών υψηλών θερμοκρασιών έχει εκτενώς μελετηθεί από τη στιγμή κατά την οποία, γύρω στα 1981, ανακαλύφθηκε η υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα που εμφανίζουν τα οξειδία τύπου περοβσκίτη που βασίζονται στο οξείδιο SrCeO_3 . Τα οξειδία όπως το SrCeO_3 ή το BaCeO_3 δεν συνιστούν από μόνα τους καλούς αγωγούς, εκτός εάν ενισχυθούν με κατιόντα διαφορετικού σθένους, οπότε και σχηματίζουν ένα στερεό διάλυμα τύπου $\text{SrCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ή $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ όπου:

M: μέταλλο της ομάδας των σπανίων γαίων (Sc, Y, Yb κ.λ.π.),

x: δείκτης και

δ: το πλήθος των κενών θέσεων οξυγόνου ανά μοναδιαίο κελλί του πλέγματος του περοβσκίτη.

Η πρωτονιακή αγωγιμότητα των οξειδίων αυτών εμφανίζεται μόνον σε υψηλές θερμοκρασίες και κατά την παρουσία υδρογόνου ή υδρατμών. Τα στερεά είναι ημιαγωγοί p-τύπου, απουσία πηγής υδρογόνου όπως το H_2 ή το H_2O [6]. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα μεικτά οξειδία $\text{SrCe}_{0,95}\text{Sc}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0,05$) και $\text{BaCe}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0,1$).

Η παρασκευή αυτών των μεικτών οξειδίων γίνεται με αντίδραση σε στερεή κατάσταση μεταξύ του διοξειδίου του δημητρίου (CeO_2) και ενός από τα ανθρακικό στρόντιο ή ανθρακικό βάριο και του οξειδίου του τρισθενούς υποκαταστάτη στην απαιτούμενη αναλογία. Η αγωγιμότητα των πρωτονιακών αγωγών, οι οποίοι βασίζονται στους περοβσκίτες SrCeO_3 και BaCeO_3 , παρουσιάζουν τα εξής χαρακτηριστικά:

(α) Απουσία υδρογόνου ή υδρατμών, εμφανίζουν ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα τύπου p (οπών).

(β) Με εισαγωγή υδρογόνου ή υδρατμών μέσα στο χώρο του στερεού ηλεκτρολύτη επέρχεται μείωση της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας και ταυτόχρονα αύξηση της πρωτονιακής αγωγιμότητας.

(γ) Κατά την έκθεση τους σε καθαρό υδρογόνο τα υλικά αυτά μετατρέπονται σε καθαρούς αγωγούς πρωτονίων, η αγωγιμότητα των οποίων ανέρχεται σε $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ στους $600 \text{ }^\circ\text{C}$ και σε $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ στους $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

(δ) Σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος σε κελλί υδρογόνου, στο οποίο χρησιμοποιήθηκε $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ ως στερεός ηλεκτρολύτης, η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του υλικού αυτού σε υψηλές θερμοκρασίες είναι δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη από την πρωτονιακή αγωγιμότητα.

(ε) Κεραμικά υλικά που βασίζονται στο BaCeO_3 , τα οποία χρησιμοποιούνται ως στερεοί ηλεκτρολύτες σε κυψέλες καυσίμου σε θερμοκρασίες υψηλότερες των $800 \text{ }^\circ\text{C}$, εμφανίζουν μεικτή αγωγιμότητα τόσο πρωτονίων όσο και ιόντων οξυγόνου.

(στ) Η πρωτονιακή αγωγιμότητα είναι ευθέως ανάλογη της συγκέντρωσης των πρωτονίων.

Η πρωτονιακή αγωγιμότητα των υλικών αυτών επιβεβαιώθηκε λόγω της ηλεκτροχημικής διέλευσης υδρογόνου διαμέσου αυτών. Παρατηρήθηκε ότι τα υλικά αυτά συμπεριφέρονται ως πρωτονιακοί αγωγοί τόσο παρουσία υδρογόνου όσο και παρουσία υδρατμών. Με έκθεση της μίας πλευράς του κεραμικού, το οποίο φέρει

πορώδες ηλεκτρόδιο, τόσο σε αέριο υδρογόνο όσο και σε υδρατμούς στο χώρο της εισόδου και με ταυτόχρονη επιβολή συνεχούς ρεύματος στο στερεό ηλεκτρολύτη, ανιχνεύεται έκλυση υδρογόνου στην πλευρά της καθόδου.

Η ύπαρξη πρωτονιακής αγωγιμότητας παρουσία υδρατμών, ενισχύεται και από την ηλεκτρεργερτική συμπεριφορά των κελιών συγκέντρωσης αερίου.

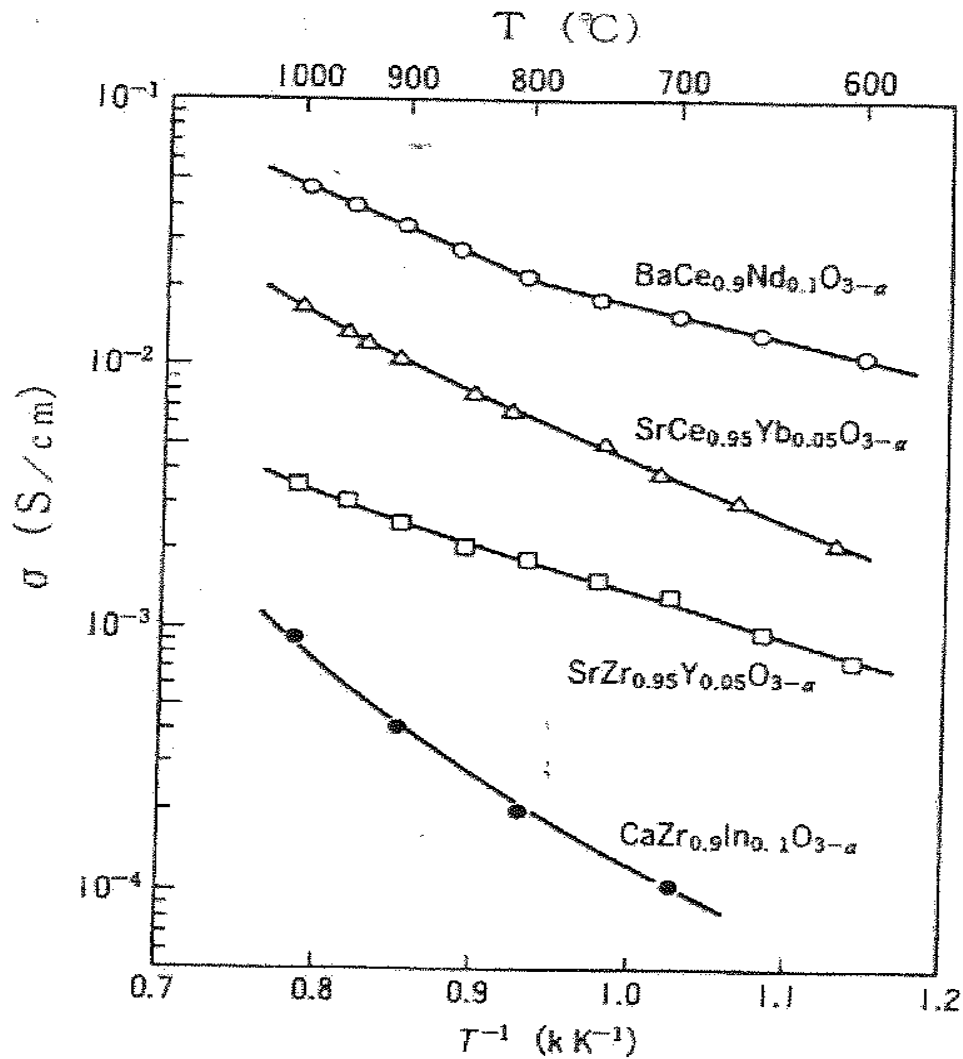
Με διοχέτευση ξηρού οξυγόνου διαφορετικής μερικής πίεσης στους δύο χώρους του κελιού, εμφανίζεται ασταθές δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, με μικρή τιμή. Με διοχέτευση, όμως, αέρα διαφορετικής υγρασίας και στους δύο χώρους του κελιού (το ηλεκτρόδιο με την υψηλότερη συγκέντρωση υδρατμών τίθεται ως ο αρνητικός πόλος), εμφανίζεται σταθερό δυναμικό σε ανοικτό κύκλωμα.

Από την πρώτη περίπτωση προκύπτει ότι η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα των κεραμικών δειγμάτων είναι τύπου οπών, λόγω του γεγονότος ότι η αύξηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου συνοδεύεται από αύξηση της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας.

Στην δεύτερη περίπτωση, το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος θα παραμένει σταθερό μόνο κατά την ύπαρξη πρωτονιακής αγωγιμότητας διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη.

Στερεοί ηλεκτρολύτες οι οποίοι έχουν ως βάση τα παραπάνω οξείδια, είναι κεραμικά υλικά υψηλής πυκνότητας και μέτριας σκληρότητας ενώ η εξάρτηση της πρωτονιακής τους αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία παρουσιάζεται στο Σχήμα 5. Το πορώδες τους είναι πολύ μικρό ($<0,05$), με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η διέλευση αερίου διαμέσου αυτών μέσω μοριακής διάχυσης (τύπου Knudsen).

Εμφανίζουν πολύ μικρή θερμική διαστολή. Συγκεκριμένα το μεικτό οξείδιο $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ για θερμοκρασιακή μεταβολή από θερμοκρασία δωματίου έως τους $1500\text{ }^\circ\text{C}$ παρουσιάζει διαστολή κατά 1%. Τέλος, το χρώμα τους είναι ωχρό πράσινο προς καφέ, εκτός από την περίπτωση των περοβσκιτών που είναι ενισχυμένοι με νεοδύμιο, οι οποίοι έχουν μαύρο χρώμα.



Σχήμα 3: Αγωγιμότητα (σ) στερεών ηλεκτρολυτών τύπου περοβσκίτη ως συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας ($1/T$)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

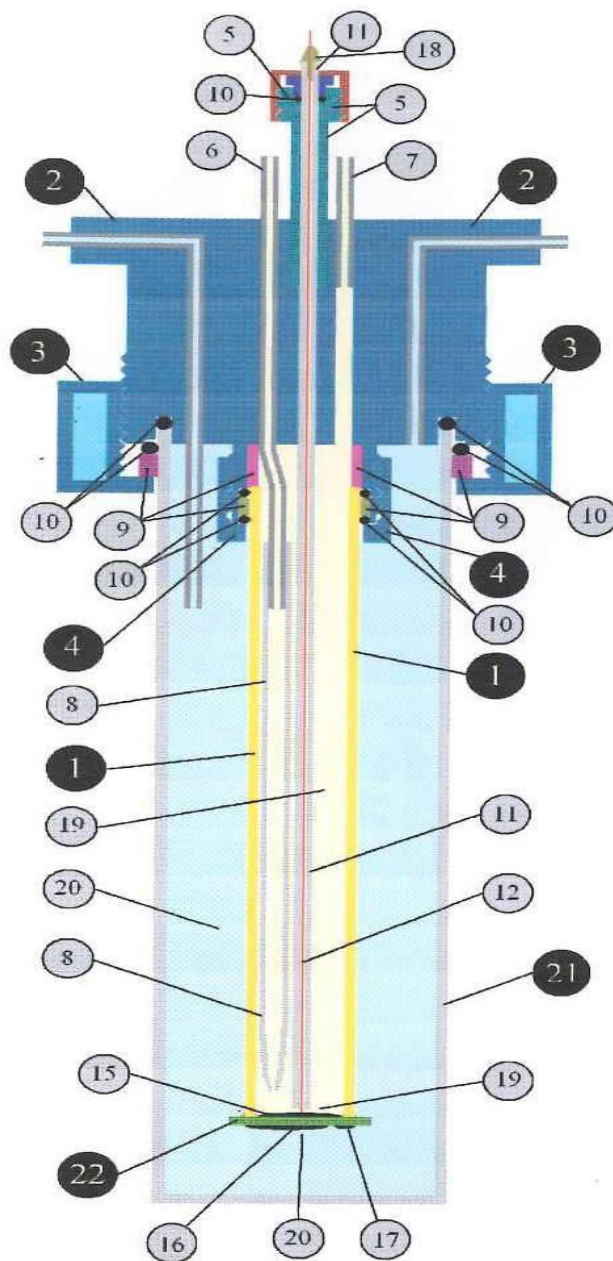
3.1 Εισαγωγικά

Οι αντιδραστήρες περιλαμβάνουν, σε κάθε περίπτωση έναν κύλινδρο Quartz, μήκους 15 cm, εξωτερικής διαμέτρου 1,95 cm, εσωτερικής διαμέτρου 1,6cm και συνολικού όγκου 30 cm³. Το υλικό αυτό παρουσιάζει εξαιρετική σκληρότητα και μηχανική αντοχή καθώς και πολύ υψηλή αγωγιμότητα ιόντων σε συνδυασμό με αμελητέα ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα.

