

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



Δομικός χαρακτηρισμός και αναγωγισιμότητα καταλυτών λευκόχρυσου και νικελίου υποστηριγμένων σε μικτά οξειδία για την αντίδραση εκλεκτικής οξείδωσης μονοξειδίου του άνθρακα σε περίσσεια υδρογόνου

Συγγραφή: Ιωάννα- Ηδύλη Μπέτση- Αργυροπούλου

Οκτώβριος 2015

Επιβλέπουσα καθηγήτρια : Παναγιωτοπούλου Παρασκευή

Τριμελής επιτροπή: Παναγιωτοπούλου Παρασκευή

Γεντεκάκης Ιωάννης

Δρ.Γούλα Γραμματική

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Γιάννη Τζώρτζη που είναι πάντα δίπλα μου και με στηρίζει.

Επίσης ευχαριστώ θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια Παναγιωτοπούλου Παρασκευή καθώς και τον καθηγητή κ.Ιωάννη Β. Γεντεκάκη στους οποίους οφείλω την διεξαγωγή της παρούσας διπλωματικής και τους εκφράζω την ευγνωμοσύνη μου για την καθοδήγησή τους σε κάθε βήμα με τις πολύτιμες συμβουλές τους και την μετάβαση των γνώσεών τους.

Στη συνέχεια, ευχαριστώ ιδιαίτερα την διδάκτορα Γραμματική Γούλα για την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε, για τις πολύτιμες συμβουλές και την καθοδήγηση στην εκτέλεση των πειραμάτων, αλλά και το υπόλοιπο προσωπικό του εργαστηρίου, Νίκο Βακάκη και Γεωργία Μποτζολάκη για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε, την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν καθώς και για το ευχάριστο κλίμα που επικρατούσε στο εργαστήριο.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την συμφοιτήτρια Αλίνα για τη στήριξή της και την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

Από τις ευχαριστίες δε θα μπορούσα να εξαιρέσω τους γονείς μου που με στηρίζουν ηθικά και οικονομικά όλα αυτά τα χρόνια, και κυρίως τη μητέρα μου, που μου δίνει μου κουράγιο και μου δείχνει πως είναι πάντα εδώ.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους μου που με στηρίζουν πάντα και κυρίως την καλύτερή μου φίλη Αλίκη Κόκκα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η παρουσίαση χαρακτηριστικών αναγωγισιμότητας ορισμένων απλών και μεικτών οξειδίων με και χωρίς ενίσχυση με μέταλλα Ni και με Pt. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με υδρογόνο (H_2 -TPR), μια μέθοδο που χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της ικανότητας αναγωγής του καταλύτη με υδρογόνο. Για τα μεικτά οξείδια με Pt μελετήθηκε και η καταλυτική εκλεκτική οξείδωση του CO παρουσία περίσσειας H_2 (PROX).

Συγκεκριμένα, τα μεικτά οξείδια $18\%CeO_2-ZrO_2$, ZrO_2 , $8\%Y_2O_3-ZrO_2$, $10\%La_2O_3-ZrO_2$, $18\%WO_3-ZrO_2$, $5\%SiO_2-ZrO_2$, μελετήθηκαν ως προς την αναγωγισιμότητά τους πραγματοποιώντας πειράματα TPR υδρογόνου. Τα παραπάνω μεικτά οξείδια μελετήθηκαν και ως φορείς χωρίς ενίσχυση και ενισχυμένα με καταλύτη Ni. Από την άλλη τα μεικτά οξείδια Al_2O_3 , $CeO_2-Al_2O_3$, $CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3$, $CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3-La_2O_3$ ενισχύθηκαν με καταλύτη Pt και πραγματοποιήθηκαν πειράματα H_2 -TPR και PROX.

Κατά την θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με υδρογόνο πραγματοποιείται αντίδραση στην επιφάνεια του καταλύτη. Η θερμοκρασία αυξάνεται γραμμικά ($\beta=10^\circ C/min$) μέχρι τους $950^\circ C$, ενώ, ταυτόχρονα, καταγράφονται συνεχώς οι συγκεντρώσεις του αναγωγικού αερίου και των προϊόντων της αντίδρασης. Η θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με υδρογόνο συνεπώς πραγματοποιείται για τη μελέτη της ικανότητας αναγωγής ενός καταλυτικού συστήματος.

Η παραγωγή υδρογόνου από την αναμόρφωση των υδρογονανθράκων με προέλευση είτε από συμβατικές είτε από ανανεώσιμες πηγές (αναμόρφωση των ορυκτών και των βιο-καυσίμων) φαίνεται να είναι η καλύτερη επιλογή μακροπρόθεσμα. Ωστόσο, το παραγόμενο προϊόν αναμόρφωσης δεν είναι καθαρό H_2 . Το αέριο μίγμα που προέρχεται από την αναμόρφωση με ατμό υδρογονανθράκων, εκτός από υδρογόνο αποτελείται και από ένα σύνολο διαφορετικών ενώσεων όπως CO, CO_2 και CH_4 . Αυτό το αέριο μείγμα στη συνέχεια χρησιμοποιείται από τις κυψέλες υδρογόνου (PEMFCs) για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Όμως οι κυψέλες υδρογόνου δηλητηριάζονται όταν η συγκέντρωση του CO που βρίσκεται στο μίγμα υδρογόνου είναι μεγαλύτερη από 10ppm λόγω των περιορισμών της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Η μείωση της συγκέντρωσης του CO επιτυγχάνεται με ένα επιπρόσθετο στάδιο αφαίρεσης των εκπομπών CO. Η καταλυτική εκλεκτική οξείδωση του CO (PROX) εμφανίζεται να είναι η απλούστερη και πιο αποδοτική μέθοδος για το σκοπό αυτό. Έτσι επιδιώκουμε να μειώσουμε τη συγκέντρωση του CO με τη χρήση της μεθόδου PROX. Η μέθοδος PROX εμφανίζεται ως η πλέον οικονομική λύση. Επιπλέον η χρήση της συνίσταται δεδομένου ότι μπορεί να εκτελείται σε ατμοσφαιρική πίεση και το εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας είναι ίδιο με εκείνο των κελιών καυσίμου τύπου PEM.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.1	Δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά οξειδίων μετάλλων, μεικτών οξειδίων μετάλλων και υποστηριγμένων καταλυτών μετάλλων	6
1.2	Φορείς	6
1.2.1	Οξείδιο του δειμητρίου - CeO_2	6
1.2.2	Οξείδιο του ζirkονίου - ZrO_2	8
1.2.3	Οξείδιο του αργιλίου ή αλουμίνια - Al_2O_3	10
1.2.4	Οξείδιο του βολφραμίου - WO_3	13
1.2.5	Οξείδιο του υτρίου ή Ύττρια - Y_2O_3	14
1.2.6	Οξείδιο του λανθανίου - La_2O_3	15
1.2.7	Διοξείδιο του πυριτίου - SiO_2	16
1.3	Μεταλλα	17
1.3.1	Λευκόχρυσος - Pt	17
1.3.2	Νικέλιο-Ni.....	19
2	Αντίδραση εκλεκτικής οξείδωσης μονοξειδίου του άνθρακα παρουσία περίσσειας H_2 (PROX).....	21
2.1	Εισαγωγή	21
2.2	Κυψέλες καυσίμου και κυψέλες υδρογόνου (H_2) PEMF	22
2.2.1	Κελί καυσίμου με πολυμερική μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM Fuel Cell-Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)	22
2.3	Βιβλιογραφική ανασκόπηση της μεθόδου PROX	23
2.3.1	Επεξεργασία αερίων, υγρών, και στερεών καυσίμων για εφαρμογές κυψελών καυσίμου.....	23
2.3.2	Η PROX ως μέθοδος για την προστασία της κυψελίδας και η επιλογή μετάλλων και οξειδίων	24
3	Πειραματικό μέρος	27
3.1	Παρασκευή καταλυτών.....	27
3.1.1	Διαδικασία παρασκευής μικτών οξειδίων AlCe & AlCeLa με την μέθοδο της συγκαταβύθισης.....	27
3.2	Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με υδρογόνο-(TPR H_2)	29
3.2.1	Εισαγωγή.....	29
3.2.2	Πειραματική συσκευή.....	30

3.2.3	Πειραματική μέθοδος	32
3.3	Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας	33
4	Αποτελέσματα.....	34
4.1	Αποτελέσματα TPR.....	34
4.1.1	Αποτελέσματα TPR με χρήση καταλυτών νικελίου	34
4.1.2	Χαρακτηρισμός BET και TPR-H ₂ σε καταλύτες λευκόχρυσου	43
4.2	Αποτελέσματα της μεθόδου PROX	46
5	Συμπεράσματα	49
6	Βιβλιογραφία.....	50
6.1	Κεφάλαιο 1	50
6.2	Κεφάλαιο 2	50
6.3	Κεφάλαιο 3	52
6.4	Κεφάλαιο 4	52

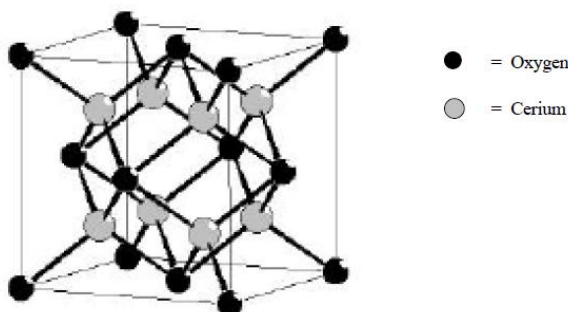
1.1 Δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά οξειδίων μετάλλων, μεικτών οξειδίων μετάλλων και υποστηριγμένων καταλυτών μετάλλων

1.2 Φορείς

1.2.1 Οξείδιο του δημητρίου - CeO_2

Η δομή του CeO_2 είναι η φλουοριτική (fluorite) όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1. Η στοιχειώδης κυψελίδα περιέχει οχτώ κύβους και τα τέσσερα Ce που περιέχει σχηματίζουν ένα τετράεδρο γύρω από το κεντρικό O (σύνταξη 4) και κάθε Ce είναι στο κέντρο ενός κύβου (σύνταξη 8).

Άλλα οξείδια με δομή φθορίτη είναι το ZrO_2 , ThO_2 , HfO_2



Σχήμα 1.1: Κρυσταλλική δομή του CeO_2

Το CeO_2 έχει πολλές ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Η σημαντικότερη από αυτές είναι η ευκολία να μεταβαίνει από την Ce^{4+} στην Ce^{3+} οξειδωτική κατάσταση και αντιστρόφως, με αποτέλεσμα να έχει την ικανότητα να ελευθερώνει και να αποθηκεύει οξυγόνο υπό αναγωγικές και οξειδωτικές συνθήκες αντίστοιχα.

Αυτή του η ικανότητα το καθιστά ως ένα βασικό στοιχείο στους τριαδικούς καταλύτες (Three Way Catalysts, **TWC**), που χρησιμοποιούνται στην μείωση των εκπομπών CO, NOx και υδρογονανθράκων από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων.

Σε στοιχειομετρικές συνθήκες λειτουργίας, οι ρύποι των καυσαερίων, HC, CO και NOx μετατρέπονται σε H_2O , CO_2 και N_2 στο τριοδικό καταλύτη με τη βοήθεια της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης:



Για να επιτευχθεί η υψηλότερη δυνατή μετατροπή των καυσαερίων πρέπει ο λόγος αέρα/καύσιμο (A/F) να βρίσκεται κοντά στη στοιχειομετρική τιμή (A/F)_s. Η περιοχή τιμών γύρω από τη στοιχειομετρική τιμή αντιστοιχεί στο λεγόμενο παράθυρο λειτουργίας του καταλύτη (παράθυρο λ). Εξαιτίας της χρονικής καθυστέρησης στο σύστημα ελέγχου του αισθητήρα οξυγόνου, ταλαντώσεις γύρω από τη στοιχειομετρική τιμή συμβαίνουν, οι οποίες επηρεάζουν την απόδοση του καταλύτη για την οξείδωση του CO.

Χωρητικότητα αποθήκευσης οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity). Σε συνδυασμό με την εξέταση της αναγωγιμότητας υλικών βασισμένων στη δημήτρια, αρκετές μελέτες έχουν γίνει για την αποθήκευση οξυγόνου (oxygen storage capacity, OSC) σε αυτά τα υλικά. Οι περισσότερες βασίζονται στη μέτρηση του ροφημένου οξυγόνου σε δυναμικές συνθήκες, αλλάζοντας ανάμεσα σε αναγωγικό και οξειδωτικό ρεύμα αερίων. Το συνολικό OSC, το οποίο είναι η ολική ποσότητα οξυγόνου που μεταφέρεται σε σταθερή θερμοκρασία, συνήθως μετράται με πειράματα TPR.

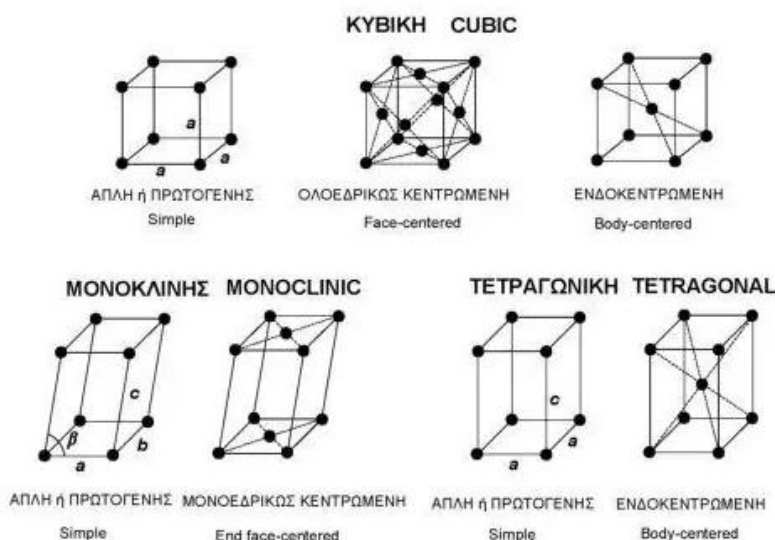
Για να μπορέσει ο καταλύτης να λειτουργήσει σωστά με αυτές τις αλλαγές, η χωρητικότητα αποθήκευσης οξυγόνου είναι μια κρίσιμη ιδιότητα. Κρατώντας οξυγόνο σε περιόδους πλούσιες σε οξυγόνο, και ελευθερώνοντας το σε συνθήκες φτωχές σε οξυγόνο, το παράθυρο λειτουργίας μεγαλώνει. Αλλαγή του λόγου A/F κάτω από πλούσιες σε αέρα συνθήκες, εξομαλύνεται με την οξείδωση του CeO_3 (III) σε CeO_2 (IV), και κάτω από πλούσιες σε καύσιμο συνθήκες, ανάγοντας το CeO_2 (IV) σε CeO_3 (III). Από τις δύο διεργασίες, η οξείδωση συμβαίνει πολύ εύκολα ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ η αναγωγή απαιτεί θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 200°C. Η μεγάλη χωρητικότητα αποθήκευσης οξυγόνου (oxygen storage capacity, OSC) της δημήτριας μπορεί και επηρεάζει τη μετατροπή των CO και NO, όταν μεταβάλλεται η σύσταση καυσαερίου από φτωχή σε καύσιμο, σε πλούσια σε καύσιμο και αντιστρόφως.

Ανακεφαλαιώνοντας, οι ιδιότητες που έχουν αποδοθεί στη Δημήτρια, κυρίως για το ρόλο της στους τριοδικούς καταλύτες είναι:

- Η βελτίωση της διασποράς των ευγενών μετάλλων στο υποστηρικτικό υλικό.
- Η αύξηση της θερμικής σταθερότητας του αδρανούς υποστηρικτικού υλικού.
- Ως προωθητής των καταλυτικών αντιδράσεων μετατόπισης αερίου-ύδατος (**Water Gas Shift: WGS**) και αναμόρφωσης ατμού (steam reforming).
- Ως προωθητής σε καταλυτική οξείδωση και απομάκρυνση ιχνών CO από μείγματα με H_2 μέσω της οξείδωσης χρησιμοποιώντας το οξυγόνο του πλέγματος.
- Ως σύστημα αποθήκευσης οξυγόνου υπό φτωχές και πλούσιες συνθήκες οξυγόνου –καυσίμου σε μηχανές εσωτερικής καύσης. [\[1.1\]](#) , [\[1.2\]](#)

1.2.2 Οξείδιο του ζirkονίου - ZrO_2

Το ζirkόνιο εμφανίζεται με τρεις διαφορετικές δομές, τη μονοκλινή (monoclinic) (κάτω από 1170°C), την τετραγωνική (tetragonal) (1170 έως 2370°C), και την κυβική (cubic) ($> 2.370^\circ\text{C}$) (Σχήμα 1.2).



Σχήμα 1.2: Δομές πλέγματος των τριών κρυσταλλικών δομών στις οποίες εμφανίζεται το ZrO_2

Η ζirkόνια (ZrO_2) είναι ένα από τα πιο μελετημένα κεραμικά υλικά. Το ZrO_2 υιοθετεί μια μονοκλινή κρυσταλλική δομή σε θερμοκρασία δωματίου και μεταβαίνει στην τετραγωνική και κυβική σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η αύξηση του όγκου που προκαλείται από το μετασχηματισμό από κυβική δομή σε τετραγωνική και στη συνέχεια σε μονοκλινή προκαλεί μεγάλες πιέσεις, και αυτές οι τάσεις προκαλούν τη ZrO_2 να σπάσει κατά την ψύξη από τις υψηλές θερμοκρασίες. Όταν η ζirkόνια είναι αναμεμειγμένη με μερικά άλλα οξείδια, η τετραγωνική ή / και κυβικές φάσεις σταθεροποιούνται.

Βασικές Ιδιότητες οξειδίου του ζirkονίου

- Υψηλή πυκνότητα
- Χαμηλή θερμική αγωγιμότητα (20% μικρότερη από εκείνη της αλουμίνας)
- Χημική αδράνεια
- Αντοχή σε τετηγμένα μέταλλα
- Αντίσταση στη φθορά
- Υψηλή αντοχή σε θραύση
- Υψηλή σκληρότητα

Τυπικές χρήσεις ζιρκόνιας:

- Αισθητήρες οξυγόνου
- Θερμαντήρες φούρνων επαγωγής υψηλής θερμοκρασίας
- Μembrάνες κυψελών καυσίμου
- Ηλεκτρικοί θερμαντήρες κλιβάνου άνω των 2000 ° C σε οξειδωτικές ατμόσφαιρες

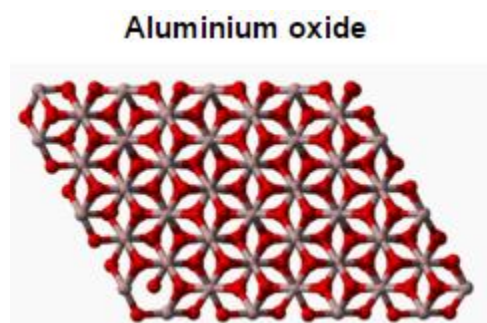
[\[1.1\]](#) , [\[1.2\]](#) , [\[1.3\]](#)

1.2.3 Οξείδιο του αργιλίου ή αλουμίνα - Al_2O_3

Οξείδιο του αργιλίου ή αλουμίνα είναι μια ανόργανη χημική ένωση του οξυγόνου και του αργιλίου. Μπορεί να είναι ένυδρη ή άνυδρη. Η αλούμινα είναι από τα πιο σκληρά κεραμικά υλικά, ενώ είναι διαδεδομένο και σχετικά φτηνό υλικό με καθαρότητα 94%. Συνήθως συναντάται σε διαφανείς κρυστάλλους ή σε άσπρη σκόνη.

