



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία με Θέμα:
**Φασματοσκοπική μελέτη (XPS) μικτών οξειδίων κοβαλτίου-δημητρίου για τη
διάσπαση υδρόθειου (H_2S) προς παραγωγή υδρογόνου.**

Επιμέλεια:
Σγουράκης Μιχαήλ

Επιβλέπων καθηγητής:
Αν. Κονσολάκης Μιχάλης, Σχολή ΜΠΔ

Χανιά, 2017

Περιεχόμενα

ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	4
1.1 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας.....	7
1.1.1 Ηλιακή	9
1.1.2 Υδραυλική.....	11
1.1.3 Αιολική.....	13
1.1.4 Βιομάζα.....	14
1.1.5 Γεωθερμική.....	17
1.2 Μη ανανεώσιμες	19
1.2.1 Γαιάνθρακες	19
1.2.2 Πετρέλαιο	21
1.2.3 Φυσικό αέριο.....	23
1.2.4 Πυρηνική ενέργεια	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΤΟ H_2 ΩΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟΣ ΦΟΡΕΑΣ	28
2.1 Παραγωγή υδρογόνου	29
2.2 Χρήσεις υδρογόνου	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ H_2 ΑΠΟ ΔΙΑΣΠΑΣΗ H_2S	38
3.1 Θερμικές μέθοδοι.....	38
3.1.1 Απευθείας θερμική διάσπαση	38
3.1.2. Αδιαβατική μερική οξείδωση υδροθείου.....	39
3.1.3. Αναμόρφωση φυσικού αερίου με υδρόθειο	39
3.2. Ηλεκτροχημικές μέθοδοι	40
3.2.1. Απευθείας ηλεκτρόλυση υδροθείου	40
3.2.2. Έμμεση ηλεκτρόλυση	40
3.3. Φωτοχημική μέθοδος	41
3.4. Διάσπαση υδροθείου με χρήση πλάσματος	41
3.5. Θερμοχημική μέθοδος	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΑΡΑΓΩΓΗ H_2 ΑΠΟ ΔΙΑΣΠΑΣΗ H_2S ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΜΙΚΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ-ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ (Co/CeO_2)	43
4.1 Εισαγωγή.....	43
4.2 Αποτελέσματα	44
4.2.1 Επίδραση της φύσης και φόρτισης του μετάλλου σε καταλύτες $-/CeO_2$ απουσία H_2O	44
4.2.2 Επίδραση της φόρτισης του μετάλλου σε καταλύτες Co/CeO_2 παρουσία H_2O .	45

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΧΡS-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	48
5.1 Τεχνική ΧΡS	48
5.1.1 Διάταξη της τεχνικής ΧΡS	48
5.1.2 Ανάλυση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων	50
5.1.3 Χαρακτηριστικά φωτοκορυφών	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΧΡS ΜΙΚΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$	51
<i>Χαρακτηριστικά υφής και δομής (BET & XRD)</i>	53
<i>Επιφανειακή μελέτη (ΧΡS)</i>	58
Βιβλιογραφία	65

ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στην σημερινή εποχή οι απαιτήσεις σε ενέργεια αυξάνονται συνεχώς, εξαιτίας κυρίως της τεχνολογικής ανάπτυξης και της αύξησης του βιοτικού επιπέδου. Η παγκόσμια αύξηση των απαιτήσεων σε ενέργεια σε συνδυασμό με την μείωση στα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων έχουν οδηγήσει σήμερα στην αναζήτηση και αξιοποίηση νέων εναλλακτικών μορφών ενέργειας. Προς αυτή την κατεύθυνση το H_2 ως καύσιμο έχει τη δυνατότητα να αποτελέσει σημαντικό ενεργειακό φορέα στο μέλλον. Σημαντική πηγή H_2 δύναται να αποτελέσει το H_2S , το οποίο βρίσκεται σε αφθονία στα ύδατα του Εύξεινου Πόντου, σε πηγές φυσικού αερίου, στα διωλιστήρια, κλπ.

Πρόσφατα βρέθηκε ότι τα μικτά οξειδία κοβαλτίου-δημητρίου ($Co_3O_4-CeO_2$) εμφανίζουν εξαιρετική δραστικότητα και σταθερότητα ως προς τη διάσπαση H_2S , κάτω από συνθήκες αντίδρασης παρόμοιες με αυτές της Μαύρης Θάλασσας. Εξαιρετικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η προοδευτική αύξηση της δραστικότητας των υλικών αυτών κάτω από συνθήκες αντίδρασης, έως ότου επιτευχθεί μια μόνιμη κατάσταση.

Παρά το γεγονός ότι τα υλικά αυτά εμφανίζονται ως πολλά υποσχόμενα για παραγωγή H_2 από H_2S , εντούτοις λίγα είναι γνωστά για την επίδραση των συνθηκών προ-κατεργασίας (οξείδωση, αναγωγή, προ-κατεργασία σε συνθήκες αντίδρασης καθώς και της σύστασης του καταλύτη (λόγος Co/Ce) στην επιφανειακή χημεία και κατ' επέκταση στην καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών. Επιπλέον, τα υλικά αυτά, και εν γένει τα μικτά οξειδία βασισμένα σε μέταλλα μετάπτωσης και CeO_2 , έχουν βρει τα τελευταία χρόνια πληθώρα εφαρμογών στον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης και της ηλεκτρο-κατάλυσης εξαιτίας των μοναδικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους αλλά και του χαμηλού τους κόστους εν συγκρίσει με τα ευγενή μέταλλα.

Επί τη βάση των παραπάνω, η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία αποσκοπεί στη διασαφήνιση της επιφανειακής χημείας (surface chemistry) μικτών οξειδίων $Co_3O_4-CeO_2$ διαμέσου της τεχνικής φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS). Ειδικότερα, στην παρούσα εργασία εξετάζεται διεξοδικά η επίδραση της σύστασης του καταλύτη καθώς και των συνθηκών προκατεργασίας στην επιφανειακή σύσταση καθώς και στην οξειδωτική κατάσταση των επιφανειακών ειδών διαμέσου της φασματοσκοπίας ηλεκτρονίων XPS. Επιπλέον, και προκειμένου να λάβουμε πλήρη γνώση, επί της επίδρασης των παραπάνω παραμέτρων στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υπό εξέταση δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός των υλικών διαμέσου των μεθόδων: περίθλαση ακτίνων X (X-ray Diffraction, XRD), θερμο-προγραμματιζόμενη αναγωγή με H_2

(H₂ Temperature-Programmed Reduction, H₂-TPR), και φυσική ρόφηση N₂. Τα αποτελέσματα υπέδειξαν την βελτιωμένη αναγωγική συμπεριφορά (reducibility) των μικτών οξειδίων έναντι των καθαρών (CeO₂ και Co₃O₄), εξαιτίας των συνεργιστικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ Co-Ce. Η οξειδωτική προ-κατεργασία οδηγεί σε εκλεκτική τοποθέτηση των ειδών Ce στην εξωτερική επιφάνεια, σε αντίθεση με την ομοιόμορφη κατανομή Co και Ce που παρατηρείται στην περίπτωση της προ-αναγωγής. Επιπλέον, στην τελευταία περίπτωση, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση των κενών θέσεων οξυγόνου (oxygen vacancies) διαμέσου του σχηματισμού των οξειδο-αναγωγικών ζευγών Co³⁺/Co²⁺ και Ce³⁺/Ce⁴⁺. Τα παρόντα αποτελέσματα δύναται να εξηγήσουν τη βελτιωμένη καταλυτική συμπεριφορά των μικτών οξειδίων έναντι των καθαρών καθώς και τη σημαντική επίδραση των συνθηκών προ-κατεργασίας στην καταλυτική απόδοση. Επιπλέον, δείχνουν ξεκάθαρα, ότι η τροποποίηση της επιφανειακής χημείας των μικτών οξειδίων μπορεί να αποτελέσει το «κλειδί» για την ανάπτυξη δραστικών καταλυτικών συστημάτων για περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές. Να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα που προέκυψαν στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας έχουν δημοσιευτεί στο διεθνές επιστημονικό περιοδικό Applied Surface Science 341 (2015) 48-54.

Abstract

Ceria-based transition metal catalysts have recently received considerable attention both in heterogeneous catalysis and electro-catalysis fields, due to their unique physicochemical characteristics. Their catalytic performance is greatly affected by the surface local chemistry and oxygen vacancies. The present study aims at investigating the impact of Co/Ce ratio and pretreatment conditions on the surface and redox properties of cobalt–ceria binary oxides. Co–ceria mixed oxides with different Co content (0, 20,30, 60, 100 wt.%) were prepared by impregnation method and characterized by means of N₂ adsorption at–196°C, X-ray diffraction (XRD), H₂ temperature-programmed reduction (H₂-TPR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results shown the improved reducibility of Co/CeO₂ mixed oxides compared to single oxides, due to a synergistic interaction between cobalt and cerium. Oxidation pretreatment results in a preferential localization of cerium species on the outer surface. In contrast, a uniform distribution of cobalt and cerium species over the entire catalyst surface is obtained by the reduction process, which facilitates the formation of oxygen vacancies through Co³⁺/Co²⁺ and Ce³⁺/Ce⁴⁺ redox cycles. Fundamental insights toward tuning the surface chemistry of cobalt–ceria binary oxides are provided, paving the way for real-life industrial applications [Applied Surface Science 341 (2015) 48-54].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Η κατανάλωση ενέργειας είναι απαραίτητη σχεδόν για το σύνολο των δραστηριοτήτων του ανθρώπου. Τα ποσά ενέργειας που χρειαζόμαστε τα αντλούμε από συγκεκριμένες πηγές, οι οποίες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, σε ανανεώσιμες και μη-ανανεώσιμες. Αξίζει να σημειωθεί πως τα αποθέματα πρωτογενών αρχικών πόρων είναι συγκεκριμένα και περιορισμένα. Ακόμη και οι λεγόμενες ανανεώσιμες μορφές ενέργειας προέρχονται από άλλες, περιορισμένες, πηγές. Η διαφορά έγκειται στη διάρκεια ζωής των πηγών. Ανανεώσιμες είναι οι πηγές εκείνες των οποίων η διάρκεια ζωής είναι πολύ μεγαλύτερης τάξης από εκείνη του ανθρώπου, όπως για παράδειγμα η ηλιακή, ώστε να θεωρούνται για μας ανεξάντλητες. Θέλοντας να είμαστε πιο ακριβείς στο διαχωρισμό ανάμεσα σε ανανεώσιμες και μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μπορούμε να πούμε πως:

- Ανανεώσιμες είναι οι πηγές που μπορούν με φυσικό τρόπο να ανανεώσουν σε σύντομο χρονικό διάστημα την αποθηκευμένη τους ενέργεια
- Μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι εκείνες που δεν είναι δυνατό να ανανεώσουν σε σύντομο, για τον άνθρωπο, χρονικό διάστημα την αποθηκευμένη τους ενέργεια, με την διαδικασία σχηματισμού τους να διαρκεί εκατομμύρια χρόνια.

Ανανεώσιμες	Μη ανανεώσιμες
Ηλιακή	Γαιάνθρακες
Υδραυλική	Πετρέλαιο
Αιολική	Φυσικό αέριο
Βιομάζα	Πυρηνική ενέργεια
Γεωθερμική	

Τα τελευταία χρόνια η χρήση των ανανεώσιμων πηγών παρουσιάζει αύξηση σε παγκόσμια κλίμακα, καθώς εξυπηρετεί τη σχετικά πρόσφατη τάση για χρησιμοποίηση φιλικών προς το περιβάλλον ενεργειών. Παράλληλα, σε αυτό ρόλο έχει συντελέσει η αλόγιστη χρήση των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, η οποία οδηγεί σε μια επικείμενη ενεργειακή κρίση αλλά και στην επιβάρυνση του περιβάλλοντος.

1.1 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) ή πράσινη ενέργεια, είναι μορφές εκμεταλλεύσιμης ενέργειας που προέρχονται από διάφορες φυσικές διαδικασίες, όπως ο άνεμος, η

γεωθερμία, η κυκλοφορία του νερού και άλλες. Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, ως ενέργεια από ανανεώσιμες, μη ορυκτές, πηγές θεωρείται η αιολική, ηλιακή, γεωθερμική, υδραυλική, η χρήση βιομάζας και η ενέργεια των ωκεανών.

Οι ανανεώσιμες μορφές ενέργειας χαρακτηρίζονται ως «ήπιες» και «καθαρές». Ο όρος «ήπιες» αναφέρεται στο ότι για την εκμετάλλευσή τους δεν απαιτείται κάποια ενεργητική παρέμβαση, αλλά απλώς η εκμετάλλευση της ήδη υπάρχουσας ροής ενέργειας στη φύση. Δεύτερον, πρόκειται για «καθαρές» μορφές ενέργειας, διότι δεν αποδεσμεύουν υδρογονάνθρακες, διοξείδιο του άνθρακα ή τοξικά και ραδιενεργά απόβλητα, όπως οι συμβατικές πηγές ενέργειας [1].

Τα πλεονεκτήματα της χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας μπορούν να συνοψιστούν στα κάτωθι:

- Είναι φιλικές προς το περιβάλλον, έχοντας ουσιαστικά μηδενικά κατάλοιπα και απόβλητα.
- Δεν πρόκειται να εξαντληθούν ποτέ, σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα.
- Μπορούν να βοηθήσουν την ενεργειακή αυτάρκεια μικρών και αναπτυσσόμενων χωρών, καθώς και να αποτελέσουν την εναλλακτική πρόταση σε σχέση με την οικονομία του πετρελαίου.
- Είναι σχετικά ευέλικτες καθώς μπορούν να παράγουν ενέργεια επί τόπου ανάλογα με τις ανάγκες του πληθυσμού, καταργώντας την ανάγκη για τεράστιες μονάδες παραγωγής ενέργειας αλλά και για μεταφορά της ενέργειας σε μεγάλες αποστάσεις.
- Ο εξοπλισμός είναι απλός στην κατασκευή και τη συντήρηση και έχει πολύ μεγάλο χρόνο ζωής.
- Επιδοτούνται από τις περισσότερες κυβερνήσεις.

Αντίθετα, τα μειονεκτήματα είναι:

- Έχουν αρκετά μικρό συντελεστή απόδοσης, της τάξης του 30% ή και χαμηλότερο. Συνεπώς απαιτείται αρκετά μεγάλο αρχικό κόστος εφαρμογής σε μεγάλη επιφάνεια της γης. Γι' αυτό το λόγο μέχρι τώρα χρησιμοποιούνται ως συμπληρωματικές πηγές ενέργειας.

- Η παροχή και απόδοση της αιολικής, υδροηλεκτρικής και ηλιακής ενέργειας εξαρτάται από την εποχή του έτους, αλλά και από το γεωγραφικό πλάτος και το κλίμα της περιοχής στην οποία εγκαθίστανται.
- Για τις αιολικές μηχανές υπάρχει η άποψη ότι δεν είναι κομψές από αισθητική άποψη κι ότι προκαλούν θόρυβο και θανάτους πουλιών
- Τα υδροηλεκτρικά έργα θεωρείται ότι προκαλούν έκλυση μεθανίου από την αποσύνθεση των φυτών που βρίσκονται κάτω από το νερό κι έτσι συντελούν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Παρακάτω θα εξετασθούν μία προς μία οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

1.1.1 Ηλιακή

Ως ηλιακή ενέργεια θεωρούμε το σύνολο των διαφορετικών μορφών ενέργειας που έχουν ως πηγή τον ήλιο. Αυτές οι μορφές ενέργειας είναι η φωτεινή ενέργεια (φως), η θερμική ενέργεια (θερμότητα), καθώς επίσης και ενέργεια λόγω ακτινοβολίας. Η ηλιακή ενέργεια στο σύνολό της είναι πρακτικά ανεξάντλητη, αφού προέρχεται από τον ήλιο και συνεπώς δεν υπάρχουν περιορισμοί χώρου και χρόνου για την εκμετάλλευσή της.

Η εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας μπορεί να γίνει με τρεις τρόπους, με τα παθητικά συστήματα, τα ενεργητικά ή ηλιοθερμικά συστήματα και τα φωτοβολταϊκά συστήματα (Σχήμα 1). Τα παθητικά και τα ενεργητικά ηλιακά συστήματα εκμεταλλεύονται τη θερμότητα που εκπέμπεται από την ηλιακή ακτινοβολία, ενώ τα φωτοβολταϊκά συστήματα στηρίζονται στη μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό ρεύμα μέσω του φωτοβολταϊκού φαινομένου [2].



Εικόνα 1: Μορφές εκμετάλλευσης ηλιακής ενέργειας [3]

Τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της χρήσης ηλιακής ενέργειας παρουσιάζονται παρακάτω.

Πλεονεκτήματα:

- Αξιοπιστία, καθώς είναι ώριμη και δοκιμασμένη τεχνολογία.
- Αυτονομία, διότι αποτρέπονται οι τεράστιες δαπάνες για εισαγωγή ενέργειας και η ανασφάλεια λόγω εξάρτησης από εισαγόμενους ενεργειακούς πόρους.
- Ευκολία, αφού η τοποθέτηση ενός ηλιακού συλλέκτη είναι απλή και η συντήρηση που απαιτεί ελάχιστη.
- Εξοικονόμηση, διότι είναι φτηνή ενέργεια.
- Προστασία περιβάλλοντος. Αποτρέπεται η έκλυση μεγάλων ποσοτήτων ρύπων που επιβαρύνουν το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία.
- Κλιματικές αλλαγές. Αποτρέπεται η κατανάλωση ενέργειας από ορυκτά καύσιμα και κατά συνέπεια οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) που ευθύνεται σε μεγάλο βαθμό για τις παγκόσμιες κλιματικές αλλαγές.

Από τη χρήση ηλιακής ενέργειας ευνοούνται κυρίως χώρες με πολλές ώρες ηλιοφάνειας ανά έτος. Η Ελλάδα είναι μια από αυτές καθώς έχει σχεδόν 3000 ώρες ηλιοφάνειας τον χρόνο.

Μειονεκτήματα:

- Το αρχικό κόστος. Οι ηλιακοί συλλέκτες είναι ακριβοί, κυρίως λόγω του κόστους υλικών και της πολυπλοκότητας του σχεδιασμού τους.
- Όταν υπάρχει έλλειψη ήλιου (συννεφιά, συνθήκες βροχής), το φως του ήλιου που φτάνει το ηλιακό πάνελ δεν επαρκεί με συνέπεια να επηρεάζεται η απόδοσή τους.

- Κατά τη διάρκεια της νύχτας δεν υπάρχει φως του ήλιου. Η μόνη λύση στο πρόβλημα αυτό είναι η αποθήκευση ενέργειας κατά τη διάρκεια της ημέρας όπου μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί κατά τη διάρκεια της νύχτας. Ωστόσο, η αποθήκευση της συγκεκριμένης ενέργειας είναι εξαιρετικά πολυδάπανη.

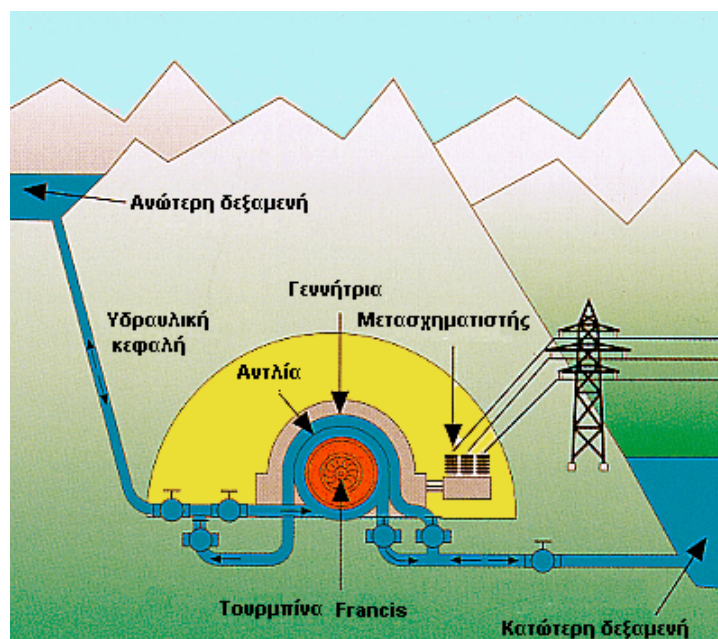
1.1.2 Υδραυλική

Υδραυλική ή Υδροηλεκτρική Ενέργεια (Υ/Ε) είναι η ενέργεια η οποία στηρίζεται στην εκμετάλλευση και τη μετατροπή της δυναμικής ενέργειας του νερού των λιμνών και της κινητικής ενέργειας του νερού των ποταμών σε ηλεκτρική ενέργεια. Η κινητική ενέργεια, στη συνέχεια, μπορεί είτε να χρησιμοποιείται αυτούσια επιτόπου (π.χ. νερόμυλοι), είτε μετατρέπεται σε ηλεκτρική ή άλλες μορφές ενέργειας. Στον γήινο κύκλο του νερού η ενέργεια προέρχεται κυρίως από τον ήλιο που εξατμίζει μεγάλες ποσότητες νερού. Η εκμετάλλευση της ενέργειας στον κύκλο αυτό γίνεται με τη χρήση υδροηλεκτρικών έργων (υδατοταμιευτήρες, φράγματα, κλειστοί αγωγοί πτώσεως, υδροστρόβιλοι, ηλεκτρογεννήτριες, διώρυγες φυγής).