3.2 Πειραματικός Ηλεκτροχημικός Αντιδραστήρας Αγωγών Υδρογόνου

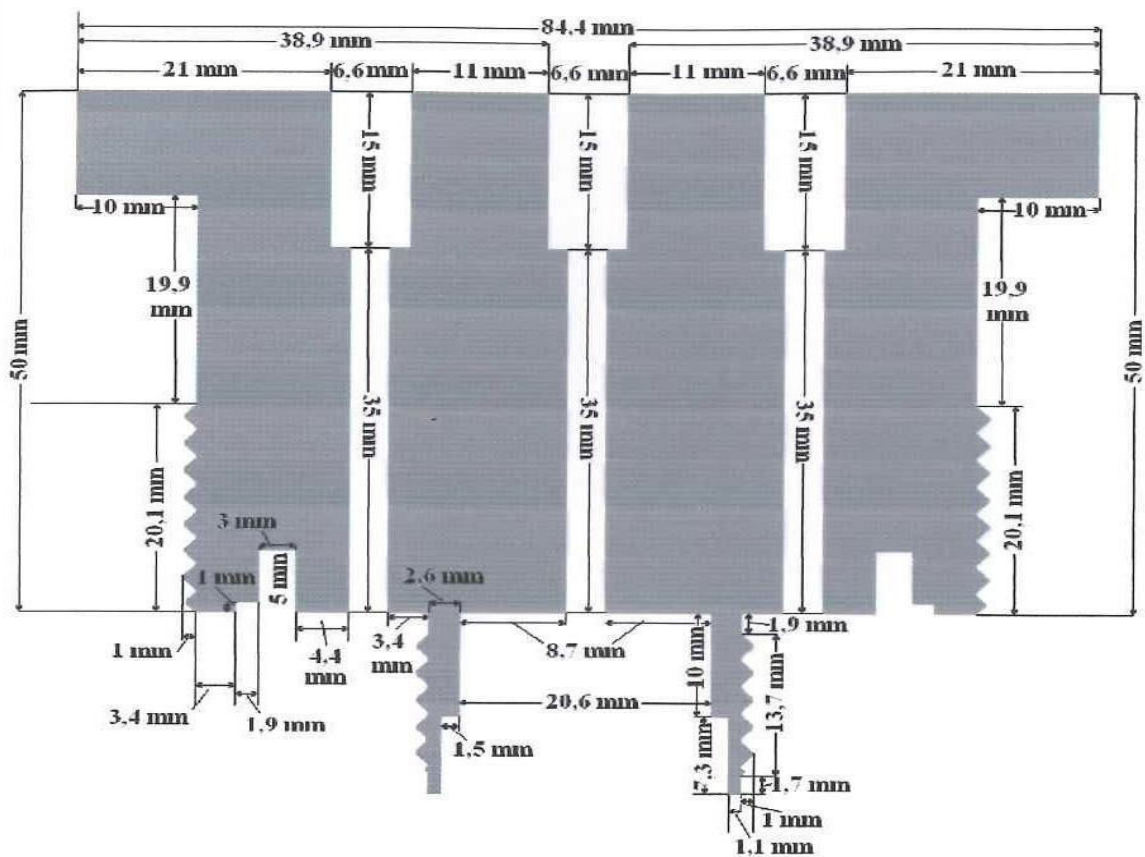
Στην περίπτωση των αντιδραστήρων αγωγών πρωτονίων, στο κάτω ανοικτό άκρο του κυλίνδρου Quartz, προσαρμόζεται και στεγανοποιείται δισκίο αγωγού πρωτονίων διαμέτρου 2,68 mm και πάχους 0,45 mm, ενώ στη διάταξη προσαρμόζεται και εξωτερικός κύλινδρος, από ύαλο χαλαζία, εξωτερικής διαμέτρου 51,7 mm, πάχους τοιχώματος 2 mm και μήκους 173 mm, κλειστός στο κάτω άκρο του.

Το αντιδρών μίγμα τροφοδοτείται στο εσωτερικό του κυλίνδρου Quartz, ενώ το παραγόμενο εκεί υδρογόνο, απομακρύνεται ηλεκτροχημικά μέσω του αγωγού πρωτονίων προς τον εξωτερικό θάλαμο (ο θάλαμος μεταξύ του κυλίνδρου YSZ και του κυλίνδρου χαλαζία). Ο αντιδραστήρας αγωγών πρωτονίων παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.

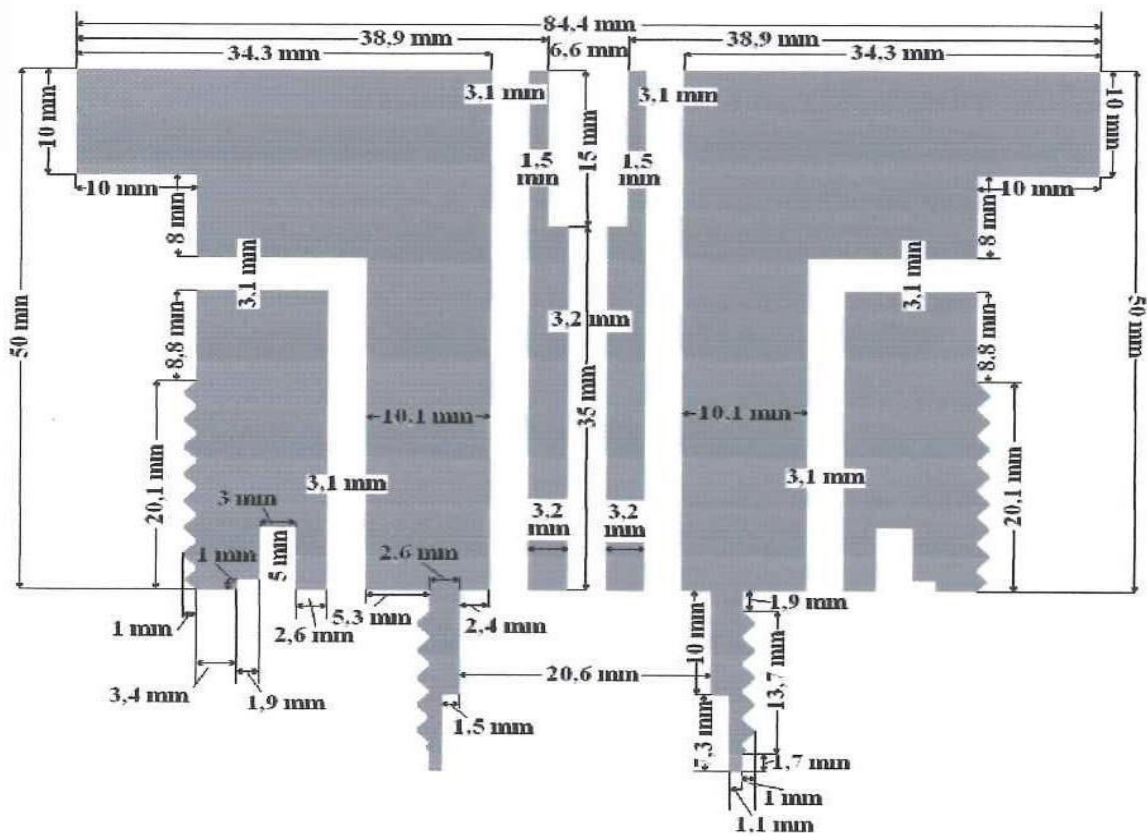


Σχήμα 4. Ηλεκτροχημικός Αντιδραστήρας Μembrάνης Αγωγού Ιόντων Υδρογόνου. (Τομές σε γωνία 90° μεταξύ τους) :

- | | |
|--|---|
| 1. Κύλινδρος YSZ | 11. Σωλήνας χαλαζία ηλεκτρικής μόνωσης |
| 2. Κεφαλή Αντιδραστήρα από ανοξείδωτο χάλυβα | 12. Ηλεκτρική σύνδεση χρυσού του Ηλεκτροδίου Εργασίας |
| 3. Περιμετρικός θάλαμος κυκλοφορίας νερού ψύξης | 13. Ηλεκτρική σύνδεση χρυσού του Ηλεκτροδίου Μέτρησης |
| 4. Δακτύλιος Στεγανοποίησης | 14. Ηλεκτρική σύνδεση χρυσού του Ηλεκτροδίου Αναφοράς |
| 5. Σύστημα Στεγανοποίησης Υψηλής Πίεσης | 15. Πορώδες στρώμα Ηλεκτροδίου Εργασίας |
| 6. Σωλήνας ανοξείδωτου χάλυβα 1/8'' για είσοδο των αντιδρώντων | 16. Πορώδες στρώμα Ηλεκτροδίου Μέτρησης |
| 7. Σωλήνας ανοξείδωτου χάλυβα 1/8'' για είσοδο των αντιδρώντων | 17. Πορώδες στρώμα Ηλεκτροδίου Αναφοράς |
| 8. Σωλήνας χαλαζία με ακροφύσιο για την έξοδο των προϊόντων | 18. Σιλικόνη στεγανοποίησης |
| 9. Δακτύλιος teflon | 19. Εσωτερικός Θάλαμος Αντίδρασης |
| 10. O-rings στεγανοποίησης | 20. Εξωτερικός Θάλαμος |
| | 21. Κύλινδρος Χαλαζία |
| | 22. Δισκίο Αγωγού Πρωτονίων |