Με ένα εξαιρετικό συνδυασμό των ιδιοτήτων και ελκυστική τιμή, δεν αποτελεί έκπληξη ότι η χρήση της αλουμίνας έχει ένα πολύ ευρύ φάσμα εφαρμογών.

Το οξείδιο του αργιλίου κατέχει ισχυρό ιοντικό δεσμό που προκαλεί τα επιθυμητά χαρακτηριστικά υλικού. Μπορεί να υπάρχει σε διάφορες κρυσταλλικές φάσεις, οι οποίες όλες επανέρχονται στη πιο σταθερή εξαγωνική φάση άλφα σε αυξημένες θερμοκρασίες (Σχήμα 1.3). Αυτή είναι η φάση που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τις δομικές εφαρμογές.



Σχήμα 1.3: Κρυσταλλική δομή αλούμινας

Το οξείδιο του αργιλίου παράγεται με επεξεργασία Βωξίτη, ενώ ελεύθερο Al_2O_3 εμφανίζεται στη φύση υπό τη μορφή του ορυκτού Κορούνδιο, μορφές του οποίου είναι το ζαφείρι και το Ρουμπίνι. Αποτελεί ενδιάμεση ουσία για την παραγωγή αλουμινίου, το οποίο προκύπτει με ηλεκτρόλυση του οξειδίου. Η αλουμίνα σε λεπτή σκόνη, χρησιμοποιείται ως προσροφητικό μέσο στα χημικά εργαστήρια με μεγάλες εφαρμογές στην χρωματογραφία. Είναι ισχυρότερο προσροφητικό υλικό από την πηκτή πυριτίου (ως προς τις πολικές ενώσεις).

Η αλουμίνα εμπλουτίζεται με οξείδιο του χρωμίου ή του μαγγανίου για τη βελτίωση των ιδιοτήτων της.

Η ενεργοποιημένη αλουμίνα είναι μία πορώδης, κοκκώδης ουσία που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα για καταλύτες και ως προσροφητικό για την απομάκρυνση του νερού από αέρια και υγρά. Η αλουμίνα του μεταλλουργείου αντιπροσωπεύει το 90% του

συνόλου παραγόμενης αλουμίνας, μεταφέρεται σε εργοστάσια αλουμινίου, όπου ηλεκτρολύεται σε μέταλλο αλουμίνιο. Η πυρωμένη αλουμίνα μετατρέπεται σε μια ποικιλία των κεραμικών προϊόντων, συμπεριλαμβανομένων των μονωτήρων του αναφλεκτήρα, πακέτα ολοκληρωμένων κυκλωμάτων των οστών και οδοντικά εμφυτεύματα, εργαστήρια υγιεινής, κόκκους γυαλόχαρτου και τροχιστικών, και πυρίμαχες επενδύσεις για βιομηχανικούς κλιβάνους. Τα προϊόντα αυτά παρουσιάζουν τις ιδιότητες για τις οποίες η αλουμίνα είναι γνωστή, συμπεριλαμβανομένων των: χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, αντοχή στη χημική προσβολή, υψηλή αντοχή, ακραία σκληρότητα (9 για την σκληρότητα Mohs κλίμακα, η υψηλότερη βαθμολογία είναι 10), και υψηλό σημείο τήξεως (περίπου 2050 °C, ή 3,700 °F).

Η σκληρότητα της αλουμίνας μπορεί να βελτιωθεί με την προσθήκη των σωματιδίων ζirkονίας ή ινιδίων πυριτίου-καρβιδίου, καθιστώντας το κατάλληλο για βιομηχανικά εργαλεία κοπής. Επίσης, το κανονικά αδιαφανές υλικό μπορεί να γίνει ημιδιαφανές με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων μαγνησίας.

Ιδιότητες

- Σκληρό, ανθεκτικό στη φθορά
- Εξαιρετικές διηλεκτρικές ιδιότητες από DC σε GHz συχνότητες
- Ισχυρή αντίσταση σε επίθεση ισχυρών οξέων και αλκαλίων σε αυξημένες θερμοκρασίες
- Καλή θερμική αγωγιμότητα
- Εξαιρετικό μέγεθος και ικανότητα σχήματος(Excellent size and shape capability)
- Μεγάλη δύναμη και ακαμψία
- Διαθέσιμο σε φάσμα καθαρότητας από 94%, μία εύκολα metallizable σύνθεση, έως και 99,8% για τις πιο απαιτητικές, σε υψηλές θερμοκρασίες εφαρμογές.

Τυπικές χρήσεις

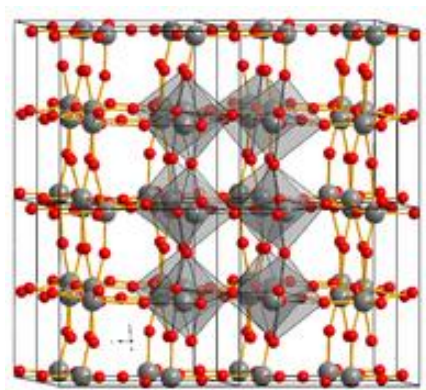
- Αέριο σωλήνων λέιζερ (gas laser tubes)
- Γλίστρες
- Δακτύλιοι στεγανοποίησης
- Μονωτήρες ηλεκτρισμού για υψηλές θερμοκρασίες
- Μονωτήρες υψηλής τάσης
- Σωλήνες επένδυσης φούρνων
- Οδηγός σύρματων και νημάτων(Thread and wire guides)
- Ηλεκτρονικά υποστρώματα
- Βαλλιστική θωράκιση
- Σωλήνες ανθεκτικοί στην τριβή
- Αισθητήρες θερμομετρίας
- Σωλήνες μέτρησης για εργαστήρια και sample holders
- Ενοργάνωση μηχανών για θερμική ακίνητη δοκιμή
- Μέσα λειοτρίβισης

[\[1.1\]](#) , [\[1.2\]](#) , [\[1.3\]](#)

1.2.4 Οξείδιο του βολφραμίου - WO_3

Το οξείδιο του βολφραμίου (VI), επίσης γνωστή ένωση ως τριοξείδιο του βολφραμίου ή βολφραμικού ανυδρίτη, WO_3 , είναι μια χημική ένωση που περιέχει οξυγόνο και το μέταλλο μεταπτώσεως βολφραμίου. Περιέχεται ως ένα ενδιάμεσο στην ανάκτηση του βολφραμίου από τα ορυκτά του.

Τα μεταλλεύματα βολφραμίου επεξεργάζονται με αλκάλια για την παραγωγή WO_3 .



Σχήμα 1.4:Κρυσταλλική δομή βολφραμίου

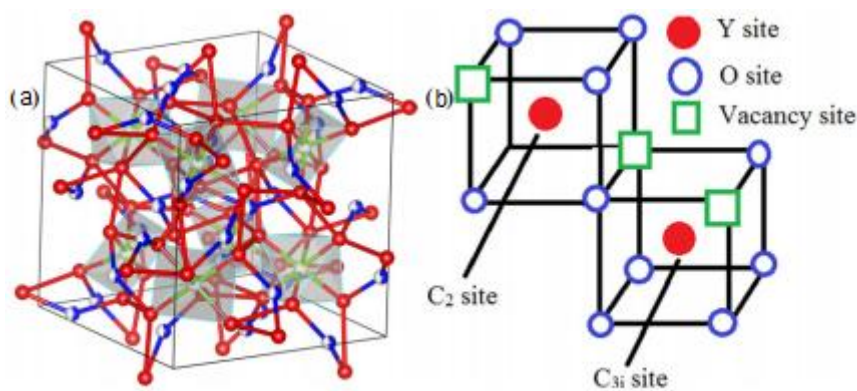
[\[1.2\]](#)

Το τριοξείδιο του βολφραμίου είναι ένα οξείδιο μετάλλου με ενδιαφέρουσες φυσικές και χημικές ιδιότητες, καθιστώντας το κατάλληλο για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Ειδικότερα, είναι ένα ελκυστικό υλικό στο πεδίο των αισθητήρων αερίων δείχνοντας καλή ευαισθησία προς την ανίχνευση πολλών διαφορετικών αερίων, όπως NO , CO , H_2S , O_3 , NH_3 και CH_4 . Το WO_3 χρησιμοποιείται επίσης στην κατάλυση, και σε ηλεκτροχρωμικές και φωτοηλεκτροχημικές συσκευές. [\[1.4\]](#)

1.2.5 Οξείδιο του υτρίου ή Ύττρια - Y_2O_3

Το οξείδιο του υτρίου είναι μια ένωση επίσης γνωστή ως ύττρια. Είναι ένα σταθερή, λευκή στερεά ουσία. Οξείδιο του υτρίου χρησιμοποιείται ως κοινή πρώτη ύλη για την επιστήμη υλικών, καθώς και ανόργανες ενώσεις.

Το οξείδιο του υτρίου έχει μία c-τύπου κυβική δομή, όπου κάθε ιόν Y^{3+} περιβάλλεται από έξι ιόντα O^{2-} που βρίσκονται στις κορυφές ενός κύβου (Σχήμα 1.5). Υπάρχουν δύο διαφορετικές κρυσταλλικές πλεγματικές θέσεις για Y^{3+} ιόντα: Εκείνες με την S6 (ή C3i) συμμετρία και εκείνες με τη C2 συμμετρία. Στην περίπτωση του χώρου C2, ένα Y^{3+} ιόν βρίσκεται σε ένα πεδίο που έχει μονοκλινή συμμετρία, και στην περίπτωση της θέσης S6, σε ένα πεδίο που έχει ρομβοεδρική συμμετρία. Το κρυσταλλικό πλέγμα του Y_2O_3 περιέχει δύο τύπους των εναλλασσόμενων στρώματων. Στρώματα του ενός τύπου, που περιέχουν μόνο τις περιοχές C2, ενώ ο άλλος τύπος περιέχει ίσο αριθμό θέσεων C2 και S6. Για κάθε Y^{3+} ιόν στη θέση S6, υπάρχουν τρεις Y^{3+} ιόντα στη θέση C2. [\[1,5\]](#)



Σχήμα 1.5: Κρυσταλλική δομή ύττριας

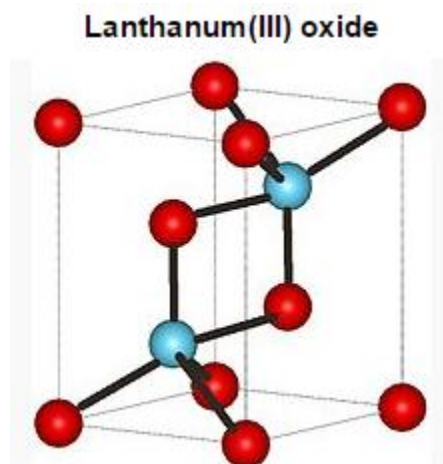
Λείζερ :

Το Y_2O_3 είναι ένα υποψήφιο στερεάς κατάστασης λείζερ υλικού. Ειδικότερα, τα λείζερ με υπερβίο ως παράγοντα ντοπαρίσματος επιτρέπουν την αποτελεσματική λειτουργία τόσο σε συνεχή λειτουργία όσο και σε παλμική. Σε υψηλή συγκέντρωση διέγερσης (τάξης του 1%) και σε κατάσταση φτωχής ψύξης, συμβαίνει η κατάσβεση των εκπομπών σε συχνότητα λείζερ.

[\[1.2\]](#)

1.2.6 Οξείδιο του λανθανίου - La_2O_3

Το οξείδιο του λανθανίου είναι μια ανόργανη ένωση που περιέχει το σπάνιο στοιχείο της γης, λανθάνιο και το οξυγόνο. Χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη σιδηροηλεκτρικών υλικών, ως ένα συστατικό των οπτικών υλικών, και είναι μια πρώτη ύλη για ορισμένους καταλύτες.



Σχήμα 1.6: Κρυσταλλική δομή La_2O_3

Το La_2O_3 έχει ένα ενεργειακό χάσμα σε περίπου 5,8 eV. Έχει τη χαμηλότερη ενέργεια πλέγματος, με πολύ υψηλή διηλεκτρική σταθερά, $\epsilon = 27$. Η La_2O_3 χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία, καθώς και σε ερευνητικά εργαστήρια.

Το οξείδιο του λανθανίου είναι ένα άοσμο, λευκό στερεό που είναι αδιάλυτο στο νερό, αλλά διαλυτό σε αραιό οξύ. Ανάλογα με το pH της ένωσης, μπορεί να ληφθεί διαφορετικές δομές κρυστάλλου. Το La_2O_3 είναι υγροσκοπικό υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες. Το οξείδιο του λανθάνον απορροφά την υγρασία πάροδο του χρόνου και μετατρέπεται το υδροξείδιο λανθανίου. Η La_2O_3 έχει ιδιότητες ημιαγωγού p-τύπου. Η αντίσταση του μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η μέση αντίσταση στη θερμοκρασία δωματίου της είναι $10 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$.

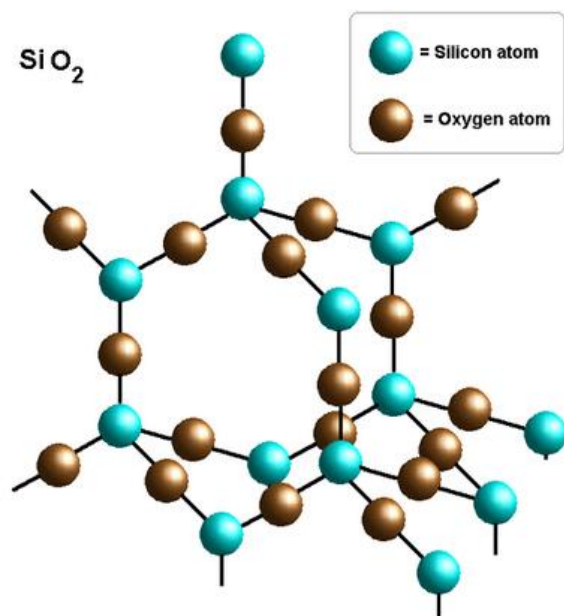
[\[1.2\]](#)

1.2.7 Διοξείδιο του πυριτίου - SiO_2

Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) είναι ένωση του πυριτίου με οξυγόνο (οξειδίο) πολύ διαδεδομένη στη φύση σε κρυσταλλική ή άμορφη κατάσταση. Η κοινή θαλάσσια άμμος αποτελείται κυρίως από διοξείδιο του πυριτίου. Η κρυσταλλική μορφή αναφέρεται σαν "χαλαζιάς", ενώ η άμορφη σαν "άμμος". Υπάρχει και η τεχνητά παρασκευασμένη μορφή "πηκτή πυριτίου" (silica gel): πρόκειται για διοξείδιο πυριτίου σε μικροσπογγώδη μορφή, το οποίο λόγω της δομής του, έχει την ιδιότητα να απορροφά - προσροφά διάφορες ουσίες.

Η κρυσταλλική κατάσταση χρησιμοποιείται σαν ημιπολύτιμος λίθος και για κατασκευή ειδικών οπτικών οργάνων (επειδή δεν απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία). Χρησιμοποιείται επίσης, λόγω των πιεζοηλεκτρικών ιδιοτήτων του, σε εφαρμογές της ηλεκτρονικής.

Μεταξύ αυτών των υβριδικών υλικών, το μεσοπορώδες πυρίτιο (SiO_2) έχει θεωρηθεί ως ένα πολλά υποσχόμενο πορώδες οργανικό συστατικό εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς του, της καλής βιοσυμβατότητας του, της εύκολης δραστηριοποίησης, καθώς και της παρουσίας πολλών επιφανειακών Si-OH ομάδων. Πολλές προσπάθειες έχουν αφιερωθεί στην προετοιμασία των ημιαγωγών οξειδίων με τη χρήση μεσοπορώδων SiO_2 μικροσφαιρίδιων. [\[1.6\]](#)



Σχήμα 1.7: Κρυσταλλική δομή του διοξειδίου του πυριτίου

[\[1.2\]](#)

1.3 Μεταλλα

1.3.1 Λευκόχρυσος - Pt

Φυσικές ιδιότητες

Ο λευκόχρυσος είναι αργυρόλευκο μέταλλο και πολύ δύστηκτο. Διατηρεί τη στιλπνότητά του ακόμα και μετά από ερυθροπύρωση στον αέρα. Έχει μεγάλη πυκνότητα, ενώ σχηματίζει κράματα με πολλά μέταλλα ιδίως της οικογένειάς του. Είναι επίσης καλός αγωγός του ηλεκτρισμού και της θερμότητας.

Μηχανικές ιδιότητες

Στην κλίμακα Mohs ο καθαρός ορυκτός λευκόχρυσος έχει σκληρότητα 4 - 4,5. Μετά από ανακρυστάλλωση επί μισή ώρα, η σκληρότητα αυτή μειώνεται εντυπωσιακά όσο αυτός κατεργάζεται με αυξανόμενη θερμοκρασία : από 1275 MPa (200 °C) πέφτει στα 451 MPa (600 °C) και μετά στα 402 MPa (1000 °C). Το μέτρο ελαστικότητάς του κυμαίνεται από 168 GPa έως 172 GPa (για μεταβολή θερμοκρασίας από 20 °C έως 25 °C).

Η καταλυτική δράση του λευκόχρυσου

Η πιο κοινή χρήση του Pt είναι ως καταλύτης σε χημικές αντιδράσεις. Έχει χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης από τις αρχές του 19ου αιώνα, όταν χρησιμοποιήθηκε υπό μορφή σκόνης πλατίνας για την κατάλυση της ανάφλεξης του υδρογόνου. Σημαντικότερη εφαρμογή της είναι στα αυτοκίνητα ως ένας καταλυτικός μετατροπέας, ο οποίος επιτρέπει την πλήρη καύση των χαμηλών συγκεντρώσεων των άκαυστων υδρογονανθράκων από την εξάτμιση σε διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμούς.

Ο λευκόχρυσος καταλύει επίσης έντονα την αποσύνθεση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε νερό και οξυγόνο.

Ένα μέταλλο για να επιλεγεί ως καταλύτης, πρέπει να πληροί ορισμένες προϋποθέσεις όπως η δραστικότητα, δηλ. η ταχύτητα της αντίδρασης την οποία καταλύει το μέταλλο, η εκλεκτικότητα, δηλ. το κατά πόσο παράγεται το επιθυμητό προϊόν και όχι κάποια άλλα και η διάρκεια ζωής, δηλ. πόσο καιρό μπορεί να χρησιμοποιηθεί πριν καταστεί ανενεργό λόγω δηλητηρίασης ή απώλειας της μηχανικής του σταθερότητας. Ένας καλός καταλύτης πρέπει ακόμα να είναι σε θέση να χημειοροφήσει με τέτοιο τρόπο τα αντιδρώντα σε όλη του την επιφάνεια ώστε να μην τα εμποδίσει να αντιδράσουν μεταξύ τους αλλά και να τα ωθήσει να παράγουν μόνο το επιθυμητό προϊόν. Η χημειορόφηση έχει σχέση με την ηλεκτρονιακή δόμηση του μετάλλου. Ο λευκόχρυσος είναι ιδανικός καταλύτης για αντιδράσεις στις οποίες η εκλεκτικότητα δεν

είναι τόσο σημαντικός παράγων διότι έχει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο στο 5d τροχιακό οπότε δε μπορεί να χημειοροφήσει στην επιφάνειά του πολλά διαφορετικά είδη μορίων αντιδρώντων. Τέτοιες αντιδράσεις πραγματοποιούνται στα καυσαέρια των τριοδικών καταλυτικών μετατροπών των αυτοκινήτων.