Η λειτουργία των υδροηλεκτρικών μονάδων βασίζεται στην κίνηση του νερού λόγω διαφοράς μανομετρικού ύψους μεταξύ των σημείων εισόδου και εξόδου (Εικόνα 2). Για το σκοπό αυτό κατασκευάζεται ένα φράγμα που συγκρατεί την απαιτούμενη ποσότητα νερού στον δημιουργούμενο ταμιευτήρα. Κατά τη διέλευσή του από τον αγωγό πτώσεως κινεί έναν στρόβιλο ο οποίος θέτει σε λειτουργία τη γεννήτρια.

Η ποσότητα της παραγόμενης ενέργειας καθορίζεται από τον όγκο του νερού που ρέει, τη διαφορά ύψους μεταξύ της ελεύθερης επιφάνειας του ταμιευτήρα και του στρόβιλου, κ.α.. Συνεπώς, ο παραγόμενος ηλεκτρισμός εξαρτάται από την ποσότητα του νερού του ταμιευτήρα. Για το λόγο αυτόν μόνο σε περιοχές με σημαντικές βροχοπτώσεις, πλούσιες πηγές και κατάλληλη γεωλογική διαμόρφωση είναι δυνατόν να κατασκευαστούν υδροηλεκτρικά έργα. Συνήθως η ενέργεια που τελικώς παράγεται, χρησιμοποιείται μόνο συμπληρωματικά ως προς άλλες συμβατικές πηγές ενέργειας, καλύπτοντας φορτία αιχμής. Στην Ελλάδα, η υδροηλεκτρική ενέργεια ικανοποιεί περίπου το 9% των ενεργειακών αναγκών σε ηλεκτρισμό.

Τα υδροηλεκτρικά έργα που πραγματοποιούνται για την αξιοποίηση της υδραυλικής ενέργειας ταξινομούνται σε μεγάλης και μικρής κλίμακας. Τα μικρής κλίμακας υδροηλεκτρικά έργα διαφέρουν σημαντικά από της μεγάλης κλίμακας σε ότι αφορά τις επιπτώσεις τους στο περιβάλλον.



Εικόνα 2 : Αναπαράσταση εκμετάλλευσης υδραυλικής ενέργειας [4]

Οι μεγάλης κλίμακας υδροηλεκτρικές μονάδες απαιτούν τη δημιουργία φραγμάτων και τεράστιων δεξαμενών με σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Η κατασκευή φραγμάτων περιορίζει τη μετακίνηση των ψαριών, της άγριας ζωής και επηρεάζει ολόκληρο το οικοσύστημα καθώς μεταβάλλει ριζικά τη μορφολογία της περιοχής.

Αντίθετα, τα μικρής κλίμακας υδροηλεκτρικά εγκαθίστανται δίπλα σε ποτάμια ή κανάλια και η λειτουργία τους παρουσιάζει πολύ μικρότερη περιβαλλοντική όχληση. Για το λόγο αυτό, οι υδροηλεκτρικές μονάδες μικρότερης δυναμικότητας των 30 MW χαρακτηρίζονται ως μικρής κλίμακας υδροηλεκτρικά έργα και συμπεριλαμβάνονται μεταξύ των εγκαταστάσεων παραγωγής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές. Κατά τη λειτουργία τους, μέρος της ροής ενός ποταμού οδηγείται σε στρόβιλο για την παραγωγή μηχανικής ενέργειας και συνακόλουθα ηλεκτρικής μέσω της γεννήτριας. Η χρησιμοποιούμενη ποσότητα νερού κατόπιν επιστρέφει στο φυσικό ταμιευτήρα ακολουθώντας τη φυσική της ροή [5].

Στη χρήση υδραυλικής ενέργειας, καταγράφονται πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, όπως περιγράφονται παρακάτω.

Πλεονεκτήματα:

- Είναι μία "καθαρή" και ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, με τα συνακόλουθα οφέλη (εξοικονόμηση συναλλάγματος, φυσικών πόρων, προστασία περιβάλλοντος),

- Μέσω των υδατοταμιευτήρων δίνεται η δυνατότητα να ικανοποιηθούν και άλλες ανάγκες, όπως ύδρευση, άρδευση, ανάσχεση χειμάρρων, δημιουργία υγροτόπων, περιοχών αναψυχής και αθλητισμού.

Μειονεκτήματα:

- Μεγάλο κόστος κατασκευής φραγμάτων και εγκατάστασης εξοπλισμού, καθώς και ο συνήθως μεγάλος χρόνος που απαιτείται για την αποπεράτωση του έργου,
- Η έντονη περιβαλλοντική αλλοίωση της περιοχής του έργου (συμπεριλαμβανομένων της γεωμορφολογίας, της πανίδας και της χλωρίδας), καθώς και η ενδεχόμενη μετακίνηση πληθυσμών, η υποβάθμιση περιοχών, οι απαιτούμενες αλλαγές χρήσης γης. Επιπλέον, σε περιοχές δημιουργίας μεγάλων έργων παρατηρήθηκαν αλλαγές του μικροκλίματος, αλλά και αύξηση της σεισμικής επικινδυνότητας τους.

1.1.3 Αιολική

Αιολική ενέργεια ονομάζεται η ενέργεια που παράγεται από την εκμετάλλευση του ανέμου. Η ενέργεια αυτή χαρακτηρίζεται "ήπια μορφή ενέργειας" και περιλαμβάνεται στις "καθαρές" πηγές, όπως λέγονται οι πηγές ενέργειας που δεν εκπέμπουν ή δεν προκαλούν ρύπους. Η αρχαιότερη μορφή εκμετάλλευσης της αιολικής ενέργειας ήταν τα ιστία (πανιά) των πρώτων ιστιοφόρων πλοίων και πολύ αργότερα οι ανεμόμυλοι στην ξηρά. Ονομάζεται αιολική γιατί στην ελληνική μυθολογία ο Αίολος ήταν ο θεός του ανέμου.

Η αιολική ενέργεια αποτελεί σήμερα μια ελκυστική λύση στο πρόβλημα της ηλεκτροπαραγωγής. Το «καύσιμο» είναι άφθονο, αποκεντρωμένο και δωρεάν. Δεν εκλύονται αέρια θερμοκηπίου και άλλοι ρύποι, και οι επιπτώσεις στο περιβάλλον είναι μικρές σε σύγκριση με τα εργοστάσια ηλεκτροπαραγωγής από συμβατικά καύσιμα. Επίσης, τα οικονομικά οφέλη μιας περιοχής από την ανάπτυξη της αιολικής βιομηχανίας είναι αξιοσημείωτα.

Η εκμετάλλευση της αιολικής ενέργειας γίνεται με τη δημιουργία αιολικών πάρκων ή διαφορετικά Αιολικών Σταθμών Παραγωγής Ηλεκτρικής Ενέργειας (ΑΣΠΗΕ). Η σημερινή τεχνολογία βασίζεται σε ανεμογεννήτριες οριζοντίου άξονα 2 ή 3 πτερυγίων, με αποδιδόμενη ηλεκτρική ισχύ 200 – 400 kW. Όταν εντοπιστεί μια ανεμώδης περιοχή – και εφόσον βέβαια έχουν προηγηθεί οι απαραίτητες μετρήσεις και μελέτες – για την αξιοποίηση του αιολικού της δυναμικού τοποθετούνται μερικές δεκάδες ανεμογεννήτριες,

οι οποίες απαρτίζουν ένα «αιολικό πάρκο». Η εγκατάσταση κάθε ανεμογεννήτριας διαρκεί 1-3 μέρες



Εικόνα 3 : Άποψη αιολικού πάρκου [6]

Πλεονέκτημα από τη χρήση αιολικής ενέργειας είναι το γεγονός ότι δεν μολύνει το περιβάλλον, αποτελεί δηλαδή μια ανανεώσιμη πηγή φιλική προς το περιβάλλον [7].

Μειονεκτήματα της αιολικής ενέργειας είναι:

- Οι ανεμογεννήτριες μπορεί να προκαλέσουν τραυματισμούς ή θανατώσεις πουλιών. Επιπλέον, για τη δημιουργία αιολικών πάρκων θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η επιβάρυνση που θα προκληθεί στην τοποθεσία, διότι για να χτιστεί η εγκατάσταση θα πρέπει να κοπούν δέντρα ή γενικώς να καταστραφεί μέρος της γης στην οποία θα γίνει το εγχείρημα.
- Καθώς γυρίζει η πτερωτή παράγει κάποιο θόρυβο, και για τον λόγο αυτό αποφεύγεται η τοποθέτηση ανεμογεννητριών κοντά σε κατοικημένες περιοχές.
- Το κόστος κατασκευής και συντήρησης των ανεμογεννητριών είναι ακόμα ψηλό (σε σχέση με το την ηλεκτρική ενέργεια που παράγουν).

1.1.4 Βιομάζα

Με τον όρο βιομάζα αποκαλείται οποιοδήποτε υλικό που παράγεται από ζωντανούς οργανισμούς (όπως είναι το ξύλο και άλλα προϊόντα του δάσους, υπολείμματα καλλιεργειών, κτηνοτροφικά απόβλητα, απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων, κ.λπ.) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας.

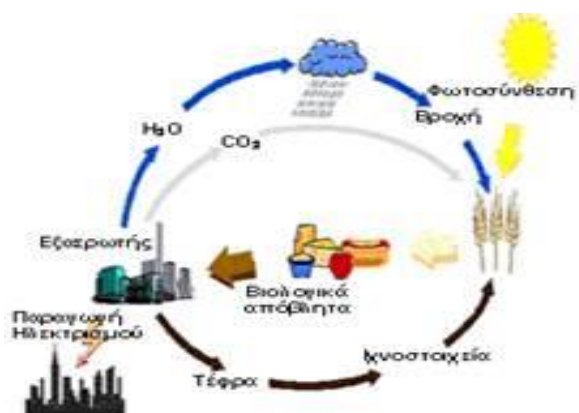
Η ενέργεια που είναι δεσμευμένη στις φυτικές ουσίες προέρχεται από τον ήλιο. Με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, τα φυτά μετασχηματίζουν την ηλιακή ενέργεια σε βιομάζα. Οι ζωικοί οργανισμοί αυτή την ενέργεια την προσλαμβάνουν με την τροφή τους και αποθηκεύουν ένα μέρος της. Αυτή την ενέργεια αποδίδει τελικά η βιομάζα, μετά την επεξεργασία και τη χρήση της. Είναι μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας γιατί στην πραγματικότητα είναι αποθηκευμένη ηλιακή ενέργεια που δεσμεύτηκε από τα φυτά κατά τη φωτοσύνθεση.

Η βιομάζα είναι η πιο παλιά και διαδεδομένη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Ο πρωτόγονος άνθρωπος, για να ζεσταθεί και να μαγειρέψει, χρησιμοποίησε την ενέργεια (θερμότητα) που προερχόταν από την καύση των ξύλων, που είναι ένα είδος βιομάζας.

Αλλά και μέχρι σήμερα, κυρίως οι αγροτικοί πληθυσμοί, τόσο της Αφρικής, της Ινδίας και της Λατινικής Αμερικής, όσο και της Ευρώπης, για να ζεσταθούν, να μαγειρέψουν και να φωτιστούν χρησιμοποιούν ξύλα, φυτικά υπολείμματα (άχυρα, πριονίδια, άχρηστους καρπούς ή κουκούτσια, κ.ά.) και ζωικά απόβλητα (κοπριά, λίπος ζώων, άχρηστα αλιεύματα, κ.ά.).

Όλα τα παραπάνω υλικά, που άμεσα ή έμμεσα προέρχονται από το φυτικό κόσμο, αλλά και μέρος από τα απόβλητα και τα αστικά απορρίμματα (υπολείμματα τροφών, χαρτί κ.ά.), μπορούμε να τα μετατρέψουμε σε ενέργεια.

Η ενέργεια της βιομάζας (βιοενέργεια ή πράσινη ενέργεια) είναι δευτερογενής ηλιακή ενέργεια. Η ηλιακή ενέργεια μετασχηματίζεται από τα φυτά μέσω της φωτοσύνθεσης. Οι βασικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται, είναι το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα, που είναι άφθονα στη φύση (Εικόνα 4).



Εικόνα 4: Κύκλος αξιοποίησης βιομάζας [8]

Η μόνη φυσικά ευρισκόμενη πηγή ενέργειας με άνθρακα που τα αποθέματά της είναι ικανά ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο των ορυκτών καυσίμων, είναι η βιομάζα. Αντίθετα από τα ορυκτά καύσιμα, η βιομάζα είναι ανανεώσιμη καθώς απαιτείται μόνο μια σύντομη χρονική περίοδος για να αναπληρωθεί ό,τι χρησιμοποιείται ως πηγή ενέργειας. Εν γένει, για τις διάφορες τελικές χρήσεις υιοθετούνται διαφορετικοί όροι. Έτσι, ο όρος "βιοισχύς" περιγράφει τα συστήματα που χρησιμοποιούν πρώτες ύλες βιομάζας αντί των συνήθων ορυκτών καυσίμων (φυσικό αέριο, άνθρακα) για ηλεκτροπαραγωγή, ενώ ως "βιοκαύσιμα" αναφέρονται κυρίως τα υγρά καύσιμα μεταφορών που υποκαθιστούν πετρελαϊκά προϊόντα, π.χ. βενζίνη ή ντίζελ.

Βασικό πλεονέκτημα της βιομάζας είναι ότι είναι ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και ότι παρέχει ενέργεια αποθηκευμένη με χημική μορφή. Η αξιοποίηση της μπορεί να γίνει με μετατροπή της σε μεγάλη ποικιλία προϊόντων, με διάφορες μεθόδους και τη χρήση σχετικά απλής τεχνολογίας. Σαν πλεονέκτημά της καταγράφεται και το ότι κατά την παραγωγή και την μετατροπή της δε δημιουργούνται οικολογικά και περιβαλλοντολογικά προβλήματα. Από την άλλη, σαν μορφή ενέργειας η βιομάζα χαρακτηρίζεται από χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο, σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα, λόγω χαμηλής πυκνότητας και/ή υψηλής περιεκτικότητας σε νερό, εποχικότητα, μεγάλη διασπορά, κλπ. Τα χαρακτηριστικά αυτά συνεπάγονται πρόσθετες, σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα, δυσκολίες στη συλλογή, μεταφορά και αποθήκευσή της. Σαν συνέπεια το κόστος μετατροπής της σε πιο εύχρηστες μορφές ενέργειας παραμένει υψηλό [9].

Εντούτοις, η έρευνα και η τεχνολογική πρόοδος που έχει πραγματοποιηθεί τα τελευταία 10 χρόνια έχουν καταστήσει τις τεχνολογίες ενεργειακής μετατροπής της βιομάζας εξαιρετικά ελκυστικές σε παγκόσμιο επίπεδο. Οι προοπτικές, μάλιστα, της βιοενέργειας καθίστανται διαρκώς μεγαλύτερες και πιο ελπιδοφόρες. Στις πιο προηγμένες οικονομικά χώρες, αναμένεται να καλύπτει σημαντικό τμήμα της ενεργειακής παραγωγής μελλοντικά

Πλεονεκτήματα:

- Η καύση της βιομάζας έχει μηδενικό ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Δεν συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου καθώς οι ποσότητες του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) που απελευθερώνονται κατά την καύση της βιομάζας δεσμεύονται πάλι από τα φυτά για τη δημιουργία της βιομάζας.
- Η μηδαμινή ύπαρξη του θείου στη βιομάζα συμβάλλει σημαντικά στον περιορισμό των εκπομπών του διοξειδίου του θείου (SO_2) που είναι υπεύθυνο για την όξινη βροχή.

- Εφόσον η βιομάζα είναι εγχώρια πηγή ενέργειας, η ενεργειακή αξιοποίησή της συμβάλλει σημαντικά στη μείωση της εξάρτησης από εισαγόμενα καύσιμα, στην βελτίωση του εμπορικού ισοζυγίου, στην εξασφάλιση του ενεργειακού εφοδιασμού και στην εξοικονόμηση του συναλλάγματος.
- Η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας συμβάλλει στην αύξηση της απασχόλησης στις αγροτικές περιοχές μέσω της χρήσης εναλλακτικών καλλιεργειών (διάφορα είδη ελαιοκράμβης, σόργο, καλάμι, κλπ), συμβάλλοντας έτσι στη κοινωνικο-οικονομική ανάπτυξη της περιοχής. Μελέτες έχουν δείξει ότι η παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων έχει θετικά αποτελέσματα στον τομέα της απασχόλησης τόσο στον αγροτικό όσο και στο βιομηχανικό χώρο.
- Είναι ανανεώσιμη πηγή ενέργειας

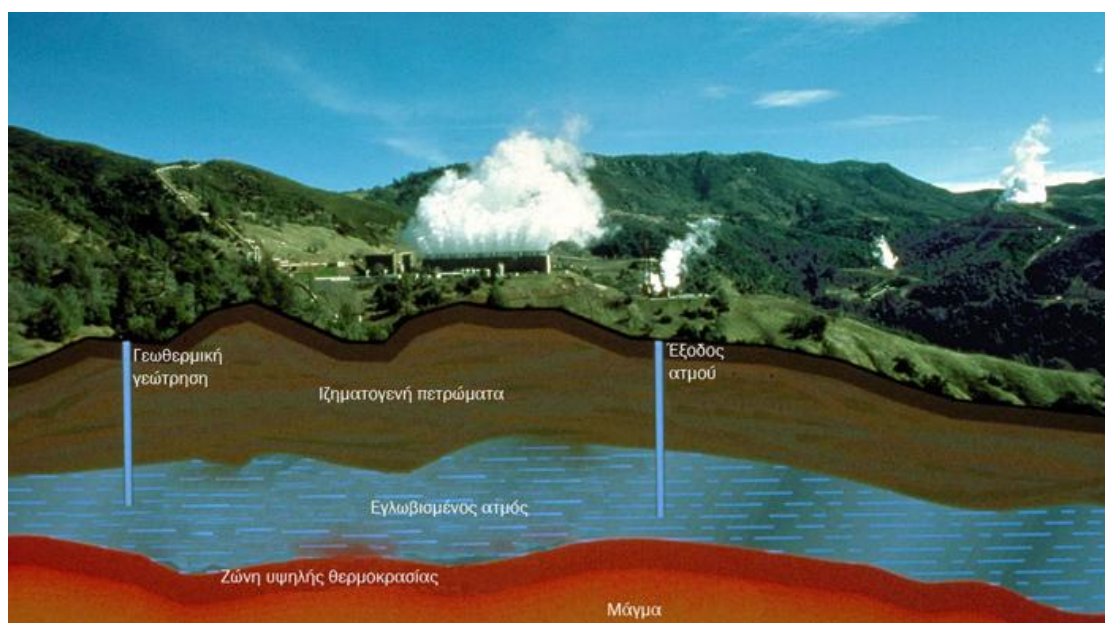
Μειονεκτήματα:

- Ο αυξημένος όγκος και η μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία, σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα δυσχεραίνουν την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας.
- Η μεγάλη διασπορά και η εποχιακή παραγωγή της βιομάζας δυσκολεύουν την συνεχή τροφοδοσία με πρώτη ύλη των μονάδων ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας.
- Βάσει των παραπάνω παρουσιάζονται δυσκολίες κατά τη συλλογή, μεταφορά, και αποθήκευση της βιομάζας που αυξάνουν το κόστος της ενεργειακής αξιοποίησης.
- Οι σύγχρονες και βελτιωμένες τεχνολογίες μετατροπής της βιομάζας απαιτούν υψηλό κόστος εξοπλισμού, συγκρινόμενες με αυτό των συμβατικών καυσίμων.
- Στην Ελλάδα υπάρχει μεγάλη διαθεσιμότητα pellets βιομάζας καθόσον λειτουργούν πέντε εργοστάσια παραγωγής, ενώ εντός του 2010 άρχισε παραγωγή και ένα έκτο στο Νευροκόπι που είναι και το μεγαλύτερο στη χώρα.

1.1.5 Γεωθερμική

Γεωθερμική ενέργεια ή γεωθερμία, ονομάζεται η θερμική ενέργεια που προέρχεται από το εσωτερικό της γης και εμφανίζεται με τη μορφή θερμού νερού ή ατμού. Η ενέργεια αυτή, σχετίζεται με τη δράση των ηφαιστειών και τις ειδικότερες γεωλογικές και γεωτεκτονικές συνθήκες της κάθε περιοχής. Είναι μια ήπια και σχετικά ανανεώσιμη ενεργειακή πηγή, που με τα σημερινά τεχνολογικά δεδομένα μπορεί να καλύψει σημαντικές ενεργειακές ανάγκες. Οι γεωθερμικές περιοχές, συχνά εντοπίζονται από τον ατμό που βγαίνει από σχισμές του φλοιού της γης, ή από την παρουσία θερμών πηγών. Για να υφίσταται διαθέσιμο θερμό νερό ή ατμός σε μια περιοχή, πρέπει να υπάρχει κάποιος υπόγειος ταμιευτήρας

αποθήκευσης του, κοντά σε ένα θερμικό κέντρο. Στην περίπτωση αυτή, το νερό του ταμιευτήρια που συνήθως είναι βρόχινο νερό που διείσδυσε στους βαθύτερους ορίζοντες της γης, θερμαίνεται και ανεβαίνει προς την επιφάνεια. Τα θερμικά αυτά ρευστά εμφανίζονται στην επιφάνεια είτε με τη μορφή θερμού νερού ή ατμού όπως προαναφέρθηκε είτε αντλούνται με γεώτρηση και αφού χρησιμοποιηθεί η θερμική τους ενέργεια, γίνεται επανέγχυση του ρευστού στο έδαφος με δεύτερη γεώτρηση. Έτσι ενισχύεται η μακροβιότητα του ταμιευτήρια και αποφεύγεται η θερμική ρύπανση του περιβάλλοντος.