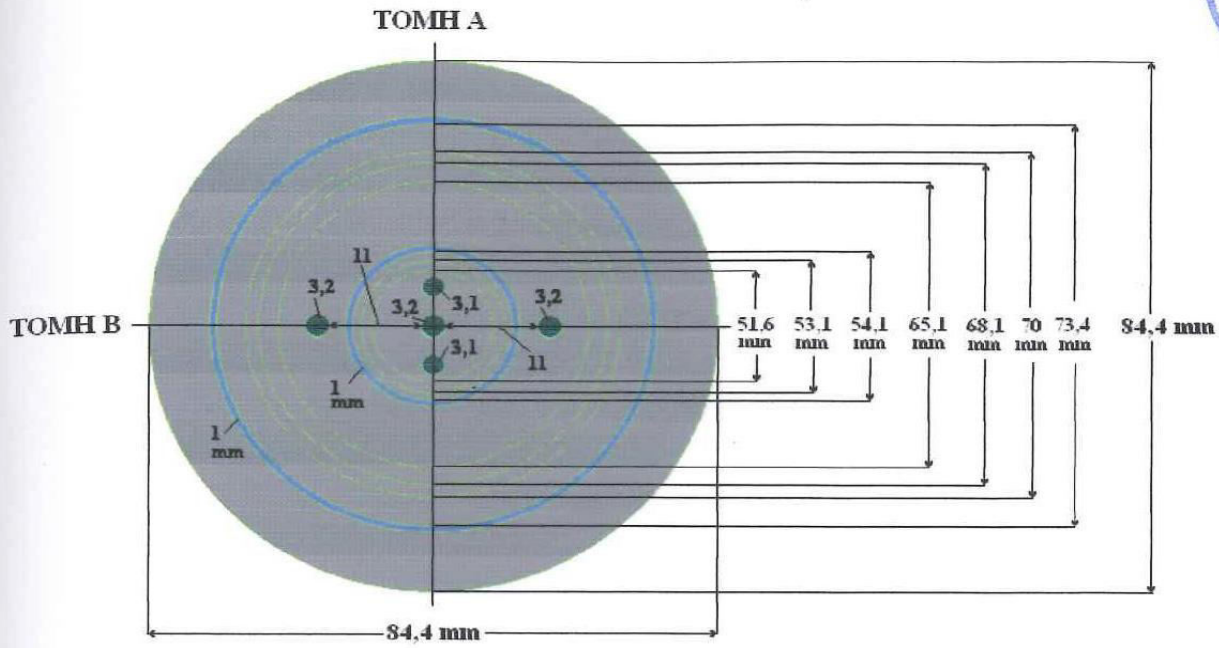


Τομή Α

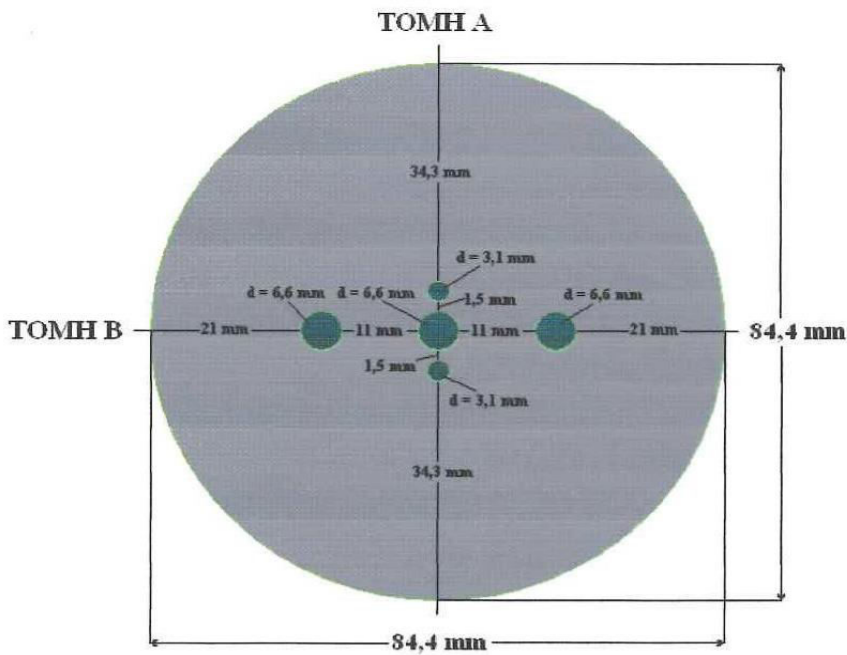


Τομή Β

Σχήμα 5. Κεφαλή Αντιδραστήρα – Τομές σε γωνία 90° μεταξύ τους

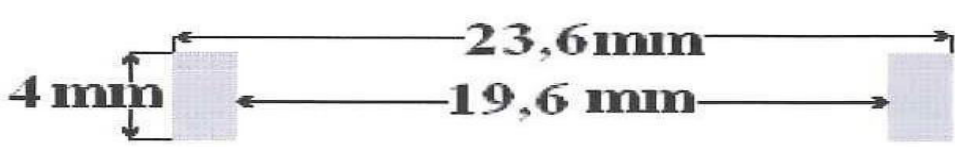
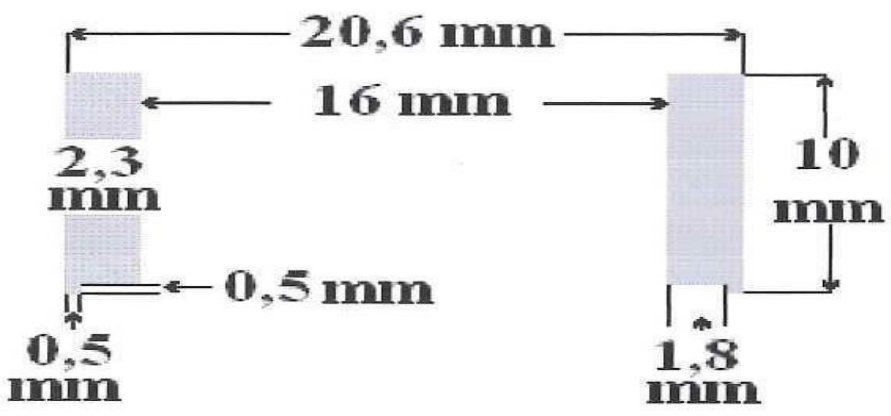
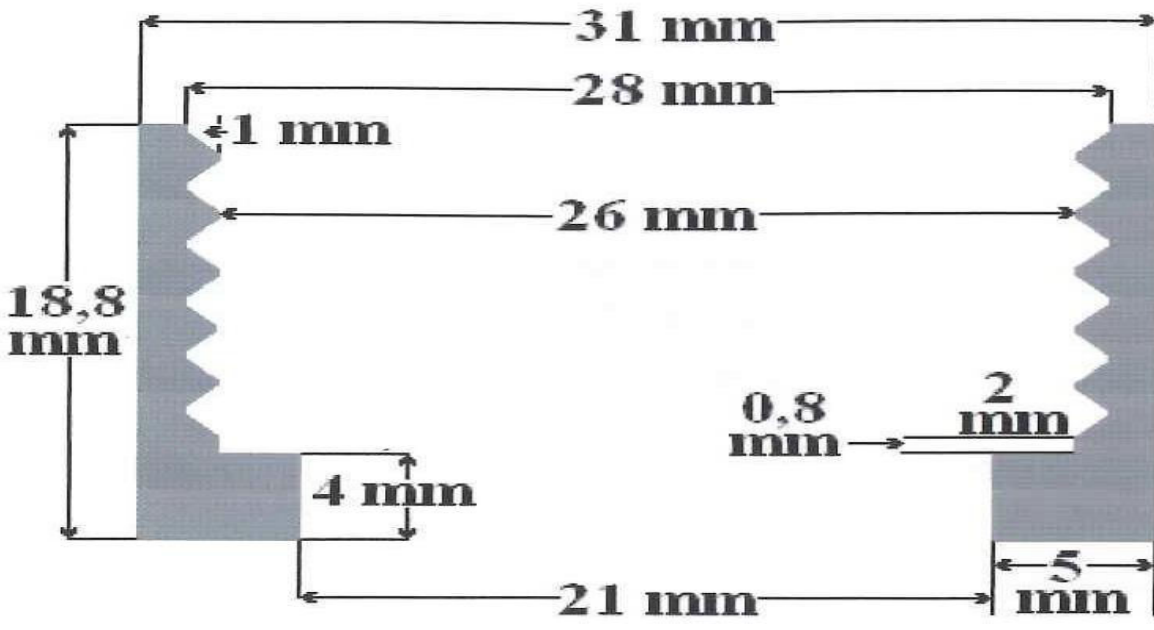


Άνοψη

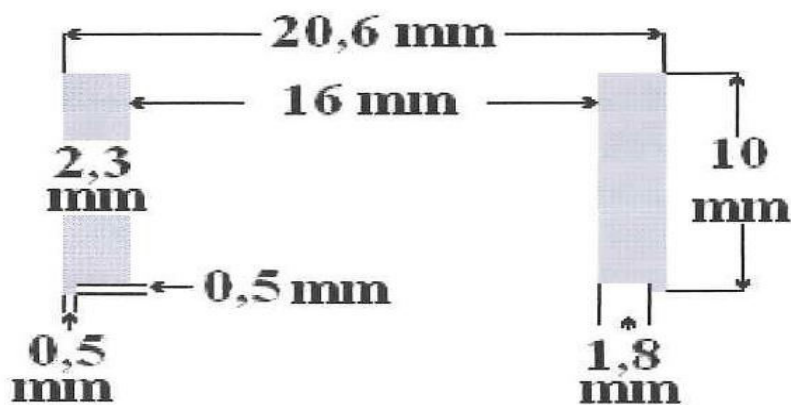
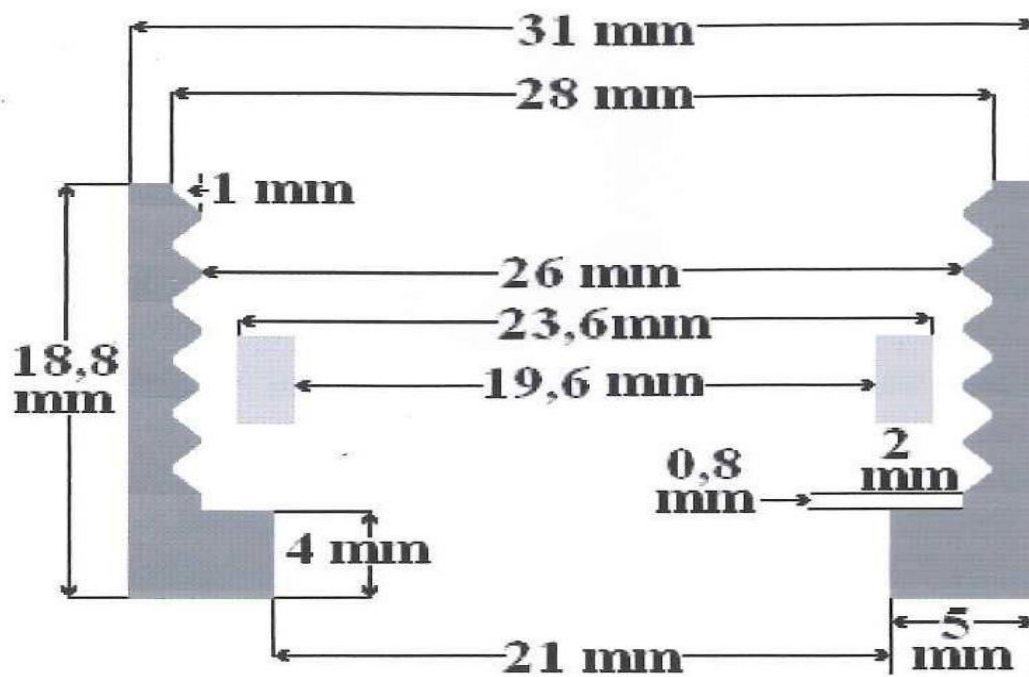


Κάτοψη

Σχήμα 6. Κεφαλή Αντιδραστήρα – Άνοψη και Κάτοψη

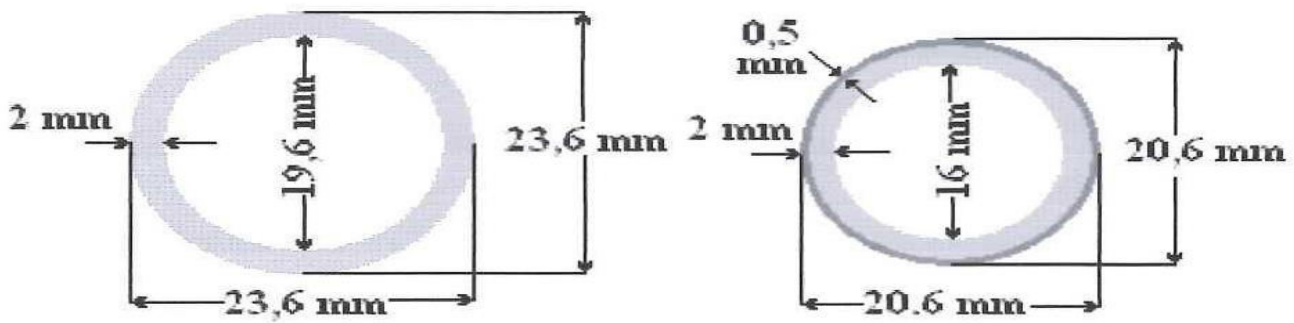
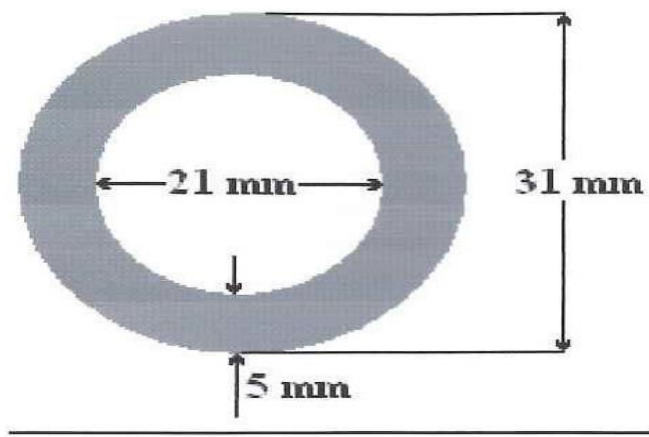


TOMH A

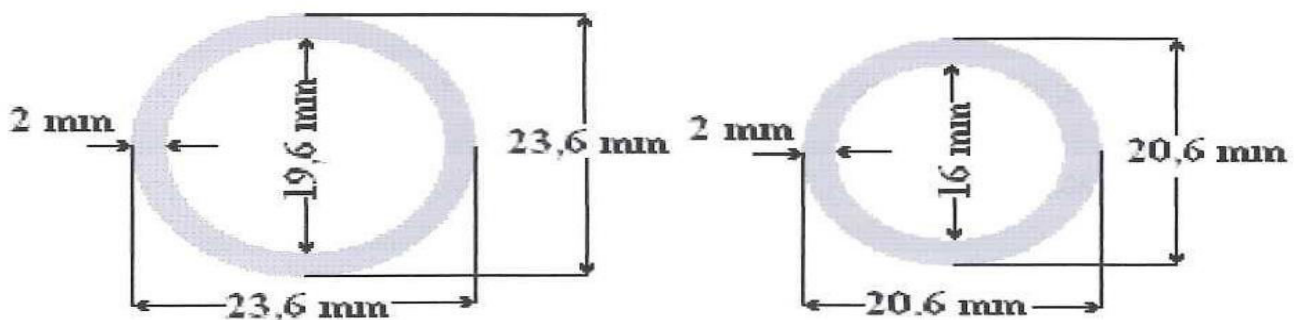
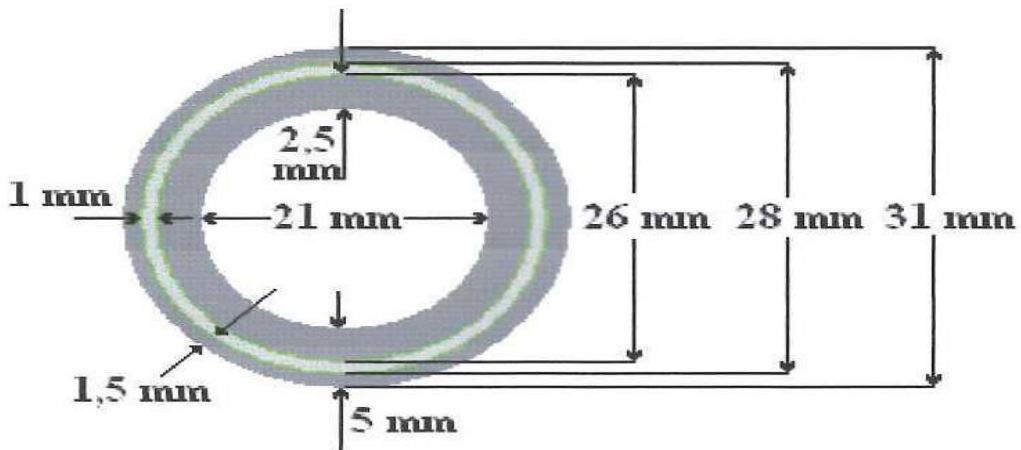


Τομή Β

Σχήμα 7. Σύστημα στεγανοποίησης εσωτερικού θαλάμου-Πλάγιες Όψεις σε 90°.