Καταλυτικός μετατροπέας αυτοκινήτου

Η πλατίνα είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική σε πετρελαιοκινητήρες. Για τα βενζινοκίνητα οχήματα (όπου υπάρχει μια ισορροπία μεταξύ αναγωγικών και οξειδωτικών ενώσεων στα καυσαέρια), το Pt και το Pd μπορεί να είναι εξίσου αποτελεσματικοί καταλύτες και η επιλογή γίνεται συχνά με βάση το σχετικό κόστος τους. Οι τριοδικοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται από το 1981 στα βενζινοκίνητα οχήματα (όπου υπάρχει μια ισορροπία μεταξύ αναγωγικών και οξειδωτικών ενώσεων στα καυσαέρια), θα πρέπει επίσης να είναι σε θέση να μετατρέψουν και τα οξείδια του αζώτου (NOx) σε άζωτο, γι' αυτό, εκτός του Pt και του Pd, χρησιμοποιείται και το ρόδιο.

Ειδικότερα τώρα, ο ρόλος του Pt στους καταλύτες των αυτοκινήτων είναι η οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και των άκαυστων υδρογονανθράκων προς διοξείδιο του άνθρακα.

Ο λευκόχρυσος έχει ορισμένα πλεονεκτήματα έναντι άλλων μεταβατικών μετάλλων που θα μπορούσαν επίσης να χρησιμοποιηθούν: έχει υψηλό σημείο τήξης, η δηλητηρίαση του από άλλες ουσίες, όπως π.χ. ενώσεις του θείου, περιορίζεται στην επιφάνειά του και μπορεί να ανακυκλωθεί με επιτυχία. Το Pt είναι το μόνο μέταλλο που χρησιμοποιείται προς το παρόν στους καταλύτες που επεξεργάζονται τα, πλούσια σε οξυγόνο, καυσαέρια των πετρελαιοκινητήρων επειδή το πετρέλαιο περιέχει έστω και μικρή ποσότητα θείου. [\[1.2\]](#)

1.3.2 Νικέλιο-Ni

Το Ni είναι αργυρόλευκο και κάτω από τους 385 βαθμούς C είναι ελαφρώς μαγνητικό μέταλλο. Είναι σκληρό όπως ο σίδηρος ή και σκληρότερο. Επίσης είναι ελατό, ανθεκτικότερο του σιδήρου και αμετάβλητο στον αέρα ως συμπαγές, δεν προσβάλλεται από το νερό και γενικά ανθίσταται στη διάβρωση. Απομονώθηκε από τον A. F. Cronstedt (Σουηδία, 1751). Ονομασία γερμανικής προέλευσης: "nickel": διάβολος, αρχική ονομασία του μετάλλου: "kupfernickel": ο χαλκός του διαβόλου. Στιλβωμένο αποκτά ισχυρή λάμψη. Διαλύεται στο νιτρικό οξύ, ενώ στο υδροχλωρικό οξύ διαλύεται αργά και "εν βρασμό". Δεν αντιδρά με τα αλκάλια. Επειδή σε λεπτό διαμερισμό διαλύει το υδρογόνο σε ποσοστό 17 φορές τον όγκο του, χρησιμοποιείται ευρύτατα ως καταλύτης υδρογόνωσης των ελαίων στη παρασκευή λιπών..

Η τοξικότητα του μετάλλου και των ανόργανων ενώσεων του είναι σημαντική. Μερικές από τις ενώσεις του θεωρούνται καρκινογόνες και τερατογόνες. Το νικέλιο σε πολλούς ανθρώπους δημιουργεί αλλεργικές αντιδράσεις.

Στη φύση δεν βρίσκεται σε αυτοφυή μορφή. Είναι όμως γνωστά μεταλλικά ορυκτά του Ni-Fe σε μετεωρίτες (οκταεδρίτες).

Το όριο εκμεταλλευσιμότητας του νικελίου είναι 0,5%.

Σημαντικότερο ορυκτό για την παραγωγή νικελίου είναι ο Πεντλανδίτης.

Οι παράγοντες που καθιστούν το νικέλιο και τα κράματα του πολύτιμα εμπορεύσιμα αγαθά είναι η αντοχή, η αντίσταση στη διάβρωση, η ελαστικότητα, η καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, τα μαγνητικά χαρακτηριστικά και οι καταλυτικές ιδιότητες που διαθέτει.

Το νικέλιο δεν οξειδώνεται στον αέρα και σε άλλα αναγωγικά μέσα και είναι καλός καταλύτης.

Χρήσεις Νικελίου

Στο δυτικό κόσμο το νικέλιο χρησιμοποιείται ως καθαρό μέταλλο, κράμα FeNi, οξειδία Ni και άλατα Ni κυρίως στους τομείς:

Ανοξείδωτο χάλυβα $\approx 33\%$

Κράματα Ni $\approx 18\%$

Επινικελώσεις $\approx 15\%$

Χυτοσίδηρο και χυτοχάλυβα $\approx 33\%$

Καταλύτες, χρωματοουργία, υαλουργία, κεραμική, φαρμακευτική

Περιεκτικότητες Ni

Ανοξείδωτος χάλυβας: 8 – 10%

Ni, 17 – 19% Cu

Νικελιούχος χάλυβας: 0,5 – 9% Ni

Βιομηχανία ηλεκτρικών – ηλεκτρονικών: 12 – 30% Ni

Μαγνήτες: 36 – 78% Ni

Κράματα Ni – Cu (Monel): 70% Ni, 30% Cu

Νομίσματα: 75% Ni, 25% Cu

Ηλεκτροβιομηχανία: 40% Ni, 60% Cu

Νέο άργυρο: 12 – 16% Ni, 55 – 60% Cu, 19 – 31% Zn

[\[1.7\]](#) , [\[1.8\]](#) , [\[1.9\]](#)

2 Αντίδραση εκλεκτικής οξείδωσης μονοξειδίου του άνθρακα παρουσία περισσεύσας H_2 (PROX)

2.1 Εισαγωγή

Το υδρογόνο θεωρείται σημαντική εναλλακτική λύση για την επίλυση ενεργειακών και περιβαλλοντικών προβλημάτων. Οι πλέον υποσχόμενες τεχνολογίες για την παραγωγή ενέργειας από H_2 βασίζονται σε κυψέλες καυσίμου, όπως κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFCs).

Το υδρογόνο ως επί το πλείστον παράγεται μέσω αναμόρφωσης ατμών των υδρογονανθράκων. Μετά την αρχική μετατροπή σε «σύνθετο αέριο», το μίγμα περιέχει όχι μόνο υδρογόνο αλλά επίσης άνθρακα, μονοξείδιο, διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η συγκέντρωση CO αποτελεί περίπου το 10% κατ'όγκο. Για την ανάπτυξη της τεχνολογίας κυψελών καυσίμου που χρησιμοποιούν H_2 ως πηγή ενέργειας, η συγκέντρωση μονοξειδίου του άνθρακα θα πρέπει να μειώνεται.

Προκειμένου να επιτευχθεί υψηλή απόδοση και να αποφευχθεί η δηλητηρίαση της ανόδου, η συγκέντρωση CO στο πλούσιο σε H_2 αέριο μίγμα πρέπει να είναι κάτω από 10 ppm. Η αντίδραση PROX θεωρείται ως μία από τις πλέον αποτελεσματικές και οικονομικές προσεγγίσεις για τον καθαρισμό από CO από το αναμορφωμένο ρεύμα πριν την εισαγωγή στην κυψελίδα PEMFC.

Σημαντικά χαρακτηριστικά ενός καταλύτη PROX είναι ο υψηλός ρυθμός οξείδωσης και η υψηλή εκλεκτικότητα προς CO οξείδωση, καθώς και η δυνατότητα να ανεχθεί σημαντικές ποσότητες CO_2 και H_2O .

Ένας αριθμός καταλυτών έχουν αναπτυχθεί για την αντίδραση PROX, οι οποίοι περιλαμβάνουν καταλύτες με βάση ευγενή μέταλλα (Pt, Pd, Ru, Rh), καταλύτη με βάση το χρυσό, και καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Co, Cu, Mn).[\[2.1\]](#)

2.2 Κυψέλες καυσίμου και κυψέλες υδρογόνου (H₂) PEMF

Οι κυψέλες ανακαλύφθηκαν κατά τη βιομηχανική επανάσταση και εισήχθησαν ως ιδέα από τον William Grove το 1839. Όμως η εφαρμογή στην πράξη συνέβη πολλά χρόνια αργότερα. Ένας από τους πρώτους απασχοληθέντες με την πρακτική εφαρμογή ήταν ο Francis Tomas Bacon.

Ένα κελί (κυψέλη) καυσίμου (fuel cell) αποτελεί μια διάταξη που μέσω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων μετασχηματίζει το μοριακό υδρογόνο και οξυγόνο σε ηλεκτρική ενέργεια με μόνα, ουσιαστικά, «παραπροϊόντα» νερό και θερμότητα.

Ένα κελί αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια (κάθοδος και άνοδος) τα οποία χωρίζονται μεταξύ τους από ένα ηλεκτρολύτη. Ο τύπος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται καθορίζει και τους διαφορετικούς τύπους κελιών καυσίμου (Alkaline Fuel Cell, Proton Exchange Membrane Fuel Cell, Direct Methanol Fuel Cell κλπ).

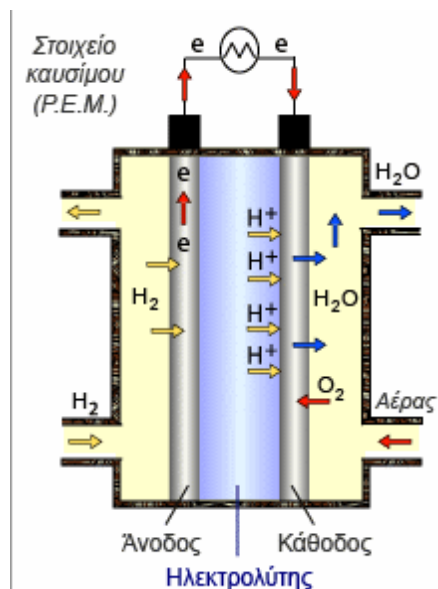
2.2.1 Κελί καυσίμου με πολυμερική μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM Fuel Cell-Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)

Ο ηλεκτρολύτης είναι μια πολυμερική μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων η οποία επικαλύπτεται και από τις δύο πλευρές της με ένα καταλυτικό υλικό (συνήθως Pt). Αυτές οι δύο πλευρές αποτελούν, ουσιαστικά και τα ηλεκτρόδια. Η κάθοδος τροφοδοτείται με οξυγόνο ενώ η άνοδος λαμβάνει υδρογόνο (Σχήμα 2.1). Στην άνοδο (με την βοήθεια του καταλύτη) το μοριακό υδρογόνο (αέριο) διίσταται σε πρωτόνια H⁺ και ηλεκτρόνια e⁻. Τα πρωτόνια φτάνουν στην κάθοδο διαπερνώντας την μεμβράνη ενώ τα ηλεκτρόνια e⁻ (που δεν μπορούν να διαπεράσουν την μεμβράνη) φτάνουν στην κάθοδο μέσω εξωτερικού κυκλώματος και συνιστούν το ηλεκτρικό ρεύμα που τροφοδοτεί τον κινητήρα (ή τον οποιοδήποτε ηλεκτρικό καταναλωτή). Η συνολική αντίδραση που συμβαίνει στο κελί καυσίμου παράγει καθαρό νερό, ενέργεια (ηλεκτρική) και θερμότητα. [\[2.2\]](#)

Η αντίδραση στην άνοδο $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

Η αντίδραση στην κάθοδο $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

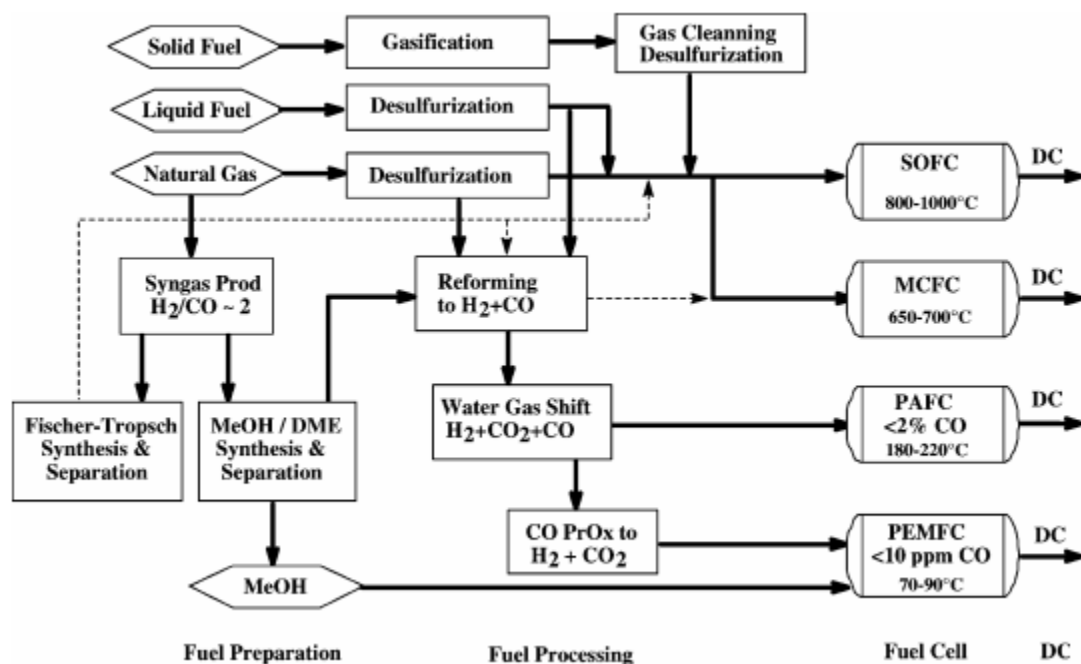
Συνολική αντίδραση $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 282.1 \text{ kJ/mol}$



Σχήμα 2.1: Κυψέλη υδρογόνου (PEMFC)

2.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση της μεθόδου PROX

2.3.1 Επεξεργασία αερίων, υγρών, και στερεών καυσίμων για εφαρμογές κυψελών καυσίμου



Σχήμα 2.2: Βήματα και διεργασίες στην επεξεργασία στερεών, υγρών και αερίων καυσίμων για εφαρμογές κυψελών καυσίμου χαμηλής και υψηλής θερμοκρασίας

Σε πολλές πρακτικές εφαρμογές, όπως τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα και οι μικρού μεγέθους μονάδες παραγωγής ενέργειας, το υδρογόνο μπορεί να παράγεται επιτόπου με αναμόρφωση κατάλληλου καυσίμου (CH_4 , CH_3OH , C_2H_5OH , βενζίνη).

Το παραπάνω σχήμα (Σχήμα 2.2) απεικονίζει τις γενικές έννοιες της επεξεργασίας αερίων, υγρών, και στερεών καυσίμων για εφαρμογές κυψελών καυσίμου.

Για ένα συμβατικό σύστημα καύσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα ευρύ φάσμα αερίων, υγρών και στερεών καυσίμων, ενώ το υδρογόνο, το αναμορφωμένο αέριο (πλούσιο σε υδρογόνο αέριο από αναμόρφωση των καυσίμων), και η μεθανόλη ως κύρια διαθέσιμα καύσιμα για τις υπάρχουσες κυψέλες καυσίμου. Οι ενώσεις θείου σε καύσιμα υδρογονανθράκων δηλητηριάζουν τους καταλύτες στους επεξεργαστές καυσίμου και των κυψελών καυσίμου και θα πρέπει να αφαιρεθούν. Το αναμορφωμένο αέριο μπορεί να παραχθεί από διεργασίες αναμόρφωσης. Το αέριο αναμορφώσεως (syngas και άλλα συστατικά, όπως ατμός και διοξείδιο του άνθρακα) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας, όπως SOFC και MCFC, για τα οποία τα στερεά ή υγρά ή αέρια καύσιμα πρέπει να αναδιαμορφωθούν.

Το υδρογόνο είναι το πραγματικό καύσιμο για κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας όπως PEMFC και PAFC, το οποίο μπορεί να λαμβάνεται από την αναμόρφωση του καυσίμου, επιτόπου για σταθερές εφαρμογές ή επί του οχήματος για εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία.

Όταν το φυσικό αέριο ή άλλο καύσιμο υδρογονάνθρακα χρησιμοποιείται σε ένα σύστημα PAFC, το αέριο αναμόρφωσης πρέπει να υποβάλλεται σε επεξεργασία από την water-gas-shift (WGS) αντίδραση. Μια PAFC μπορεί να ανεχθεί περίπου 1-2% CO . Όταν χρησιμοποιείται σε PEMFC, το αέριο προϊόν από την water-gas-shift (WGS) αντίδραση πρέπει να υποβάλλεται σε περαιτέρω επεξεργασία για τη μείωση των εκπομπών CO έως <10 ppm. Συνθετικά καθαρά καύσιμα μπορούν να γίνουν με σύνθεση Fischer-Tropsch ή με σύνθεση μεθανόλης χρησιμοποιώντας το αέριο σύνθεσης που παράγεται από φυσικό αέριο ή από την αεριοποίηση του άνθρακα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2, αλλά η διαδικασία αυτή επιφέρει επιπλέον κόστος για τα επιπλέον στάδια μετατροπής και επεξεργασίας.[\[2.3\]](#)

2.3.2 Η PROX ως μέθοδος για την προστασία της κυψελίδας και η επιλογή μετάλλων και οξειδίων

Οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) έχουν κερδίσει πρόσφατα πολλή προσοχή στην έρευνα και για τις δύο, κινητές και σταθερές εφαρμογές ενέργειας, λόγω της υψηλής ενέργειας και πυκνότητας ισχύος τους. Το PEMFC απαιτεί σήμερα το υδρογόνο ως πηγή καυσίμων του. Καύσιμο υδρογόνου παράγεται συνήθως με αναμόρφωση ατμού υδρογονανθράκων ή αλκοολών που ακολουθείται από την αντίδραση WGS .

Ωστόσο, μια συγκέντρωση CO περίπου 1% λαμβάνεται από αυτές τις διαδικασίες αντίδρασης, η οποία, δυστυχώς, είναι πολύ υψηλότερη από το επίπεδο των 10 ppm που είναι επιθυμητή για τις πρακτικές εφαρμογές των συγκεκριμένων κυψελών καυσίμου. Η συγκέντρωση CO στην τροφοδοσία χρειάζεται να είναι τόσο χαμηλή όσο 10 ppm για την πρόληψη δηλητηρίαση της ανόδου λευκόχρυσου.

Πέρα από την πρωτότυπη καταλυτική οξείδωση του CO, η εκλεκτική οξείδωση του CO (PROX) προκύπτει ως καλή εναλλακτική λύση για να μειώσει το ποσό του CO που παραμένει μετά την αντίδραση WGS, προκειμένου να τροφοδοτήσει επί οχήματος τις κυψέλες καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων με καθαρό υδρογόνο και ώστε να αποφευχθεί η δηλητηρίαση της ανόδου Pt από το CO.

Καταλύτες που αναφέρθηκαν να είναι ενεργοί για την αντίδραση CO-PROX κατατάσσονται σε δύο τύπους, δηλαδή καταλύτες ευγενών μετάλλων και καταλύτες μη-ευγενών μετάλλων. Μεταξύ αυτών, οι καταλύτες ευγενών μετάλλων είναι οι πιο

αποτελεσματικοί για την οξειδωση του CO. Ωστόσο, το μεγάλο κόστος τους και η σπανιότητά τους αποθαρρύνουν εκτεταμένες εφαρμογές τους.