Εικόνα 5: Εγκατάσταση εργοστασίου για την εκμετάλλευση γεωθερμικής ενέργειας [10]

Η γεωθερμική ενέργεια, είναι μια ανανεώσιμη μορφή ενέργειας που πηγάζει από το εσωτερικό της γης. Μεταφέρεται στην επιφάνεια με θερμική επαγωγή και με την είσοδο στον φλοιό της γης λειωμένου μάγματος από τα βαθύτερα στρώματά της. Για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, ζεστό νερό σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 150°C μέχρι περισσότερο από 370°C μεταφέρεται μέσω γεωτρήσεων από το υπέδαφος σε ειδικές δεξαμενές όπου και μετατρέπεται σε ατμό κατά την αποσυμπίεση του. Ο ατμός διαχωρίζεται, ενώ τα ρευστά διοχετεύονται σε περιφερειακά τμήματα της δεξαμενής για να βοηθήσουν να διατηρηθεί η πίεση. Αν η δεξαμενή χρησιμοποιηθεί για άμεση χρήση της θερμότητας, τα γεωθερμικά ρευστά τροφοδοτούν έναν εναλλάκτη θερμότητας έτσι ώστε να επιστέψουν στη γη. Το ζεστό νερό από την έξοδο του εναλλάκτη χρησιμοποιείται για την θέρμανση κτηρίων, θερμοκηπίων, κ.α.

Υπάρχουν δυο κύριες εφαρμογές της γεωθερμική ενέργειας:

- Η πρώτη βασίζεται στη χρήση της θερμότητας για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος και άλλες χρήσεις (θέρμανση κτηρίων, θερμοκηπίων). Αυτή η θερμότητα μπορεί να προέρχεται από γεωθερμικά γκάζιερ που φθάνουν με φυσικό τρόπο ως την επιφάνεια της γης ή γεώτρηση στον φλοιό της γης σε περιοχές που η θερμότητα βρίσκεται αρκετά κοντά στην επιφάνεια. Αυτές οι πηγές είναι συνήθως από μερικές εκατοντάδες μέχρι 3000 μέτρα κάτω από την επιφάνεια της γης.
- Η δεύτερη εφαρμογή βασίζεται στην εκμετάλλευση των θερμών μαζών του εδάφους ή των υπογείων υδάτων μέσω αντλιών θερμότητας.

Η κυριότερη χρήση της γεωθερμικής ενέργειας σήμερα, τόσο στην Ελλάδα όσο και παγκόσμια, αφορά στη θέρμανση θερμοκηπίων. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί στις υδατοκαλλιέργειες, δεδομένου ότι πολλά είδη υδροβίων οργανισμών, όπως χέλια, γαρίδες ή φύκια αναπτύσσονται γρηγορότερα σε αυξημένες θερμοκρασίες (25 έως 30°C). Άλλη διαδεδομένη χρήση της γεωθερμίας είναι η θέρμανση οικισμών. Η θερμική ενέργεια που δεσμεύεται από τη γεωθερμική πηγή διοχετεύεται προς τους χρήστες με την βοήθεια ενός δικτύου αγωγών (τηλεθέρμανση). Στις άνυδρες νησιωτικές και παραθαλάσσιες περιοχές, μια άλλη εφαρμογή μπορεί να είναι η θερμική αφαλάτωση θαλασσινού νερού, ενώ στις περιπτώσεις γεωθερμικών ρευστών υψηλής θερμοκρασίας (>150°C) μπορεί να γίνει παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος με την εκτόνωση ατμού.

Η Ελλάδα διαθέτει μεγάλο αριθμό επιβεβαιωμένων γεωθερμικών πεδίων που είναι διάσπαρτα σε ολόκληρη σχεδόν τη χώρα, όπως στη Ν. Κεσσάνη Ξάνθη, Νιγρίτα Σερρών, Λαγκαδά, Θεσσαλονίκη, Ελαιοχώρα Χαλκιδικής, Στύψη και Άργεννο Λέσβου, Μήλο, Σαντορίνη και Νίσυρο. Η συστηματική εκμετάλλευση τους μπορεί να επιφέρει στη χώρα μας σημαντικά οφέλη [11].

1.2 Μη ανανεώσιμες

1.2.1 Γαιάνθρακες

Οι γαιάνθρακες είναι ορυκτά καύσιμα τα οποία χρησιμοποιεί ο άνθρωπος για χιλιάδες χρόνια κυρίως για καύση. Έχουν σχηματιστεί κατά τη διάρκεια εκατομμυρίων ετών από υπολείμματα φυτικής ύλης (δέντρα, φυτά, θάμνους, φύκια) που θάφτηκαν μετά από φυσικές καταστροφές (επιχωματώσεις, καθιζήσεις, σεισμούς, κατακρημνίσεις), αλλά και ζωικής ύλης (νεκρά ζώα, περιττώματα), τα οποία σε συνθήκες υψηλής πίεσης, υψηλής θερμοκρασίας και απουσία αέρα υπέστησαν εναθράκωση.

ΠΩΣ ΔΗΜΙΟΥΡΓΗΘΗΚΕ ΤΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΚΑΙ ΤΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ



Εικόνα 6: Διαδικασία δημιουργίας γαιάνθρακα [3]

Η εκμετάλλευση της ενέργειας των γαιανθράκων γίνεται με την καύση τους. Με την καύση η ηλιακή ενέργεια που είναι δεσμευμένη στους γαιάνθρακες αποδίδεται ως θερμική ενέργεια, η οποία χρησιμοποιείται κυρίως για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θέρμανση.

Δεν έχουν όλοι οι γαιάνθρακες την ίδια «ηλικία». Ανάλογα με τον χρόνο ενανθράκωσης, σχηματίστηκαν οι διάφοροι τύποι γαιανθράκων, των οποίων η περιεκτικότητα σε άνθρακα ποικίλλει. Οι κυριότερες μορφές κατά σειρά παλαιότητας είναι ο γραφίτης με περιεκτικότητα πάνω από 90% σε άνθρακα, ο ανθρακίτης με παραπλήσια περιεκτικότητα, ο λιθάνθρακας με περιεκτικότητα 80% - 90%, ο λιγνίτης με περιεκτικότητα 50-65% και η τύρφη με περιεκτικότητα μικρότερη του 50%.



Εικόνα 7: Μορφές άνθρακα [12]

Η εξόρυξη των γαιανθράκων γίνεται με δύο τρόπους. Εάν το κοίτασμα δε βρίσκεται σε μεγάλο βάθος κάτω από το έδαφος η μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι η επιφανειακή εξόρυξη, η οποία γίνεται με τη χρήση κλασικών εκσκαπτικών μηχανημάτων. Εάν το κοίτασμα βρίσκεται σε μεγάλο βάθος, τότε η εξόρυξη γίνεται μέσα σε ανθρακωρυχεία, μια διαδικασία δαπανηρή με μεγάλο βαθμό επικινδυνότητας, τόσο για τους απασχολούμενους σε αυτά, όσο και για την επιχείρηση, λόγω ατυχημάτων, όπως διαρροή αερίων, πτώσεων των τοιχωμάτων των στοών μέσα στο ανθρακωρυχείο, κλπ.

Η χρήση γαιανθράκων έχει επιπτώσεις στο περιβάλλον τόσο κατά την εξόρυξη όσο και κατά την καύση τους. Κατά την επιφανειακή εξόρυξη δημιουργούνται τεράστιες εσοχές και συσσωρεύονται εκατομμύρια τόνοι χώματος σε μορφή λόφων καταστρέφοντας το τοπίο και δημιουργώντας σωματιδιακή ρύπανση με τον τεράστιο αριθμό μικροσωματιδίων που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα. Σοβαρό πρόβλημα αποτελεί επίσης, η ανάγκη χρήσης μεγάλων ποσοτήτων νερού για τον καθαρισμό του γαιάνθρακα, οδηγώντας στην δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων υγρών αποβλήτων. Κατά την καύση παράγεται τέφρα, αιθάλη, διοξείδιο του άνθρακα που συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου καθώς και οξειδία θείου και αζώτου που ευθύνονται για το σχηματισμό της όξινης βροχής [13].

1.2.2 Πετρέλαιο

Το πετρέλαιο είναι ορυκτό καύσιμο το οποίο δημιουργήθηκε με όμοιο τρόπο με τους γαιάνθρακες, με την διαφορά πως η δημιουργία πετρελαίου απαιτεί εκατομμύρια παραπάνω χρόνια. Η μορφή στην οποία βρίσκουμε το πετρέλαιο είναι η υγρή.

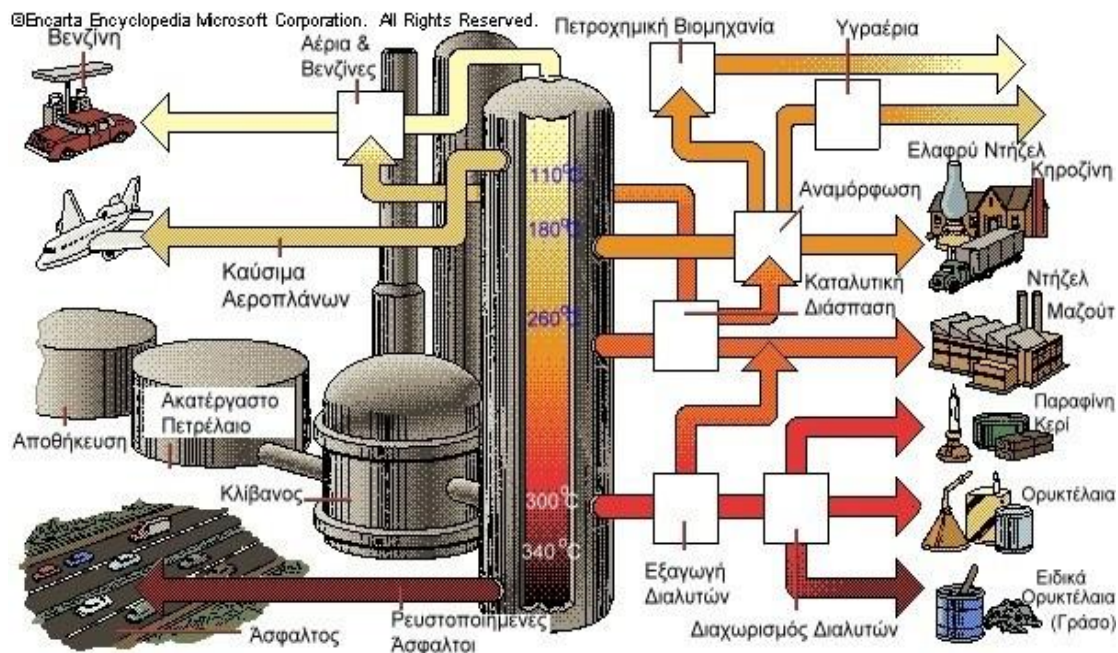
Το ορυκτό πετρέλαιο όταν δεν έχει υποστεί ακόμα καμία κατεργασία ονομάζεται αργό πετρέλαιο. Το αργό πετρέλαιο αποτελεί ουσιαστικά ένα υγρό μείγμα υδρογονανθράκων, καθώς και άλλων οργανικών ενώσεων και το οποίο βρίσκεται μέσα σε πορώδη πετρώματα στα ανώτερα στρώματα μερικών περιοχών τού φλοιού της Γης.



Εικόνα 8: Εγκατάσταση γεώτρησης για την εξόρυξη πετρελαίου [14]

Το αργό πετρέλαιο δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα για βιομηχανικές ή εμπορικές εφαρμογές. Επομένως πρέπει πρώτα να υποστεί επεξεργασία σε ειδικές εγκαταστάσεις, «διυλιστήρια πετρελαίου», ώστε να μετατραπεί σε χρήσιμη και εκμεταλλεύσιμη μορφή καυσίμου. Η πρώτη επεξεργασία την οποία υφίσταται, ονομάζεται αποθείωση και αποσκοπεί στην απομάκρυνση των θειούχων προσμείξεων, οι οποίες κατά την καύση δημιουργούν τα ρυπογόνα οξείδια του θείου. Στην συνέχεια, το πετρέλαιο υποβάλλεται σε κλασματική απόσταξη. Η κλασματική απόσταξη είναι μέθοδος διαχωρισμού των συστατικών του πετρελαίου σε ομάδες υδρογονανθράκων με κριτήριο το σημείο βρασμού τους. Τα προϊόντα της απόσταξης είναι αέριοι υδρογονάνθρακες, βενζίνη, κηροζίνη, πετρέλαιο ντίζελ, πετρέλαιο θέρμανσης, μαζούτ, παραφίνη και άσφαλτος. Τα κλάσματα που προέκυψαν από την εν λόγω διαδικασία επεξεργάζονται περαιτέρω, ξεχωριστά το καθένα, ώστε να γίνουν κατάλληλα για χρήση.

Χρησιμοποιείται συνήθως για την παραγωγή καυσίμων για μηχανές εσωτερικής καύσης και για το λόγο αυτό είναι μια σημαντική πηγή ενέργειας. Επίσης, είναι η πρώτη ύλη για πολλά χημικά προϊόντα, συμπεριλαμβανομένων των διαλυτών, των λιπασμάτων, των φυτοφαρμάκων, καθώς και των συνθετικών προϊόντων όπως των πλαστικών και των απορρυπαντικών ακόμη και ορισμένων εκρηκτικών υλών. Τα προϊόντα που προέρχονται από το πετρέλαιο λέγονται πετροχημικά και ο κλάδος της Χημείας που ασχολείται με την ανάπτυξή τους πετροχημεία (Εικόνα 9).



Εικόνα 9: Διυλιστήριο και αξιοποίηση των παραγώγων πετρελαίου [15]

Το πετρέλαιο είναι μια πηγή ενέργειας με «ημερομηνία λήξης», καθώς υπολογίζεται ότι με τους σημερινούς ρυθμούς κατανάλωσης το πετρέλαιο θα εκλείψει σε εκατό χρόνια. Το γεγονός αυτό, κατευθύνει τις έρευνες για την εξεύρεση νέων καυσίμων. Οι χώρες με τα μεγαλύτερα αποθέματα είναι το Κατάρ, το Καζακστάν, η Λιβύη, η Σαουδική Αραβία, τα Ηνωμένα Αραβικά Εμιράτα, το Ιράν, η Βενεζουέλα, το Κουβέιτ, το Ιράκ και ο Καναδάς [16].

1.2.3 Φυσικό αέριο

Το φυσικό αέριο είναι ένα φυσικό προϊόν που βρίσκεται σε υπόγεια κοιτάσματα της γης. Συναντάται είτε μόνο του, είτε συνυπάρχει με κοιτάσματα πετρελαίου. Δημιουργήθηκε με τον ίδιο τρόπο όπως και τα άλλα δύο ορυκτά καύσιμα, το πετρέλαιο και οι γαιάνθρακες.

Το φυσικό αέριο υπάρχει σε μεγάλα αποθέματα, τα οποία έχει διαπιστωθεί ότι επαρκούν για τουλάχιστον εκατό έτη, σε χώρες όπως η πρώην Σοβιετική Ένωση, το Ιράν, το Κατάρ, το Ιράκ, η Νιγηρία, η Αλγερία, οι ΗΠΑ, κ.ά.

Είναι μίγμα υδρογονανθράκων σε αέρια κατάσταση, αποτελούμενο κυρίως από μεθάνιο (σε ποσοστό άνω του 85%), που είναι ο ελαφρύτερος υδρογονάνθρακας, είναι πολύ καθαρό, χωρίς προσμίξεις και θειούχα συστατικά. Είναι μια «φυσική μορφή ενέργειας» η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς ιδιαίτερη επεξεργασία και αποτελεί το φιλικότερο συμβατικό καύσιμο [17]. Οι προδιαγραφές του φυσικού αερίου δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Μεθάνιο (CH₄)	Min 85%
Αιθάνιο (C₂H₆)	Max 8,6%
Προπάνιο (C₃H₈)	Max 3%
Βουτάνια	Max 2%
Πεντάνια και άλλοι υδρογονάνθρακες	Max 1%
Άζωτο (N₂)	Max 5%
Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂)	Max 3%

Το φυσικό αέριο είναι ελαφρύτερο από τον αέρα με σχετική πυκνότητα 0,55. Σε περίπτωση διαρροής, διαχέεται και διαφεύγει άμεσα προς την ατμόσφαιρα. Είναι άοσμο, αλλά κατά τη μεταφορά του προστίθεται μια ειδική ουσία με χαρακτηριστική οσμή ώστε να ανιχνεύεται σε περίπτωση διαφυγής. Λόγω της σύστασής του κατά την καύση του έχει τη χαμηλότερη εκπομπή ρύπων από όλα τα συμβατικά καύσιμα. Επίσης, δεν περιέχει μονοξείδιο του άνθρακα συνεπώς δεν είναι τοξικό.

Είναι οικονομικό, εύκολο στη χρήση, έχει μειωμένο κόστος συντήρησης των συσκευών που το χρησιμοποιούν και είναι φιλικό προς το περιβάλλον. Αποτελεί βασική πηγή ηλεκτρικής ενέργειας, παραγωγής υδρογόνου, καύσιμο οχημάτων, βρίσκει οικιακή χρήση (θέρμανση, μαγείρεμα κ.α.) αλλά έχει κι άλλες χρήσεις και στο βιομηχανικό τομέα. Μπορεί επίσης να υποκαταστήσει όλα τα γνωστά και ευρέως χρησιμοποιούμενα καύσιμα και μορφές ενέργειας, όπως περιγράφεται στον παρακάτω Πίνακα.

ΧΡΗΣΗ	ΥΠΟΚΑΘΙΣΤΟΥΜΕΝΟ ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΟ ΚΑΥΣΙΜΟ
Θέρμανση χώρων (κεντρική ή αυτόνομη)	Πετρέλαιο Θέρμανσης & Ηλεκτρισμός
Παραγωγή ζεστού νερού	Ηλεκτρισμός & Πετρέλαιο Κίνησης
Παραγωγή ατμού	Πετρέλαιο Κίνησης & Μαζούτ
Μαγείρεμα-Ψήσιμο	Ηλεκτρισμός, Υγραέριο & Πετρέλαιο Κίνησης
Κλιματισμός (ψύξη-θέρμανση)	Ηλεκτρισμός
Βιομηχανικές χρήσεις	Μαζούτ, Πετρέλαιο Κίνησης & Υγραέριο

Τα κοιτάσματα φυσικού αερίου βρίσκονται συνήθως μακριά από τα κύρια κέντρα καταναλώσεως· συνεπώς πρέπει να γίνεται μεταφορά του. Αυτή η μεταφορά, εξαρτάται από την κατάστασή του. Υπάρχει είτε σε αέρια είτε σε υγρή μορφή. Στην αέρια μορφή του μεταφέρεται με αγωγούς υπό υψηλή πίεση. Στην υγρή μορφή του, μεταφέρεται με πλοία. Η μεταφορά του καθίσταται δυνατή μέσω μεγάλων αγωγών υψηλής πίεσης. Στην μεταφορά

με πλοία το αέριο υγροποιείται στους -160°C και μεταφέρεται με δεξαμενόπλοια ειδικά κατασκευασμένα για τον σκοπό αυτό.



Εικόνα 10: Εξόρυξη φυσικού αερίου [18]

Το φυσικό αέριο θεωρείται ως το «καθαρότερο» συμβατικό καύσιμο σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα ορυκτά καύσιμα. Ειδικότερα:

- Η καύση του παράγει λιγότερο διοξείδιο του άνθρακα, οπότε υποκαθιστώντας τα άλλα καύσιμα συμβάλλει στη μείωση του φαινομένου του θερμοκηπίου.
- Δεν περιέχει ενώσεις θείου που ρυπαίνουν το περιβάλλον και προκαλούν το φαινόμενο της όξινης βροχής.
- Η καύση του είναι καθαρή και πρακτικά δεν εκπέμπει αιθάλη και αιωρούμενα σωματίδια, περιορίζοντας την ατμοσφαιρική ρύπανση.



Εικόνα 11: Εγκαταστάσεις δικτύου σωληνώσεων για την μεταφορά και αξιοποίηση φυσικού αερίου [19]

1.2.4 Πυρηνική ενέργεια

Πυρηνική ενέργεια ή ατομική ενέργεια, ονομάζεται η ενέργεια που απελευθερώνεται όταν μετασχηματίζονται ατομικοί πυρήνες. Είναι δηλαδή η δυναμική ενέργεια που είναι εγκλωβισμένη στους πυρήνες των ατόμων λόγω της αλληλεπίδρασης των σωματιδίων που τα συνιστούν. Η πυρηνική ενέργεια απελευθερώνεται κατά τη σχάση ή σύντηξη των πυρήνων και εφόσον οι πυρηνικές αντιδράσεις είναι ελεγχόμενες (όπως συμβαίνει στην καρδιά ενός πυρηνικού αντιδραστήρα) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να καλύψει ενεργειακές ανάγκες.