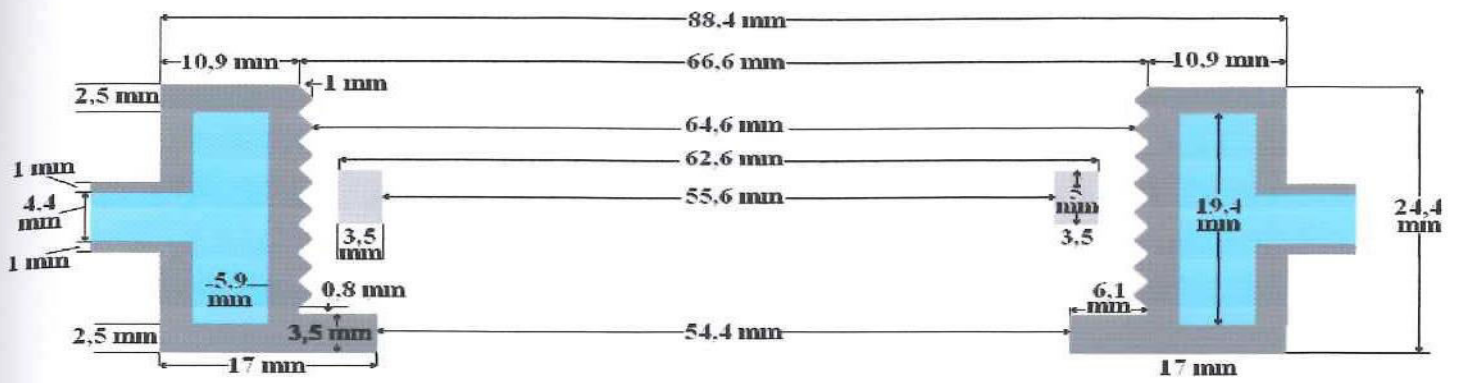


Άνοψη

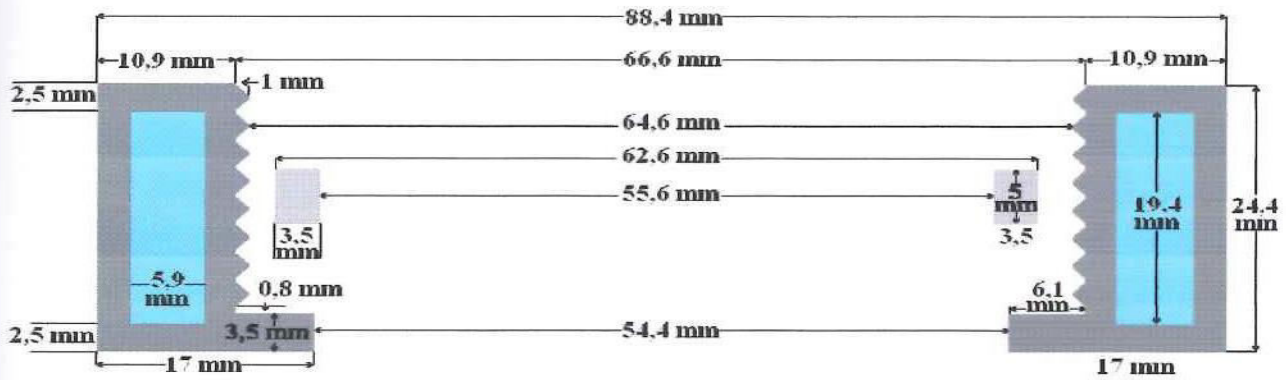


Κάτοψη

Σχήμα 8. Σύστημα στεγανοποίησης εσωτερικού θαλάμου

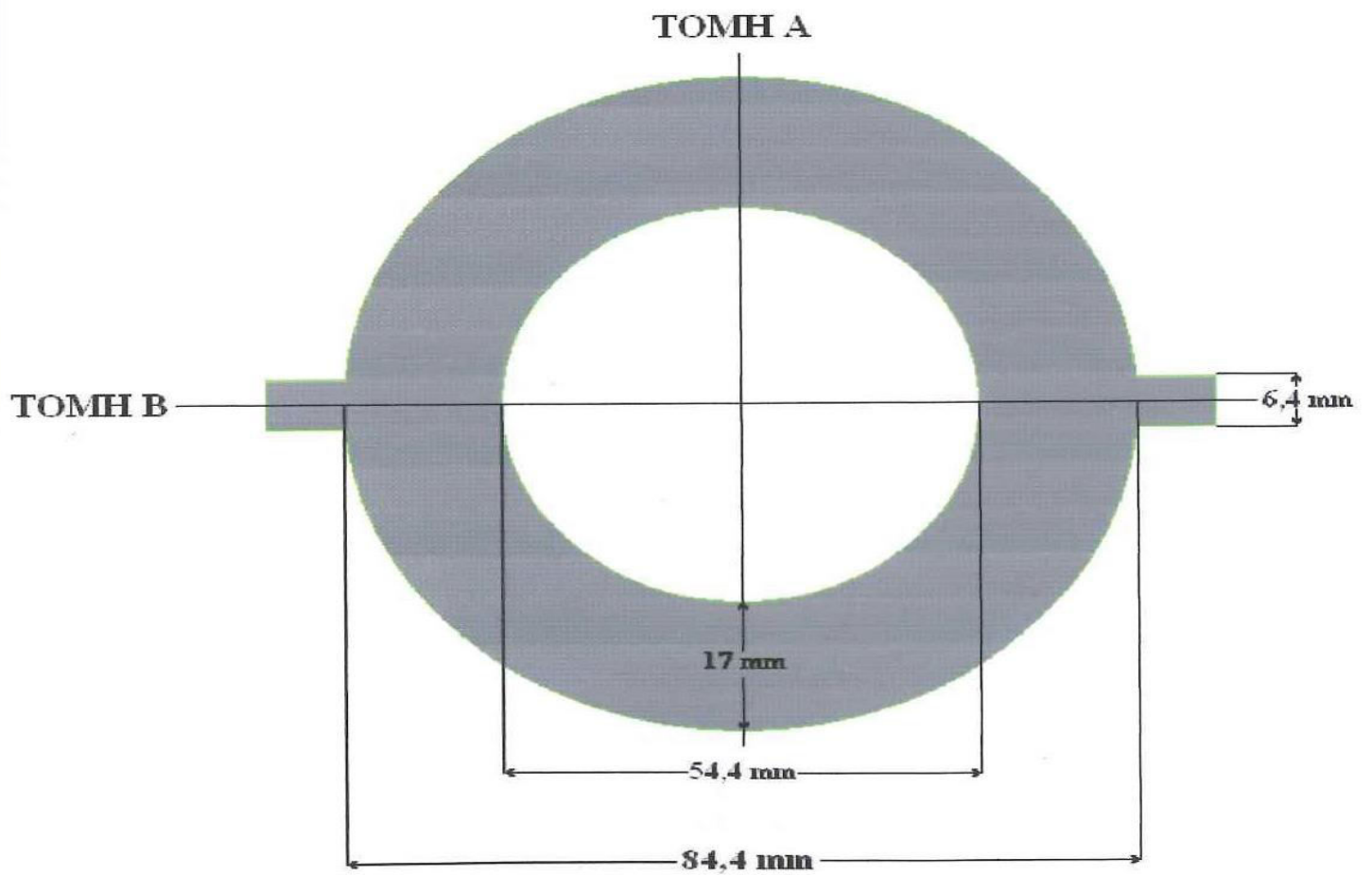
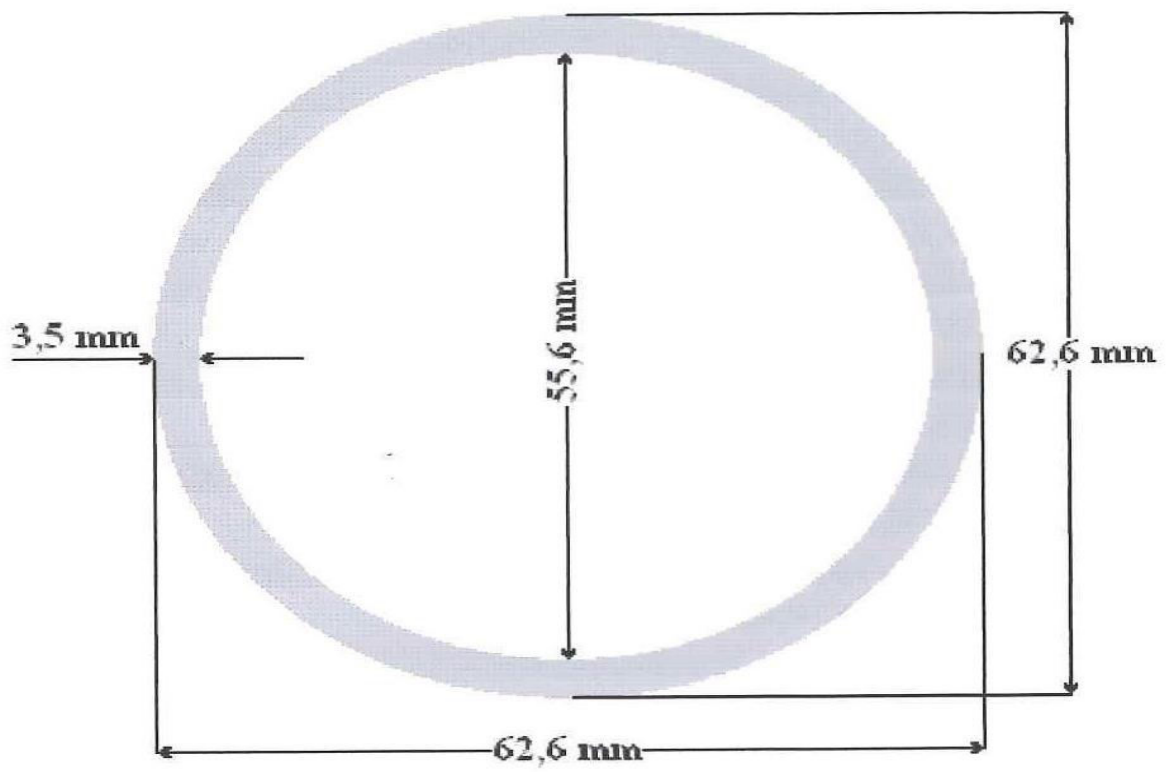