Η PROX έχει μελετηθεί ευρέως επί μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου (PGM, δηλαδή Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, και Os) υποστηριζόμενα από μη αναγώγιμα οξείδια (τυπικά Al_2O_3), και επί μέταλλα μετάπτωσης υποστηριζόμενα από αναγώγιμα οξείδια (τυπικά CuO / CeO_2).

Λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων οξειδαναγωγής, το CeO_2 χρησιμοποιείται εκτενώς στην ετερογενή κατάλυση, όπου μπορεί να δράσει ως ένα ρυθμιστικό οξυγόνου για αντιδράσεις οξειδωσης. Η τριοδική κατάλυση για τους κινητήρες αυτοκινήτων βενζίνης είναι η καλύτερη γνωστή καταλυτική εφαρμογή του CeO_2 . Τόσο για την οξειδωση του CO και για την PROX, το CeO_2 έχει αποδείξει την ανωτερότητά του έναντι οποιασδήποτε άλλου απλού οξειδίου, όπως ένα υποστήριγμα PGM (platinum-group metals), ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες.

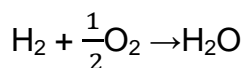
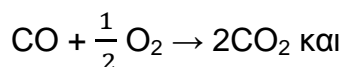
Αυτό εξηγείται από την ύπαρξη, εκτός από του πρότυπου μηχανισμού Langmuir-Hinshelwood, η οποία πραγματοποιείται μόνο στο μέταλλο, και ενός δεύτερου μηχανισμού που περιλαμβάνει οξυγόνο από CeO_2 στη διεπιφάνεια μετάλλου / CeO_2 .
[\[2.4\]](#) [\[2.5\]](#) [\[2.6\]](#)

Ο Oh και ο Sinkevitch δημοσίευσαν την πρώτη γενική εργασία για το PROX το 1993. Εξέτασαν μια ποικιλία από ευγενή μέταλλα, όπως Ru, Rh, Pt και Pd επί φορέα αλουμίνας, καθώς και άλλους πιθανούς καταλύτες οξειδωσης, όπως Co / Cu, Ni / Co / Fe, Ag, Cr, Fe και Mn, αντίστοιχα. Ο λευκόχρυσος, το ρόδιο και το ρουθίνιο βρέθηκαν να είναι οι πλέον κατάλληλοι για την αντίδραση PROX: Το CO μετατράπηκε εντελώς σε CO_2 , όμως ταυτόχρονα καταναλώνεται μια αξιοσημείωτη ποσότητα υδρογόνου σε παρουσία περίσσειας οξυγόνου. Μία "βέλτιστη" θερμοκρασία αντίδρασης ήταν 100 °C για Rh και Ru [\[2.7\]](#) και [\[2.8\]](#), και περίπου 170 °C για Pt [\[2.9\]](#). Οι καταλύτες Co / Cu / Al_2O_3 και Ni / Cu / Al_2O_3 ήταν ενεργοί στην αντίδραση μόνο άνω των 250 °C, με εκλεκτικότητα 40-50% και $\lambda = 2$.

Αρκετά καταλυτικά συστήματα έχουν δοκιμαστεί στην μελέτη της αντίδρασης PROX μέχρι τώρα. Το πιο εκτεταμένο μελετηθέν μέταλλο εξακολουθεί να είναι ο λευκόχρυσος, αλλά ο χρυσός βρέθηκε επίσης να είναι ένας κατάλληλος καταλύτης για την εν λόγω αντίδραση. Ορισμένες μελέτες ασχολούνται με τη σύγκριση αυτών των δύο μετάλλων [\[2.10\]](#) και [\[2.11\]](#). Ο χρυσός ως καταλύτης είναι συνήθως λιγότερο δραστικός, αλλά περισσότερο επιλεκτικός από τον Pt. Δυστυχώς, ο χρυσός απενεργοποιείται πιο γρήγορα κατά την μακροχρόνια λειτουργία [\[2.11\]](#). [\[2.12\]](#)

Για την εκτίμηση της καταλυτικής απόδοσης σε μια συγκεκριμένη αντίδραση ιδιαίτερο και κρίσιμο ρόλο παίζουν το θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας, η μετατροπή και η εκλεκτικότητα του καταλύτη.

Οι δύο ανταγωνιστικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι η οξείδωση του CO και του H₂:



Οι υπολογισμοί της μετατροπής και της εκλεκτικότητας έγιναν με βάση τις συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου των CO, O₂ και CO₂. Οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των μετατροπών του CO και του O₂ και της εκλεκτικότητας του CO₂ είναι αντίστοιχα οι παρακάτω:

$$x_{\text{CO}}(\%) = \frac{[\text{CO}]_{\text{in}} - [\text{CO}]_{\text{out}}}{[\text{CO}]_{\text{in}}} * 100 \quad (\text{μετατροπή CO})$$

$$\text{sel}_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{1}{\lambda} \frac{x_{\text{CO}}}{x_{\text{O}_2}} * 100, \text{ όπου για } \lambda=2 \rightarrow \text{sel}_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{1}{2} \left(\frac{[\text{CO}]_{\text{in}} - [\text{CO}]_{\text{out}}}{[\text{O}_2]_{\text{in}} - [\text{O}_2]_{\text{out}}} \right) \quad (\text{εκλεκτικότητα οξείδωσης CO προς την παραγωγή CO}_2)$$

$$x_{\text{O}_2}(\%) = \frac{n_{\text{O}_2}^{\text{in}} - n_{\text{O}_2}^{\text{out}}}{n_{\text{O}_2}^{\text{in}}} * 100 \quad (\text{μετατροπή O}_2)$$

$$\text{Παράγοντας περίσσειας οξυγόνου } \lambda = \frac{2 * [\text{O}_2]}{[\text{CO}]}$$

Σημειώνεται και ο παράγοντας λ που εξ' ορισμού χαρακτηρίζει την περίσσεια οξυγόνου και πρέπει να λαμβάνεται υπόψη. Γενικά, όταν λ=1 σημαίνει ότι το οξυγόνο είναι σε στοιχειομετρική ποσότητα, όταν λ>1 αντιστοιχεί σε περίσσεια οξυγόνου, ενώ αν λ<1 αντιστοιχεί σε έλλειψη οξυγόνου για την οξείδωση του CO.

3 Πειραματικό μέρος

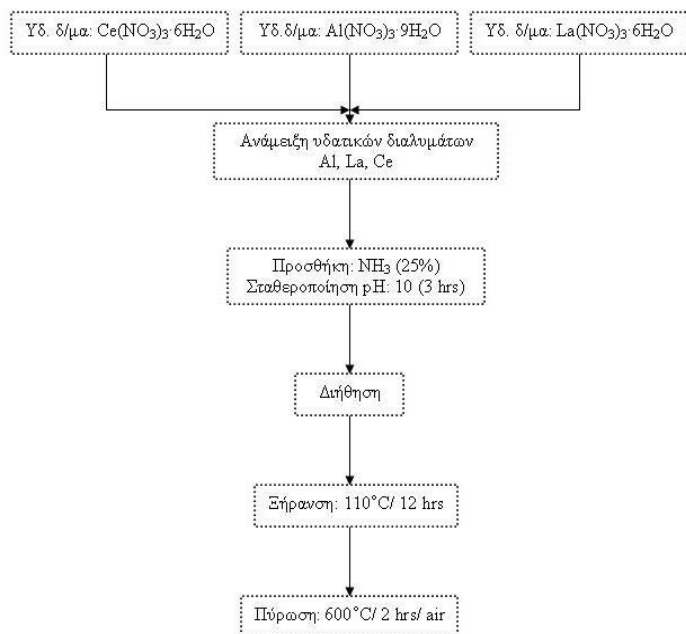
3.1 Παρασκευή καταλυτών

3.1.1 Διαδικασία παρασκευής μικτών οξειδίων AlCe & AlCeLa με την μέθοδο της συγκαταβύθισης

Για την παρασκευή μικτών οξειδίων αλουμίνας χρησιμοποιούνται τρία υδατικά διαλύματα πρόδρομων ενώσεων, του Al ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), του Ce ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) και του La ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) στην περίπτωση του μικτού οξειδίου AlCeLa:

Για τη παρασκευή των μικτών οξειδίων, αρχικά, υπολογίζονται οι ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων Ce και La που απαιτούνται με βάση τις επιθυμητές περιεκτικότητες του τελικού δείγματος (80wt% Al_2O_3 και 20wt% $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, με ατομικές αναλογίες Ce:La). Κάθε πρόδρομη ένωση ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) διαλύεται χωριστά σε δις απεσταγμένο νερό έτσι ώστε να προκύψει διάλυμα ~0.5 M και εν συνέχεια αναμιγνύονται όλα τα διαλύματα των πρόδρομων ενώσεων. Ακολουθεί προσθήκη διαλύματος NH_3 (~25%) ή NH_4OH (13.4 M) υπό ανάδευση με σχετικά γρήγορο ρυθμό ούτως ώστε το pH να φτάσει γρήγορα στο ~9-10 (για 130 ml διαλύματος απαιτούνται περίπου 50 ml NH_3). Κατόπιν το pH παρακολουθείται και διατηρείται στο 10 προσθέτοντας NH_3 . Αφού σταθεροποιηθεί στο 10 παραμένει υπό ανάδευση για περίπου 3 hr. Στην συνέχεια ακολουθεί φιλτράρισμα του πηκτώματος μέσω φίλτρων διήθησης και κατόπιν πραγματοποιείται ξήρανση στους 110°C για 12 h και πύρωση σε φούρνο υπό αέρα στους 600°C για 2 hr.

Τα στάδια παρασκευής παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.1



Σχήμα 3.1: Στάδια παρασκευής μικτών οξειδίων AlCe & AlCeLa

Σημείωση:

- το Al καταβυθίζεται σε pH~4, το Ce σε pH~6 και το La σε pH~9. Προκειμένου να καταβυθιστούν ταυτόχρονα πρέπει το pH να φτάσει σχετικά γρήγορα σε 9-10.

Η προσθήκη της ενεργούς φάσεως πραγματοποιείται με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού.

Στη μέθοδο του υγρού εμποτισμού πραγματοποιείται εμβάπτιση του φορέα-υπόστρωμα στο διάλυμα της πρόδρομης ένωσης. Ωστόσο ο όγκος του διαλύματος της πρόδρομης ένωσης είναι πολύ μεγαλύτερος από τον συνολικό όγκο των πόρων του φορέα. Κάνοντας χρήση σφαιρικής φιάλης χύνουμε μέσα στην φιάλη το διάλυμα της πρόδρομης ένωσης με το εμβαπτισμένο υπόστρωμα (φορέα). Στην συνέχεια η φιάλη θα πρέπει να τοποθετηθεί σε ένα μαγνητικό αναδευτήρα για την απομάκρυνση της υγρής φάσης υπό θέρμανση και ανάδευση [3.0].

Ακολουθεί ξήρανση για 12 h και πύρωση στους 600°C για 2 h.

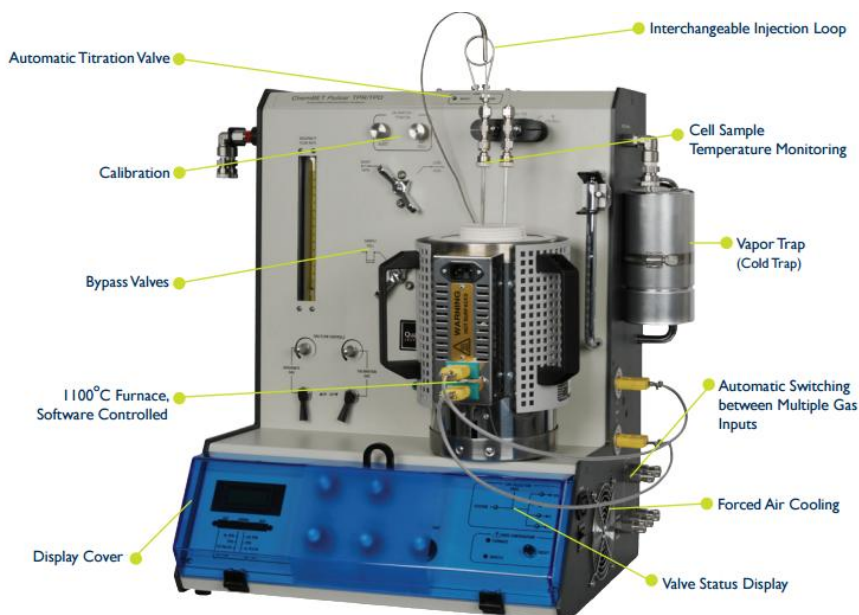
3.2 Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με υδρογόνο–(TPR H_2)

3.2.1 Εισαγωγή

Η τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με υδρογόνο χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της αναγωγικής συμπεριφοράς του καταλύτη. Κατά τη θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με υδρογόνο, ο καταλύτης, αφού έχει προοξειδωθεί, θερμαίνεται με σταθερό ρυθμό, υπό ροή υδρογόνου.

Το εμβαδόν της καμπύλης TPR (μεταβολή της συγκέντρωσης H_2 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αναγωγής) αντιπροσωπεύει την ολική ποσότητα του υδρογόνου που καταναλώνεται για την αναγωγή του καταλύτη. Η θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή πραγματοποιήθηκε σε συσκευή, η αναλυτική περιγραφή της οποίας θα παρατεθεί στη συνέχεια του παρόντος κεφαλαίου. [\[3.1\]](#)

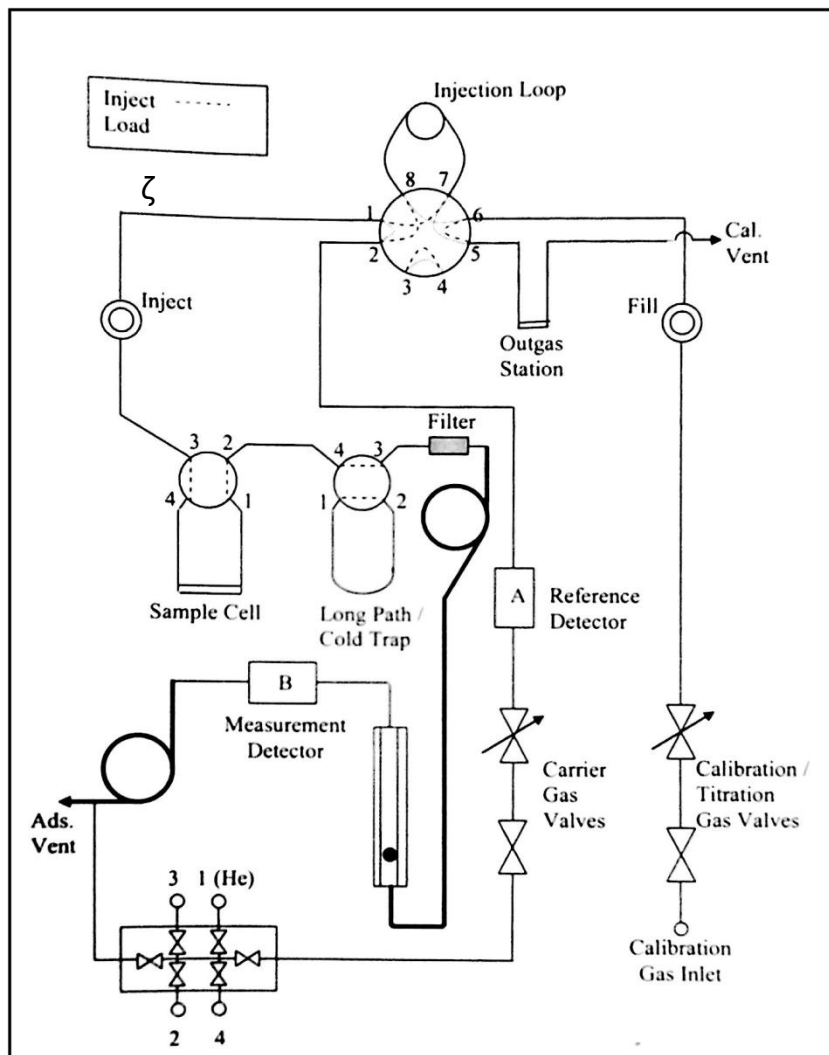
3.2.2 Πειραματική συσκευή



Σχήμα 3.2: Συσκευή θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης-αντίδρασης (Quantachrome/ChemBet Pulsar TPR/TPD)

Τα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με H_2 πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής/εκρόφησης (Quantachrome/ChemBet Pulsar TPR/TPD), η οποία φαίνεται στο **Σχήμα 3.2** και **Σχήμα 3.3**. Η συσκευή περιλαμβάνει σύστημα ροής αερίων, αντιδραστήρα, ηλεκτρικό φούρνο με δυνατότητα γραμμικής ανύψωσης της θερμοκρασίας και σύστημα ανάλυσης. Το σύστημα εισαγωγής και ροής αερίων αποτελείται από βρόγχους εισαγωγής, είσοδο αερίου βαθμονόμησης, βαλβίδες αερίων, βαλβίδες φέρον αερίου, βαλβίδες αερίου βαθμονόμησης / τιτλοδότησης, για να ελέγχεται η ροή και η εισαγωγή των αερίων. Ο αντιδραστήρας είναι ένας σωλήνα τύπου U από χαλαζία (OD=6 mm). Το δείγμα τοποθετείται στην καμπή του σωλήνα και τοποθετείται στον ηλεκτρικό φούρνο της συσκευής θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.4**. Από τη μία μεριά του σωλήνα εισάγεται θερμοστοιχείο για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του καταλύτη και από την άλλη εισάγεται υαλοβάμβακας για να αποφευχθεί η αναρρόφηση του δείγματος. Ο φούρνος έχει τη δυνατότητα γραμμικής ανύψωσης της θερμοκρασίας.

Το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από ένα από φασματογράφο μάζας (Omnistar/Pfeiffer Vacuum), ο οποίος είναι συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή για τη καταγραφή και ανάλυση των αποτελεσμάτων.