Πυρηνική σχάση ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία ένας ασταθής ατομικός πυρήνας διασπάται σε δυο ή περισσότερους μικρότερους πυρήνες και σε άλλα παραπροϊόντα σωματίδια (όπως νετρόνια). Πυρηνική σύντηξη ονομάζεται η συνένωση ελαφρών πυρήνων σε βαρύτερους με ταυτόχρονη απελευθέρωση ενέργειας. Τέτοιους πυρήνες έχουν τα ελαφρά στοιχεία, όπως τα ισότοπα του υδρογόνου [20].

Κύρια πηγή για τη δημιουργία πυρηνικής ενέργειας είναι το ουράνιο. Είναι ραδιενεργό και αναφλέγεται εύκολα σε λεπτό διαμερισμό. Το ισότοπό του, ^{235}U χρησιμοποιείται ως "καύσιμο" σε πυρηνικούς αντιδραστήρες και ως σχάσιμο υλικό σε πυρηνικά όπλα.

Σε έναν τυπικό πυρηνικό αντιδραστήρα για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ο πυρήνας του αντιδραστήρα αποτελείται από 80 με 100 τόνους ουρανίου σε παραπάνω από 30.000 ράβδους καυσίμων.

Τα πρώτα πυρηνικά προγράμματα αναπτύχθηκαν τη δεκαετία του '40 με κύριο στόχο την κατασκευή πυρηνικών όπλων. Η πυρηνική ενέργεια χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά για μη στρατιωτικό σκοπό μετά το 1950 και συγκεκριμένα για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος.

Εκείνη την περίοδο υπήρχε η πίστη της δημιουργίας ενέργειας η οποία θα κάλυπτε τις ενεργειακές ανάγκες του πλανήτη με χαμηλό κόστος. Αυτή η πεποίθηση οφειλόταν στην ανακάλυψη των δυνατοτήτων της πυρηνικής ενέργειας. Γνωρίζουμε σήμερα πως η χρήση αυτού του είδους ενέργειας δεν εξελίχθηκε σε τέτοιον βαθμό. Αιτίες είναι τα ατυχήματα και οι τεράστιες συνέπειες τους (χαρακτηριστικότερο όλων το Τσερνόμπιλ), οι οποίες έδειξαν πόσο επικίνδυνη μπορεί να αποδειχτεί αλλά και το κόστος της επεξεργασίας και αποθήκευσης των πυρηνικών αποβλήτων.

Σήμερα 31 χώρες διαθέτουν συνολικά περίπου 439 πυρηνικούς αντιδραστήρες σε λειτουργία παράγοντας το 14% της παγκόσμιας ηλεκτρικής ενέργειας. Η Γαλλία έχει τους περισσότερους αντιδραστήρες (58), με ποσοστό ενεργειακής κάλυψης περίπου 78%. Σήμερα σε όλο τον κόσμο κατασκευάζονται επιπλέον γύρω στους 64 αντιδραστήρες, οι 26 εκ των οποίων στην Κίνα, με δεύτερη τη Ρωσία με 10, και τρίτη την Ινδία με 6. Αρκετές ακόμα χώρες διαθέτουν πυρηνικούς αντιδραστήρες μικρής ισχύος για ερευνητικούς σκοπούς. Ανάμεσά τους η Ελλάδα με τον αντιδραστήρα ισχύος 5MW στο Κέντρο Έρευνας «Δημόκριτος».



Εικόνα 12: Πυρηνικό εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας [21]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΤΟ H_2 ΩΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟΣ ΦΟΡΕΑΣ

Σήμερα οι ανάγκες της ανθρωπότητας απαιτούν τεράστια ποσά ενέργειας. Με δεδομένο το ότι οι υπάρχουσες πηγές ενέργειας είναι πεπερασμένες ενώ παράλληλα συνδέονται με σοβαρή περιβαλλοντική υποβάθμιση, η εύρεση νέων εναλλακτικών μορφών ενέργειας κρίνεται πλέον επιβεβλημένη. Προς την κατεύθυνση αυτή, το υδρογόνο δύναται να αποτελέσει ένα ιδανικό ενεργειακό φορέα. Η συγκεκριμένη επιλογή, όπως θα αναλυθεί παρακάτω, δεν είναι τυχαία καθώς το συγκεκριμένο στοιχείο συγκεντρώνει αρκετά ενεργειακά και περιβαλλοντικά οφέλη, αποτελώντας μια ελπιδοφόρα ενεργειακή λύση.

Το υδρογόνο είναι αμέταλλο χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 1. Είναι το ελαφρύτερο χημικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα. Έχει τρία ισότοπα, με το πιο συνηθισμένο ισότοπο του υδρογόνου να είναι το «πρώτιο» (1H) και περιέχει μόνο ένα πρωτόνιο και κανένα νετρόνιο στον πυρήνα του. Τα άλλα δύο ισότοπα είναι το δευτέριο και το τρίτιο.

Σε κανονικές συνθήκες, δηλαδή σε θερμοκρασία $25^{\circ}C$ και υπό πίεση 1 atm, το υδρογόνο είναι ένα άχρωμο, άοσμο, άγευστο, μη τοξικό, αμέταλλο και πολύ εύφλεκτο διατομικό αέριο. Εφόσον το υδρογόνο γρήγορα σχηματίζει ομοιοπολικές ενώσεις, και μάλιστα με τα περισσότερα αμέταλλα και πολλά χημικά στοιχεία, το περισσότερο από το υδρογόνο στη Γη υπάρχει σε μοριακή μορφή, όπως στο νερό ή σε διάφορες οργανικές ενώσεις.

Ως το απλούστερο γνωστό άτομο, το άτομο του υδρογόνου είχε σημαντική θεωρητική εφαρμογή, και χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη της ατομικής θεωρίας. Η θεωρητική μελέτη του ατόμου του, δηλαδή των ενεργειακών καταστάσεων του και των δυνατοτήτων του για δημιουργία δεσμών, ήταν καθοριστικής σημασίας για την ανάπτυξη της Κβαντομηχανικής.

Το υδρογόνο στην ατομική μορφή του είναι το πιο άφθονο χημικό στοιχείο στο σύμπαν, του οποίου αποτελεί πάνω από το 75% της μάζας του και πάνω από το 90% του συνολικού αριθμού των ατόμων. Σε συνήθεις συνθήκες, το στοιχειακό υδρογόνο βρίσκεται στη μορφή του μοριακού υδρογόνου (H_2). Ωστόσο, το υδρογόνο είναι πολύ σπάνιο στην ατμόσφαιρα της Γης επειδή το μικρό του βάρος επιτρέπει τη διαφυγή του από τη γήινη βαρύτητα προς το διάστημα πιο εύκολα σε σύγκριση με τα βαρύτερα αέρια. Είναι το τρίτο πιο άφθονο χημικό στοιχείο στην επιφάνεια της Γης, κυρίως όμως σε μορφή του νερού και υδρογονανθράκων [22].

2.1 Παραγωγή υδρογόνου

Το υδρογόνο (H_2) αποτελεί μία χρήσιμη "πρώτη ύλη" για ποικίλες βιομηχανικές δραστηριότητες και ένα σημαντικό καύσιμο που επαρκεί να τροφοδοτήσει το σύνολο των δραστηριοτήτων της κοινωνίας, από τις ανάγκες για ηλεκτρισμό στα σπίτια, στις επιχειρήσεις, στη βιομηχανία ακόμα και ως καύσιμο στις μεταφορές.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί το υδρογόνο υπάρχει σχεδόν παντού, αλλά δυστυχώς είναι δύσκολο να βρεθεί στη φύση ως ξεχωριστό στοιχείο. Συνδέεται συνήθως με χημικό δεσμό με το οξυγόνο στο νερό και με τον άνθρακα στους υδρογονάνθρακες. Συνεπώς για να μπορέσουμε να εκμεταλλευτούμε το H_2 , θα πρέπει πρώτα να το αποσπάσουμε και να το απομονώσουμε. Ειδικότερα, το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από μία ποικιλία ευρέως διαθέσιμων πρώτων υλών συμπεριλαμβανομένων των διάφορων ορυκτών καυσίμων και των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με χρήση διαφορετικών τεχνολογιών. Η παραγωγή γίνεται είτε με την αξιοποίηση ορυκτών καυσίμων, με αναμόρφωση του φυσικού αερίου και αεριοποίηση άνθρακα, είτε με ανανεώσιμη και πυρηνική ενέργεια με διεργασίες όπως αξιοποίηση της βιομάζας, φωτο-ηλεκτρόλυση, βιολογική παραγωγή, διάσπαση του νερού σε υψηλή θερμοκρασία, είτε με ηλεκτρική ενέργεια, με την μέθοδο της ηλεκτρόλυσης του νερού.

Οι προαναφερθείσες τεχνολογίες δε βρίσκονται όλες στο ίδιο στάδιο ανάπτυξης. Οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η χρήση κάθε τεχνολογίας είναι η διαθεσιμότητα των πρώτων υλών, η ωριμότητα της τεχνολογίας, ο τρόπος διαχείρισης, το κόστος, οι εφαρμογές και η ζήτηση της αγοράς. Παρακάτω, θα γίνει αναφορά στις πιο σημαντικές.

Αναμόρφωση φυσικού αερίου (Natural Gas Reforming)

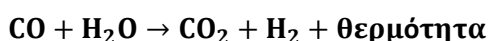
Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί σχεδόν από όλα τα ορυκτά καύσιμα (πετρέλαιο, φυσικό αέριο, κάρβουνο, υδρογονάνθρακες, κ.α). Ανάλογα με την επιλογή καυσίμου, χρησιμοποιείται διαφορετική διεργασία. Στις μεθόδους παραγωγής από ορυκτά καύσιμα παράγεται ως παραπροϊόν CO_2 , το οποίο θα πρέπει να συλλέγεται και να αποθηκεύεται. Τα περισσότερα ορυκτά καύσιμα περιέχουν κάποια ποσότητα θείου, η οποία δηλητηριάζει τους καταλύτες επεξεργασίας καυσίμων και η απομάκρυνση του αποτελεί μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις στην αναμόρφωση του καυσίμου. Οι δύο κυριότερες μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα είναι η αναμόρφωση του φυσικού αερίου και αεριοποίηση άνθρακα.

Το φυσικό αέριο αποτελεί μια ιδανική λύση σε σύγκριση με τα άλλα ορυκτά καύσιμα από οικονομική άποψη για την παραγωγή υδρογόνου, επειδή είναι ευρέως διαθέσιμο, ενώ επιπλέον έχει υψηλή αναλογία υδρογόνου-άνθρακα, η οποία ελαχιστοποιεί το σχηματισμό CO₂ ως παραπροϊόν.

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου από φυσικό αέριο είναι μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης με ατμό προς παραγωγή αερίου σύνθεσης (μίγμα υδρογόνου και μονοξειδίου):



Η θερμότητα παρέχεται συχνά από την καύση ενός ποσοστού της τροφοδοσίας. Η διεργασία πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των 700 με 850°C και σε πίεση από 3 έως 25 bar. Το προϊόν της αντίδρασης (αέριο σύνθεσης) περιέχει περίπου 12% CO, το οποίο μπορεί να μετατραπεί περαιτέρω σε CO₂ και περίσσεια H₂ μέσω της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου:

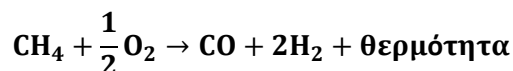


Η αναμόρφωση με ατμό των περισσοτέρων υδρογονανθράκων και φυσικά του μεθανίου πραγματοποιείται με τους κατάλληλους καταλύτες, οι οποίοι είναι συνήθως μέταλλα της VIII ομάδας και κυρίως το Ni το οποίο παρουσιάζεται ως πιο αποτελεσματικό. Ανάλογα με την εκλεκτικότητα του καταλύτη και το ποσοστό κορεσμού των χρησιμοποιούμενων υδρογονανθράκων, η διάσπαση του υδρογονάνθρακα μπορεί να ευνοηθεί κατά τη διάρκεια της αντίδρασης με τον ατμό. Προκειμένου να ληφθεί καθαρό υδρογόνο, το αέριο τελικά καθαρίζεται σε μια μονάδα ρόφησης με εναλλαγή πίεσης (Pressure Swing Adsorption, PSA).

Η αναμόρφωση του φυσικού αερίου προσφέρει αποδόσεις μετατροπής ενέργειας μεταξύ 65–75% (H₂, LHV) για τις μικρές αποκεντρωμένες μονάδες και έως 85% για τα μεγάλα συστήματα παραγωγής υδρογόνου. Εάν ο ατμός επαναχρησιμοποιείται, η συνολική απόδοση μπορεί να είναι υψηλότερη. Είναι η συνηθέστερη και λιγότερο δαπανηρή μέθοδος για παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα [23].

Μερική οξείδωση (Partial Oxidation)

Το μεθάνιο μπορεί με την μερική οξείδωση να μετατραπεί σε υδρογόνο, με την συγκεκριμένη διεργασία να μπορεί να επιτευχθεί είτε καταλυτικά είτε μη καταλυτικά. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται στα διυλιστήρια κατά την μετατροπή των παραπροϊόντων των υδρογονανθράκων, σε υδρογόνο CO, CO₂ και νερό:



Στη διεργασία αυτή παράγεται θερμότητα, η οποία με ένα προσεκτικό σχεδιασμό του συστήματος μπορεί να καλύψει τις ανάγκες για θέρμανση του αντιδραστήρα.

Υδρογόνο είναι δυνατόν να παραχθεί και από άλλα καύσιμα όπως πετρέλαιο, βενζίνη και μεθανόλη. Για την συγκεκριμένη όμως διαδικασία μερικής οξείδωσης απαιτείται η χρήση καθαρού οξυγόνου. Είναι ένας τρόπος παραγωγής λιγότερο αποδοτικός και έχει ως συνέπεια την εκπομπή αυξημένης ποσότητας CO σε σύγκριση με την αναμόρφωση ατμού του μεθανίου. Αυτή η διεργασία πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των 1300 με 1500°C και πιέσεις 30 με 100 bar.

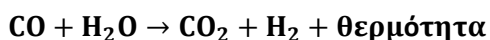
Στο σύστημα μερικής οξείδωσης μπορούν να προστεθούν καταλύτες ώστε να μειωθεί η θερμοκρασία λειτουργίας, παρόλα αυτά έχει αποδειχθεί πως είναι δύσκολος ο έλεγχος της θερμοκρασίας λόγω σχηματισμού κωκ και θερμών σημείων (hot spots) ως αποτέλεσμα της εξώθερμης φύσης της αντίδρασης. Η μερική οξείδωση ακολουθείται από μια διεργασία αποθείωσης και μετατόπισης του υδραερίου προς λήψη καθαρού και υψηλής περιεκτικότητας ρεύματος σε H₂. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται κατά την αντίδραση μερικής οξείδωσης του φυσικού αερίου είναι συνήθως το Ni και το Rh. Το Ni ωστόσο εμφανίζει προβλήματα απενεργοποίησης λόγω εναπόθεσης άνθρακα, ενώ το Rh έχει πολύ υψηλό κόστος [23].

Αεριοποίηση άνθρακα

Υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από αεριοποίηση άνθρακα συνήθως σε αντιδραστήρες σταθερής ή ρευστοστερεάς κλίνης. Στη μέθοδο αυτή ο άνθρακας μετατρέπεται από στερεή κατάσταση σε αέριο σύνθεσης, το οποίο αποτελείται από H₂, CO, CO₂ και CH₄. Η αντίδραση που περιγράφει τη διεργασία μετατροπής του άνθρακα σε αέριο σύνθεσης είναι:



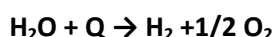
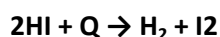
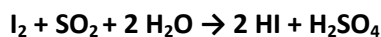
Κατόπιν, ακολουθεί η μετατροπή του CO σε CO₂ μέσω της αντίδρασης μετατόπισης:



Στις περισσότερες εφαρμογές απαιτείται ο τελικός καθαρισμός του παραγόμενου H₂. Το παραγόμενο CO₂ μπορεί να συμπιεστεί και να αποθηκευθεί. Αυτή η μέθοδος βρίσκει εφαρμογή, αλλά είναι πολύπλοκότερη συγκριτικά με την αναμόρφωση του μεθανίου με τη χρήση ατμού. Θα μπορούσε να προτιμηθεί σε σχέση με τη αναμόρφωση μεθανίου μόνο στην περίπτωση όπου το φυσικό αέριο είναι ακριβό [24].

Παραγωγή υδρογόνου από πυρηνική ενέργεια

Στη συγκεκριμένη μέθοδο το πυρηνικό καύσιμο (πλουτώνιο, ουράνιο) διασπάται σε υψηλή θερμοκρασία μαζί με νερό. Μετά από μία σειρά αντιδράσεων έχουμε ως προϊόντα υδρογόνο και οξυγόνο. Ένας συνήθης τρόπος για παραγωγή υδρογόνου με πυρηνική ενέργεια είναι μέσω του κύκλου θείου- ιωδίου:



Για τη διάσπαση του νερού στα διάφορα στάδια είναι αναγκαία η χρήση καταλυτών, οι οποίοι ωστόσο δε χρειάζεται να ανανεώνονται συνεχώς. Ως πηγή για παραγωγή υδρογόνου με αυτή την μέθοδο υπάρχουν αρκετές ουσίες με σημαντική απόδοση. Η συγκεκριμένη μέθοδος δε χρησιμοποιείται ευρέως εξ αιτίας των προβλημάτων που ενέχει η χρήση της πυρηνικής ενέργειας [3].

Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα

Η βιομάζα δύναται να αποτελέσει σημαντική πηγή παραγωγής υδρογόνου και μειγμάτων του, όπως το αέριο σύνθεσης και το βιοαέριο. Είναι μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας που μπορεί να οδηγήσει σε μια διαφορετική βιώσιμη ενεργειακή πραγματικότητα. Με τον όρο βιομάζα μπορεί να οριστεί οποιαδήποτε ανανεώσιμη πηγή άνθρακα, όπως το ξύλο, τα υπολείμματα ξύλου, τα φυτά και τα υπολείμματα τους. Επιπλέον, βιομηχανικά και αστικά απόβλητα χαρακτηρίζονται συνήθως ως βιομάζα λόγω του μεγάλου ποσοστού βιο-αποδομήσιμων οργανικών υπολειμμάτων.

Τα υπολείμματα βιομάζας μπορούν να μετατραπούν σε βελτιωμένα βιοκαύσιμα μέσω θερμοχημικών και βιολογικών διεργασιών, τις οποίες θα μπορούσαμε να κατατάξουμε σε δύο κατηγορίες: στις θερμοχημικές διεργασίες, όπου περιλαμβάνονται κυρίως η καύση, η πυρόλυση και η αεριοποίηση και στις βιολογικές, όπως η βιο-φωτόλυση, η φωτο-ζύμωση και η ζύμωση απουσία φωτός.

Οι διεργασίες για την παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις κατηγορίες:

- Άμεση παραγωγή (αεριοποίηση, πυρόλυση)

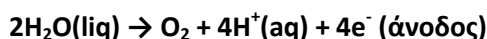
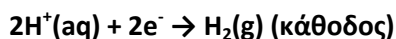
- Έμμεση παραγωγή μέσω αναμόρφωσης των παραγόμενων βιοκαυσίμων (βιοαέριο, βιο-έλαιο)
- Διεργασίες μεταβολισμού για το διαχωρισμό του νερού μέσω φωτοσύνθεσης ή για την πραγματοποίηση της αντίδρασης μετατόπισης από φωτο-βιολογικούς οργανισμούς [23].

Ηλεκτρόλυση νερού

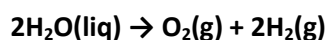
Ηλεκτρόλυση, ονομάζεται η διαδικασία της διάσπασης μιας ουσίας με τη βοήθεια του ηλεκτρικού ρεύματος. Ως μέθοδος βρίσκει εφαρμογή κυρίως στην εξαγωγή καθαρών μετάλλων από μεταλλεύματά τους και στις επιμεταλλώσεις.

Μία σημαντική εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης είναι διάσπαση του νερού, από την οποία και παράγεται υδρογόνο και οξυγόνο. Σημαντικό είναι το ότι το υδρογόνο που παράγεται έχει υψηλή καθαρότητα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Ωστόσο, αποτελεί ακριβή μέθοδο εξαιτίας του κόστους του ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο απαιτείται.

Στην συγκεκριμένη μέθοδο λαμβάνουν χώρα δύο διεργασίες, στην κάθοδο και στην άνοδο αντίστοιχα :



Στην κάθοδο ιόντα υδρογόνου (πρωτόνια) ανάγονται σε υδρογόνο ενώ στην άνοδο το νερό οξειδώνεται σε οξυγόνο και πρωτόνια. Η ηλεκτρόλυση ως διαδικασία περιγράφεται ως αποτέλεσμα και των δύο αντιδράσεων με την μορφή :



Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι το ότι το παραγόμενο οξυγόνο μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για βιομηχανική ή άλλη χρήση. Η όλη διαδικασία χαρακτηρίζεται από αργό κινητικό μηχανισμό και η χρήση καταλύτη επιταχύνει τη διαδικασία. Ένας ιδανικός καταλύτης για την οξείδωση του νερού θα πρέπει να εξισορροπεί την απαιτούμενη ενέργεια του κάθε ενδιάμεσου βήματος και επίσης να εξισορροπεί τους ρυθμούς μεταφοράς κάθε ηλεκτρονίου.