Τομή Α

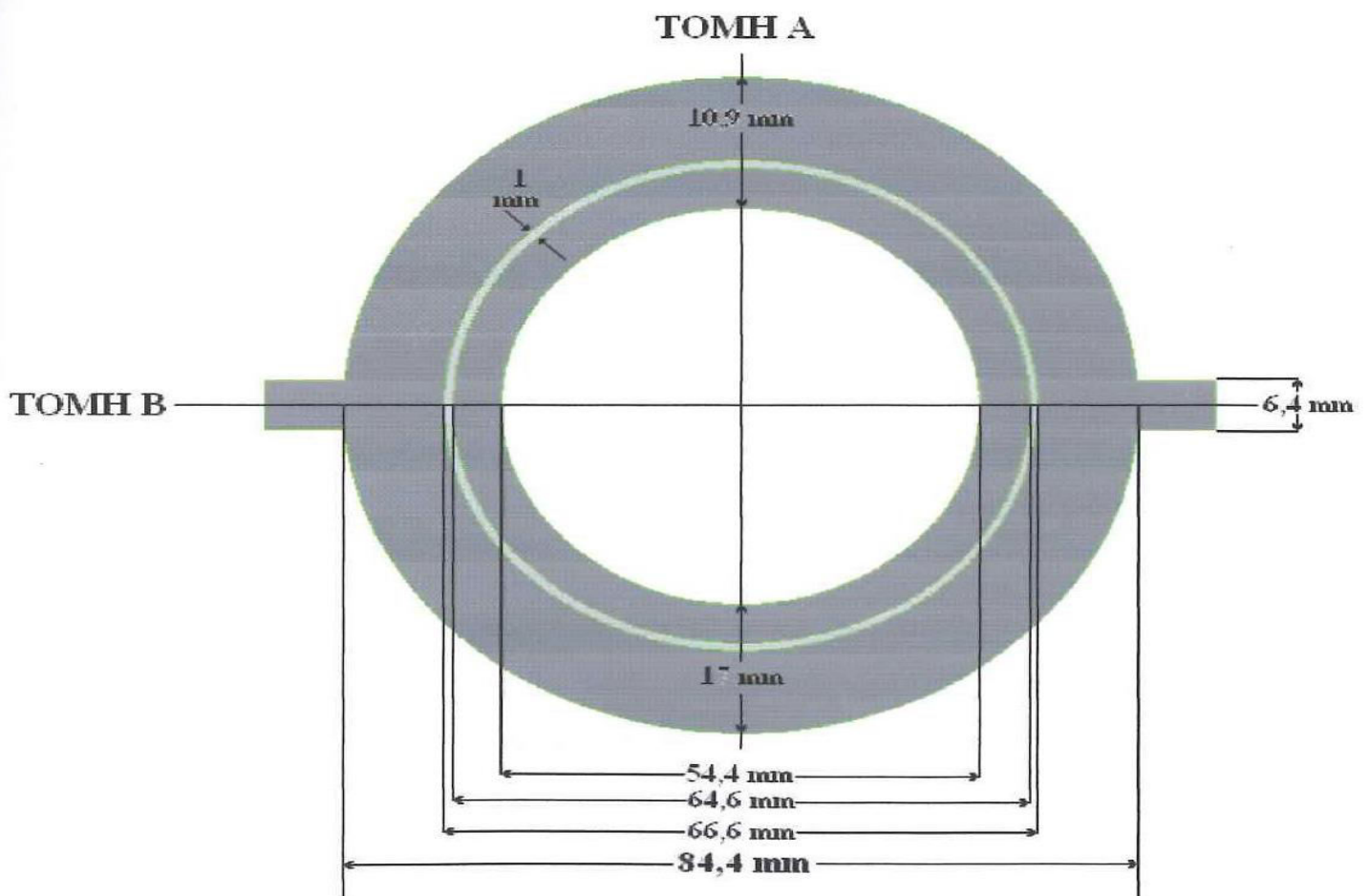
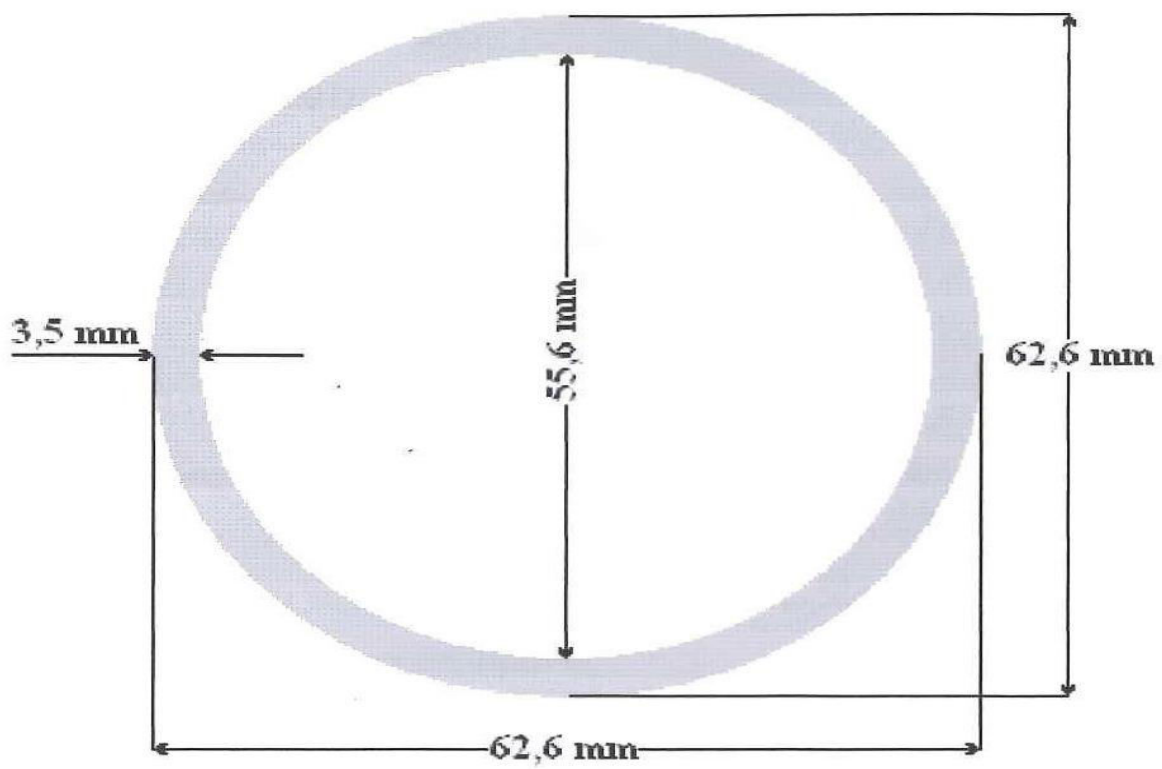


Τομή Β

Σχήμα 9. Σύστημα στεγανοποίησης εξωτερικού θαλάμου – πλάγιες όψεις σε 90°.



Σχήμα 10. Σύστημα στεγανοποίησης εξωτερικού θαλάμου – Άνω όψη



Σχήμα 11. Σύστημα στεγανοποίησης εξωτερικού θαλάμου - Κάτωψη

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

4.1 Περιγραφή της πειραματικής διάταξης

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των μετρήσεων παρουσιάζεται στο Σχήμα 15 και αποτελείται από:

- το σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων αερίων
- το σύστημα ανάλυσης αντιδρώντων και προϊόντων
- το σύστημα ψύξης – θέρμανσης του αντιδραστήρα
- τον αντιδραστήρα μεμβράνης

Οι μετρήσεις που διεξήχθησαν ήταν κυρίως μετρήσεις χημικής κινητικής.

4.2 Σύστημα Τροφοδοσίας Αντιδρώντων

Το σύστημα τροφοδοσίας και ρύθμισης των αντιδρώντων περιλαμβάνει:

- Τις φιάλες υψηλής πίεσης (200bar) των αντιδρώντων αερίων, εφοδιασμένες με μανοεκτονωτές μεταβλητής πίεσης. Τα αντιδρώντα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πρότυπα αέρια μίγματα $O_2 - He$, $CO_2 - He$, $CH_4 - He$ και He υψηλής καθαρότητας (99,99%) της Air Liquide Hellas. Το αέριο που χρησιμοποιείται σαν κινούμενη φάση στην αέρια χρωματογραφία φέρεται σε οβίδες υψηλής πίεσεως, από τις οποίες με κατάλληλα μανόμετρα και σωληνώσεις οδηγείται στον αέριο χρωματογράφο. Απαιτείται να διέρχεται από την στήλη και τον ανιχνευτή χωρίς καμία φυσική ή χημική μεταβολή και να μην περιέχει προσμίξεις. Το φέρον αέριο εξαρτάται από την φύση του ανιχνευτή και από τις απαιτήσεις ως προς την ευαισθησία.

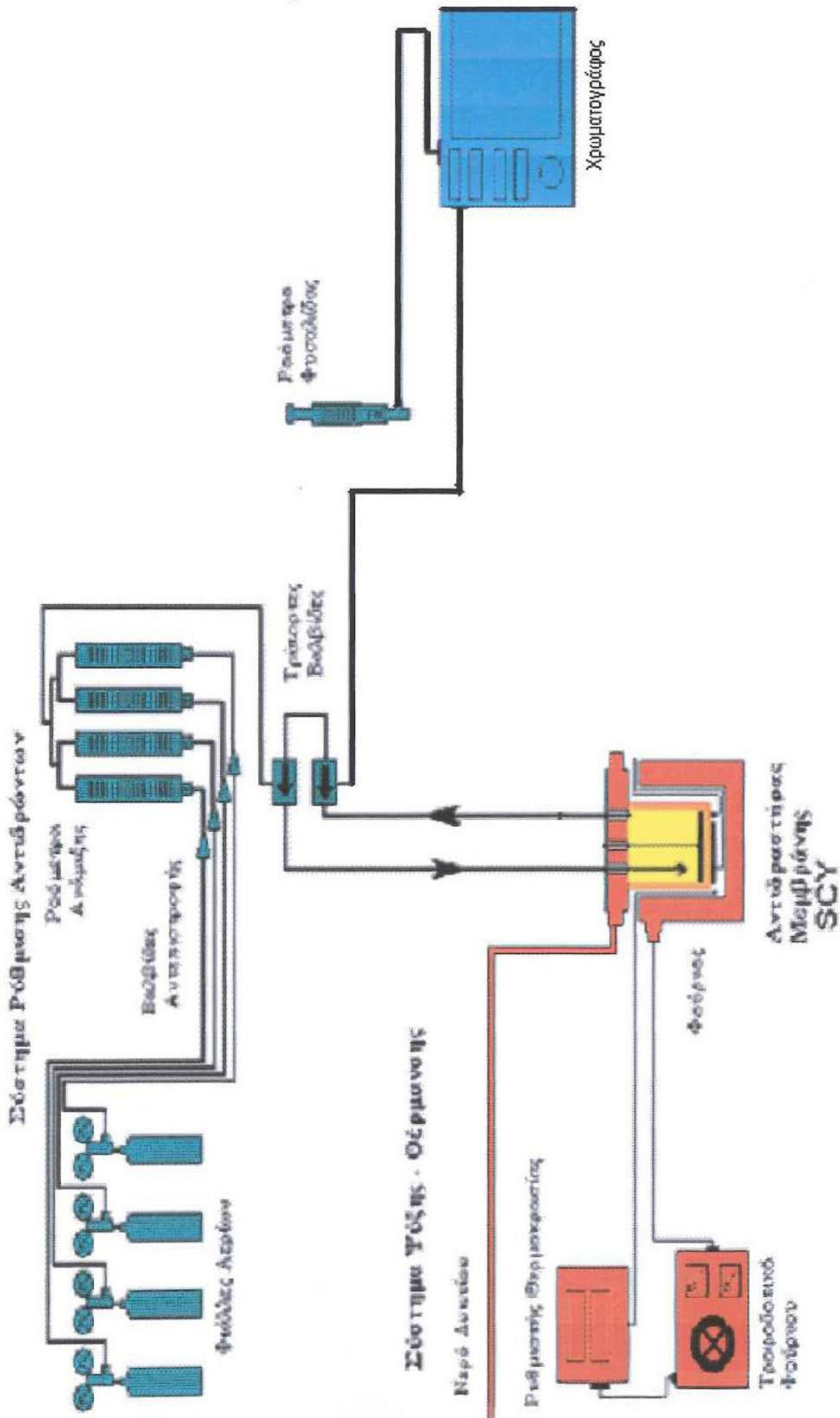
Τα αέρια που χρησιμοποιούνται στην αέρια χρωματογραφία είναι κυρίως το ήλιο, άζωτο και το αργό. Στο πείραμα μας είχαμε ήλιο, το οποίο εκπληρώνει όλες τις

επιθυμητές προϋποθέσεις, μειονεκτεί όμως κατά το υψηλό συντελεστή ιξώδους και κατά το κόστος του.

- Τέσσερις βαλβίδες αντεπιστροφής, για την ασφάλεια του περιεχομένου των φιαλών υψηλής πίεσης σε περίπτωση ανάφλεξης του μεθανίου στον αντιδραστήρα
- Τέσσερα ροόμετρα μεταβλητής παροχής για τον καθορισμό της επιθυμητής ροής των προτύπων αερίων μιγμάτων από τις φιάλες υψηλής πίεσης του κάθε αντιδρώντος
- Δύο τρίπορτες βαλβίδες συνδεδεμένες στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα, οι οποίες παρείχαν την δυνατότητα το αντιδρών μίγμα είτε να κατευθύνεται προς τον αντιδραστήρα είτε να τον παρακάμπτει και να οδηγείται στο σύστημα ανάλυσης
- Ένα ροόμετρο φουσαλίδας στην έξοδο της διεργασίας προς τον απαγωγό για την μέτρηση της ροής από το αντίστοιχο ροόμετρο μεταβλητής παροχής ή για τη μέτρηση της συνολικής παροχής αντιδρώντων (όταν η ροή παρέκαμπε τον αντιδραστήρα) ή των προϊόντων (όταν η ροή κατευθύνονταν στον αντιδραστήρα)
- Δίκτυο σωληνώσεων ανοξείδωτου χάλυβα και τεφλόν διαμέτρου 1/8".