Σχήμα 3.3 : Διάγραμμα ροής συσκευής θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης-αντίδρασης (Quantachrome/ChemBet Pulsar TPR/TPD)



Σχήμα 3.4: Σωλήνας χαλαζία τύπου U

3.2.3 Πειραματική μέθοδος

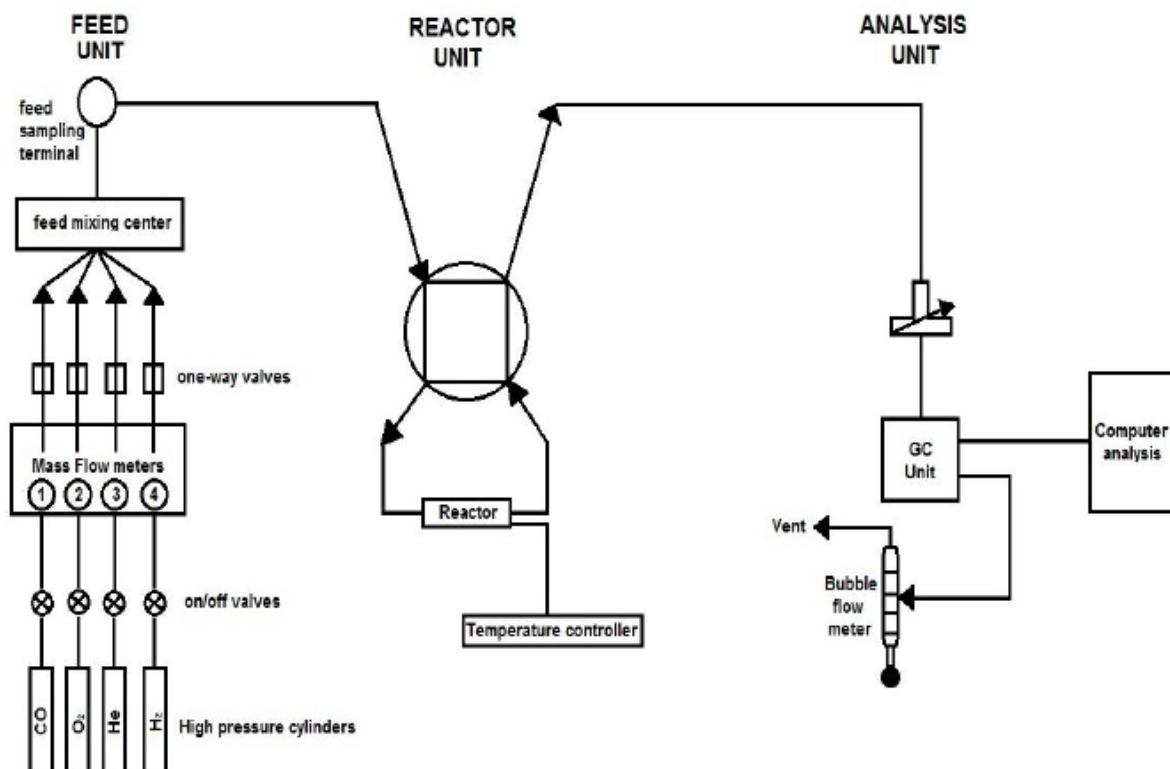
Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (TPR) είναι η εξής: 150 mg δειγμάτων με Pt σε οξειδία, προξειδωμένου (στους 400 °C για 2 h) καταλύτη τοποθετούνται στον αντιδραστήρα όπου αρχικά περνάει ήλιο για να επέλθει ισορροπία στο μηχανήμα. Κατόπιν, η τροφοδοσία αλλάζει σε H₂ (με ροή F_{H2}≈15-16 cc/min) και ξεκινάει η θέρμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή του καταλύτη. Η θερμοκρασία αυξάνεται γραμμικά (β=40°C/min) μέχρι τους 950°C, ενώ, ταυτόχρονα, καταγράφονται συνεχώς οι συγκεντρώσεις του αναγωγικού αερίου και των προϊόντων της αντίδρασης.

Τα δείγματα με Ni (100mg) θερμαίνονται στους 200°C με ρυθμό ~9 °C/min υπό ροή He, όπου και παραμένουν για 60min ώστε να επιτευχθεί οξείδωση. Στη συνέχεια ακολουθεί ψύξη περίπου σε θερμοκρασία δωματίου (υπό ροή He). Κατόπιν, η τροφοδοσία αλλάζει σε H₂ (με ροή F_{H2}≈15-16 cc/min), το δείγμα παραμένει στους 25°C για 10 min και στη συνέχεια ξεκινάει η θέρμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή του καταλύτη. Η θερμοκρασία αυξάνεται γραμμικά (β=10°C/min) μέχρι τους 950°C, ενώ, ταυτόχρονα, καταγράφονται συνεχώς οι συγκεντρώσεις του αναγωγικού αερίου και των προϊόντων της αντίδρασης.

3.3 Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας

Πειραματική μέθοδος και διάταξη για τη μέθοδο PROX

Τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας για την αντίδραση της εκλεκτικής οξείδωσης του CO πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή η οποία αποτελείται από σύστημα ροής αερίων εφοδιασμένο με μετρητές ροής μάζας (MKS-247) για τον έλεγχο της ροής του αντιδρώντος μίγματος, αντιδραστήρα από χαλαζία, ηλεκτρικό φούρνο και σύστημα ανάλυσης. Το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από αέριο χρωματογράφο (Shimatzu-14B) συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή για τη συνεχή καταγραφή της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και των προϊόντων στην έξοδο του αντιδραστήρα. Ο αέριος χρωματογράφος λειτουργεί με φέρον αέριο Ar και είναι εξοπλισμένος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και δύο χρωματογραφικές στήλες (Molecular Sieve 5A και Porapak N). Το μίγμα τροφοδοσίας αποτελείται από 1 vol.% CO, 1.25 vol.% O₂, 50 vol.% H₂, περαιτέρω διαλυμένα σε He (He balance). Ο συνολικός ρυθμός ροής του μίγματος της αντίδρασης ήταν 50 cm³ / min. Πριν από όλες τις καταλυτικές δοκιμές, τα δείγματα του καταλύτη υποβλήθηκαν σε προεπεξεργασία με το αντιδρόν μίγμα στους 400 °C για 4 ώρες. Τα δείγματα που μελετήθηκαν είναι: Al₂O₃, CeO₂-Al₂O₃, CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-La₂O₃. Στο **Σχήμα 3.5** παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της συσκευής στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας.



Σχήμα 3.5: Διάγραμμα ροής πειράματος καταλυτικής ενεργότητας

4 Αποτελέσματα

4.1 Αποτελέσματα TPR

4.1.1 Αποτελέσματα TPR με χρήση καταλυτών νικελίου

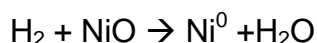
Τα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με H_2 , H_2 -TPR, πραγματοποιήθηκαν σε προοξειδωμένους καταλύτες (100mg) στους 200 °C (με ρυθμό θέρμανσης $\beta = 9^\circ\text{C}/\text{min}$ από τους 25 °C) υπό ροή ηλίου, χρησιμοποιώντας τη συσκευή και την πειραματική διαδικασία που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 3.

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από διάφορα οξειδία μετάλλων (Al_2O_3 , τροποποιημένη Al_2O_3 , (mod_ Al_2O_3), ZrO_2 και SiO_2 καθώς και από καταλύτες Ni (8 wt.%) υποστηριγμένους σε αυτά τα οξειδία παρουσιάζονται στο **Διάγραμμα 4.1α,β**.

Στο **Διάγραμμα 4.1α** παρατηρείται ότι για το τροποποιημένο Al_2O_3 , το φάσμα TPR αποτελείται από τρεις κορυφές κατανάλωσης H_2 : μία κορυφή χαμηλής θερμοκρασίας (LT), η οποία παρουσιάζει μέγιστο στους 600°C, μία ευρεία κορυφή ενδιάμεσης θερμοκρασίας (MT), η οποία εμφανίζεται περίπου στους 750°C και μια μικρότερης έντασης κορυφή υψηλής θερμοκρασίας (HT) στους 850-900°C. Το Al_2O_3 παρουσιάζει μία μόνο κορυφή με μέγιστο στους 740°C, στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή με τη κορυφή ενδιάμεσης θερμοκρασίας του τροποποιημένου Al_2O_3 . Το SiO_2 παρουσιάζει μία μεγάλη κορυφή στους 700-750°C και δύο «ώμους» στους 550°C και 870°C. Τέλος, το ZrO_2 εμφανίζει δύο κορυφές, μία σε χαμηλές θερμοκρασίες (LT), η οποία παρουσιάζει μέγιστο στους 600°C, και μια σε υψηλές θερμοκρασίες (HT), η οποία εμφανίζεται γύρω στους 830°C. Συγκρίνοντας τα προφίλ TPR των τεσσάρων οξειδίων παρατηρείται ότι η αναγωγή του τροποποιημένου Al_2O_3 ξεκινάει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ακολουθούν το ZrO_2 και το SiO_2 , ενώ η αναγωγή του Al_2O_3 απαιτεί εμφανώς υψηλότερες θερμοκρασίες. Η συνολική ποσότητα υδρογόνου που καταναλώνεται για την αναγωγή κάθε οξειδίου υπολογίζεται από το εμβαδόν της καμπύλης TPR. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.1 και 4.2, όπου φαίνεται ότι η ποσότητα H_2 που καταναλώνεται αυξάνεται ακολουθώντας της σειρά: $Al_2O_3 < \text{mod-}Al_2O_3 < SiO_2 < ZrO_2$. Η μεγαλύτερη κατανάλωση H_2 που παρατηρείται για το ZrO_2 πιθανόν οφείλεται στην μεγαλύτερη ευκινησία των ατόμων οξυγόνου στο πλέγμα του, τα οποία αντιδρούν εύκολα με το H_2 παράγοντας H_2O .

Τα φάσματα TPR που ελήφθησαν με την εναπόθεση καταλύτη Ni (8 wt.%) στην επιφάνεια των παραπάνω οξειδίων (**Διάγραμμα 4.2**) παρουσιάζουν αξιοσημείωτες διαφορές σε σχέση με εκείνα των καθαρών οξειδίων. Παρατηρείται ότι η εμφάνιση των κορυφών κατανάλωσης H_2 μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ενώ η ποσότητα του καταναλισκώμενου H_2 είναι σημαντικά μεγαλύτερη (**Πίνακας 4.1**,

Πίνακας 4.2 και Πίνακας 4.3), φανερώνοντας ότι λαμβάνει χώρα αναγωγή των ειδών οξειδίων του Ni που σχηματίζονται κατά τη προκατεργασία του δείγματος σε μεταλλικό Ni:



Συγκεκριμένα, όπως παρατηρείται στο **Διάγραμμα 4.1β** για το τροποποιημένο Al_2O_3 η αναγωγή ξεκινάει σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 500°C και για να ολοκληρωθεί απαιτούνται θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 900°C , όπου το πείραμα σταματάει. Το φάσμα TPR εμφανίζει μία κύρια κορυφή με μέγιστο περίπου στους $850\text{-}900^\circ\text{C}$ και δύο «ώμους» (shoulders) σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (600°C και 750°C). Το προφίλ TPR του Al_2O_3 αποτελείται από μία οξεία κορυφή χαμηλής θερμοκρασίας (LT), η οποία παρουσιάζει μέγιστο στους 550°C , και μία ευρεία κορυφή υψηλής θερμοκρασίας (HT), η οποία εμφανίζεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 800°C και εξακολουθεί να υπάρχει έως τους 900°C , όπου το πείραμα σταματάει. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η πρώτη κορυφή αποδίδεται σε αναγωγή του οξειδίου του νικελίου ενώ η δεύτερη σε αναγωγή ειδών NiAl_xO_y , τα οποία σχηματίζονται στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα λόγω διάχυσης των ειδών NiO_x στο Al_2O_3 κατά τη προκατεργασία του καταλύτη πριν το πείραμα TPR. Αυτές οι κορυφές μπορούν να συσχετιστούν με τη αναγωγή των ακόλουθων ειδών: Το οξείδιο νικελίου αλληλεπιδρά ασθενώς με τον φορέα Al_2O_3 ($T < 550^\circ\text{C}$), το μη στοιχειομετρικό οξείδιο αργιλικού νικελίου (NiAl_xO_y) μεταξύ 550°C και 750°C και το στοιχειομετρικό οξείδιο αργιλικού νικελίου (NiAl_2O_4) σε θερμοκρασίες πάνω από 800°C . Η παρουσία φάσεων NiAl_xO_y είναι πιθανόν να οφείλεται στην υψηλή θερμοκρασία πύρωσης που χρησιμοποιήθηκε για όλα τα δείγματα. [\[4.1\]](#)

Το ZrO_2 εμφανίζει τέσσερις κορυφές, οι οποίες παρουσιάζουν μέγιστο στους 430°C , 500°C , 600°C και 750°C . Οι κορυφές αυτές μπορούν να αποδοθούν σε αναγωγή ειδών NiO που χαρακτηρίζονται από διαφορετικό μέγεθος κρυσταλλινών. Είναι γνωστό ότι η κορυφή αναγωγής που βρίσκεται περίπου στους 430°C οφείλεται στην αναγωγή ειδών NiO με ομοιόμορφο κρυσταλλικό μέγεθος. Ως εκ τούτου, μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι αυτές οι τέσσερις κορυφές αποδίδονται στην αναγωγή των σύνθετων ειδών NiO_x που είναι ιδιαίτερα συνδεδεμένα με τη δομή του φορέα υποστήριξης. Η αναγωγή του NiO που αλληλεπιδρά με τη μονοκλινή φάση της ζirkονίας εμφανίζεται σε υψηλότερη θερμοκρασία από ό,τι εκείνες που αλληλεπιδρούν με την τετραγωνική φάση της ζirkονίας. [\[1111\]](#)

Το SiO_2 με το Ni παρουσιάζει μία μεγάλη κορυφή στους $400\text{-}650^\circ\text{C}$ η οποία αντιπροσωπεύει την αναγωγή του κύριου όγκου του NiO ή του NiO που αλληλεπιδρά ασθενώς με την επιφάνεια του πυριτίου.

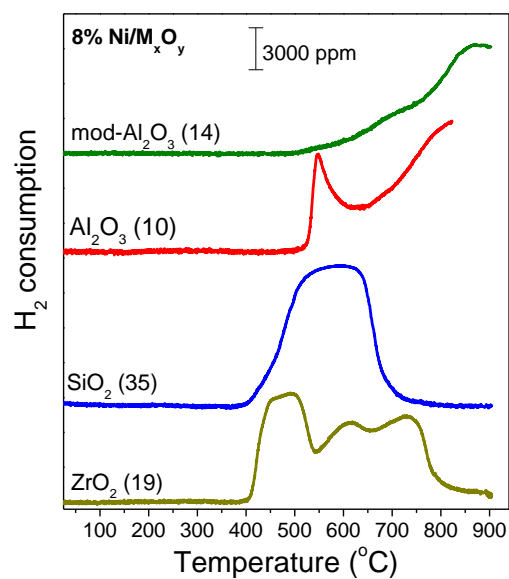
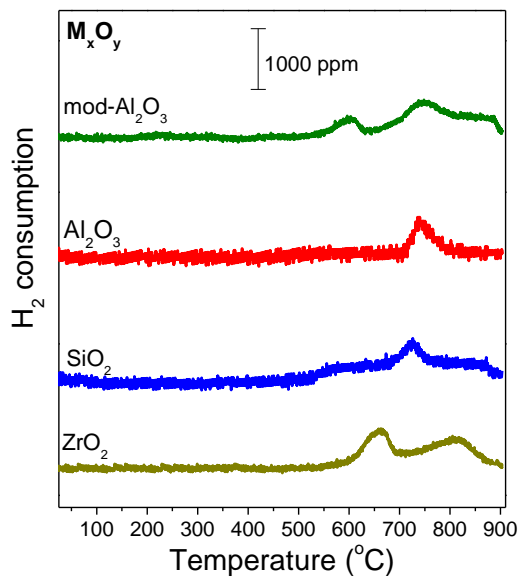
Παρακάτω παρατίθενται οι πίνακες όπου φαίνεται η ποσότητα H_2 που καταναλώνεται για κάθε καταλύτη. Οι υπολογισμοί φαίνονται στο παράρτημα.

Πίνακας 4.1 Συνολική ποσότητα H_2 που καταναλώνεται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων TPR- H_2 σε υποστηριγμένους καταλύτες Ni.

Catalyst	N_{H_2} total μmoles/g	" X_{total} "	" X_{Ni} "
8% Ni/Al	2353.0	1.73	1.71
8% Ni/mod_Al	1223.6	0.90	0.86
8% Ni/ZrO ₂	1375.0	1.01	0.96
8% Ni/8%Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	1515.2	1.11	1.05
8% Ni/10% La ₂ O ₃ -ZrO ₂	1279.6	0.94	0.87
8% Ni/18% CeO ₂ -ZrO ₂	1789.8	1.3	0.97
8% Ni/18% WO ₃ -ZrO ₂	1355.6	1.0	0.97
8% Ni/5% SiO ₂ -ZrO ₂	1349.4	0.99	0.99
8% Ni/SiO ₂	1375.9	1.01	0.97
8%Ni/4% LaAl	1503.6	1.10	1.00

Πίνακας 4.2: Συνολική ποσότητα H_2 που καταναλώνεται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων TPR- H_2 σε οξειδία μετάλλων και μικτά οξειδία μετάλλων.

Carrier	N_{H_2} carrier μmoles /g
1. Al	20.9
2. mod_Al	58.5
3. ZrO ₂	66.7
4. 8%Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	91.1
5. 10% La ₂ O ₃ -ZrO ₂	103.5
6. 18% CeO ₂ -ZrO ₂	467.1
7. 18% WO ₃ -ZrO ₂	29.4
8. 5 SiO ₂ -ZrO ₂	4.1
9. SiO ₂	64.0
10. LaAl	139.4



Διάγραμμα 4.1 Φάσματα TPR-H₂ για α) οξείδια μετάλλων και β) καταλύτες Ni υποστηριγμένων σε οξείδια μετάλλων.

Πίνακας 4.3 Θερμοκρασίες εμφάνισης των κορυφών κατανάλωσης υδρογόνου

Carrier	Θερμοκρασίες εμφάνισης των κορυφών κατανάλωσης υδρογόνου			
Al	740			
mod_Al	600	750	850-900	
ZrO ₂	600	830		
SiO ₂	700-750	550	870	
Με καταλύτη Ni				
8% Ni/Al	550	800		
8% Ni/mod_Al	850-900	600	750	
8% Ni/SiO ₂	400-650			
8% Ni/ZrO ₂	430	500	600	750

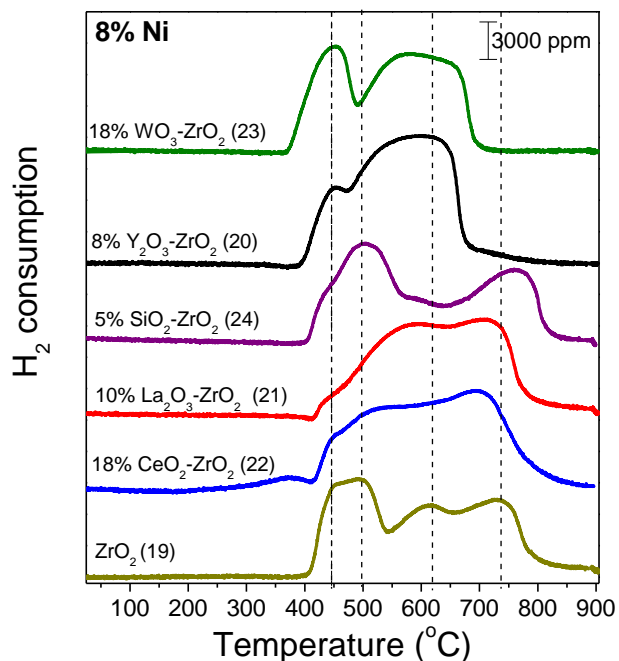
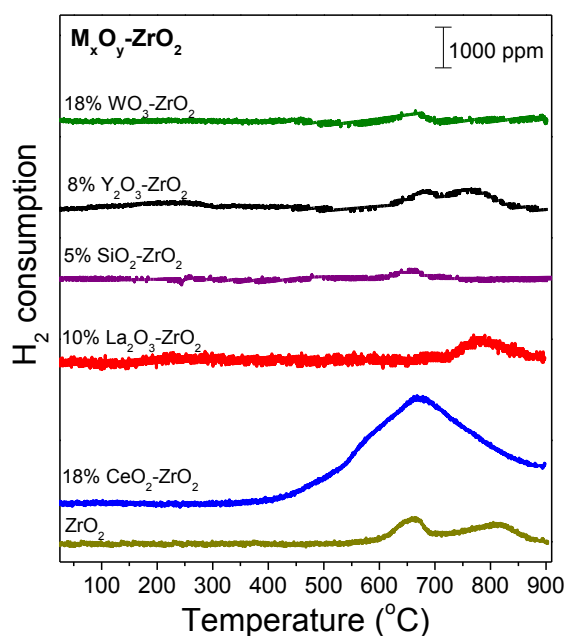
Αντίστοιχα πειράματα TPR-H₂ πραγματοποιήθηκαν σε οξείδια μετάλλων υποστηριγμένα σε ZrO₂ (M_xO_y-ZrO₂) καθώς και σε καταλύτες Ni υποστηριγμένους σε αυτά τα μικτά οξείδια (8%Ni/M_xO_y-ZrO₂). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο **Διάγραμμα 4.2α,β**.