Η απευθείας ηλεκτρόλυση νερού μέχρι και τη δεκαετία του '50 είχε ευρεία χρήση στην παραγωγή υδρογόνου. Σήμερα, ένα μικρό μόνο ποσοστό υδρογόνου παράγεται κατά αυτόν

τον τρόπο σε εφαρμογές κυρίως κατά τις οποίες χρειάζεται μικρός όγκος καθαρού υδρογόνου. Ωστόσο, παράλληλα παρατηρείται μια αναγέννηση του ενδιαφέροντος με την κατασκευή ολοκληρωμένων συστημάτων ηλεκτρολυτών σε συνδυασμό με εκμετάλλευση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ηλιακής ή αιολικής) [3,23].

Φωτο-ηλεκτρόλυση

Η φωτο-ηλεκτρόλυση, ή αλλιώς φωτόλυση, αποτελεί ουσιαστικά συνδυασμό δυο διαφορετικών τεχνολογιών: των φωτοβολταϊκών στοιχείων και της ηλεκτρόλυσης. Κατά την φωτο-ηλεκτρόλυση το ηλιακό φως χρησιμοποιείται για να διεγείρει τους ημιαγωγούς που βρίσκονται σε υγρή φάση σε μία συσκευή που μετατρέπει το φως σε χημική ενέργεια προκειμένου να διασπάσει το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο. Για την παραγωγή ικανοποιητικών ποσοτήτων υδρογόνου είναι απαραίτητη η χρήση πολλών φωτοβολταϊκών πάνελ, των οποίων η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια θα τροφοδοτεί ηλεκτρόδια για την ηλεκτρόλυση νερού [23].

Διάσπαση του νερού σε υψηλή θερμοκρασία

Στη θερμοχημική διάσπαση νερού, γνωστή και ως θερμόλυση, χρησιμοποιείται μόνο η θερμότητα για τη διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο. Η διεργασία αυτή δύναται να φτάσει συνολικές αποδόσεις κοντά στο 50%. Το νερό διασπάται σε θερμοκρασίες που υπερβαίνουν τους 2500°C, γεγονός που δημιουργεί απαιτήσεις, όπως η ανάπτυξη υλικών σταθερών σε υψηλές θερμοκρασίες, η κατασκευή μεμβρανών υψηλών θερμοκρασιών, η χρήση εναλλακτών θερμότητας. Επιπλέον, ζητήματα που έχουν να κάνουν με την ασφάλεια λόγω των υψηλών θερμοκρασιών, πρέπει να λαμβάνονται πάντα υπόψη. Για να μειωθεί η θερμοκρασία, έχουν προταθεί άλλες διεργασίες για τη διάσπαση του νερού σε υψηλή θερμοκρασία, όπως:

- Θερμο-χημικοί κύκλοι
- Υβριδικά συστήματα που συνδυάζουν τη θερμική διάσπαση και την ηλεκτρόλυση
- Άμεση καταλυτική διάσπαση του νερού ("θερμο-φυσικός κύκλος")
- Χημική διάσπαση του νερού με χρήση τεχνολογίας πλάσματος σε έναν κύκλο CO₂ δύο σταδίων.

Για τις παραπάνω διεργασίες αναμένεται να επιτευχθούν αποδόσεις υψηλότερες από 50%, οι οποίες θα μπορούσαν ενδεχομένως να οδηγήσουν σε σημαντική μείωση του κόστους παραγωγής υδρογόνου [23].

2.2 Χρήσεις υδρογόνου

Το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πάρα πολλούς τομείς. Στις πετροχημικές και χημικές βιομηχανίες απαιτούνται μεγάλες ποσότητες υδρογόνου. Η μεγαλύτερη, σε κατανάλωση, εφαρμογή του υδρογόνου είναι στην επεξεργασία ορυκτών καυσίμων και στην παραγωγή αμμωνίας. Οι κυριότεροι καταναλωτές υδρογόνου είναι οι πετροχημικές μονάδες που περιλαμβάνουν διεργασίες όπως υδροαπαλκυλίωση, υδροαποθείωση και υδροπυρόλυση.

Χρησιμοποιείται επίσης ως ένα μέσο υδρογόνωσης, ειδικότερα για την αύξηση του επιπέδου κορεστότητας των ακόρεστων λιπών και ελαίων, για να παραχθούν προϊόντα τύπου μαργαρίνης. Επίσης το υδρογόνο εμπλέκεται στην παραγωγή της μεθανόλης και του υδροχλωρικού οξέος καθώς και ως ένα αναγωγικό μέσο για μεταλλιούχα ορυκτά [25].

Εκτός από τις παραπάνω χρήσεις, το υδρογόνο έχει ευρύτατες εφαρμογές στη Φυσική και στη Μηχανική. Οι χρήσεις που μπορεί να έχει είναι ως προστατευτικό αέριο στη συγκόλληση και ως ψυκτικό σε ηλεκτρογεννήτριες ηλεκτροπαραγωγής καθώς έχει την υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα από όλα τα αέρια [26,27]. Επίσης το υγρό υδρογόνο βρίσκει χρήση στην κρυογενική έρευνα και στις μελέτες υπεραγωγιμότητας. Επειδή το υδρογόνο είναι ελαφρύτερο από τον αέρα, έχοντας λίγο περισσότερο από το 1/14 της πυκνότητάς του, χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα ως ένα ανυψωτικό αέριο σε αερόστατα και αερόπλοια [28]. Άλλες εφαρμογές του είναι στην αυτοκίνηση, σε χημικά προϊόντα, στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, σε αεροδιαστημικές και τηλεπικοινωνιακές εφαρμογές. Τα ισότοπα υδρογόνου έχουν τις δικές τους ειδικές εφαρμογές. Το δευτέριο για παράδειγμα χρησιμοποιείται ως επιβραδυντής νετρονίων σε εφαρμογές πυρηνικής σχάσης και έχει ακόμη εφαρμογές στη χημεία και στη βιολογία για τη μελέτη των αντιδράσεων και ισοτοπικών φαινομένων [29,30]. Από την άλλη το τρίτιο παράγεται σε πυρηνικούς αντιδραστήρες και χρησιμοποιήθηκε στην κατασκευή βομβών υδρογόνου καθώς και ως ένας ραδιοϊσοτοπικός επισημαντής σε βιοεπιστήμες [31,32].

Να σημειωθεί ότι το ίδιο το υδρογόνο δεν είναι μια ενεργειακή πηγή [33], εκτός από την υποθετική προοπτική της κατασκευής οικονομικά βιώσιμων μονάδων πυρηνικής σύντηξης που να χρησιμοποιούν δευτέριο ή τρίτιο, αλλά η απαιτούμενη τεχνολογία είναι προς το παρόν μακριά από το επιθυμητό επίπεδο [34]. Η ηλιακή ενέργεια προέρχεται από την πυρηνική σύντηξη υδρογόνου, αλλά αυτή η διεργασία είναι δύσκολο να επιτευχθεί ελεγχόμενα στη Γη [35]. Προς το παρόν, το στοιχειακό υδρογόνο από ηλιακή, βιολογική ή ηλεκτρική πηγή απαιτεί περισσότερη ενέργεια από αυτή που εκλύει με την καύση του,

οπότε κάτω από αυτές τις συνθήκες το υδρογόνο λειτουργεί ως ένας φορέας ενέργειας, δηλαδή σαν ένας συσσωρευτής. Το υδρογόνο μπορεί να ληφθεί από πηγές ορυκτών καυσίμων (όπως το φυσικό αέριο), αλλά αυτές οι πηγές είναι μη ανανεώσιμες [33].

Η ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα όγκου, τόσο του υγρού υδρογόνου όσο και του συμπιεσμένου υδρογόνου κάτω από κάθε πίεση είναι σημαντικά μικρότερη από αυτήν των παραδοσιακών καυσίμων, παρόλο που η ενεργειακή πυκνότητά του ανά μονάδα βάρους είναι υψηλότερη [33]. Σε κάθε περίπτωση, το στοιχειακό υδρογόνο έχει ευρύτατα συζητηθεί στον ενεργειακό τομέα, ως ένας πιθανός μελλοντικός φορέας ενέργειας σε κλίμακα παγκόσμιας οικονομίας [36]. Ωστόσο, το κόστος εγκαταστάσεων που σχετίζεται με τη μετάβαση σε μια πλήρη παγκόσμια οικονομία υδρογόνου μπορεί να είναι ουσιώδους ανασταλτικός παράγοντας [37].

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της χρήσης υδρογόνου

Με βάση όσα αναφέρθηκαν παραπάνω είναι δυνατόν να διακρίνουμε τα θετικά και τα αρνητικά της χρήσης του υδρογόνου, σε κάθε δυνατή εφαρμογή του.

Πλεονεκτήματα:

- ❖ Το υδρογόνο έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους από οποιοδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο.
- ❖ Όταν καίγεται με οξυγόνο παράγει μόνο νερό και θερμότητα (καθαρή καύση), ενώ όταν καίγεται με τον ατμοσφαιρικό αέρα παράγονται και μικρές ποσότητες οξειδίων του αζώτου.
- ❖ Είναι το ίδιο ακίνδυνο όσο η βενζίνη, το πετρέλαιο ή το φυσικό αέριο.
- ❖ Μπορεί να συμβάλει στη μείωση του ρυθμού κατανάλωσης των συμβατικών καυσίμων σε περίπτωση που παράγεται με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας
- ❖ Μπορεί να παραχθεί με πάρα πολλές μεθόδους σε οποιαδήποτε χώρα και σε οποιοδήποτε μέρος. Επομένως μπορεί να βοηθήσει στην ανάπτυξη αποκεντρωμένων συστημάτων παραγωγής ενέργειας. Αυτό θα ωφελήσει φτωχότερα και λιγότερο αναπτυγμένα κράτη τα οποία σήμερα εξαρτώνται ενεργειακά από άλλα ισχυρότερα.

Μειονεκτήματα:

- ❖ Η αποθήκευση του. Δεδομένου του ότι το υδρογόνο είναι πολύ ελαφρύ, η συμπίεση μεγάλης ποσότητας σε μικρού μεγέθους δεξαμενή είναι δύσκολη λόγω των υψηλών πιέσεων που χρειάζονται για να επιτευχθεί η υγροποίηση.
- ❖ Η έλλειψη οργανωμένου δικτύου διανομής του.
- ❖ Η τιμή του είναι σχετικά υψηλή σε σύγκριση με αυτή της βενζίνης ή του πετρελαίου. Η περισσότερο διαδεδομένη λόγω χαμηλού κόστους μέθοδος παραγωγής υδρογόνου αυτή τη στιγμή είναι η αναμόρφωση του φυσικού αερίου. Ωστόσο όσο εξελίσσονται και άλλες μέθοδοι, το κόστος θα συνεχίσει να μειώνεται.
- ❖ Αν και στις περισσότερες των περιπτώσεων το υδρογόνο θεωρείται περισσότερο ασφαλές από οποιοδήποτε άλλο καύσιμο, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες μπορεί να γίνει εξαιρετικά επικίνδυνο.
- ❖ Η αυξημένη τιμή των κυψελών καυσίμου με τις οποίες αυτή τη στιγμή γίνεται η μεγαλύτερη εκμετάλλευση του υδρογόνου ως καύσιμο. Επιπλέον η τεχνολογία τους δε μπορεί να θεωρηθεί ολοκληρωτικά αξιόπιστη αφού προς το παρόν υπάρχουν αρκετά τεχνικά προβλήματα τα οποία αναζητούν αξιόπιστες λύσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ H_2 ΑΠΟ ΔΙΑΣΠΑΣΗ H_2S

Υδρόθειο είναι μια χημική ένωση, τα μόρια της οποίας αποτελούνται από δύο άτομα υδρογόνου ενωμένα με ομοιοπολικό δεσμό με ένα άτομο θείου. Το υδρόθειο σε συνήθεις συνθήκες ($25^{\circ}C$, 1 atm) είναι σε αέρια κατάσταση. Το υδρόθειο έχει χαρακτηριστική οσμή, είναι δηλητηριώδες, διαβρωτικό, εύφλεκτο και εκρηκτικό. Ποσότητες υδρόθειου βρίσκονται στο αργό πετρέλαιο, στο φυσικό αέριο, σε ηφαίστεια, σε μεταλλικές πηγές, σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, υπονόμους, λίμνες και έλη. Σε μικρές δόσεις υδρόθειο παράγεται από το ανθρώπινο σώμα. Ένα μέρος των παγκόσμιων εκπομπών υδρόθειου προέρχεται από ανθρώπινες δραστηριότητες. Κύριες πηγές αυτών των εκπομπών είναι τα διυλιστήρια (αποθείωση αργού πετρελαίου), οι υψικάμινοι ορυκτού άνθρακα, η χαρτοβιομηχανία και τα βυρσοδεψεία.

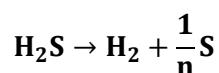
Ωστόσο, όταν αξιοποιηθούν οι διάφορες μέθοδοι διάσπασης του υδροθείου (θερμικές, φωτοχημικές, πλάσμα, ηλεκτροχημικές, θερμοχημικές), τότε παράγεται υδρογόνο το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο. Το υδρόθειο επιλέγεται έναντι του νερού και του μεθανίου επειδή η μέθοδος είναι αποδοτικότερη εφόσον χρειάζεται για αυτό λιγότερη ενέργεια. Αυτό αποδεικνύεται από τις πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού [3]:

- Η παραγωγή υδρογόνου από υδρόθειο απαιτεί $\Delta H_f = 21 \text{ KJ/mol}$
- Η παραγωγή υδρογόνου από μεθάνιο απαιτεί $\Delta H_f = 75 \text{ KJ/mol}$
- Η παραγωγή υδρογόνου από νερό απαιτεί $\Delta H_f = 286 \text{ KJ/mol}$

3.1 Θερμικές μέθοδοι

3.1.1 Απευθείας θερμική διάσπαση

Κατά τη θερμική διάσπαση του υδροθείου μπορεί να παραχθεί υδρογόνο καθώς και στοιχειακό θείο, σύμφωνα με τη χημική αντίδραση:



Σύμφωνα με τα παραπάνω και την αρχή Le Chatelier, η αύξηση της θερμοκρασίας και η μείωση της πίεσης έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του βαθμού διάσπασης του υδροθείου και της παραγωγής υδρογόνου. Εδώ θα πρέπει να επισημάνουμε ότι σχεδόν ολική διάσπαση του υδροθείου σε υδρογόνο επιτυγχάνεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους $2000^{\circ}C$. Εάν η θερμοκρασία είναι μικρότερη από $1500^{\circ}C$, τότε η θερμική ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά με αποτέλεσμα τον σχηματισμό υδροθείου και όχι την

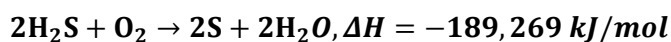
διάσπαση του. Προκειμένου η παραγωγή υδρογόνου να γίνει αποδοτικότερη είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν καταλύτες όπως:

- ο Θειούχο μολυβδένιο (MoS_2), το οποίο παρουσιάζει βαθμό μετατροπής άνω του 95% στους 800°C με την απομάκρυνση συνεχώς του θείου και σταδιακά του υδρογόνου
- ο Θειούχα μέταλλα μετάπτωσης στηριγμένα σε αλούμινα
- ο Ενώσεις διθειούχου βολφραμίου (WS_2)
- ο Πλατίνας-κοβαλτίου

Η διάσπαση του υδροθείου είναι δυνατόν να επιταχυνθεί με τη χρήση μεμβράνης στους αντιδραστήρες και μπορεί να εφαρμοστεί είτε με ή χωρίς την παρουσία καταλυτών. Η τεχνική αυτή πλεονεκτεί όσον αφορά στην επιλεκτική διαπερατότητα στο υδρογόνο και έτσι επιτυγχάνεται η μετατόπιση της θερμικής ισορροπίας προς τα δεξιά με αποτέλεσμα την συνεχή παραγωγή υδρογόνου. Οι μεμβράνες είναι κατασκευασμένες από ποικίλα υλικά. Έπειτα από μελέτες διαπιστώθηκε ότι όταν χρησιμοποιείται για παράδειγμα μεμβράνη χαλαζία τοποθετημένη στα τοιχώματα του αντιδραστήρα στην θερμοκρασία 800°C επιτυγχάνεται βαθμός μετατροπής από 6% έως 12%. Όταν χρησιμοποιείται συνθετική μεμβράνη πλατίνας στηριγμένη σε βανάδιο τοποθετημένη στην πλευρά της τροφοδοσίας επιτυγχάνεται στα 115 psia, 100% μετατροπή 1,5% υδροθείου [38].

3.1.2. Αδιαβατική μερική οξείδωση υδροθείου

Ένα μέρος του υδροθείου οξειδώνεται κάτω από κατάλληλες συνθήκες μέσα σε πορώδεις κεραμικό υλικό που έχει μεγάλη θερμοχωρητικότητα. Η οξείδωση κάθε μορίου υδροθείου παράγει ενέργεια η οποία έχει την δυνατότητα να διασπάσει άλλα δέκα μόρια υδροθείου, όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση [39]:



3.1.3. Αναμόρφωση φυσικού αερίου με υδρόθειο

Η διάσπαση του H_2S μπορεί να επιτευχθεί και μέσω της αναμόρφωσης με CH_4 [40]:



Στην αναμόρφωση του φυσικού αερίου λαμβάνει μέρος το H_2S , γεγονός που δημιουργεί το πλεονέκτημα της μη παραγωγής αερίων του θερμοκηπίου σε σχέση με την κλασική μέθοδο αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό.

3.2. Ηλεκτροχημικές μέθοδοι

Όταν διοχετεύσουμε συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα μέσα από υδρόθειο διαλυμένο σε κατάλληλο ηλεκτρολύτη, έχουμε διάσπαση των μορίων του υδροθείου. Με αυτόν τον τρόπο παράγεται θείο και υδρογόνο στα ηλεκτρόδια. Υπάρχουν τρεις τεχνικές ηλεκτρόλυσης του υδροθείου προκειμένου να παραχθεί υδρογόνο [41]:

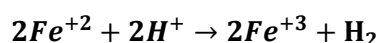
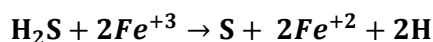
- απευθείας ηλεκτρόλυση
- έμμεση ηλεκτρόλυση
- υψηλής θερμοκρασίας ηλεκτρόλυση

3.2.1. Απευθείας ηλεκτρόλυση υδροθείου

Αυτή η μέθοδος εφαρμόζεται ήδη αρκετά χρόνια, για την απομάκρυνση του υδροθείου από το φυσικό αέριο και τα βιομηχανικά απαέρια. Γίνεται σε διαλύματα όξινα ή αλκαλικά. Απαραίτητο είναι να χρησιμοποιείται μεμβράνη, διότι αυτή διαχωρίζει την κάθοδο των ιόντων πολυσουλφιδίων τα οποία παράγονται στην άνοδο. Αυτή είναι η μεμβράνη Nafion, ένα υπερφθοριωμένο πολυμερές με όξινες σουλφανικές ομάδες. Αναλόγως του pH, της θερμοκρασίας και της τάσης που χρησιμοποιούνται κατά την ηλεκτρόλυση, τα θειώδη ιόντα οξειδώνονται είτε σε στοιχειακό θείο, είτε σε σουλφίδια, είτε σε πολυσουλφίδια. Για την συγκεκριμένη ηλεκτρόλυση, καταλληλότερες συνθήκες θεωρούνται pH=13-14, θερμοκρασία 89° C και τάση E<0,6V (χαμηλή) [42].

3.2.2. Έμμεση ηλεκτρόλυση

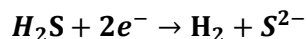
Σε αυτήν την μέθοδο το υδρόθειο πρέπει να οξειδωθεί μέσα σε ένα οξειδωτικό μέσο. Προκειμένου να αξιοποιηθεί η μέθοδος αυτή, προτείνεται να διαλυθεί χλωριούχος σίδηρος σε υδροχλωρικό οξύ. Με αυτόν τον τρόπο, ιόντα τρισθενούς σιδήρου ανάγονται σε δισθενή. Από το διαλυμένο υδρόθειο προκύπτει ένα ιόν του θείου το οποίο οξειδώνεται από τα δισθενή ιόντα του σιδήρου σε στοιχειακό θείο. Αυτό απομακρύνεται εύκολα και απομένει ένα διάλυμα το οποίο ηλεκτρολύεται ώστε τα δισθενή ιόντα να οξειδωθούν σε τρισθενή στην άνοδο και στην κάθοδο τα ιόντα του υδρογόνου να αναχθούν σε αέριο υδρογόνο, όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις [43]:



3.2.3. Ηλεκτρόλυση υψηλής θερμοκρασίας

Σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί τοποθετείται μεμβράνη η οποία περιέχει τηγμένο ηλεκτρολύτη άλατος. Στην κάθοδο χρησιμοποιούμε καυτό υδρόθειο. Εκεί το υδρόθειο ανάγεται και

παράγονται υδρογόνο και ιόντα θείου. Τα ιόντα κινούνται προς την άνοδο μέσα από την μεμβράνη [3].



3.3. Φωτοχημική μέθοδος

Η μέθοδος αυτή έχει ως σκοπό να διασπάσει τους δεσμούς χημικών ενώσεων. Αυτό επιτυγχάνεται με την χρησιμοποίηση καταλυτών, οι οποίοι έχουν την ιδιότητα να απορροφούν υπεριώδεις ακτινοβολία από τον ήλιο και έχουν την απαιτούμενη ενέργεια για να διασπάσουν έναν χημικό δεσμό. Όμως δεν θεωρείται να έχει μέλλον αυτή η μέθοδος λόγω του υψηλού κόστους που απαιτείται για να παραχθεί υπεριώδης ακτινοβολία, της μη συνεχούς παροχής ηλιακής ενέργειας και της χαμηλής απόδοσης της [3].