Για την επίτευξη της επιθυμητής σύστασης και ογκομετρικής παροχής εισόδου στον αντιδραστήρα αρχικά επιτυγχάνονταν η ογκομετρική παροχή του κάθε συστατικού του αντιδρώντος μίγματος με την ρύθμιση του αντίστοιχου ροομέτρου μεταβλητής παροχής και τη μέτρησή της στο ροόμετρο φουσαλίδας. Η συνολική ογκομετρική παροχή του αντιδρώντος μίγματος καθορίζονταν στην επιθυμητή τιμή με την αραιώση του αντιδρώντος μίγματος σε αέριο διαλύτη καθαρού N_2 . Μετά την αρχική ρύθμιση του αντιδρώντος μίγματος, το συνολικό ρεύμα κατευθύνονταν με τη βοήθεια του συστήματος τρίπορτων βαλβίδων στο σύστημα ανάλυσης για το έλεγχο της σύστασης.

Αν η σύσταση των αντιδρώντων απέκλινε από τις επιθυμητές τιμές διορθώνονταν οι παροχές στα ροόμετρα μεταβλητής παροχής και τα αντιδρώντα κατευθύνονταν εκ νέου στο σύστημα ανάλυσης για έλεγχο της σύστασής τους. Η συνολική παροχή των αντιδρώντων, ανάλογα με τις απαιτήσεις των πειραμάτων, κυμάνθηκε από 30 έως 100 cm^3/min ενώ οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε συνολική πίεση 1 atm. Ο έλεγχος για τυχόν διαρροές αερίων από το σύστημα γινόταν με τη χρήση σαπυνοδιαλύματος στις συνδέσεις των συσκευών και των σωληνώσεων και τη σύγκριση της ογκομετρικής παροχής κατά τη διέλευση ή την παράκαμψη του αντιδραστήρα.



Σχήμα 12. Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διά

4.3 Σύστημα Ανάλυσης – Στήλες Αέριας Χρωματογραφίας

Η στήλη είναι η καρδιά του αέριου χρωματογράφου διότι σε αυτή πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των συστατικών ενός μίγματος. Γενικά διακρίνονται δύο τύποι στηλών, οι packed στήλες και οι capillary (τριχοειδείς) στήλες. Το σύστημα ανάλυσης περιελάμβανε έναν αέριο χρωματογράφο SHIMADJU 14B εξοπλισμένο με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (T.C.D.), για την ανάλυση CO₂, CH₄, O₂ και N₂. Ο διαχωρισμός του CO₂ λάμβανε χώρα σε χρωματογραφική στήλη Hayesep Q (6 x 1/8" O.D.) Τα αέρια CH₄, O₂ και N₂ αναλύονταν σε χρωματογραφική στήλη Molecular Sieve 13X. Οι δύο στήλες ήταν συνδεδεμένες σε σειρά με δύο πνευματικές βαλβίδες αυτόματης δειγματοληψίας και βρίσκονταν τοποθετημένες σε θάλαμο ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας. Η διάταξη του συστήματος δειγματοληψίας του χρωματογράφου παριστάνονται στο Σχήμα 17.

4.3.1 Molecular Sieves (μοριακά κόσκινα)

Όταν πρόκειται να γίνει ανάλυση αερίων με αέρια χρωματογραφία, η στήλη δεν γεμίζεται με μείγμα φορέα-υγρής φάσης αλλά με στερεά προσροφητικά μέσα. Τα προσροφητικά μέσα που χρησιμοποιούνται στην αέρια-στερεά χρωματογραφία είναι το Silica Gel για διαχωρισμό ανόργανων αερίων, τα μοριακά κόσκινα για διαχωρισμός ανόργανων αερίων κ.α.

4.3.2 Ανιχνευτές Θερμικής Αγωγιμότητας (TCD)

Έστω ότι το φέρον αέριο που εξέρχεται συνεχώς από την στήλη σαρώνει έναν θερμοευαίσθητο μεταλλικό αγωγό ο οποίος διαρρέεται από συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα. Ο αγωγός μπορεί να είναι σύρμα λευκόχρυσου ή βολφραμίου ή ένα thermistor. Μετά την αποκατάσταση θερμικής ισορροπίας, μεταξύ της ενέργειας που προσάγεται και των απωλειών της θερμότητας, ο αγωγός αποκτά σταθερή θερμοκρασία. Αυτή η θερμοκρασία εξαρτάται από την ένταση του ρεύματος που διέρχεται από τον αγωγό και από την θερμική αγωγιμότητα που σαρώνει τον αγωγό.

Σε μια δεδομένη στιγμή εξέρχονται από την στήλη μαζί με τον φέρον αέριο και οι ατμοί μιας ενώσεως που διαχωρίσθηκε. Στην περίπτωση αυτή επέρχεται μεταβολή του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας του αερίου που σαρώνει τον αγωγό, η οποία προκαλεί διατάραξη της θερμικής ισορροπίας του συστήματος και επομένως διαφοροποίηση της θερμοκρασίας και της ηλεκτρικής αντίστασης του αγωγού.

Το κυριότερο πλεονέκτημα του ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) είναι ότι με αυτόν επιτυγχάνεται ανίχνευση χωρίς καταστροφή των ουσιών, πράγμα που έχει σημασία όταν στην συλλογή των ουσιών που εξέρχονται από τον χρωματογράφο. Στο πείραμά μας η αναγκαιότητα ύπαρξης του Ανιχνευτή Θερμικής Αγωγιμότητας είναι προφανής.

4.3.3 Θάλαμοι Θέρμανσης Στήλης

Οι θάλαμοι θέρμανσεως στήλης είναι δύο ειδών, με αέρα και με μέταλλο. Στους θαλάμους του πρώτου είδους η στήλη διατηρείται σταθερά στην επιθυμητή θερμοκρασία με θερμαινόμενο αέρα. Οι θάλαμοι αυτού του είδους χαρακτηρίζονται από μεγάλη ταχύτητα αποκατάστασης ισορροπίας εξαιτίας της χαμηλής ειδικής θερμότητας του αέρα. Στους θαλάμους του δευτέρου είδους, η στήλη περιβάλλεται από σχετικά μεγάλη μάζα μετάλλου που θερμαίνεται με ειδικές ηλεκτρικές αντιστάσεις.

Ο θάλαμος θέρμανσεως της στήλης είναι ένα τμήμα του αερίου χρωματογράφου με ιδιαίτερη σπουδαιότητα, διότι καθορίζει την ακριβή θερμοκρασία της στήλης. Η θερμοκρασία της στήλης είναι εξαιρετικά μεγάλης σημασίας για ένα αεροχρωματογραφικό διαχωρισμό διότι επηρεάζει :

(1) Την ταχύτητα διόδου των συστατικών ενός μίγματος από την στήλη. Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί ελάττωση του χρόνου παραμονής των συστατικών στην στήλη, με αποτέλεσμα τα peaks των συστατικών στο αεριοχρωματογράφημα να είναι το ένα κοντά στο άλλο και ο διαχωρισμός να είναι λιγότερο πλήρης. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες οι πτητικότητες των συστατικών είναι μεγαλύτερες και επομένως τα peaks τους είναι οξύτερα.

(2) Την ικανότητα διαχωρισμού της στήλης. Γενικά, για κάθε στήλη υπάρχει μια ιδανική θερμοκρασία λειτουργίας, πάνω ή κάτω από την οποία ελαττώνεται η ικανότητα διαχωρισμού.

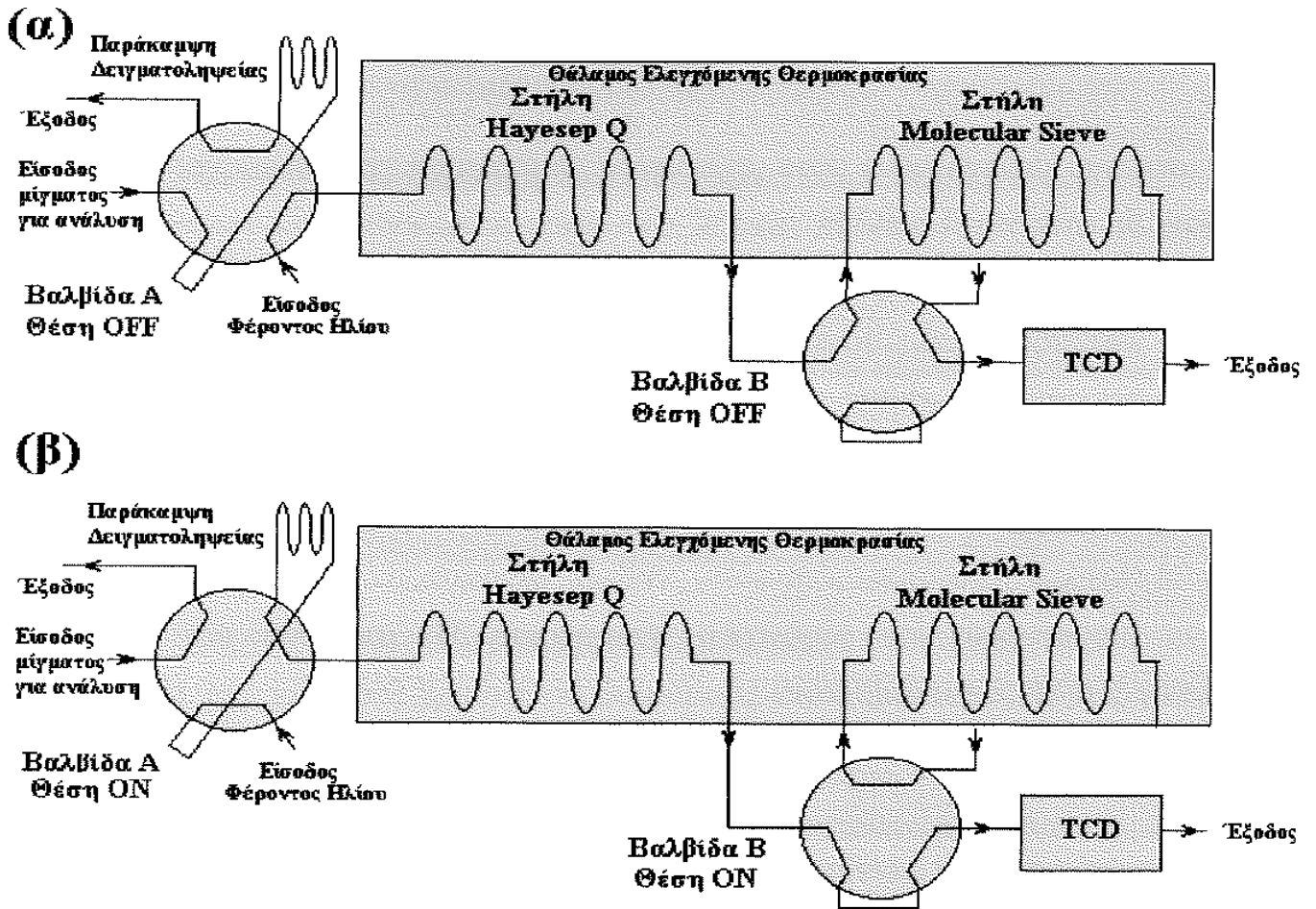
(3) Την εκλεκτικότητα διαχωρισμού της στήλης. Εστω ότι πρόκειται να διαχωριστεί μίγμα δύο συστατικών A και B με μια ορισμένη στήλη και ότι σε θερμοκρασία T_1 εξέρχεται από την στήλη πρώτα το συστατικό A και ύστερα το B. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, σε μια υψηλότερη τιμή T_2 η προηγούμενη σειρά εξόδου μπορεί να αντιστραφεί, δηλαδή να εξέρχεται πρώτα το συστατικό B και ύστερα το A. Κατά την εργασία σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από T_1 και υψηλότερες από T_2 ο διαχωρισμός είναι αδύνατος.

4.3.4. Περιγραφή

Η θερμοκρασία του θαλάμου θέρμανσης του χρωματογράφου κυμάνθηκε από 60 έως 120°C και με παροχή φέροντος He ίση με 65 cm³/min. Το αέριο μίγμα αντιδρώντων ή προϊόντων έρεε διαρκώς μέσα από την παράκαμψη δειγματοληψίας της βαλβίδας A. Με την έναρξη της δειγματοληψίας η βαλβίδα A στρέφονταν από τη θέση On στη θέση Off και το φέρον αέριο (He) του χρωματογράφου παρέσυρε το δείγμα από την παράκαμψη δειγματοληψίας προς τη στήλη Hayesep Q. Μετά τη γρήγορη ($t < 1$ min) εκρόφησή τους από την Hayesep Q, τα O₂, N₂, CH₄ εισέρχονταν στην Molecular Sieve.