Όπως φαίνεται στο (Διάγραμμα 4.2α και στον Πίνακα 4.4), όσον αφορά το μεικτό οξείδιο 18%WO₃-ZrO₂, το φάσμα TPR αποτελείται από μια κορυφή κατανάλωσης H₂, η οποία παρουσιάζει μέγιστο περίπου στους 650°C. Το WO₃, στη θερμοκρασιακή περιοχή 300-500°C, μετατρέπεται σε υποστοιχειομετρικό WO_{2.9}, ενώ μεταξύ 550-700°C το υποστοιχειομετρικό WO_{2.9} μετατρέπεται σε σταθερό WO₂. Στη θερμοκρασιακή περιοχή 750-850°C το πλεγματικό τελικά ανάγεται σε μεταλλικό W. Οι κορυφές σε υψηλότερες θερμοκρασίες (900 - 950°C) αποδίδονται στην αναγωγή ειδών WO_x που βρίσκονται σε ισχυρή αλληλεπίδραση με το φορέα. Αυτή η αλληλεπίδραση οφείλεται στους σταθερούς δεσμούς Zr-O-W. [4.4] Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η κορυφή στους 650°C που παρατηρείται στο Διάγραμμα 4.2α, πιθανόν σχετίζεται με την μετατροπή του WO_{2.9} σε WO₂. Όσον αφορά την ένταση της κορυφής έχει αναφερθεί ότι εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων των ειδών WO_x. Όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος αυτό τόσο υψηλότερη είναι η αναλογία του δεσμών W-O-W (και χαμηλότερη αναλογία δεσμών Zr-O-W) και τόσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία που απαιτείται για τη αναγωγή τους. [4.4] Οι Barton et al. [4.2], βρήκαν ότι η δραστηριότητα για τον ισομερισμό των n-paraffin φαίνεται να συσχετίζεται με την συγκέντρωση των ειδών WO_x μεσαίου μεγέθους, τα οποία επιτρέπουν την αναγωγή των WO_{2.9} σε WO₂.

Για το μεικτό οξείδιο 8%Y₂O₃-ZrO₂, παρατηρούνται δύο αλληλεπικαλυπτόμενες κορυφές, στους 670°C και 750°C. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται στην αναγωγή του Y³⁺, το οποίο έχει αναφερθεί ότι σχηματίζει μικρά συσσωματώματα Y₂O₃ στο στερεό διάλυμα Y₂O₃-ZrO₂. Η αναγωγή των ειδών αυτών αναμένεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με το κύριο όγκο Y₂O₃. [4.7]

Το 5%SiO₂-ZrO₂ παρουσιάζει μία μικρή κορυφή στους 640°C. Το 10%La₂O₃-ZrO₂ παρουσιάζει μία κορυφή περίπου στους 770°C. Το 18%CeO₂-ZrO₂ παρουσιάζει μία μεγάλη κορυφή περίπου στους 650°C. Το ZrO₂ εμφανίζει δύο κορυφές, μία κορυφή χαμηλής θερμοκρασίας (LT), η οποία παρουσιάζει μέγιστο στους 660°C, και μια κορυφή υψηλής θερμοκρασίας (HT), η οποία εμφανίζεται περίπου στους 830°C.

Είναι λοιπόν εμφανές, πως το 18%CeO₂-ZrO₂ και το ZrO₂ παρουσιάζουν την πρώτη κορυφή αναγωγής σε σχετικά χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Η ποσότητα υδρογόνου που καταναλώνεται είναι σημαντικά μεγαλύτερη για το 18%CeO₂-ZrO₂ (Πίνακας 4.2), γεγονός που φανερώνει ότι αυτό το μικτό οξείδιο είναι πιο αναγώγιμο σε σχέση με τα υπόλοιπα. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στην υψηλή αναγωγιμότητα του CeO₂ σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία. Σύμφωνα με το **Διάγραμμα 4.2α, τον Πίνακα 4.1, 4.2 και τον Πίνακα 4.4**, η κατάταξη των οξειδίων σύμφωνα με το ποσό H₂ που καταναλώθηκε (Πίνακας 4.4) είναι: 18% CeO₂-ZrO₂ > 10% La₂O₃-ZrO₂ > 8%Y₂O₃-ZrO₂ > 18%WO₃-ZrO₂ > 5%SiO₂-ZrO₂.



Διάγραμμα 4.2: διαγράμματα TPR α) μεικτά οξείδια χωρίς καταλύτη β) μεικτά οξείδια με καταλύτη Ni

Πίνακας 4.4 Θερμοκρασίες εμφάνισης των κορυφών κατανάλωσης υδρογόνου

Carrier	Θερμοκρασία εμφάνισης των κορυφών κατανάλωσης υδρογόνου (°C)		Catalyst	Θερμοκρασίες εμφάνισης των κορυφών κατανάλωσης υδρογόνου (°C)			
ZrO ₂	660	830	8% Ni/ZrO ₂	440	490	600	740
8%Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	670	750	8% Ni/8%Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	440	550	650	
10% La ₂ O ₃ -ZrO ₂	770		8% Ni/10%La ₂ O ₃ -ZrO ₂	410	550	7200	
18% CeO ₂ -ZrO ₂	650		8% Ni/18% CeO ₂ -ZrO ₂	440	510	700	
18% WO ₃ -ZrO ₂	650		8% Ni/18% WO ₃ -ZrO ₂	440	550-700	750-800	
5% SiO ₂ -ZrO ₂	640		8% Ni/5% SiO ₂ -ZrO ₂	420	490	880	

Αντίστοιχα πειράματα TPR-H₂ πραγματοποιήθηκαν για καταλύτες Ni υποστηριγμένους στα μικτά οξειδία M_xO_y-ZrO₂ και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Διάγραμμα 4.2β. Σε όλες τις περιπτώσεις τα προφίλ TPR εμφανίζουν σημαντικά μεγαλύτερες κορυφές κατανάλωσης H₂ σε σχέση με τα σκέτα μικτά οξειδία. Αυτό φανερώνει ότι οι κορυφές H₂ που εμφανίζονται στο Σχήμα 4.2β σχετίζονται με την αναγωγή ειδών NiO.

Όπως συζητήθηκε παραπάνω, το προφίλ TPR-H₂ για το καταλύτη Ni/ZrO₂, το Ni/ZrO₂ εμφανίζει τέσσερις κορυφές, μία περίπου στους 440°C, μία στους 490°C μία στους 600°C και μία στους 740°C.

Παρατηρείται ότι για το καταλύτη Ni/18%WO₃-ZrO₂, το φάσμα TPR παρουσιάζει τρεις αλληλεπικαλυπτόμενες κορυφές κατανάλωσης H₂, στους 440°C, 550°C και 720°C.

Για το μεικτό οξείδιο 8%Y₂O₃-ZrO₂, παρατηρούμε επίσης τρεις αλληλεπικαλυπτόμενες κορυφές, η πρώτη στους 440°C, η δεύτερη στους 550°C και η τρίτη στους 650°C. Είναι γνωστό πως η συμμετοχή των κενών θέσεων οξυγόνου του υποστρώματος Y₂O₃-ZrO₂ ενισχυει την αναγωγή των ειδών NiO, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Έχει προταθεί ότι οι κενές θέσεις οξυγόνου πολώνουν το μόριο H₂, διευκολύνοντας την αλληλεπίδραση του με το οξυγόνο του NiO. Εναλλακτικά, η αλληλεπίδραση μεταξύ των κενών θέσεων οξυγόνου και του οξυγόνου του NiO είναι πιθανό να εξασθενεί το δεσμό Ni-O, καθιστώντας το οξυγόνο πιο ευκίνητο. [\[4.5\]](#)

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι υποστηριγμένοι καταλύτες Ni εμφανίζουν δύο διακριτές περιοχές: η πρώτη, που εμφανίζεται σε χαμηλή θερμοκρασία (κορυφή 410°C), συνδέεται με την αναγωγή του NiO στην επιφάνεια (NiO + H₂ → Ni⁰ + H₂O) και η δεύτερη, που βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία, οφείλεται στην αναγωγή των φορέων υποστήριξης (κορυφές 550°C και 720°C). [\[4.6\]](#)

Το Ni/5%SiO₂-ZrO₂ παρουσιάζει δύο αλληλεπικαλυπτόμενες κορυφές μία μικρή κορυφή στους 420°C και μία στους 490°C και μία τρίτη ανεξάρτητη στους 880°C. Οι δύο αλληλεπικαλυπτόμενες κορυφές, που εμφανίζεται η αναγωγή του H₂, βρίσκονται μεταξύ 400°C και 600°C, οι οποίες αντιπροσωπεύουν την αναγωγή του κύριου όγκου του NiO ή το NiO αντιδρά ασθενώς με την επιφάνεια του πυριτίου. Η κορυφή αναγωγής υψηλότερης θερμοκρασίας περίπου 600-750°C αναφέρεται στην αναγωγή του NiO στο σχηματισμό της πυριτίας ή στα Ni είδη πυριτίου (Ni silicate species). [\[4.8\]](#)

Το Ni/10%La₂O₃-ZrO₂ παρουσιάζει τρεις αλληλεπικαλυπτόμενες κορυφές στους 410°C, 550°C και 720°C. Η κορυφή αναγωγής στους 410°C αντιστοιχεί στην αναγωγή του ελεύθερου NiO και οι άλλες δύο στους 550°C και 720°C και αντιπροσωπεύουν την αναγωγή των ειδών NiO που έχουν ισχυρή αλληλεπίδραση με τον φορέα. [\[4.9\]](#)

Το Ni/18%CeO₂-ZrO₂ παρουσιάζει επίσης τρεις αλληλεπικαλυπτόμενες κορυφές στους 440°C, 510°C και 700°C. Οι κορυφές αναγωγής που παρατηρούνται επί των καταλυτών

σε θερμοκρασίες κοντά στο 440°C συνδέθηκαν με τη αναγωγή των σωματιδίων NiO που είναι ισχυρά συνδεδεμένα με το φορέα και οι κορυφές άνω 500°C σχείζονται με τη μερική αναγωγή του Ce^{4+} σε Ce^{3+} . [\[4.10\]](#)

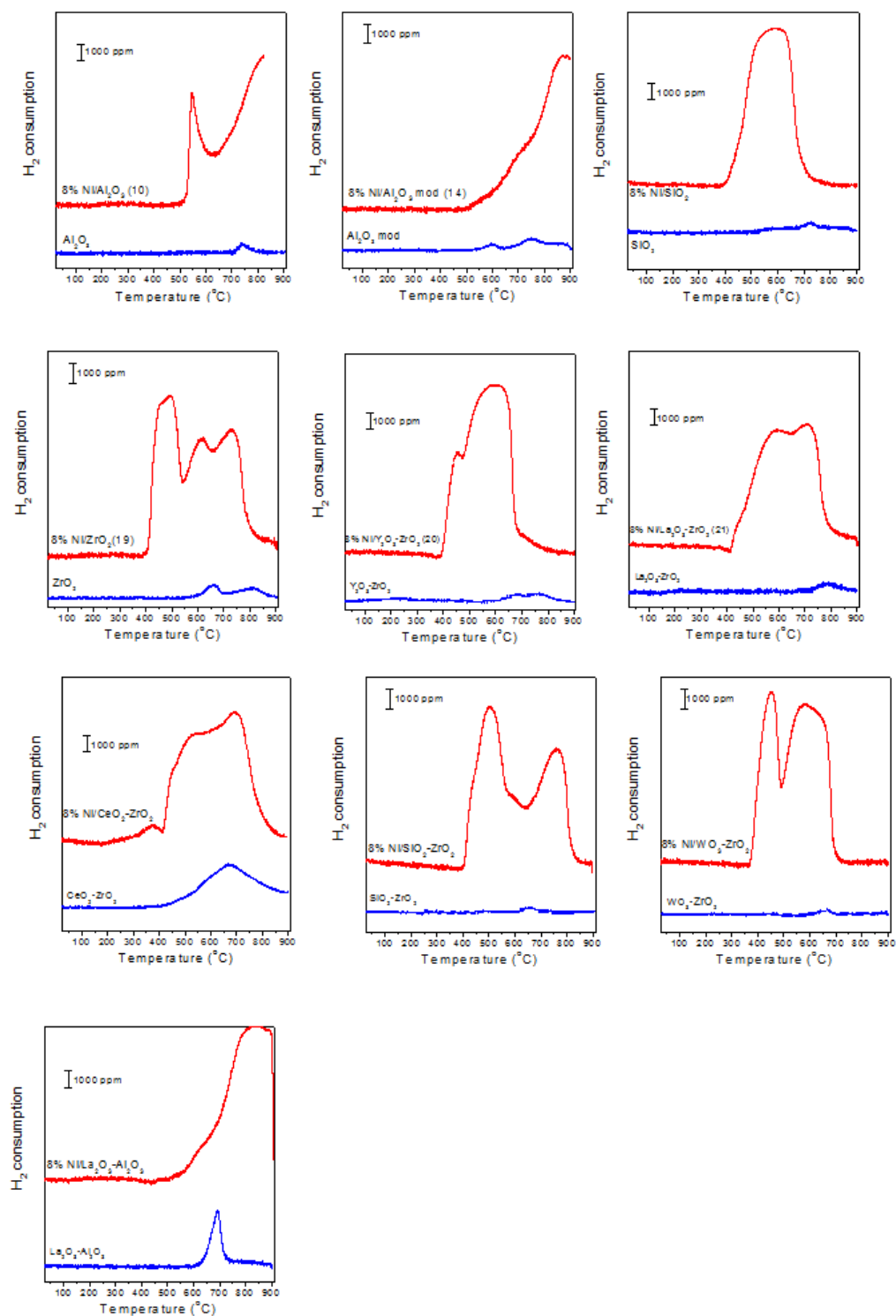
Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι οι κύριες TPR κορυφές των Ni / M-ZrO₂ καταλυτών (M = Y₂O₃, La₂O₃), εμφανίστηκαν σε χαμηλότερη θερμοκρασία από εκείνη του καταλύτη Ni / ZrO₂. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί από την επίδραση των κενών θέσεων οξυγόνου στην επιφάνεια του M-ZrO₂ (M = Y₂O₃, La₂O₃). Είναι γνωστό ότι η εισαγωγή λιγότερο θετικών κατιόντων, όπως Y³⁺, La³⁺, σε πλεγματοειδές ZrO₂ οδηγεί στο σχηματισμό μιας εξασθενημένης (defected) ζιρκονίας που έχει ένα εξολοκλήρου αρνητικό φορτίο. Αυτό οδηγεί σε μια αύξηση των κενών θέσεων οξυγόνου για τη διατήρηση του ουδέτερου φορτίου.

Η ενισχυμένη καταλυτική απόδοση καταλυτών Ni / M-ZrO₂ (M = Y₂O₃, La₂O₃) σε σύγκριση με Ni / ZrO₂, μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό επιφανειακών κενών θέσεων οξυγόνου στους φορείς M-ZrO₂ (M = Y₂O₃, La₂O₃), οδηγώντας στην εύκολη αναγωγή του NiO.

Από την άλλη πλευρά, φαίνεται πως οι κύριες κορυφές TPR των Ni / M-ZrO₂ καταλυτών (M = 18%WO₃, 5%SiO₂, 18%CeO₂), εμφανίστηκαν σε ίση ή υψηλότερη θερμοκρασία από εκείνη του καταλύτη Ni / ZrO₂. [\[1111\]](#)

Στο συγκεντρωτικό Διάγραμμα 4.3 συγκρίνεται η αναγωγική συμπεριφορά για κάθε καταλύτη Ni με εκείνη του καθαρού μικτού οξειδίου. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται ότι το καταναλισκόμενο H₂ είναι πολύ μεγαλύτερο παρουσία Ni στην επιφάνεια των οξειδίων και μικτών οξειδίων.

Διαγράμματα για κάθε δείγμα παρουσία και απουσία καταλύτη Ni



Διάγραμμα 4.3: Αναγωγική συμπεριφορά των μικτών οξειδίων μετάλλου απουσία και παρουσία και καταλύτη Ni στην επιφάνειά τους.

4.1.2 Χαρακτηρισμός BET και TPR-H₂ σε καταλύτες λευκόχρυσου

Μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας υποστηριγμένων καταλυτών Pt - BET Analysis

Για τα δείγματα με το λευκόχρυσο πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις για την μελέτη των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων.

Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N₂ στους -196°C, με τη χρήση της συσκευής ροής 2200e Nova (Quantachrome), έγινε για τον προσδιορισμό της επιφάνειας BET (SBET) των καταλυτικών δειγμάτων, σύμφωνα με τη μέθοδο Brunauer Emmett-Teller- (BET) στη σχετική πίεση σε εύρος 0,05-0,30. Ο υπολογισμός του συνολικού όγκου πόρων έγινε με βάση τον όγκο του αζώτου στην υψηλότερη σχετική πίεση. Πριν από τις μετρήσεις τα δείγματα απαερώθηκαν στους 350°C επί 15 ώρες υπό κενό. Η ταξινόμηση των παρασκευασμένων δειγμάτων καταλύτη και οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες συνοψίζονται στον Πίνακα 4.5.

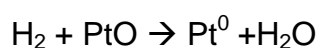
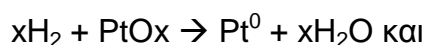
Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα μετρήσεων ειδικής επιφάνειας με τη μέθοδο BET

Καταλύτης	Surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)
Pt(0.1%wt)/ Al ₂ O ₃	178.263	3.421·10 ⁻¹
Pt(0.1%wt)/ Al ₂ O ₃ -CeO ₂	165.176	3.219·10 ⁻¹
Pt(0.1%wt)/ Al ₂ O ₃ - Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	179.602	3.162·10 ⁻¹
Pt(0.1%wt)/ Al ₂ O ₃ - Ce _{0.4} Zr _{0.5} La _{0.1} O _{1.95}	179.848	3.024·10 ⁻¹

TPR-H₂ σε υποστηριγμένους καταλύτες λευκόχρυσου

Στο Διάγραμμα 4.4 και τον Πίνακα 4.6 (οι υπολογισμοί για τον Πίνακα 4.6 εμφανίζονται στο παράρτημα) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με H₂ σε καταλύτες Pt υποστηριγμένους σε Al₂O₃, CeO₂-ZrO₂, CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ και CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-La₂O₃ που πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να μελετηθεί η ανγωγιμότητα των υλικών αυτών.