3.4. Διάσπαση υδροθείου με χρήση πλάσματος

Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει μελετηθεί με διαφορετικούς τύπους αντιδραστήρων, σε κάθε περίπτωση όμως η ενέργεια που απαιτείται είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη αναμόρφωση μεθανίου, συνεπώς είναι μη συμφέρουσα. Μόνο σε μια περίπτωση είχαμε επιθυμητό αποτέλεσμα. Αυτό έγινε με χρήση αντιδραστήρα εκκένωσης διηλεκτρικού φράγματος (dielectric barrier discharge), όπου η απαιτούμενη ενέργεια για παραγωγή υδρογόνου, μετά από ρύθμιση κάποιων παραμέτρων, φτάνει τα 160KJ/mol H₂, με την αντίστοιχη ενέργεια αναμόρφωσης μεθανίου να είναι 354KJ/mol H₂. Στον συγκεκριμένο αντιδραστήρα πρώτα γίνεται αραίωση υδροθείου. Το αραιωμένο υδροθείο με τη χρήση ψυχρού πλάσματος διασπάται άμεσα και παράγεται υδρογόνο. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι παραγωγή υδρογόνου και θείου χωρίς άλλα προϊόντα [44].

3.5. Θερμοχημική μέθοδος

Κάθε θερμοχημική μέθοδος βασίζεται σε ένα θερμοχημικό κύκλο. Υπάρχουν πάρα πολλοί θερμοχημικοί κύκλοι, οι οποίοι με χρήση μόνο θερμότητας διασπούν το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο. Στους κύκλους αυτούς παίρνουν μέρος διάφορες χημικές ενώσεις, οι οποίες χρησιμοποιούνται και ανακυκλώνονται συνεχώς. Οι διεργασίες αυτές έχουν τουλάχιστον δύο στάδια. Ο πιο αποδοτικός κύκλος είναι θείου – ιωδίου, καθώς ο συγκεκριμένος μπορεί να λειτουργήσει ως κύκλος διάσπασης υδροθείου [45]. Η εν λόγω διεργασία έχει αναλυθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Όλες οι μέθοδοι που αναφέραμε στο κεφάλαιο μελετώνται ερευνητικά με την κάθε μία να έχει διαφορετικό βαθμό ανάπτυξης. Στόχος είναι να βρεθεί η μέθοδος με την μεγαλύτερη απόδοση, το χαμηλότερο κόστος και τη δυνατότητα εφαρμογής σε μεγάλη κλίμακα. Από τα

προαναφερθέντα, η καταλυτική διάσπαση του H_2S καθώς οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι εμφανίζονται ως οι πλέον υποσχόμενες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΑΡΑΓΩΓΗ H_2 ΑΠΟ ΔΙΑΣΠΑΣΗ H_2S ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΜΙΚΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ-ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ (Co/CeO_2)

4.1 Εισαγωγή

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, το H_2 σαν καύσιμο εξελίσσεται σε ενεργειακό φορέα με σημαίνουσα σημασία για το μέλλον [46]. Για να παραχθεί H_2 από H_2S είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν διάφορες διεργασίες [47], όπως, θερμικές, καταλυτικές, ηλεκτροχημικές, φωτοχημικές και πλασμοχημικές. Από αυτές εκείνη η οποία θεωρείται περισσότερο ενδεδειγμένη ως προς την κατεύθυνση που ζητείται είναι η ηλεκτροχημική. Οι ηλεκτροχημικοί αντιδραστήρες μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού πρωτονίων είναι δυνατόν να δώσουν μία αποτελεσματική και οικονομική λύση παραγωγής H_2 από H_2S [48]. Η σύνθεση καινοτόμων υλικών τα οποία θα έχουν υψηλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα, ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα και θα ανθίσταται στο H_2S , ώστε να χρησιμοποιηθούν ως ανοδικά ηλεκτρόδια στην ηλεκτροχημική διάσπαση του H_2S προς H_2 είναι καθοριστικής σημασίας για την ανάπτυξη αυτής της μεθόδου.

Προς την κατεύθυνση αυτή, στο εν λόγω κεφάλαιο παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα καταλυτικής διάσπασης του H_2S σε καταλύτες μικτών οξειδίων $Co_3O_4-CeO_2$, όπως αυτά παρουσιάζονται αναλυτικά στην εργασία [49]. Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων αυτών γίνεται προκειμένου να γίνει κατανοητή η επίδραση της σύστασης του καταλύτη καθώς και των συνθηκών προ-κατεργασίας στη διάσπαση του H_2S . Στο επόμενο κεφάλαιο, που αποτελούν και το κύριο μέρος της παρούσας εργασίας, θα διερευνηθεί η επίδραση των παραπάνω παραγόντων στην επιφανειακή χημεία των προς μελέτη υλικών δια μέσου της τεχνικής XPS και θα επιχειρηθεί η εξαγωγή σχέσεων δομής-δραστηριότητας.

Αρχικά εξετάζεται η καταλυτική διάσπαση του H_2S απουσία H_2O σε μέταλλα μετάπτωσης (Co , Cu , Ni , Fe) υποστηριγμένα σε CeO_2 . Τα πειράματα αυτά υπέδειξαν την ανωτερότητα των καταλυτών Co/CeO_2 . Εν συνεχεία, διεξήχθησαν πειράματα σε καταλύτες Co/CeO_2 μεταβαλλόμενης φόρτισης σε Co (0-100 κ.β.%) παρουσία περίσσειας H_2O (90%) ώστε να εξετασθεί η αποδοτικότητα των υπό ανάπτυξη καταλυτικών συστημάτων, κάτω από συνθήκες που προσομοιάζουν αυτές που επικρατούν σε υδάτινους όγκους υψηλής περιεκτικότητας σε H_2S (π.χ. Μαύρη Θάλασσα). Έπειτα από αξιολόγηση των καταλυτικών συστημάτων υπεδείχθη η υπεροχή των καταλυτών 30% κ.β. Co/CeO_2 , ως προς την ενεργότητα και ως προς την σταθερότητά τους.

Στον πίνακα που παρουσιάζεται παρακάτω αποτυπώνονται τα χαρακτηριστικά υφής και δομής των καταλυτών M/CeO₂ (M: Co, Ni, Fe, Cu) καθώς και των καταλυτών Co/CeO₂ με διαφορετική φόρτιση σε κοβάλτιο [49].

Δείγμα	Ειδική επιφάνεια (m ² /gr)	Κρυσταλλική Φάση (XRD)	Μέγεθος κρυσταλλίτη (nm)
15 % κ.β Co/CeO ₂	64.2	CeO ₂	11.50
		Co ₃ O ₄	30.81
20 % κ.β Co/CeO ₂	33.4	CeO ₂	10.21
		Co ₃ O ₄	37.66
30 % κ.β Co/CeO ₂	44.9	CeO ₂	10.37
		Co ₃ O ₄	37.67
40 % κ.β Co/CeO ₂	28.38	CeO ₂	11.24
		Co ₃ O ₄	42.61
60 % κ.β Co/CeO ₂	15.08	CeO ₂	11.67
		CoCo ₂ O ₄	39.47
20 % κ.β Fe/CeO ₂	57.0	CeO ₂	10.65
		Fe ₂ O ₃	34.12
20 % κ.β Ni/CeO ₂	57.6	CeO ₂	11.16
		NiO	23.18
20 % κ.β Cu/CeO ₂	44.6	CeO ₂	9.32
		CuO	43.49
CeO ₂	71.54	CeO ₂	10.85
Co ₃ O ₄	2.93	Co ₃ O ₄	22.11
		CoO	42.01

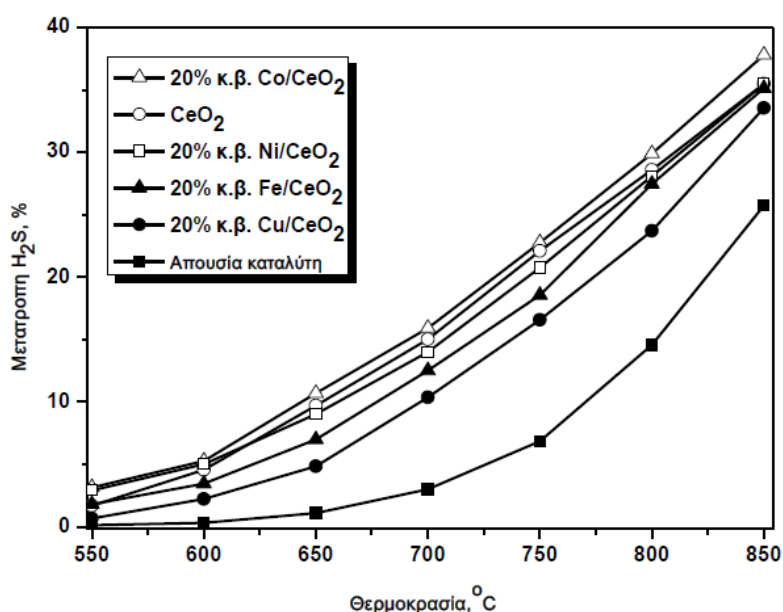
Η καταλυτική αξιολόγηση πραγματοποιήθηκε σε πειραματική διάταξη αποτελούμενη από το σύστημα τροφοδοσίας αερίων αντιδρώντων, την αντλία τροφοδοσίας H₂O σε υγρή μορφή με τον αντίστοιχο υπερθερμαντήρα, τον καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, το σύστημα θέρμανσης του αντιδραστήρα και των γραμμών τροφοδοσίας και το σύστημα ανάλυσης των αερίων αντιδρώντων και προϊόντων [49].

4.2 Αποτελέσματα

4.2.1 Επίδραση της φύσης και φόρτισης του μετάλλου σε καταλύτες -/ CeO₂ απουσία H₂O

Στο Σχήμα 4.1 απεικονίζεται η μετατροπή του υδροθείου σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Co, Ni, Fe, Cu) υποστηριγμένους σε CeO₂, με σταθερό ποσοστό φόρτισης 20 % κ.β. Αρχικά διαπιστώνεται η ευεργετική δράση όλων των καταλυτών στη διάσπαση του H₂S, ανεξάρτητα από τη φύση του μετάλλου. Σε μετατροπές χαμηλότερες του 20% απουσία καταλύτη η ενέργεια ενεργοποίησης υπολογίστηκε 36.4 kcal/mol, ενώ με χρήση καταλύτη 20% κ.β. Co/ CeO₂ η ενέργεια ενεργοποίησης μειώθηκε σε 17.7 kcal/mol, αποδεικνύοντας την θετική επίδραση του καταλύτη στη διάσπαση H₂S. Τα αποτελέσματα επίσης μας

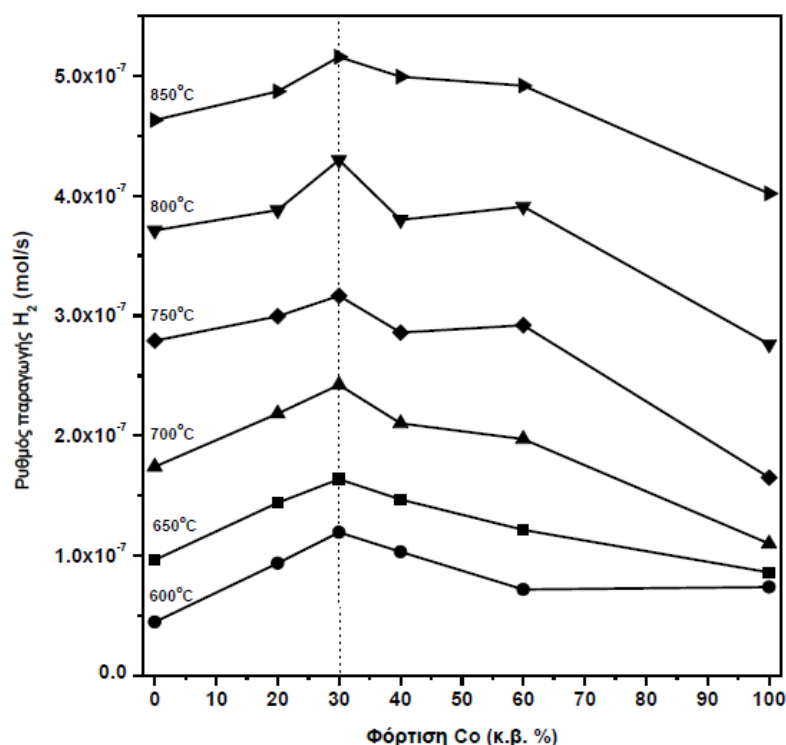
δείχνουν το σημαντικό ρόλο του φορέα CeO_2 , καθώς σε θερμοκρασίες μικρότερες των 750°C , παρουσιάζει όμοια συμπεριφορά με τον καταλύτη Co/CeO_2 . Σε υψηλότερες θερμοκρασίες ο καταλύτης Co υπερτερεί εμφανώς των άλλων. Ο καταλύτης 20 % κ.β Co/CeO_2 είχε τη βέλτιστη συμπεριφορά σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών που εξετάστηκαν. Να προσθέσουμε πως η μεταβολή της φόρτισης σε κοβάλτιο στο βέλτιστου καταλύτη μεταξύ 15 και 30% κ.β, δεν έχει σημαντική επίδραση στη διάσπαση του H_2S .



Σχήμα 4.1. Μετατροπή του H_2S ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε καταλύτες 20% κ.β. M/CeO_2 (M : Co , Ni , Cu , Fe). Τροφοδοσία: 1% $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$, Καταλύτης: 250 mg, Παροχή: $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ [49].

4.2.2 Επίδραση της φόρτισης του μετάλλου σε καταλύτες Co/CeO_2 παρουσία H_2O

Στο Σχήμα 4.2 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας και της φόρτισης σε κοβάλτιο των καταλυτών Co/CeO_2 στον ρυθμό παραγωγής υδρογόνου (mol/s) κατά τη διάσπαση του H_2S παρουσία περίσσειας H_2O . Παρατηρείται πως σε όλες τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες ποσοστό φόρτισης σε κοβάλτιο 30% κ.β. έχει ως συνέπεια τη μεγιστοποίηση του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου.

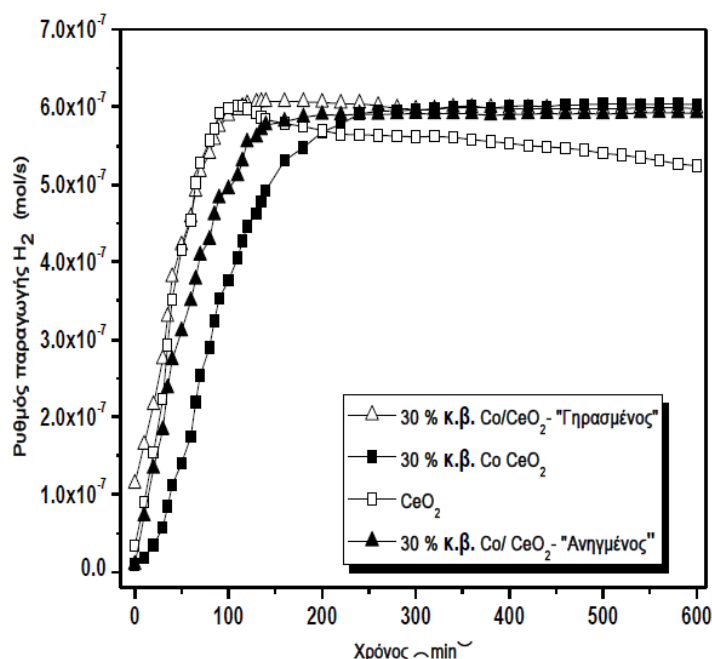


Σχήμα 4.2. Επίδραση των μικτών οξειδίων $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ (1% H_2S /90% H_2O /9%Ar) στον ρυθμό παραγωγής H_2 . Τροφοδοσία: 1% H_2S /90% H_2O /Ar, Καταλύτης: 250 mg, Παροχή: 100 cm^3/min [49].

Στη συνέχεια εξετάστηκε η σταθερότητα του βέλτιστου καταλύτη 30 % κ.β. Co/CeO₂ κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων μακράς διάρκειας στους 850°C (Σχήμα 4.3). Παρατηρείται ότι μετά από ένα αρχικό διάστημα ενεργοποίησης (3 ώρες) η απόδοση του εξεταζόμενου καταλύτη σταθεροποιήθηκε και παρέμεινε από εκεί και πέρα σταθερή μέχρι το πέρας των 10 ωρών. Αντίθετα, στον καθαρό φορέα CeO₂ η δραστηριότητα μειώνεται βαθμιαία με την πάροδο του χρόνου, υποδεικνύοντας την ανωτερότητα των καταλυτών Co/CeO₂.

Προκειμένου να βρεθεί εάν το αρχικό διάστημα ενεργοποίησης οφείλεται στην προοδευτική θείωση ή αναγωγή του καταλύτη κατά την πορεία της αντίδρασης, πραγματοποιήθηκαν δύο ακόμη πειράματα [49]. Στο ένα ο καταλύτης εκτέθηκε στο αντιδρών μίγμα για 10 ώρες στους 850°C (γηρασμένος) και στο άλλο ο καταλύτης προ-ανήχθηκε για 1 ώρα στους 850°C παρουσία καθαρού H_2 (ανηγμένος), Σχήμα 3. Παρατηρήθηκε ότι ο γηρασμένος καταλύτης προσεγγίζει τη μόνιμη κατάσταση σε μισό χρόνο από τον φρέσκο καταλύτη, ενώ ο ανηγμένος καταλύτης προσεγγίζει την μόνιμη κατάσταση στον ίδιο χρόνο με το φρέσκο. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν ότι η θείωση του καταλύτη παρά η αναγωγή ευθύνεται για την προοδευτική αύξηση της δραστηριότητας του καταλύτη. Το τελευταίο επιβεβαιώνεται από το χαρακτηρισμό των

γηρασμένων καταλυτικών συστημάτων μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) και της περίθλασης ακτίνων Χ, οι οποίες επιβεβαιώνουν την δημιουργία θειούχων φάσεων Co και Ce.



Σχήμα 4.3. Επίδραση των συνθηκών προ-κατεργασίας στον ρυθμό παραγωγής H₂ κατά τη διάσπαση του H₂S. Τροφοδοσία: 1% H₂S/90% H₂O/Ar, Καταλύτης: 250 mg, Παροχή: 100 cm³/min [49].

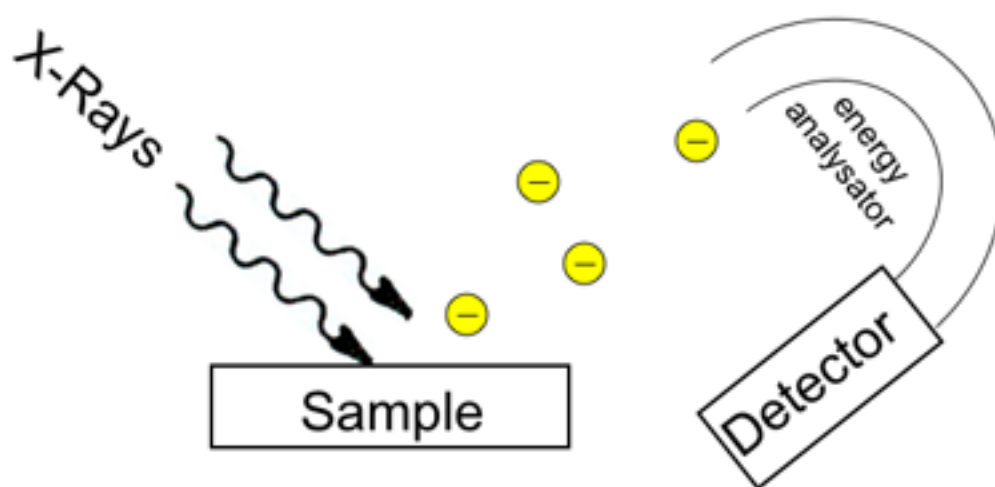
Συμπερασματικά, ανάμεσα στα καταλυτικά συστήματα Co₃O₄-CeO₂ η βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά παρατηρείται για φόρτιση σε Co περίπου 20-30 % κ.β. Επιπλέον, η επίδραση της προ-κατεργασίας (οξειδωση, αναγωγή, θείωση) έδειξε ότι προοδευτική ενεργοποίηση του καταλύτη κάτω από συνθήκες αντίδρασης οφείλεται στην θείωση και όχι στην αναγωγή των ενεργών κέντρων.

Επί τη βάση των ευρημάτων αυτών, και λαμβάνοντας υπόψη το ευρύ πεδίο εφαρμογής των μικτών οξειδίων Co₃O₄-CeO₂, στόχος της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση της επίδρασης: α) της φόρτισης των μικτών οξειδίων σε κοβάλτιο, και β) των συνθηκών προ-κατεργασίας στην επιφανειακή χημεία (σύσταση και οξειδωτική κατάσταση) των προς μελέτη συστημάτων διαμέσου της φασματοσκοπίας XPS. Με το αντικείμενο αυτό πραγματεύονται τα επόμενα δυο κεφάλαια. Στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται οι βασικές αρχές της τεχνικής XPS, ενώ στο τελευταίο κεφάλαιο αναλύονται διεξοδικά τα αποτελέσματα XPS.