Μετά την είσοδο των παραπάνω συστατικών στη δεύτερη στήλη και πριν από την εκρόφηση των CO₂, από την Hayesep Q, η βαλβίδα B στρέφονταν στη θέση On, διακόπτοντας την παροχή φέροντος αερίου στη Molecular Sieve και εγκλωβίζοντας τα O₂, N₂, CH₄ στο εσωτερικό της. Στο διάστημα αυτό το CO₂, περνούσε από την Hayesep Q και κατευθύνονταν στον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας. Στη συνέχεια, η βαλβίδα B στρέφονταν εκ νέου στη θέση OFF και το φέρον He διοχετεύονταν ξανά στην Molecular Sieve για την εκρόφηση και την ανάλυση των συστατικών που περιείχε.

Τυπικοί χρόνοι εξόδου των συστατικών από τις αντίστοιχες στήλες ήταν 2 min για το CO₂ αντίστοιχα και 2, 4 και 10min για τα CH₄, O₂ και N₂ και καθορίζονταν από την ογκομετρική παροχή του φέροντος He και τη θερμοκρασία του θαλάμου του χρωματογράφου.



Σχήμα 13 Διάγραμμα λειτουργίας του χρωματογράφου

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΕ ΑΜΣΗ ΑΓΩΓΟΥ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (Pt / SCY / Au)

5.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον γύρω από το υδρογόνο έχει αυξηθεί κατακόρυφα λόγω της διαγραφόμενης προοπτικής ανάπτυξης ενός ενεργειακού δικτύου, που θα παρέχει καθαρές και βιώσιμες ενεργειακές λύσεις. Η οικονομία που θα στηρίζεται στην αξιοποίηση του υδρογόνου, ως ενεργειακού φορέα μπορεί να επιλύσει μόνιμα τις ανησυχίες για την εντεινόμενη εξάντληση των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων, την ατμοσφαιρική ρύπανση που προκαλείται από τη χρήση τους και τις κλιματικές μεταβολές λόγω του φαινομένου του θερμοκηπίου. Το υδρογόνο ως καύσιμο, προσφέρει τη δυνατότητα ενός αξιόπιστου και ανανεώσιμου ενεργειακού συστήματος, το οποίο να παράγει σχεδόν μηδενικές εκπομπές αερίων ρύπων και διοξειδίου του άνθρακα. Η επερχόμενη οικονομία του υδρογόνου, εντούτοις, προϋποθέτει την εντατική έρευνα σε διάφορους επιστημονικούς τομείς μεταξύ των οποίων και αυτός της παραγωγής υδρογόνου.

Η κλιμάκωση της χρήσης υδρογόνου πρέπει, ωστόσο, να συνοδευτεί από μια ισοδύναμη αύξηση της παραγωγής υδρογόνου από τις μητρικές του ενώσεις, κυρίως το νερό, τα ορυκτά καύσιμα ή τη βιομάζα. Η ηλεκτρόλυση αποφεύγει πλήρως τις εκπομπές αερίων ρύπων και διοξειδίου του άνθρακα, αλλά εμφανίζεται να είναι αποτελεσματική μόνο εάν η απαιτούμενη ηλεκτρική ισχύ παρέχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Προς το παρόν, η ηλεκτρόλυση είναι λιγότερο αποδοτική και οικονομικά συμφέρουσα από την παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα και η κατάσταση δεν αναμένεται να αλλάξει σημαντικά τις επόμενες δεκαετίες.

Η αναμόρφωση του φυσικού αερίου με ατμό, είναι μια καταλυτική διαδικασία που περιλαμβάνει την αντίδραση του μεθανίου και άλλων ελαφρών υδρογονανθράκων με ατμό για την παραγωγή μιγμάτων πλούσιων σε υδρογόνο και αντιπροσωπεύει, σήμερα, το 48% της παγκόσμιας παραγωγής του. Το κυριότερο μειονέκτημα της αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό είναι η υψηλή ενδοθερμικότητά της αντίδρασης

και η εναπόθεση στερεού άνθρακα. Η μερική οξείδωση των αέριων ορυκτών καυσίμων είναι μια δεύτερη μέθοδος θερμικής παραγωγής υδρογόνου που μπορεί να εφαρμοστεί σε ένα ευρύ φάσμα των υδρογονανθράκων (και του μεθανίου) και περιορίζεται κυρίως από την απενεργοποίηση του καταλύτη λόγω της απόθεσης στερεού άνθρακα στην επιφάνεια του

Συνδυασμοί των παραπάνω αντιδράσεων έχουν επίσης εξεταστεί σε μια προσπάθεια να μειωθούν τόσο οι θερμικές απαιτήσεις όσο και η εναπόθεση άνθρακα. Η διεξαγωγή των αντιδράσεων αυτών σε ηλεκτροχημικούς αντιδραστήρες μεμβράνης, παρουσιάζεται αποδοτικότερη της συμβατικής καταλυτικής προσέγγισης, δεδομένου ότι μπορεί να επηρεάσει θετικά τα παραπάνω προβλήματα. Σε έναν τέτοιο αντιδραστήρα, ο καταλύτης εναποτίθεται σε μια κεραμική μεμβράνη στερεού ηλεκτρολύτη και ενεργεί επίσης ως ηλεκτρόδιο ενός ηλεκτροκαταλυτικού κελιού.

Η ηλεκτροκαταλυτική μετατροπή του μεθανίου σε H_2 (αέριο σύνθεσης), έχει μελετηθεί, τόσο παρουσία όσο και απουσία ατμού, σε διάφορα ηλεκτρόδια/καταλύτες [4], οδηγώντας συνήθως στην ενίσχυση του σχηματισμού H_2 και την ελάττωση της εναπόθεσης στερεού άνθρακα στον καταλύτη. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η καταλυτική οξείδωση του μεθανίου σε ηλεκτρόδιο Pt εναποτεθειμένο σε αγωγό H^+ της μορφής $SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_3$ (SCY) σε ΑΜΣΗ απλού θαλάμου. Πρωταρχικός στόχος ήταν να μελετηθεί η επιβολή ρεύματος στον ρυθμό και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης της οξείδωσης του μεθανίου.

Στα επόμενα παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της καταλυτικής οξείδωσης του μεθανίου σε ηλεκτρόδιο Pt εναποτεθειμένο σε αγωγό H^+ της μορφής $SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_3$ (SCY) [Strontia-Ceria-Yttria] σε ΑΜΣΗ απλού θαλάμου, προς διευκρίνηση της επίδρασης της επιβολής ρεύματος στον ρυθμό και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης της οξείδωσης του μεθανίου.

5.2 Πειραματικό μέρος

Σε όλη τη σειρά των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας απλού θαλάμου. Ο στερεός ηλεκτρολύτης τοποθετήθηκε σε ένα σωλήνα (κλειστό στο ένα του άκρο) από χαλαζία μήκους 15 cm. Ο αγωγός πρωτονίων που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα μεικτό οξείδιο τύπου περοβσκίτη της μορφής $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-x}$ και παρασκευάστηκε με τη μέθοδο την οποία πρώτος ο Iwahara και οι συνεργάτες του ανέφεραν [6]. Ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων εναποτέθηκε στο δισκίο του στερεού ηλεκτρολύτη. Το ηλεκτρόδιο εργασίας, το οποίο ταυτόχρονα αποτελούσε και τον καταλύτη της αντίδρασης, συνίστατο από ένα πορώδες στρώμα Pt, φαινόμενης επιφάνειας 2 cm^2 και πάχους 20 μm . Τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς αποτελούνταν από χρυσό. Η μέθοδος παρασκευής των ηλεκτροδίων μπορούν, επίσης, να βρεθούν σε προηγούμενες ανακοινώσεις [7].

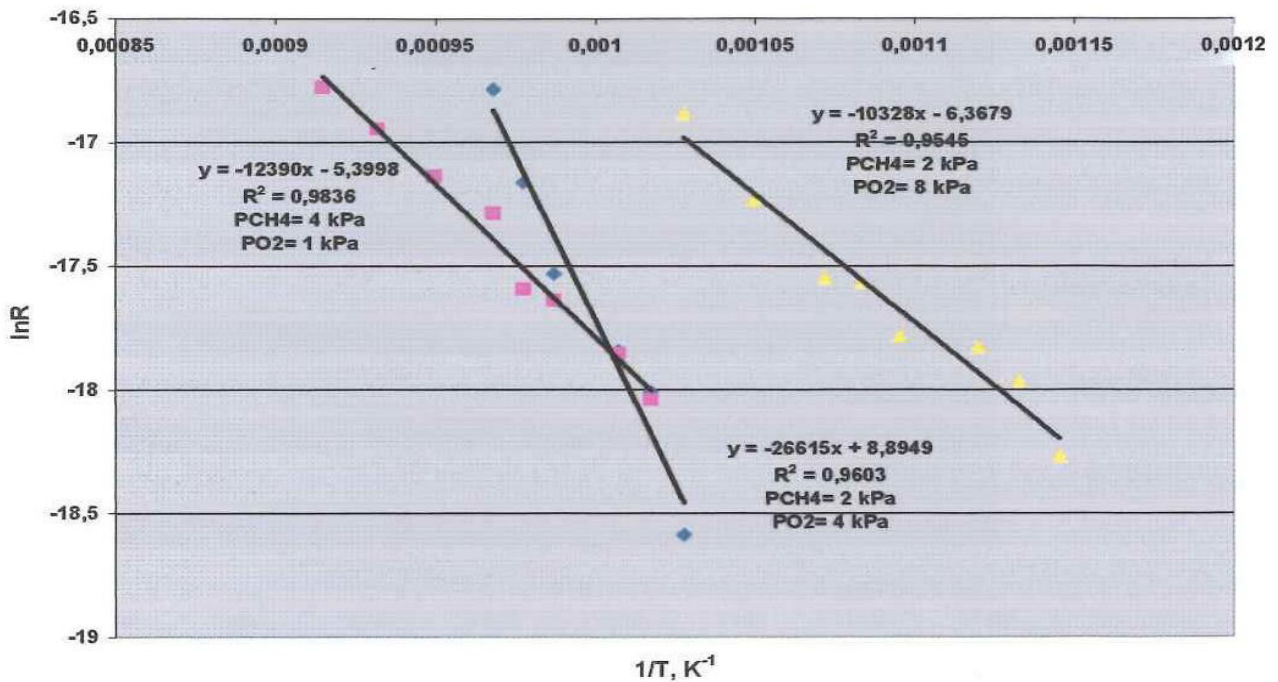
Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη, έχει περιγραφεί στις προηγούμενες ενότητες. Η ταχύτητα με την οποία γίνεται γενικά μια ηλεκτροδιακή δράση είναι ανάλογη της εκάστοτε πυκνότητας ρεύματος I με συντελεστή αναλογίας το αντίστροφο της σταθεράς του Faraday. Εφαρμόζοντας ένα κατάλληλο ρεύμα I μεταξύ του ηλεκτροδίου μέτρησης (κάθοδος) και του ηλεκτροδίου εργασίας (άνοδος), προκαλείται μία ισοδύναμη, σύμφωνα με το νόμο του Faraday ροή H^+ :

$$J_{\text{H}_2} = \frac{I}{2F} \text{ mol / sec} \quad (28)$$

η οποία συμβολίζεται ως J_{H_2} , μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη SCY, από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας (καταλύτης).

5.3. Αποτελέσματα – Συζήτηση

Αρχικά και για να διαπιστωθεί η επίδραση της επιβολής του ρεύματος στον ρυθμό και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης μελετήθηκε κινητικά η αντίδραση οξείδωσης του μεθανίου σε ανοικτό κύκλωμα.

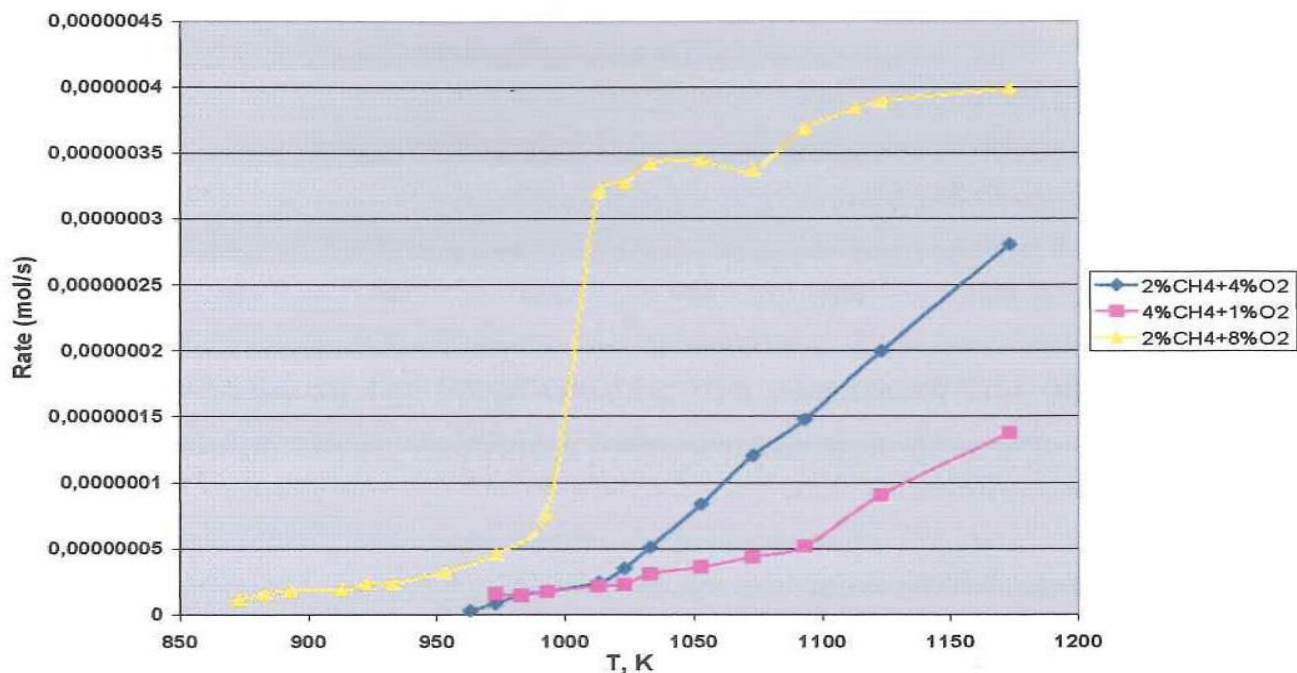


Σχήμα 14. Τυπικό διάγραμμα Arrhenius.