Παρακάτω φαίνεται η αντίδραση αναγωγής των ειδών οξειδίων του Pt που σχηματίζονται κατά τη προκατεργασία του δείγματος σε μεταλλικό Pt:

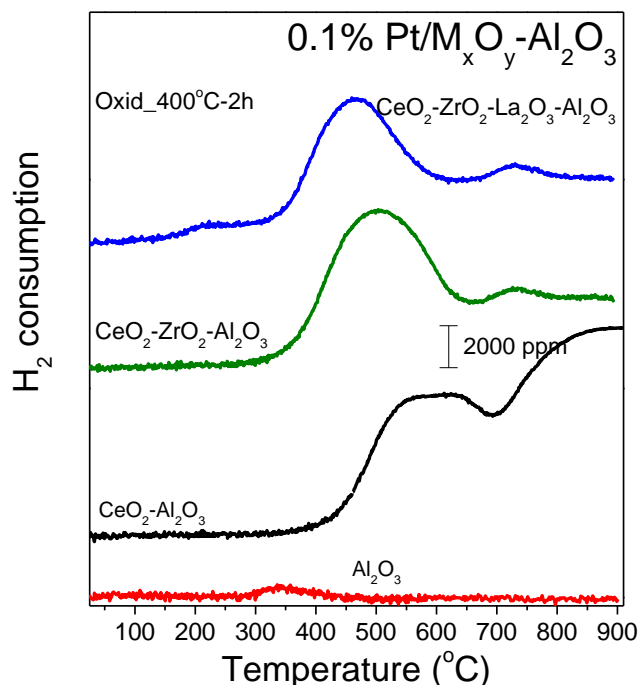


Το προφίλ TPR-H₂ για το Al₂O₃ αποτελείται από μία μόνο κορυφή στους 350°C, η οποία μπορεί να αποδοθεί σε αναγωγή των επιφανειακών ειδών PtO_x. [\[4.11\]](#)

Το προφίλ TPR του καταλύτη Pt/ Al₂O₃-CeO₂ αποτελείται από δύο ευρείες κορυφές στη θερμοκρασιακή περιοχή 320-1000°C, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν στην αναγωγή του CeO₂. Η κορυφή που βρίσκεται περίπου στους 550°C μπορεί να αποδοθεί σε αναγωγή της επιφάνειας του CeO₂, ενώ η κορυφή που εμφανίζεται περίπου στους 800-1000°C μπορεί να αποδοθεί στη αναγωγή του κύριου όγκου του CeO₂ σε Ce₂O₃. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η αναγωγή του CeO₂ συμβαίνει πρώτα στην επιφάνεια και στη συνέχεια επηρεάζει τον κύριο όγκο. Η αναγωγή του κύριου όγκου αρχίζει μόνο όταν όλες οι επιφανειακές θέσεις έχουν αναχθεί πλήρως. Ως εκ τούτου, η κορυφή στους 800-1000°C μπορεί να αποδοθεί στη συνολική αναγωγή CeO₂ από την εξάλειψη του ανιόντος O²⁻ του πλέγματικού CeO₂ και από το σχηματισμό Ce₂O₃. [\[4.12\]](#)

Για τους καταλύτες Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ και Pt/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-La₂O₃ τα προφίλ TPR είναι ποιοτικά όμοια, με τη διαφορά ότι η κορυφή χαμηλής θερμοκρασίας εμφανίζεται περίπου στους 450°C όταν ο Pt διασπείρεται στην επιφάνεια του CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ και στους 500°C όταν διασπείρεται στο CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-La₂O₃. Η μετατόπιση της θερμοκρασίας αναγωγής του CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-La₂O₃ σε χαμηλότερες τιμές, θα μπορούσε να σχετίζεται με την αύξηση της κινητικότητας του οξυγόνου που προκαλείται από την προσθήκη του La₂O₃, όπως έχει προταθεί από τους Zhang et al. [\[4.13\]](#)

Έχει προταθεί ότι η εισαγωγή τρισθενούς κατιόντος στο πλέγμα CeO₂-ZrO₂ είναι δυνατόν να προκαλέσει διαταραχή στη δομή και να δημιουργήσει επιπλέον κενές θέσεις ανιόντων, αυξάνοντας έτσι την κινητικότητα του οξυγόνου στον όγκο του στερεού, προκαλώντας αναγωγή του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες. [\[4.13\]](#)



4.4: Διαγράμματα TPR-H2 υποστηριγμένων καταλυτών Pt

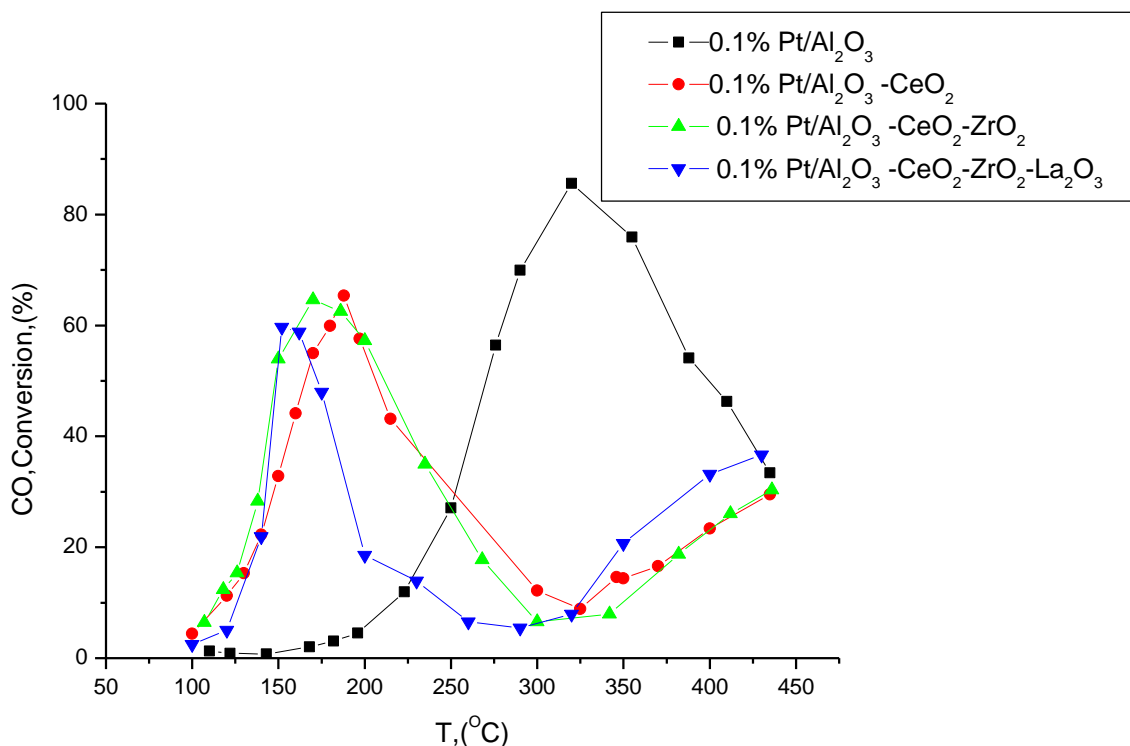
Πίνακας 4.6 Ποσότητα (σε $\mu\text{moles/g}$) του συνολικά καταναλισκόμενου H_2 .

Catalyst	N_{H_2} total $\mu\text{moles/g}$
0.1% Pt/ Al_2O_3	5.214554
0.1% Pt/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	571.208
0.1% Pt/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	335.5883
0.1%Pt/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	344.0955

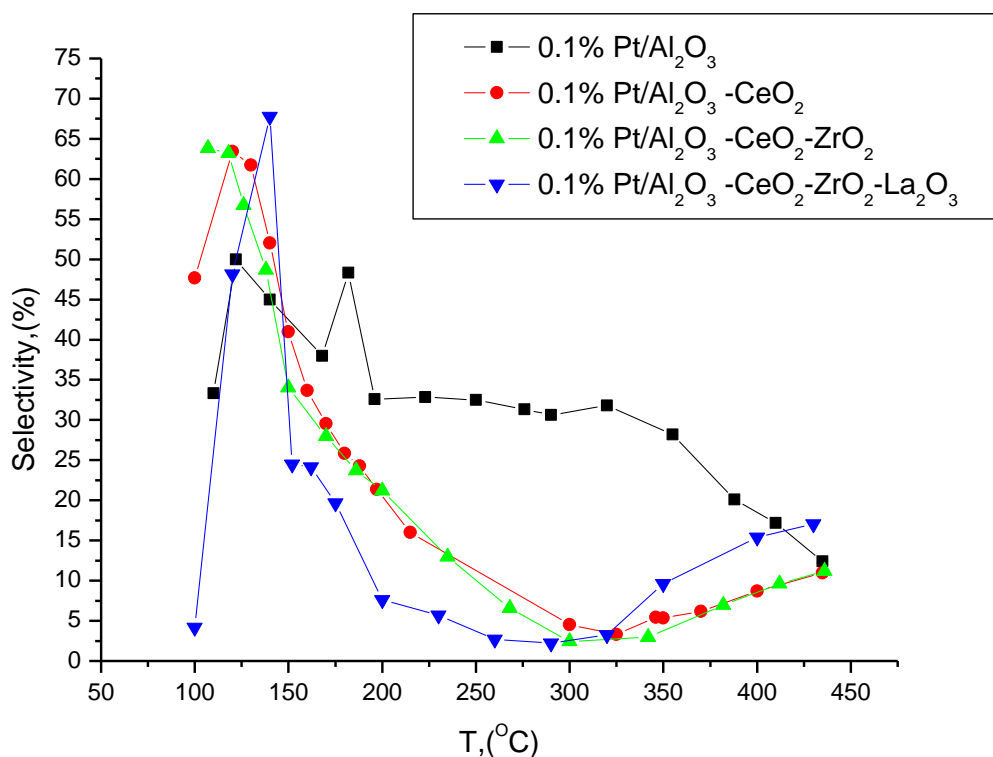
Συγκρίνοντας τα προφίλ TPR όλων των καταλυτών Pt που εξετάστηκαν, Διάγραμμα 4.4 και Πίνακας 4.6 (με βάση τη θερμοκρασία έναρξης της αναγωγής και τη ποσότητα H_2 που καταναλώνεται) φαίνεται ότι η αναγωγιμότητα των μεικτών οξειδίων είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή της αλούμινας. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην παρουσία του CeO_2 το οποίο γενικά χαρακτηρίζεται από υψηλή αναγωγισιμότητα καθώς επίσης και στη παρουσία οξειδίων με μεγαλύτερη ευκίνησια οξυγόνου όπως είναι το ZrO_2 και το La_2O_3 . Ας σημειωθεί ότι η απουσία κορυφών που οφείλονται σε αναγωγή των ειδών PtO_x για τους καταλύτες Pt/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pt/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ και Pt/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ πιθανόν να οφείλεται στη χαμηλή φόρτιση σε Pt (0.1 wt,%) ή/και στην αλληλεπικάλυψη των κορυφών αυτών από τις κορυφές αναγωγής των φορέων.

4.2 Αποτελέσματα της μεθόδου PROX

Οι καταλύτες Pt υποστηριγμένοι σε Al_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ και $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ μελετήθηκαν για την αντίδραση της εκλεκτικής οξείδωσης του CO (PROX) παρουσία περισσεύσας H_2 . Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν από τον κ. Ελευθέριο Ζαμπετάκη. Τα αποτελέσματα φαίνονται στα Διαγράμματα 4.5 και 4.6 στα οποία παρουσιάζεται η μετατροπή του CO και η εκλεκτικότητα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 4.5: Μετατροπή του CO συναρτήσεις της θερμοκρασίας για καταλύτες Pt υποστηριγμένων σε φορέα Al_2O_3 και σε τροποποιημένα με οξειδία σπανίων γαιών φορέα Al_2O_3 για την αντίδραση της εκλεκτικής οξείδωσης του CO. Πειραματικές συνθήκες: Σύσταση τροφοδοσίας: 1%CO, 1.25%O₂, 50% H₂, Συνολική ροή 50 cm³/min .



Διάγραμμα 4.6: Εκλεκτικότητα καταλύτων Pt υποστηριγμένων σε φορέα Al₂O₃ και σε τροποποιημένο με οξείδια σπανίων γαιών φορέα Al₂O₃, για την αντίδραση της εκλεκτικής οξείδωσης του CO. Πειραματικές συνθήκες: όμοιες με αυτές του Διαγράμματος 4.5..

Για όλους τους καταλύτες που εξετάστηκαν παρατηρείται ότι η μετατροπή του CO αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, παρουσιάζει μία μέγιστη τιμή και εν συνεχεία μειώνεται με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας. Η μείωση αυτή οφείλεται στην έναρξη της αντίδρασης οξείδωσης του H₂, η οποία λαμβάνει χώρα παράλληλα με την οξείδωση του CO καταναλώνοντας σημαντική ποσότητα O₂. Η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται η μέγιστη μετατροπή του CO εξαρτάται από τη φύση του φορέα και μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες ακολουθώντας τη σειρά: CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-La₂O₃ στους 130°C, CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ στους 160°C, CeO₂-Al₂O₃ στους 180°C, Al₂O₃ στους 330°C. Είναι φανερό ότι όταν ο Pt διασπείρεται στους τροποποιημένους φορείς (με μικτά οξείδια του δημητρίου), παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερη ενεργότητα σε σχέση με τη περίπτωση που διασπείρεται στο φορέα Al₂O₃, για τον οποίο η καμπύλη μετατροπής τους CO είναι μετατοπισμένη σε σημαντικά υψηλότερες θερμοκρασίες (κατά 100-150°C). Είναι προφανές λοιπόν πως το Al₂O₃ δεν παρουσιάζει ικανοποιητική οξείδωση του CO σε σχέση με το H₂ καθώς η οξείδωση του CO σε αυτόν επιτυγχάνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (325°C) και δεν παρουσιάζει ικανοποιητικές τιμές εκλεκτικότητας (33%).

Στα υπόλοιπα μικτά οξειδία παρατηρείται μία ικανοποιητική προσέγγιση. Η οξείδωση του CO σε αυτούς επιτυγχάνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες (100-150°C). Πιο συγκεκριμένα, για το δείγμα 0.1wt% Pt/Al₂O₃-CeO₂ παρατηρείται μία μετατροπή της τάξης του 70% στους 170°C και η εκλεκτικότητα στην ίδια θερμοκρασία είναι της τάξης του 25%. Για το δείγμα 0.1wt%Pt/Al₂O₃-CeO₂ZrO₂ η μετατροπή είναι 70% στους 150°C και η εκλεκτικότητα 50% (150°C). Τέλος, για το δείγμα 0.1wt% Pt/Al₂O₃-CeO₂-ZrO₂-La₂O₃, η μετατροπή είναι 60% στους 140°C και η εκλεκτικότητα 60% (140°C).

Ας σημειωθεί ότι η καταλυτική ενεργότητα του Pt για την εκλεκτική οξείδωση του CO είναι μεγαλύτερη όταν διασπείρεται σε αναγώγιμα οξειδία μετάλλων ή οξειδία μετάλλων που χαρακτηρίζονται από ευκινησία των ατόμων οξυγόνου, σε σχέση με τη περίπτωση που διασπείρεται στο μη αναγώγιμο φορέα Al₂O₃. Αυτό φανερώνει πως η αντίδραση της εκλεκτικής οξείδωσης του CO επηρεάζεται από την αναγωγιμότητα του φορέα.

Επίσης παρατηρείται ότι το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο οι καταλύτες Pt υποστηριγμένοι στα μικτά οξειδία παρουσιάζουν υψηλή ενεργότητα για την εκλεκτική οξείδωση του CO, συμφωνεί με το βέλτιστο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικών μεμβρανών. Αυτό φανερώνει ότι οι καταλύτες της παρούσας εργασίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για πρακτικές εφαρμογές.

Την ερμηνεία της θετικής επίδρασης των μικτών οξειδίων του δημητρίου στην ικανότητα οξείδωσης του CO σε υποστηριγμένους καταλύτες Pt συναντούμε σε πρόσφατες μελέτες. Έχει προταθεί ότι η τροποποίηση του φορέα με οξειδία σπανίων γαιών έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη διασπορά της ενεργούς φάσης (Pt), δημιουργώντας έτσι πληθώρα νέων ενεργών κέντρων (terrace and step sites) στα οποία ευνοείται η γραμμική ρόφηση CO (linearly bonded CO), ενώ ταυτόχρονα, έντονες ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μετάλλου και τουτροποποιημένου φορέα έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του Pt, δημιουργώντας έτσι ενεργά κέντρα πλούσια σε ηλεκτρονιακό φορτίο (κέντρα ανηγμένου Pt⁰) στα οποία ευνοείται η γεφυρωτή ρόφηση του CO (bridge-bonded CO). Τα παραπάνω έχουν ως αποτέλεσμα την ενίσχυση της ρόφησης του CO σε σχέση με αυτή του H₂, και έτσι την ενίσχυση της οξείδωσής του σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, πριν η ανταγωνιστική οξείδωση του H₂ υπερτερήσει.

[\[4.14\]](#) , [\[4.15\]](#)

5 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι υποστηριγμένοι καταλύτες όπου αποτελούνται από το ευγενές μέταλλο Pt και το οικονομικότερο μέταλλο Ni σε αναλογία 0,1% και 8%, αντίστοιχα σε υπόστρωμα διάφορων μεικτών οξειδίων. Αυτοί οι καταλύτες παρασκευάστηκαν και εξετάστηκαν ως προς την αναγωγισιμότητά τους (TPR-H₂). Η καταλυτική ενεργότητα των υποστηριγμένων καταλύτων Pt μελετήθηκε για την αντίδραση της εκλεκτικής οξείδωσης μονοξειδίου του άνθρακα (PROX) παρουσία περίσσειας υδρογόνου.

Σκοπός των πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με H₂ (TPR-H₂), είναι η εκτίμηση της ικανότητας αναγωγής των διάφορων μεικτών οξειδίων απουσία και παρουσία καταλύτη, αλλά και η μεταξύ τους σύγκριση.

Σκοπός των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας ήταν ο έλεγχος της ενεργότητας και εκλεκτικότητας των καταλυτών σε συνθήκες αντίδρασης PROX (μέσω των υπολογισμών της μετατροπής μονοξειδίου του άνθρακα και της εκλεκτικότητας οξείδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα έναντι του υδρογόνου).

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα εργασία συνοψίζονται ως εξής:

- ✓ Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ικανότητα αναγωγής των οξειδίων και μικτών οξειδίων μετάλλων είναι σημαντικά μικρότερη απουσία του NiO στην επιφάνεια τους.
- ✓ Τα προφίλ TPR των υποστηριγμένων καταλύτων Ni χαρακτηρίζονται από από περισσότερες των δύο κορυφές, φανερώνοντας την ύπαρξη σωματιδίων Ni με διαφορετικό μέγεθος.
- ✓ Η καταλυτική ενεργότητα του Pt για την εκλεκτική οξείδωση του CO είναι μεγαλύτερη όταν διασπείρεται σε αναγωγίμο οξείδια μετάλλων ή οξείδια μετάλλων που χαρακτηρίζονται από ευκινησία των ατόμων οξυγόνου, όπως είναι αυτά που περιέχουν CeO₂, La₂O₃, ZrO₂ κ.λ.π., σε σχέση με τη περίπτωση που διασπείρεται στο μη αναγωγίμο φορέα Al₂O₃. Το Al₂O₃ παρουσιάζει μία μικρή κορυφή κατανάλωσης H₂ (μικρή αναγωγισιμότητα), ενώ τα μικτά οξείδια παρουσιάζουν σημαντική κατανάλωση H₂ (μεγάλη αναγωγισιμότητα). Αυτό φανερώνει πως η αντίδραση της εκλεκτικής οξείδωσης του CO επηρεάζεται από την αναγωγισιμότητα του φορέα.
- ✓ Το θερμοκρασιακό εύρος που ενεργοποιούνται καταλυτικά οι υποστηριγμένοι σε μικτά οξείδια καταλύτες Pt, συμφωνεί με το βέλτιστο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικών μεμβρανών. Αυτό φανερώνει ότι οι καταλύτες της παρούσας εργασίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για πρακτικές εφαρμογές, γεγονός ιδιαίτερα ενθαρρυντικό για τη μελέτη τους ως υποψήφια ανοδικά υλικά κυψελών καυσίμου τύπου PEM.