5.1 Τεχνική ΧΡS

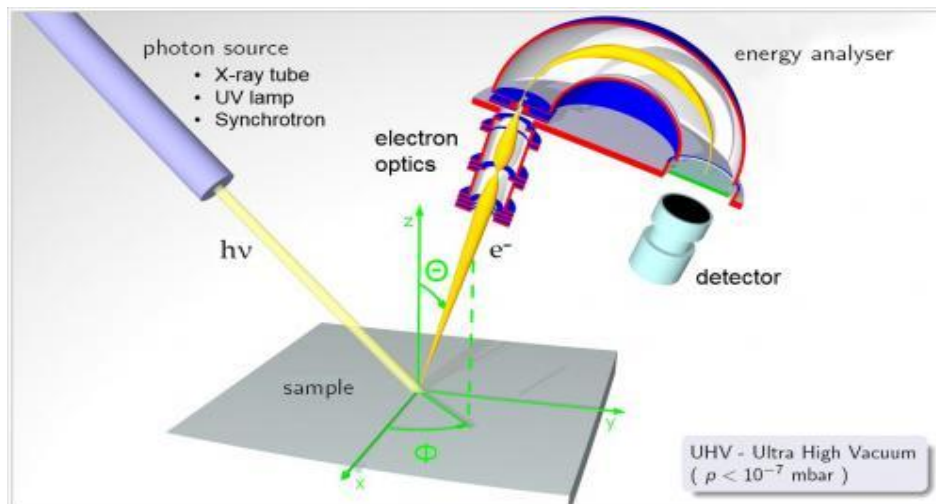
5.1.1 Διάταξη της τεχνικής ΧΡS

Στην παρούσα εργασία έγινε χρήση της τεχνικής φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (ΧΡS). Η συγκεκριμένη τεχνική βασίζεται στις αρχές του φωτοηλεκτρικού φαινομένου, σύμφωνα με το οποίο όταν ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα υλικό πραγματοποιείται εκπομπή ηλεκτρονίων (Σχήμα 5.1).



Εικόνα 5.1: Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

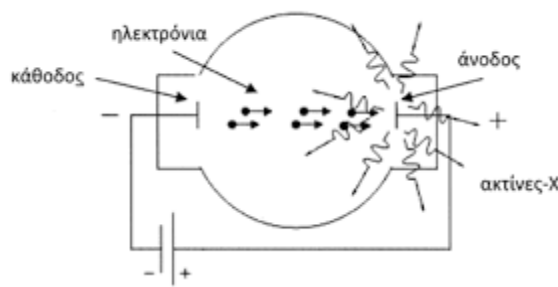
Καθώς η ακτινοβολία προσπίπτει στο υλικό μεταφέρεται ενέργεια από τα φωτόνια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στα ηλεκτρόνια των επιφανειακών ατόμων, με αποτέλεσμα τη διέγερση τους. Εάν η ενέργεια της ακτινοβολίας έχει μεγαλύτερη τιμή από την ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων στο άτομο, τότε ηλεκτρόνια θα διαφύγουν από το σύστημα όπως φαίνεται και στην εικόνα 5.2. Η τεχνική παρέχει πληροφορίες για την σύσταση της επιφάνειας ενός στερεού με βάθος ανάλυσης μεταξύ 1 και 10 nm. Επίσης με την συγκεκριμένη τεχνική μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για την οξειδωτική κατάσταση των ατόμων και για το χημικό τους περιβάλλον [50].



Εικόνα 5.2: Πειραματική διάταξη τεχνικής XPS

Στην εικόνα 5.2 απεικονίζεται ενδεικτικά η πειραματική διάταξη της μεθόδου XPS.

- Πηγή ακτίνων X (Σχήμα 5.3)
- Το προς ανάλυση δείγμα
- Ενεργειακός αναλυτής ηλεκτρονίων
- Ανιχνευτής



Εικόνα 5.3: Σωλήνας ακτίνων X

Στην εικόνα 5.3 παρουσιάζεται ένας σωλήνας ακτίνων X, όπου η κάθοδος είναι νήμα συνήθως βολφραμίου και η άνοδος συνήθως κατασκευάζεται είτε από αλουμίνιο είτε από μαγνήσιο. Τα ηλεκτρόνια από την κάθοδο προσπίπτουν στην άνοδο, όπου και λόγω της αντίδρασης των ηλεκτρονίων με τα άτομα της ανόδου, δημιουργείται συνεχές φάσμα ακτίνων X. Σαν αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης αυτής, έχουμε τη δημιουργία χαρακτηριστικών γραμμών με την κάθε μία να έχει διαφορετική ενέργεια για κάθε στοιχείο στην άνοδο.

Η παραγόμενη ακτινοβολία που αναφέραμε παραπάνω προσπίπτει στο προς μελέτη δείγμα. Εφόσον η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια με την οποία συνδέονται τα ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια ξεφεύγουν και φτάνουν στον ενεργειακό αναλυτή. Τα ηλεκτρόνια αυτά έχουν χαμηλή κινητική ενέργεια και προέρχονται από τα πρώτα ατομικά στρώματα του στερεού, για αυτό και η τεχνική XPS χαρακτηρίζεται ως επιφανειακή [51].

5.1.2 Ανάλυση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων

Από τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια στον ενεργειακό αναλυτή φτάνουν όσα δεν έχουν ενεργειακές απώλειες, όπου στη συνέχεια χωρίζονται ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια. Οι αναλυτές είναι κυρίως ηλεκτροστατικού τύπου, με συνηθέστερους τον κυλινδρικό αναλυτή (cylindrical mirror analyzer- CMA) και τον ομόκεντρο ημισφαιρικό αναλυτή (concentric hemispherical analyzer-CHA)

Τα ηλεκτρόνια που συλλέγει ο αναλυτής συγκεντρώνονται στον ανιχνευτή ηλεκτρονίων (electron detector), μέσω του οποίου παράγεται ηλεκτρικό σήμα ανάλογο της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων. Στη συνέχεια το σήμα καταγράφεται σε μορφή φάσματος, το οποίο αποτυπώνει υπό τη μορφή φωτοκορυφών τον πληθυσμό των ηλεκτρονίων ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια [52].

Η κινητική ενέργεια των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων υπολογίζεται συναρτήσει της ενέργειας σύνδεσης των ηλεκτρονίων ($KE=h\nu-BE$, $BE=$ Binding Energy). Κάθε στοιχείο έχει χαρακτηριστική κινητική ενέργεια για κάθε στιβάδα του, οπότε και συμπεραίνουμε ότι κάθε στοιχείο έχει ένα μοναδικό φάσμα φωτοκορυφών. Επομένως από την ένταση των κορυφών μπορούμε να λάβουμε πληροφορίες για την ποσότητα του επιφανειακών στοιχείων, ενώ από την κινητική ενέργεια (ή ενέργεια σύνδεσης) για το είδος των στοιχείων.

5.1.3 Χαρακτηριστικά φωτοκορυφών

Τα χαρακτηριστικά μιας φωτοκορυφής είναι η ενέργεια σύνδεσης, η οποία αντιστοιχεί στην μέγιστη τιμή της έντασης μιας κορυφής, το ύψος, το πλάτος, το πλάτος στο μέσο του ύψους και το εμβαδόν. Για ποσοτική ανάλυση αντλούμε πληροφορίες από το ύψος και το εμβαδό. Το εμβαδόν είναι ανάλογο του αριθμού ηλεκτρονίων, συνεπώς και ανάλογο του αριθμού των ατόμων στην περιοχή ανάλυσης. Για τη χημική κατάσταση των ατόμων οι πληροφορίες προέρχονται από την ενέργεια σύνδεσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ XPS ΜΙΚΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$

Σκοπός της παρούσας εργασίας, όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, είναι η αποσαφήνιση μέσω της φασματοσκοπίας ηλεκτρονίων XPS της επιφανειακής συμπεριφοράς μικτών οξειδίων κοβαλτίου-δημητρίου ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$), παρακινούμενοι από την εξαιρετική καταλυτική τους συμπεριφοράς κατά την αντίδραση διάσπασης H_2S (Κεφάλαιο 4).

Να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα που προέκυψαν στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας έχουν δημοσιευτεί στο διεθνές περιοδικό **Applied Surface Science**, όπως φαίνεται παρακάτω.



Surface and redox properties of cobalt–ceria binary oxides: On the effect of Co content and pretreatment conditions



Michalis Konsolakis^{a,*}, Michalis Sgourakis^a, Sónia A.C. Carabineiro^b

^a School of Production Engineering and Management, Technical University of Crete, GR-73100, Chania, Crete, Greece

^b Laboratório de Catálise e Materiais (LCM), Laboratório Associado LSRE/LCM, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 4200-465 Porto, Portugal

Εισαγωγή

Οι καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης που έχουν ως βάση το δημήτριο λαμβάνουν πλέον σημαίνουσας προσοχής τόσο στην ετερογενή κατάλυση όσο και στην ηλεκτροκατάλυση, επακόλουθο των μοναδικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους και του χαμηλού κόστους που έχουν σε σχέση με καταλύτες ευγενών αερίων [53,54,55]. Να αναφέρουμε επίσης πως το δημήτριο είναι εξαιρετικός φορέας για τα ευγενή μέταλλα [56,57]. Ο συνδυασμός δημητρίου με μέταλλα μετάπτωσης μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη σύνθετων υλικών με εξαιρετικές οξειδοαναγωγικές ιδιότητες και υψηλή κινητικότητα οξυγόνου στην επιφάνειά τους, ιδιότητες που αντανακλούνται άμεσα στην καταλυτική δραστηριότητα των υλικών. Βάση των ανωτέρω τα μικτά οξείδια κοβαλτίου-δημητρίου φαίνονται πολύ υποσχόμενα στην ετερογενή κατάλυση ως εναλλακτική λύση των σπάνιων και ακριβών ευγενών μετάλλων για αρκετές εφαρμογές, όπως οξείδωση πτητικών οργανικών ενώσεων

[53,58], οξείδωση μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε χαμηλή θερμοκρασία [59], οξείδωση αιθάλης [60], οξείδωση υδρογοναθράκων [61,62,63], οξείδωση οξειδίου του αζώτου (NO) [64], οξείδωση CO παρουσία περίσσειας υδρογόνου [65,66], αναμόρφωση αιθανόλης με ατμό [67,68], αναμόρφωση ισο-οκτανίου [69], σύνθεση αμμωνίας [70] κ.α.

Τα υλικά με βάση το κοβάλτιο και δημήτριο έχουν επίσης ευρεία εφαρμογή σε κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου. Τα οξείδια αυτού του είδους προσφέρουν έναν ενδιαφέρον συνδυασμό ηλεκτρονικής αγωγιμότητας και ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας, ο οποίος τα καθιστά κατάλληλα ως ανοδικά ηλεκτρόδια [71, 72].

Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι η καταλυτική συμπεριφορά των μικτών συστημάτων κοβαλτίου-δημητρίου μπορεί να επηρεαστεί αισθητά από πλήθος παραμέτρων, όπως η σύσταση, η προ-επεξεργασία, κλπ. Για παράδειγμα, διαπιστώθηκε πως η βέλτιστη καταλυτική δραστηριότητα για οξείδωση μεθανίου μπορεί να επιτευχθεί για αναλογία Co/Ce κοντά στην μονάδα [61,62], λόγω της βέλτιστης αλληλεπίδρασης των σωματιδίων Co_3O_4 με το CeO_2 . Κατά παρόμοιο τρόπο, πρόσφατη μελέτη σχετική με την αναμόρφωση του ισο-οκτανίου σε μονο- και δι-μεταλλικούς καταλύτες Cu-Co/CeO₂, έδειξε πως τα υλικά με φόρτιση σε κοβάλτιο 20%κ.β. επιδεικνύουν βέλτιστα χαρακτηριστικά από την άποψη της καταλυτικής δραστηριότητας και σταθερότητας [69]. Η υψηλή συγκέντρωση οξυγόνου στην επιφάνεια θεωρείται η αιτία για την καλύτερη απόδοση των καταλυτών Co/CeO₂ [69].

Παρά το ευρύ φάσμα εφαρμογής των μικτών οξειδίων κοβαλτίου-δημητρίου, δεν υπάρχει μια συστηματική μελέτη σχετικά με την επίδραση της αναλογίας Co/Ce και των συνθηκών προκατεργασίας (οξείδωση, αναγωγή) στην επιφανειακή χημεία. Για το σκοπό αυτό, η παρούσα μελέτη έχει ως στόχο να ρίξει φως στις επιφανειακές χημικές τροποποιήσεις σε μικτά οξείδια κοβαλτίου-δημητρίου που μπορεί να προκληθούν με μεταβολή της αναλογίας Co/Ce και του περιβάλλοντος προ-επεξεργασίας. Πιο συγκεκριμένα, οι φυσικοχημικές ιδιότητες των μικτών οξειδίων κοβαλτίου-δημητρίου διαφορετικών συγκεντρώσεων Co (0,20,30,60,100 %κ.β.) προσδιορίζονται μέσω διαφορετικών τεχνικών όπως, BET, XRD, TPR και XPS. Ιδιαίτερη έμφαση επιδόθηκε στην επίδραση των παραπάνω παραμέτρων στην οξειδωτική κατάσταση και τον πληθυσμό των επιφανειακών ειδών διαμέσου της τεχνικής XPS.

Πειραματικό μέρος

Σύνθεση Υλικών

Η σύνθεση των μικτών οξειδίων Co/CeO_2 με διαφορετικές συγκεντρώσεις σε κοβάλτιο (0, 20, 30, 60, 100 κ.β. %) πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο υγρού εμποτισμού, με χρήση πρόδρομων αλάτων $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ και $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Κατόπιν τα ληφθέντα δείγματα ξηράνθηκαν για μια ολόκληρη νύχτα και πυρώθηκαν για 2 ώρες στους 600°C . Για να αξιολογήσουμε την επίδραση της αναγωγικής διαδικασίας στις ιδιότητες του σύνθετου οξειδίου, δείγμα με 30% κ.β. Co/CeO_2 υποβλήθηκε επιπλέον σε αναγωγή (10 vol.% H_2 in He, $100\text{ cm}^3/\text{g}$) στους 600°C για 1 ώρα. Το δείγμα αυτό θα αναφέρεται ως 30Co/Ce-R.

Χαρακτηρισμός των υλικών

Για τον χαρακτηρισμό της υφής των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ανάλυσης πολλαπλών σημείων BET μέσω προσρόφησης αζώτου. Η επιφάνεια BET προσδιορίζεται σε εύρος σχετικής πίεσης 0,05-0,3. Ο συνολικός όγκος πόρων υπολογίζεται με βάση την προσρόφηση αζώτου στην υψηλότερη σχετική πίεση, ενώ υπολογίστηκε και η μέση διάμετρος πόρων.

Με την μέθοδο περίθλασης ακτίνων X (XRD) προσδιορίστηκε η κρυσταλλική δομή των καταλυτών, με χρήση ακτινοβολίας $\text{CuK}\alpha$, εύρος γωνίας $2\theta = 10-80^\circ$ και ταχύτητα σάρωσης 0.04° ανά 2 δευτερόλεπτα. Για να καθοριστεί το μέγεθος των κρυστάλλων στις διάφορες φάσεις, χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Scherrer.

Στα δείγματα έγινε χρήση της μεθόδου TPR, μέθοδος προγραμματισμένης θερμοκρασιακής αναγωγής, ώστε να προσδιοριστούν τα χαρακτηριστικά αναγωγής των καταλυτών. Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά προσδιορίστηκαν με χρήση της μεθόδου SEM.

Τέλος έγινε ανάλυση των δειγμάτων με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Επιστήμης Επιφανειών του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πάτρας, σε θάλαμο ανάλυσης MAX200, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε πίεση $\sim 10^{-8}$ mbar και με χρήση ημισφαιρικού αναλυτή (SPECS EA200).

Αποτελέσματα

Χαρακτηριστικά υφής και δομής (BET & XRD)

Ο Πίνακας 6.1 δείχνει τα κύρια χαρακτηριστικά υφής (επιφάνεια των καταλυτών, όγκο των πόρων) καθώς και δομής (κρυσταλλικές φάσεις, μέγεθος κρυσταλλιτών).

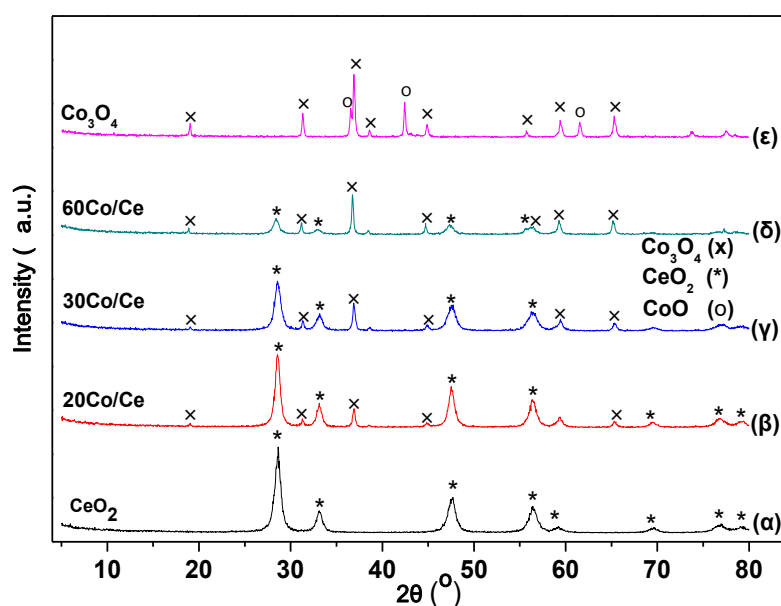
Πίνακας 6.1: Χαρακτηριστικά υφής (BET), δομής (XRD), επιφάνειας (XPS), και οξειδοαναγωγής (TPR) απλών και μικτών οξειδίων $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$.

Δείγμα	BET		XRD		TPR	XPS
	S_{BET} (m^2/g)	Όγκος πόρων (cm^3/g)	Φάση	Μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)	Κορυφές αναγωγής ($^{\circ}\text{C}$)	Ce (III) (%)
CeO_2	71.5	0.27	CeO_2	11.9	500, 750	25
20CoCe	34	0.13	CeO_2	10.2	360	29
			Co_3O_4	37.6		
30CoCe	45	0.21	CeO_2	10.4	373	27
			Co_3O_4	37.7		
60CoCe	15	0.07	CeO_2	11.7	433	26
			Co_3O_4	39.5		
Co_3O_4	3	0.01	Co_3O_4	22.1	433	-
			CoO	42		

Την μεγαλύτερη επιφάνεια με $71,5 \text{ m}^2/\text{g}$ καθώς και τον μεγαλύτερο όγκο πόρων $0,27 \text{ cm}^3/\text{g}$ την παρουσιάζει το δείγμα καθαρού οξειδίου CeO_2 . Αντίθετα το δείγμα Co_3O_4 παρουσιάζει την μικρότερη επιφάνεια $3 \text{ m}^2/\text{g}$ και όγκο πόρων $0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$. Παρατηρούμε πως η αύξηση της περιεκτικότητας σε κοβάλτιο υποβαθμίζει τα χαρακτηριστικά υφής του καταλύτη, χωρίς όμως η αλλαγή αυτή να γίνεται με ομοιόμορφο τρόπο. Η επιφάνεια BET μειώνεται σε 34, 45 και $15 \text{ m}^2/\text{g}$ με την αύξηση της ποσότητας κοβαλτίου σε 20, 30 και 60 %κ.β. αντίστοιχα. Η μείωση της επιφάνειας BET μπορεί να εξηγηθεί αν λάβουμε υπόψη τις σημαντικές διαφορές στο μέγεθος των κρυσταλλιτών Co_3O_4 και CeO_2 (πίνακας 6.1). Το μέγεθος των κρυσταλλιτών Co_3O_4 είναι σχεδόν τριπλάσιο από εκείνο των κρυσταλλιτών CeO_2 , υποδηλώνοντας συσσωμάτωση του Co_3O_4 στην επιφάνεια του καταλύτη. Ως εκ τούτου αναμένεται μείωση της επιφάνειας με την προσθήκη κοβαλτίου σε CeO_2 , εξαιτίας του «μπλοκαρίσματος» των πόρων του καταλύτη. Παρόμοια τάση έχει παρατηρηθεί και κατά την αύξηση περιεκτικότητας σε χαλκό (Cu) σε καταλύτες Cu/ CeO_2 [73]. Ωστόσο, ανάλογα με την σύνθεση του εκάστοτε μικτού οξειδίου, το μέγεθος κρυσταλλιτών των διαφόρων φάσεων που σχηματίζονται, καθώς και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους, θα μπορούσαν να παρατηρηθούν αποκλίσεις στην επιφάνεια από τη γενική τάση που φαίνεται να ακολουθείται με αύξηση της περιεκτικότητας σε κοβάλτιο. Αυτό ίσως εξηγεί την

μεγαλύτερη επιφάνεια που παρατηρείται στο δείγμα με 30% κ.β. σε σύγκριση με εκείνο με 20 % κ.β., (45 m²/g έναντι 34 m²/g αντίστοιχα).