Στο Σχήμα 14 απεικονίζεται η λογαριθμική εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από το αντίστροφο της θερμοκρασίας σε τρεις διαφορετικούς λόγους μεθανίου προς οξυγόνο ίσους με 4, 0.5 και 0.25. Οι παραπάνω λόγοι αντιστοιχούν σε περίσσεια μεθανίου, στοιχειομετρικό λόγο και περίσσεια οξυγόνου αντίστοιχα. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι όλες οι κινητικές μετρήσεις διεξήχθησαν σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας, δηλαδή σε συνθήκες όπου οι αντιστάσεις τόσο στην εξωτερική όσο και στην εσωτερική διάχυση είναι αμελητέες. Με αυτό τον τρόπο διασφαλίζεται ότι οι μετρήσεις αφορούν καθαρά τα χημικά βήματα της όλης διεργασίας και όχι τα φυσικά βήματα.

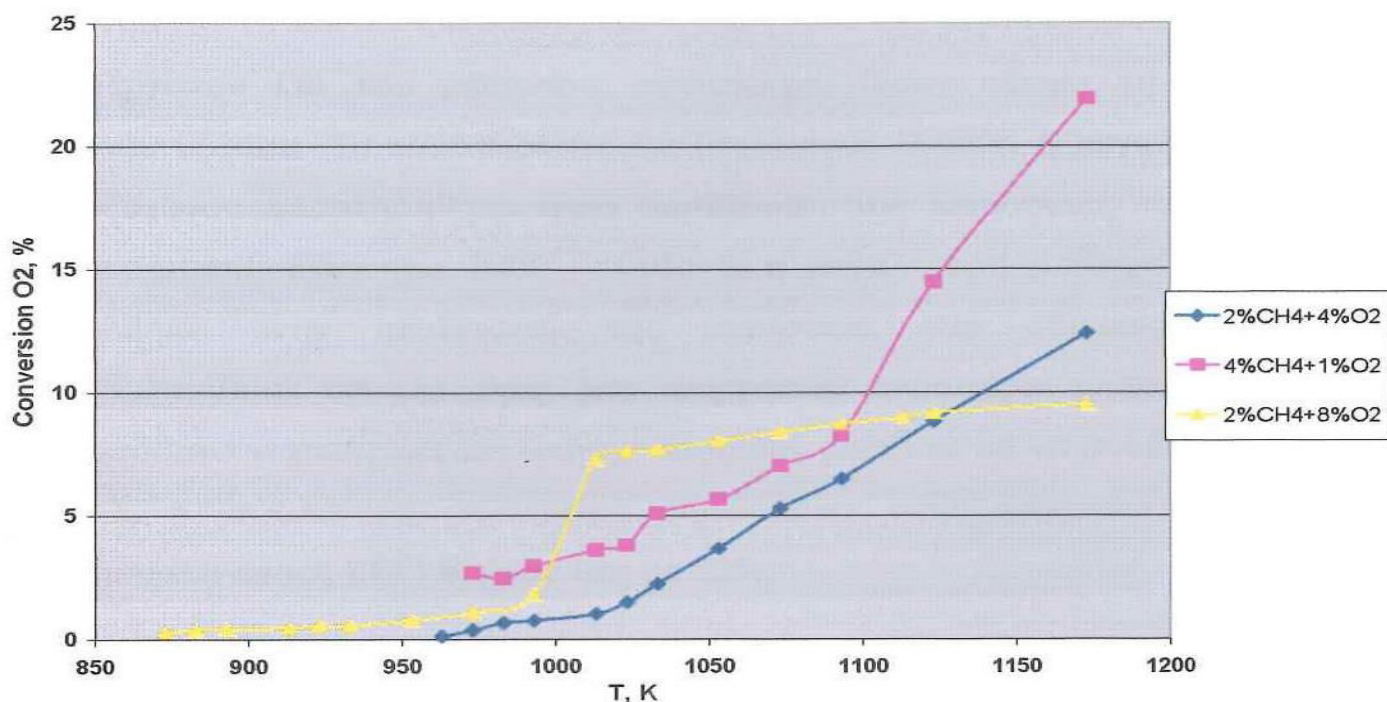
Και στις τρεις λοιπόν περιπτώσεις υπολογίστηκαν με τη βοήθεια της εξίσωσης Arrhenius η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης για κάθε περίπτωση. Διαπιστώθηκε λοιπόν ότι στην περίπτωση του στοιχειομετρικού λόγου μεθανίου προς οξυγόνο η

φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης ήταν ίση με 52.9 kcal/mol. Στις υπόλοιπες δύο περιπτώσεις (περίσσεια μεθανίου, περίσσεια οξυγόνου) οι υπολογιζόμενες φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης μειώθηκαν περίπου στο μισό και ήταν ίσες με 24.6 kcal/mol (περίπτωση περίσσειας μεθανίου) και 20.5 kcal/mol (περίπτωση περίσσειας οξυγόνου).

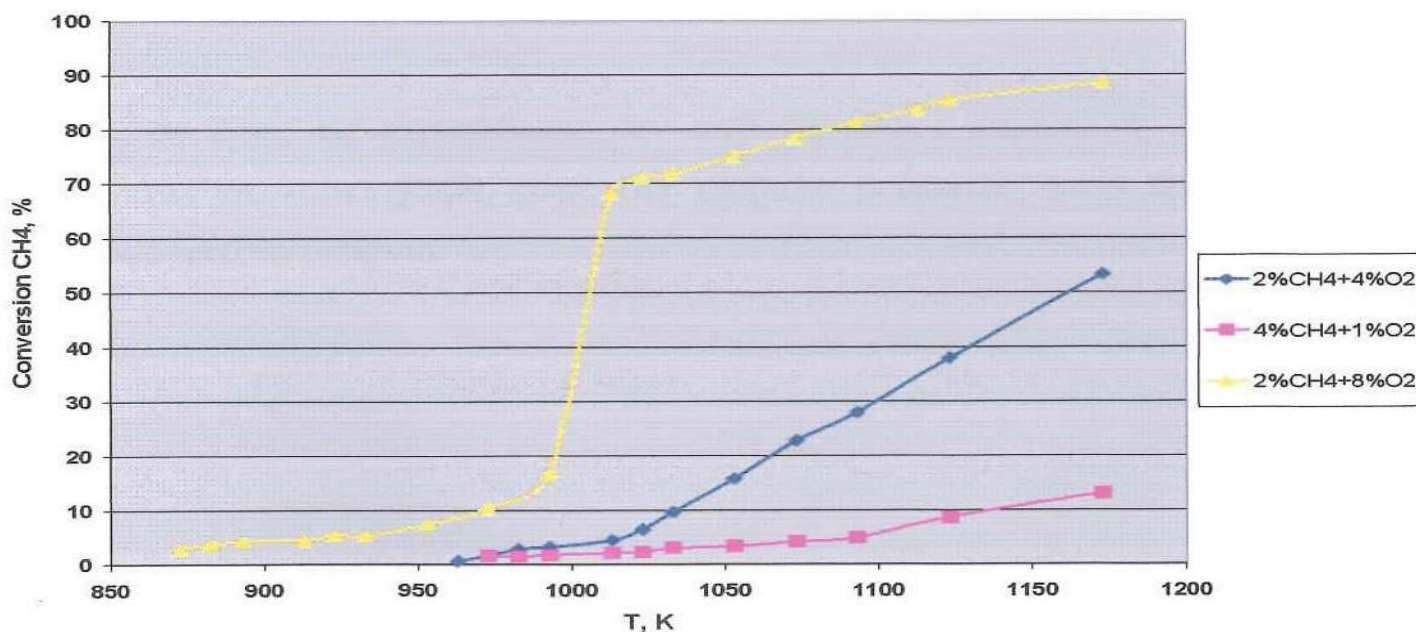


Σχήμα 15. Εξάρτηση του ρυθμού οξείδωσης του μεθανίου από τη θερμοκρασία σε συνθήκες στοιχειομετρικού λόγου, περίσσεια μεθανίου και περίσσεια οξυγόνου

Στη συνέχεια μελετήθηκε το ίδιο σε σύστημα και σε ολοκληρωτικές συνθήκες. Στο Σχ. 15 απεικονίζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό της οξείδωσης του μεθανίου. Στο θερμοκρασιακό διάστημα που μελετήθηκε η αντίδραση, ο μεγαλύτερος ρυθμός επιτεύχθηκε σε περίσσεια οξυγόνου, ενώ ο χαμηλότερος ρυθμός παρατηρήθηκε στην περίπτωση περίσσειας μεθανίου.



Σχήμα 16. Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή του οξυγόνου σε συνθήκες στοιχειομετρικού λόγου, περίσσεια μεθανίου και περίσσεια οξυγόνου



Σχήμα 17. Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή του μεθανίου σε συνθήκες στοιχειομετρικού λόγου, περίσσεια μεθανίου και περίσσεια οξυγόνου

Στα Σχήματα 16 και 17 απεικονίζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στις μετατροπές του οξυγόνου και του μεθανίου, αντίστοιχα. Όσον αφορά την μετατροπή του οξυγόνου (Σχήμα 16) παρατηρείται ότι μέχρι τους 1000 K η μεγαλύτερη μετατροπή του οξυγόνου παρατηρήθηκε στην περίπτωση της περίσσειας του μεθανίου. Στο θερμοκρασιακό διάστημα 1000 – 1100 K η μεγαλύτερη μετατροπή του οξυγόνου σημειώθηκε στην περίπτωση της περίσσεια του οξυγόνου. Μετά όμως σταθεροποιήθηκε σε μία τιμή όσο αυξανόταν περαιτέρω η θερμοκρασία. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι δεν υπήρχε επιπλέον μεθάνιο για να αντιδράσει. Μετά τους 1100 K η μεγαλύτερη μετατροπή σημειώθηκε στην περίπτωση της περίσσειας μεθανίου και στους 1173 K ήταν ίση με 22%.

Στην περίπτωση της μετατροπής του μεθανίου (Σχήμα 17) σε όλο το θερμοκρασιακό διάστημα μεγαλύτερες μετατροπές επιτεύχθηκαν στην περίπτωση της περίσσεια οξυγόνου και στην μέγιστη θερμοκρασία προσέγγισε το 100%. Η συγκεκριμένη καμπύλη είναι μία χαρακτηριστική σιγμοειδής καμπύλη που συναντάται στην περίπτωση της οξείδωσης των υδρογονανθράκων.

Γενικά, σε όλες τις περιπτώσεις δεν παρατηρήθηκε παραγωγή υδρογόνου. Αυτό αναμένεται να λάβει χώρα κατά την επιβολή ρεύματος όπου θα απομακρύνεται υδρογόνο από το μεθάνιο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. M. Stoukides, *Cat. Rev. Sci. Eng.* 42 (2000)
2. D. Tsiplakides, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda and C. G. Vayenas,
3. *Electrochemical Activation of Catalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers (2001)
4. Kordesch, K. and Simader, G., "Fuel Cells and their Applications", VCH, Weinheim, (1996).
5. C. Athanassiou, N. Kiratzis, E. Antonakou, M. Ouzounidou, K. Kalimeri and G.E. Marnellos. Proc. 1st Panhellenic Symposium on Hydrogen Technologies, Athens, Greece, 10/9-2/10, 2004.
6. G. Marnellos, and M. Stoukides. *Science*, 282, 98-100 (1998).
7. H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida and N. Maeda, *Solid State Ionics* $\frac{3}{4}$ (1981)
8. G. Marnellos, S. Zisekas and A. Kungolos. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42(3), 225-236, (2002).