6 Βιβλιογραφία

6.1 Κεφάλαιο 1

[1.1] Ιωσηφίδης Αγαθάγγελος, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, «Διδακτορική διατριβή: Σύνθεση ,χαρακτηρισμός και καταλυτική συμπεριφορά νανοδομημένων υλικών $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ », 2012

[1.2] www.wikipedia.org

[1.3] www accuratus.com, «Zirconium Oxide, ZrO_2 Ceramic Properties»

[1.4] N.M. Figueiredoa, , Y.T. Pei, J.T.M. De Hosson, A. Cavaleiro, «Structural and functional properties of nanocomposite Au-WO_3 coatings», Surface and Coatings Technology, Volume 280, 25 October 2015, Pages 201–207

[1.5] S Som, S K Sharma, « $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -codoped Y_2O_3 nanophosphors: Rietveld refinement, bandgap and photoluminescence optimization», Journal of Physics D: Applied Physics, Volume 45, Number 41, 28 September 2012

[1.6] Baojiang Liu, Zhenhua Wang, Shanquan Zhou, Jinxin He, «Synthesis and characterization of a novel $\text{BiVO}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites», Materials Letters, Volume 160, 1 December 2015, Pages 218–221

[1.7] <http://www.larco.gr>, εργοστάσιο παραγωγής Ni ,ΛΑΡΚΟ

[1.8] University of Athens, Department of Chemistry, σημειώσεις για Νικέλιο (Ni)

[1.9] Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, σημειώσεις για Νικέλιο

6.2 Κεφάλαιο 2

[2.1] O.H. Laguna, W.Y. Hernández, G. Arzamendi, L.M. Gandía, M.A. Centeno, J.A. Odriozol, «Gold supported on CuOx/CeO_2 catalyst for the purification of hydrogen by the CO preferential oxidation reaction (PROX)», Fuel, Volume 118, 15 February 2014, Pages 176–185

[2.2] Σημειώσεις εργαστηρίου απε

[2.3] Chunshan Song, «Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century», Catalysis Today, Volume 77, Issues 1–2, 1 December 2002, Pages 17–49

[2.4] Thanh-Son Nguyen, Franck Morfin, Mimoun Aouine, Françoise Bosselet, Jean-Luc Rousset, Laurent Piccolo, « Trends in the CO oxidation and PROX performances of the platinum-group metals supported on ceria», *Catalysis Today*, Volume 253, 15 September 2015, Pages 106–114 Catalysis by ceria

[2.5] Jing Wang, Lian Deng, Dedong He, Jichang Lu, Suyun He, Sufang He, Yongming Luo, «A facile and rapid route to synthesize $\text{CuO}_x/\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ catalysts with high performance for CO preferential oxidation (CO-PROX)», *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 40, Issue 36, 28 September 2015, Pages 12478–12488,

[2.6] Chih-Yung Huang, Yan-Yi Chen, Chin-Chia Su, Chuan-Fu Hsu, «The cleanup of CO in hydrogen for PEMFC applications using Pt, Ru, Co, and Fe in PROX reaction», *Journal of Power Sources*, Volume 174, Issue 1, 22 November 2007, Pages 294–301 Hybrid Electric Vehicles

[2.7] Chih-Yung Huang, Yan-Yi Chen, Chin-Chia Su, Chuan-Fu Hsu, «The cleanup of CO in hydrogen for PEMFC applications using Pt, Ru, Co, and Fe in PROX reaction», *Journal of Catalysis*, Volume 142, Issue 1, July 1993, Pages 254–262

[2.8] Y.-F. Han, M. J. Kahlich, M. Kinne and R. J. Behm, «Kinetic study of selective CO oxidation in H_2 -rich gas on a $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst», *Physical Chemistry Chemical Physics*, Issue 2, 2002

[2.9] S.H. Oh, R.M. Sinkevitch, « Carbon Monoxide Removal from Hydrogen-Rich Fuel Cell Feedstreams by Selective Catalytic Oxidation», *Journal of Catalysis*, Volume 142, Issue 1, July 1993, Pages 254–262

[2.10] M.M Schubert, M.J Kahlich, H.A Gasteiger, R.J Behm, «Correlation between CO surface coverage and selectivity/kinetics for the preferential CO oxidation over $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: an in-situ DRIFTS study», *Journal of Power Sources*, Volume 84, Issue 2, December 1999, Pages 175–182

[2.11] George avgouropoulos, Theofilos Ioannides, Ch Papadopoulou, J Batista, Stanko Hocevar, H.K. Matralis, «A comparative study of $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen», *Catalysis Today* (Impact Factor: 3.89). 07/2002; 75(1-4):157-167.

[2.12] Attila Wootsch, Claude Descorme, Daniel Duprez, «Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over ceria–zirconia and alumina-supported Pt catalysts», *Journal of Catalysis*, Volume 225, Issue 2, 25 July 2004, Pages 259–266

6.3 Κεφάλαιο 3

[3.0] George I. Siakavelas, «Παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas) μέσω ξηρής αναμόρφωσης βιοαερίου παρουσία καταλυτών Ni/Al₂O₃. Επίδραση της ενίσχυσης με CeO₂ και της μεθόδου παρασκευής»

[3.1] Μελέτη της Δομής και της Δραστικότητας Νέων Καταλυτικών Υλικών στην Οξειδωτική Αφυδρογόνωση του Προπανίου

Μαρια Μαχλη

[1111] Min Hye Youn, Jeong Gil Seo, Ji Chul Jung, Jin Suk Chung, In Kyu Song, «Support Modification of Supported Nickel Catalysts for Hydrogen Production by Auto-thermal Reforming of Ethanol», Catalysis Surveys from Asia (Impact Factor: 3.28). 06/2010; 14(2):55-63

6.4 Κεφάλαιο 4

[4.1] Maria A. Goula, Nikolaos D. Charisiou, Kiriakos N. Papageridis, Andreas Delimitis, Eleni Pachatouridou, Eleni F. Iliopoulou, «Nickel on alumina catalysts for the production of hydrogen rich mixtures via the biogas dry reforming reaction: Influence of the synthesis method», International Journal of Hydrogen Energy, Volume 40, Issue 30, 10 August 2015, Pages 9183–920

[4.2] David G. Barton, Stuart L. Soled, George D. Meitzner, Gustavo A. Fuentes and Enrique Iglesia, «Structural and Catalytic Characterization of Solid Acids Based on Zirconia Modified by Tungsten Oxide», Journal of Catalysis 181, 57–72 (1999)

[4.3] Carlos R. Vera, Carlos L. Pieck, Kiyoyuki Shimizu, José M. Parera, «Tetragonal structure, anionic vacancies and catalytic activity of SO₄²⁻-ZrO₂ catalysts for *n*-butane isomerization», Applied Catalysis A: General, Volume 230, Issues 1–2, 30 April 2002, Pages 137–151

[4.4] M. Busto, V.M. Benítez, C.R. Vera, J.M. Grau, J.C. Yori, «Pt-Pd/WO₃-ZrO₂ catalysts for isomerization-cracking of long paraffins», Applied Catalysis A: General, Volume 347, Issue 2, 15 September 2008, Pages 117–125

[4.5] Jorge D.A. Bellido, Eurico Y. Tanabe, Elisabete M. Assaf, «Carbon dioxide reforming of ethanol over Ni/Y₂O₃-ZrO₂ catalysts», Applied Catalysis B: Environmental, Volume 90, Issues 3–4, 17 August 2009, Pages 485–488

[4.6] Yvan J.O. Asencios, Cristiane B. Rodella, Elisabete M. Assaf, «Oxidative reforming of model biogas over NiO–Y₂O₃–ZrO₂ catalysts», *Applied Catalysis B: Environmental*, Volumes 132–133, 27 March 2013, Pages 1–12

[4.7] Luis Yermán, Narcís Homs, Pilar Ramírez de la Piscina, «Hydrogen production from oxidative steam-reforming of n-propanol over Ni/Y₂O₃–ZrO₂ catalysts», *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 37, Issue 8, April 2012, Pages 7094–7100

[4.8] X.Y. Gao, J. Ashok, S. Widjaja, K. Hidajat, S. Kawi, «Ni/SiO₂ catalyst prepared via Ni-aliphatic amine complexation for dry reforming of methane: Effect of carbon chain number and amine concentration», *Applied Catalysis A: General*, Volume 503, 25 August 2015, Pages 34–42

[4.9] Hongwei Cheng, Shuhuan Feng, Wei Tao, Xionggang Lu, Weilin Yao, Guangshi Li, Zhongfu Zhou, «Effects of noble metal-doping on Ni/La₂O₃–ZrO₂ catalysts for dry reforming of coke oven gas», *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 39, Issue 24, 13 August 2014, Pages 12604–1261

[4.10] R. Pérez-Hernández, A. Gutiérrez-Martínez, J. Palacios, M. Vega-Hernández, V. Rodríguez-Lugo, «Hydrogen production by oxidative steam reforming of methanol over Ni/CeO₂–ZrO₂ catalysts», *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, Issue 11, June 2011, Pages 6601–6608

[4.11] Kee Young Koo, Un Ho Jung, Wang Lai Yoon, «A highly dispersed Pt/γ-Al₂O₃ catalyst prepared via deposition–precipitation method for preferential CO oxidation», *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 39, Issue 11, 4 April 2014, Pages 5696–5703

[4.12] Zahra Abbasi, Mohammad Haghighi, Esmaeil Fatehifar, Saeed Saedy, «Synthesis and physicochemical characterizations of nanostructured Pt/Al₂O₃–CeO₂ catalysts for total oxidation of VOCs», *Journal of Hazardous Materials*, Volume 186, Issues 2–3, 28 February 2011, Pages 1445–1454

[4.13] Xiaoyu Zhang, Enyan Long, Yile Li, Jiaxiu Guo, Lijuan Zhang, Maochu Gong, Minghua Wang, Yaoqiang Chen, «CeO₂–ZrO₂–La₂O₃–Al₂O₃ composite oxide and its supported palladium catalyst for the treatment of exhaust of natural gas engined vehicles», *Journal of Natural Gas Chemistry*, Volume 18, Issue 2, June 2009, Pages 139–144

[4.14] E. Ζαμπετάκης, Α. Μπόλμπου, Γ. Γούλα, Μ. Κονσολάκης, Ι. Γεντεκάκης, «Η ΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ CO ΠΑΡΟΥΣΙΑ Η₂ ΣΕ ΜΟΝΟ- Η ΔΙ-ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥΣ

ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΝ Pt: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΦΟΡΕΑ Η/ΚΑΙ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΩΝ ΠΡΟΩΘΗΤΩΝ ΣΤΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΔΟΣΕΙΣ»

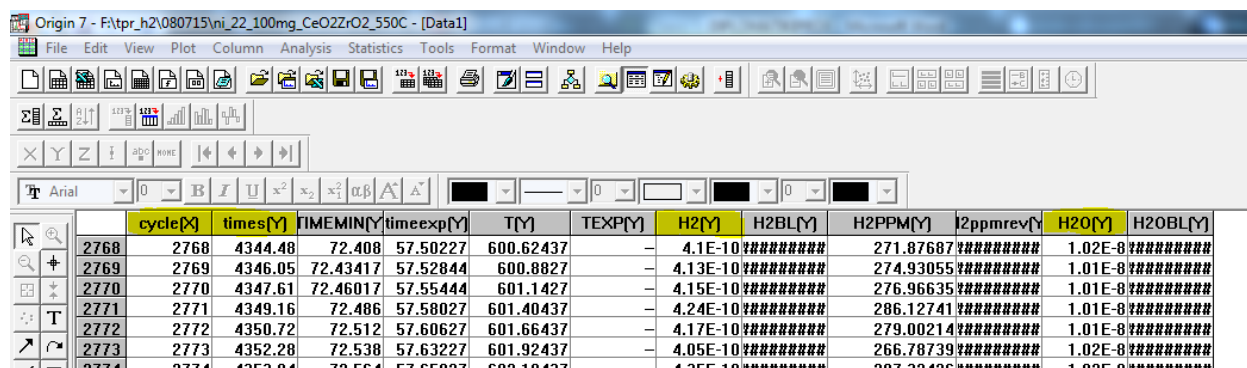
[4.15] Ε. Ζαμπετάκης, Α. Μπόλμπου, Γ. Γούλα, Μ. Κονσολάκης, Ι. Γεντεκάκης, «Η ΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ CO ΠΑΡΟΥΣΙΑ Η₂ ΣΕ ΜΟΝΟ- Η ΔΙ-ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΝ Pt: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΦΟΡΕΑ Η/ΚΑΙ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΩΝ ΠΡΟΩΘΗΤΩΝ ΣΤΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΔΟΣΕΙΣ.»

Παραρτημα

Επεξεργασία δεδομένων για αποτελέσματα

Από το αρχείο που λαμβάνουμε μετά το TPR τοποθετούμε στο originPro7 τις κίτρινες στήλες ως αρχικά δεδομένα.

Πίνακας 6.1:επεξεργασία αποτελεσμάτων στο originPro7



	cycle[X]	times[Y]	TIMEMIN[Y]	timeexp[Y]	T[Y]	TEXP[Y]	H2[Y]	H2BL[Y]	H2PPM[Y]	I2ppmrev[Y]	H2O[Y]	H2OBL[Y]
	2768	2768	4344.48	72.408	57.50227	600.62437	-	4.1E-10#####	271.87687#####	1.02E-8#####		
	2769	2769	4346.05	72.43417	57.52844	600.8827	-	4.13E-10#####	274.93055#####	1.01E-8#####		
	2770	2770	4347.61	72.46017	57.55444	601.1427	-	4.15E-10#####	276.96635#####	1.01E-8#####		
	2771	2771	4349.16	72.486	57.58027	601.40437	-	4.24E-10#####	286.12741#####	1.01E-8#####		
	2772	2772	4350.72	72.512	57.60627	601.66437	-	4.17E-10#####	279.00214#####	1.01E-8#####		
	2773	2773	4352.28	72.538	57.63227	601.92437	-	4.05E-10#####	266.78739#####	1.02E-8#####		
	2774	2774	4353.84	72.564	57.65827	602.18437	-	4.35E-10#####	267.37426#####	1.02E-8#####		

Για να πάρουμε τα διαγράμματα και τα δεδομένα που θέλουμε ακολουθούμε τα εξής βήματα:

Η στήλη TIMEMIN δημιουργείται διαιρώντας την στήλη times με 60 ώστε ο χρόνος να είναι σε min.

Η στήλη timeexp δημιουργείται αν αφαιρέσουμε απ'όλα τα στοιχεία της στήλης TIMEMIN το στοιχείο, από τη στήλη TIMEMIN, που είναι το πρώτο δεδομένο του TPR δηλαδή για T=30 ή για διαφορετική αν το TPR ξεκινήσει σε ψηλότερη θερμοκρασία.

Η στήλη TIMEMIN δημιουργείται με την εξής σχέση
[timeexp](min)* β (°C/min)+30 °C όπου η T=30 μπορεί να είναι διαφορετική αν το TPR ξεκινήσει σε ψηλότερη θερμοκρασία.

Για τις στήλες H2BL και H2OBL πηγαίνω στο γράφημα και παρατηρώ που αρχίζει να εισέρχεται το H₂ στο πείραμα (ουσιαστικά που αρχίζει να ανεβαίνει το σήμα). Βρίσκω το μέσο όρο από τις προηγούμενες 30 τιμές (ουσιαστικά τους προηγούμενους 30 κύκλους) και τον αφαιρώ από όλες τις τιμές του H₂. Για τους ίδιους αυτούς κύκλους βρίσκω το μέσο όρο από τη στήλη H₂O και τον αφαιρώ από όλες τις τιμές του H₂O.

1% H₂ ----->signal H₂ calibration

X -----> H2BL

Η στήλη H2rrpm δημιουργείται με την εξής σχέση

$$H2rrpm = \frac{1}{100} * \frac{H2BL}{signalH2} * 1000000$$
 όπου signalH2 είναι ο μέσος όρος τιμών λίγο πριν ξεκινήσει το TPR (30 κύκλοι πριν).

Η στήλη H2rrpmrev δημιουργείται με την εξής σχέση:

$$H_2\text{ppm}_{\text{rev}} = 10000 - H_2\text{ppm}$$

Στη συνέχεια προσαρμόζουμε τις πειραματικές θερμοκρασίες (δεδομένα από TPR) με τις θεωρητικές $([time_{\text{exp}}](\text{min}) * \beta \text{ (}^\circ\text{C/min)} + 30 \text{ }^\circ\text{C})$.

Από τα παραπάνω βήματα παίρνουμε τα διαγράμματα TPR, δηλαδή H_2 consumption προς τη θερμοκρασία $T^\circ\text{C}$ (στήλες $H_2\text{ppm}_{\text{rev}}$ και T) και H_2 consumption-time (στήλες $H_2\text{ppm}_{\text{rev}}$ και $time_{\text{exp}}$).

Από το διάγραμμα H_2 consumption-time, και συγκεκριμένα από την ολοκλήρωση της καμπύλης H_2 βρίσκουμε με την εξής σχέση:

$$A_{\text{EEREA}} \left(\frac{\text{ppm}}{\text{min}} \right) * F_{\text{tot}} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \right) * \frac{1}{1000000 \text{ ppm}} * \frac{1}{w * 22400 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}} = \dots \frac{\text{mol } H_2}{\text{gr catalyst}}$$

Όπου:

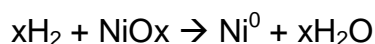
$$F_{\text{tot}} = \text{ροή υδρογόνου} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \right)$$

$$W = \text{βάρος δείγματος (gr)}$$

$$A_{\text{EEREA}} = \text{εμβαδόν της καμπύλης } H_2 \left(\frac{\text{ppm}}{\text{min}} \right)$$

Υπολογισμοί για την δημιουργία Πινάκων 4.1 και 4.2

Πριν την πραγματοποίηση του TPR οι καταλύτες Ni/MxOy περιέχουν NiOx από την παρασκευή των δειγμάτων. Κατά την πραγματοποίηση του TPR με θέρμανση υπό ροή ηλίου και υδρογόνου το NiOx οξειδώνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες και έτσι τις καμπύλες σε χαμηλές θερμοκρασίες τις αποδίδουμε στην οξείδωση του NiOx, όπως φαίνεται στην παρακάτω οξείδωση:



Η χημική σύσταση των ειδών NiOx μπορεί να υπολογισθεί από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, όπως φαίνεται παρακάτω:

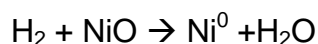
8%Ni/MxOy

100gr catalyst \rightarrow 8gr Ni

1gr catalyst \rightarrow x gr Ni

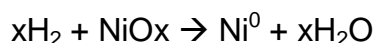
$$x = \frac{0.08 \text{ gr Ni}}{\text{gr catalyst}} = \frac{0.08 \text{ mol Ni}}{58.71 \text{ gr catalyst}} \Rightarrow x = 0.00136263 \frac{\text{mol Ni}}{\text{gr catalyst}} = 1362.63 \frac{\mu\text{mol Ni}}{\text{gr catalyst}}$$

Αντιδράσεις



$$1 \frac{\mu\text{mol}}{\text{gr}} \rightarrow 1 \frac{\mu\text{mol}}{\text{gr}}$$

$$y \rightarrow 1362.63 \frac{\mu\text{mol}}{\text{gr}} \Rightarrow y = 1362.63 \frac{\mu\text{mol}}{\text{gr}} \text{ απαιτούνται για να αναχθεί όλο το NiO}$$



$$x \mu\text{mol} \rightarrow 1 \mu\text{mol}$$

$$NH_2\text{exp} \rightarrow 1362.63 \Rightarrow 1362.63 x = NH_2\text{exp} \Rightarrow x_{\text{total}} = \frac{NH_2\text{exp}}{1362.63}$$

$$x_{Ni} = \frac{[NH_2 \text{ total} \frac{\mu\text{moles}}{\text{g}}] - [NH_2 \text{ carrier} \frac{\mu\text{moles}}{\text{g}}]}{1362.63}$$