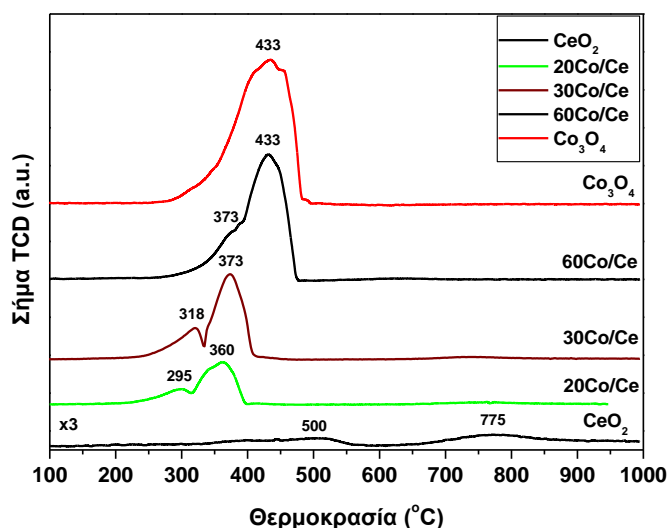
Στο Σχήμα 6.1 και στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζονται τα δομικά χαρακτηριστικά των καταλυτών, που ελήφθησαν διαμέσου της φασματοσκοπίας XRD, αναφορικά με τις φάσεις που ανιχνεύτηκαν και το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Παρατηρούμε ότι στο δείγμα CeO₂ δεν έχουμε παρουσία άλλης φάσης εκτός από CeO₂, με το μέγεθος κρυσταλλιτών να είναι 11.9 nm. Στο δείγμα Co₃O₄ παρατηρούμε την ύπαρξη Co₃O₄ καθώς και CoO, με το μέγεθος των κρυσταλλιτών να είναι στα 22.1 nm και 42 nm, αντίστοιχα. Σημαντικό είναι το γεγονός πως τα χαρακτηριστικά του οξειδίου του δημητρίου δεν μεταβάλλονται σημαντικά με την αλλαγή στην περιεκτικότητα του δείγματος σε κοβάλτιο, γεγονός που υποδηλώνει τη μη ενσωμάτωση του κοβαλτίου στο πλέγμα του CeO₂. Επιπλέον, να σημειωθεί πως η φάση CoO που ανιχνεύθηκε στο καθαρό οξείδιο Co₃O₄ δεν παρατηρείται σε κανένα από τα μικτά οξείδια Co/CeO₂, το οποίο πιθανώς υποδηλώνει τη διευκόλυνση της οξείδωσης του CoO σε Co₃O₄ παρουσία CeO₂.



Σχήμα 6.1: Φάσματα περίθλασης XRD των καταλυτών Co/CeO₂ για φορτίσεις 0 (α), 20 (β), 30 (γ) 60 (δ) και 100 (ε) %κ.β. σε κοβάλτιο

Μελέτες αναγωγής (TPR)

Η επίδραση της περιεκτικότητας σε κοβάλτιο στις ιδιότητες οξειδοαναγωγής των υλικών Co/CeO₂ μελετήθηκε διάμεσου της μεθόδου της θερμο-προγραμματισμένης αναγωγής με H₂ (TPR). Στο Σχήμα 6.2 φαίνονται τα προφίλ αναγωγής των απλών και μικτών οξειδίων Co₃O₄-CeO₂, ενώ οι κύριες κορυφές αναγωγής συνοψίζονται στον Πίνακα 6.1.



Σχήμα 6.2: Προφίλ θερμοκρασιακής αναγωγής (TPR) απλών και μεικτών οξειδίων Co₃O₄-CeO₂

Στο καθαρό CeO₂ παρατηρούνται δυο χαρακτηριστικές κορυφές αναγωγής στους 550°C και τους 775°C. Η κορυφή στους 500°C μπορεί να αποδοθεί στην αναγωγή του οξυγόνου στην επιφάνεια του δείγματος και εκείνη στους 775°C στην αναγωγή του οξυγόνου στο κυρίως μέρος του υλικού [53]. Από την άλλη πλευρά, το Co₃O₄ έχει μία κύρια κορυφή στους 433 °C, συνοδευόμενη από μια δευτερεύουσα κορυφή στους 370 °C. Η κορυφή χαμηλής θερμοκρασίας αποδίδεται συνήθως σε αναγωγή του Co₃O₄ σε CoO, ενώ η κορυφή υψηλής θερμοκρασίας στην αναγωγή CoO σε Co [64,66].

Συγκρίνοντας τα προφίλ αναγωγής των μικτών οξειδίων Co/CeO₂ με αυτά των απλών οξειδίων CeO₂ και Co₃O₄ παρατηρούμε πως η αναγωγή όλων των μικτών οξειδίων Co/CeO₂ πραγματοποιείται σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες καθώς και ότι η συμπεριφορά αναγωγής τους επηρεάζεται σημαντικά από την περιεκτικότητα σε κοβάλτιο. Ειδικότερα, παρατηρήθηκε η ακόλουθη σειρά αναγωγιμότητας (reducibility): 20CoCe > 30CoCe > 60CoCe > Co₃O₄ > CeO₂. Ενδιαφέρον είναι πως το δείγμα 20CoCe το οποίο έχει την χαμηλότερη περιεκτικότητα σε κοβάλτιο (ατομική αναλογία Co/Ce=0.73) παρουσίασε τις

βέλτιστες ιδιότητες οξειδοαναγωγής, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [54,59,61]. Η παρουσία καλά διεσπαρμένων ειδών Co σε στενή επαφή/αλληλεπίδραση με το δημήτριο μπορεί να θεωρηθεί υπεύθυνη για την βελτιωμένη ικανότητα αναγωγής των μεικτών οξειδίων με περιεκτικότητα σε κοβάλτιο 20-30% κ.β., η οποία και αντικατοπτρίζεται στην δραστικότητα του καταλύτη [54,59,61].

Η πραγματική ποσότητα κατανάλωσης υδρογόνου, υπολογιζόμενη από το εμβαδό των κορυφών αναγωγής (Σχήμα 6.2), παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.2. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζεται και η θεωρητική ποσότητα υδρογόνου που απαιτείται για την πλήρη αναγωγή του Co_3O_4 σε CoO. Συγκρίνοντας την πραγματική με τη θεωρητική ποσότητα κατανάλωσης υδρογόνου στο καθαρό οξείδιο Co_3O_4 , είναι προφανές ότι η πραγματική τιμή είναι πολύ κοντά στη θεωρητική, αν και ελαφρώς χαμηλότερη, το οποίο συνεπάγεται σχεδόν πλήρη αναγωγή του Co_3O_4 σε CoO. Να σημειωθεί πως ένα μέρος της ποσότητας κοβαλτίου στο οξείδιο υπάρχει στην μορφή CoO (Πίνακας 6.1), μορφή στην οποία απαιτείται μικρότερη ποσότητα υδρογόνου ώστε να γίνει πλήρης αναγωγή (μοριακή αναλογία $\text{H}_2/\text{Co}=1$). Το τελευταίο μπορεί να εξηγήσει περαιτέρω τη μικρή διαφορά μεταξύ πραγματικής και θεωρητικής ποσότητας κατανάλωσης υδρογόνου για το δείγμα Co_3O_4 .

Αντίθετα, η ποσότητα υδρογόνου που είναι απαραίτητη για την αναγωγή των μικτών οξειδίων Co/CeO₂ είναι πάντα μεγαλύτερη συγκρινόμενη με την θεωρητική (Πίνακας 6.2). Η επιπλέον ποσότητα υδρογόνου μπορεί να συσχετιστεί κυρίως με την αναγωγή του CeO₂. Μπορούμε να παρατηρήσουμε πως η μεγαλύτερη ποσότητα κατανάλωσης H_2 παρατηρείται για τα δείγματα με περιεκτικότητα σε κοβάλτιο 20 και 30 % κ.β., γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει την βελτιωμένη συμπεριφορά αναγωγής των δειγμάτων αυτών.

Τα παραπάνω στοιχεία δείχνουν σαφώς τη βελτιωμένη αναγωγιμότητα των καταλυτών Co/CeO₂, συγκρινόμενων με τα απλά οξείδια. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ κοβαλτίου και δημητρίου, το οποίο οδηγεί με την σειρά του στην βελτίωση της αναγωγής του επιφανειακού οξυγόνου του CeO₂ [54,58,59,61,64]. Παρόμοια συμπεράσματα έχουν εξαχθεί για καταλύτες Cu/CeO₂[53].

Πίνακας 6.2: Κατανάλωση υδρογόνου (H_2) απλών και μικτών οξειδίων $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{CeO}_2$

Δείγμα	Περιεκτικότητα Co_3O_4 (κ.β.%) ^a	Θεωρητική κατανάλωση H_2 (mmol/g) ^b	Πραγματική κατανάλωση H_2 (mmol/g)	Περίσσεια H_2 ανά γραμμάριο καταλύτη (mmol/g)	Περίσσεια H_2 ανά γραμμάριο δημητρίου (mmol/g)
20CoCe	25.4	4.2	4.5	0.3	0.4
30CoCe	36.8	6.1	6.5	0.4	0.6
60CoCe	67.1	11.1	11.3	0.2	0.5
Co_3O_4	100	16.6	16.2	-	-

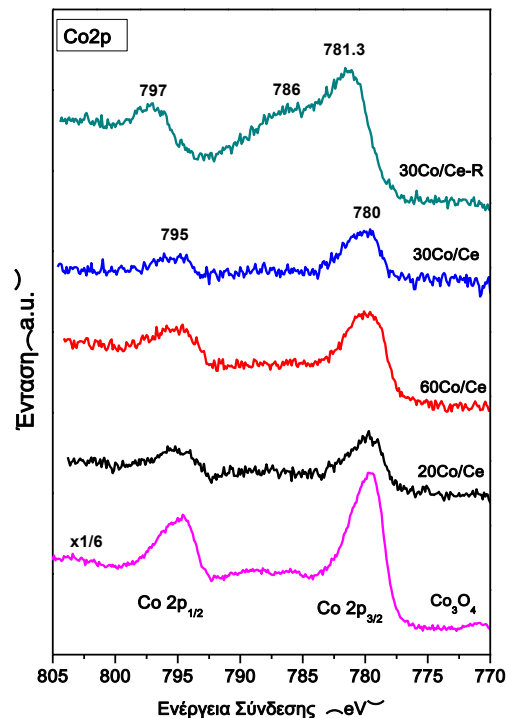
^a Υποθέτοντας πως το κοβάλτιο (Co) οξειδώνεται σε Co_3O_4 κατά τη διάρκεια της διαδικασίας πύρωσης.

^b Ποσότητα απαιτούμενου H_2 που απαιτείται για την πλήρη αναγωγή του Co_3O_4 σε μεταλλικό Co (θεωρητική μοριακή αναλογία $\text{H}_2/\text{Co}=1.33$).

Επιφανειακή μελέτη (XPS)

Οι μετρήσεις XPS πραγματοποιούνται για την απόκτηση πληροφοριών σχετικά με τη χημική κατάσταση των στοιχείων αλλά και τη σύσταση της επιφάνειας [74]. Στο σχήμα 6.3 απεικονίζει τα φάσματα Co 2p XPS στο απλό οξείδιο Co_3O_4 καθώς και στα μικτά οξείδια Co/CeO₂ με διαφορετική φόρτιση σε κοβάλτιο. Είναι προφανές ότι τα φάσματα Co 2p όλων των δειγμάτων χαρακτηρίζονται από μια κύρια κορυφή στα 780 eV, η οποία συνοδεύεται από έναν χαμηλής έντασης δορυφόρο και ένα διαχωρισμό $\text{Co}2p_{1/2}$ - $\text{Co}2p_{3/2}$ στα ~15eV. Αυτά τα χαρακτηριστικά μας δείχνουν τον σχηματισμό κατιόντων κοβαλτίου Co^{3+} στη φάση Co_3O_4 [53,75]. Επιπλέον, η ομοιότητα των φασμάτων Co2p μεταξύ απλών και μικτών οξειδίων υποδηλώνει πως δεν έχουμε σημαντικές τροποποιήσεις στην οξειδωτική κατάσταση του κοβαλτίου κατά την αύξηση της περιεκτικότητας του κοβαλτίου στα μικτά οξείδια κοβαλτίου/δημητρίου.

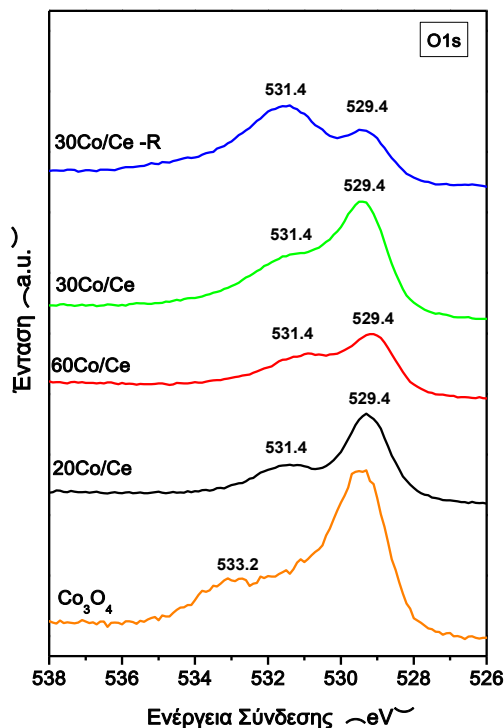
Ως απόδειξη των ανωτέρω αποτελεσμάτων, εξετάζεται περαιτέρω η επίδραση της προ-αναγωγής στα φάσματα Co2p του καταλύτη 30CoCe. Η αναγωγή οδηγεί στην ανάπτυξη μιας κορυφής στα 786 eV, η οποία αποδίδεται στην αναγωγή των κατιόντων Co^{3+} σε Co^{2+} [59,61,76,77]. Επιπλέον, οι κορυφές $\text{Co}2p_{1/2}$ και $\text{Co}2p_{3/2}$ μετακινήθηκαν κατά περίπου 1eV σε σχέση με τα προ-οξειδωμένα δείγματα, το οποίο επιβεβαιώνει την αναγωγή των ειδών κοβαλτίου [65,53].



Σχήμα 6.3: Φάσματα Co2p XPS των καθαρών και μικτών οξειδίων Co_3O_4 - CeO_2 που έχουν υποστεί οξειδωτική ή αναγωγική (30CoCe-R) προ-επεξεργασία.

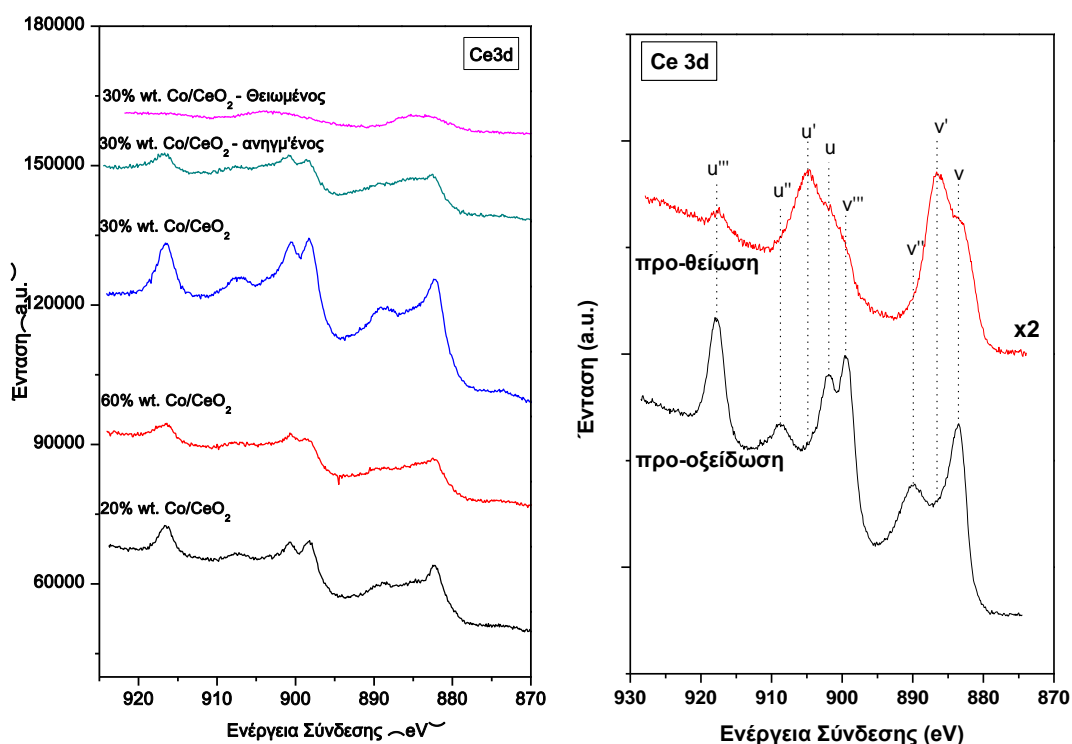
Το σχήμα 6.4 απεικονίζει τα αντίστοιχα φάσματα O 1s. Τόσο το Co_3O_4 όσο και το CeO_2 χαρακτηρίζονται από μια έντονη ζώνη στα 529-530 eV, η οποία μπορεί να αποδοθεί σε οξυγόνο στο κρυσταλλικό πλέγμα. Η έντονη ζώνη στα 533.2 eV στο Co_3O_4 θα μπορούσε να αποδοθεί σε προσροφημένο νερό [53,54,55]. Τα μικτά οξείδια κοβαλτίου/δημητρίου χαρακτηρίζονται περαιτέρω από μια κορυφή στα 531.4 eV, η οποία σχετίζεται με επιφανειακά είδη οξυγόνου καθώς και κενές θέσεις οξυγόνου (surface oxygen vacancies) [79,80,81]. Το τελευταίο μας δείχνει πως με την προσθήκη κοβαλτίου σε CeO_2 δημιουργούνται περισσότερες κενές θέσεις οξυγόνου, το οποίο μπορεί να οφείλεται στην ισχυρή αλληλεπίδραση κοβαλτίου-δημητρίου. Η πληροφορία αυτή έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τη βελτιωμένη αναγωγή των μικτών οξειδίων (Σχήμα 6.2, Πίνακας 6.2). Ενδιαφέρον είναι ότι το φάσμα O 1s του ανηγμένου καταλύτη υποδηλώνει την παρουσία περισσότερων επιφανειακών ειδών/κενών θέσεων οξυγόνου (κορυφή στα ~531.4 eV) σε σχέση με τα οξειδωμένα δείγματα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ομοιόμορφη κατανομή ειδών κοβαλτίου και δημητρίου στην επιφάνεια του καταλύτη (όπως θα δειχθεί παρακάτω),

η οποία οδηγεί σε αυξημένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των επιφανειακών ειδών και τελικά στη δημιουργία περισσότερων κενών θέσεων οξυγόνου.



Σχήμα 6.4: Φάσματα O1s XPS των μικτών οξειδίων Co_3O_4 - CeO_2 που έχουν υποστεί οξειδωτική ή αναγωγική προ-επεξεργασία.

Στην Εικόνα 6.5 απεικονίζεται το φάσμα Ce3d για τα μικτά οξείδια. Επιπλέον στα φάσματα αυτά παρουσιάζεται η επίδραση της προ-κατεργασίας (οξείδωσης, αναγωγής, θείωσης) στα χαρακτηριστικά των φασμάτων. Οι κορυφές που συμβολίζονται ως ν, ν' and ν''' αντιστοιχούν στο επίπεδο $3d_{5/2}$ του Ce^{4+} , ενώ οι υ, υ'' και υ''' αποδίδονται στο επίπεδο $3d_{3/2}$ του Ce^{4+} . Οι κορυφές ν' και υ' αντιστοιχούν σε Ce^{3+} .



Σχήμα 6.5: Φάσματα XPS για την στιβάδα Ce3d των μικτών οξειδίων $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ που έχουν υποστεί διαφορετική προ-κατεργασία.

Λαμβάνοντας υπόψη τις περιοχές (area) των κορυφών Ce^{3+} και Ce^{4+} , η συγκέντρωση των ειδών Ce^{3+} μπορεί να προσδιοριστεί από τον λόγο $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+})$ [82]. Οι τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1. Η συγκέντρωση Ce^{3+} είναι 29, 27 και 26% για τα δείγματα 20, 30 και 60% κ.β. κοβάλτιο αντίστοιχα, με το δείγμα CeO_2 να έχει 25%. Η υψηλότερη συγκέντρωση Ce^{3+} σε μικτά οξείδια σε σχέση με το οξείδιο CeO_2 μπορεί να αποδοθεί στην αλληλεπίδραση κοβαλτίου και δημητρίου, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Είναι ενδιαφέρον πως τα δείγματα που έχουν προ-ανηχθεί ή προ-θειωθεί εμφανίζουν πολύ υψηλότερα ποσοστά Ce^{3+} (~50 %). Η προ-επεξεργασία αναγωγής, ενισχύει την αλληλεπίδραση αυτήν, λόγω της ομοιόμορφης κατανομής των δύο στοιχείων (δες παρακάτω), η οποία διευκολύνει την οξειδοαναγωγή μεταξύ $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ και $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. Αυτό συμφωνεί με την αναγωγή Co^{3+} σε ιόντα Co^{2+} κατά τη διαδικασία αναγωγής (Σχήμα 6.3). Επιπλέον η ευκολία δημιουργίας κενών θέσεων οξυγόνου κατά την αναγωγή (Σχήμα 6.4) είναι σύμφωνη με αυτήν την εξήγηση. Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι η παρουσία των ειδών Ce^{3+} στα προ-θειωμένα δείγματα ενισχύει την υπόθεση δημιουργίας θειούχων ενώσεων κατά τη διάρκεια

διάσπασης του H_2S , στις οποίες αποδίδεται κυρίως η ενισχυμένη καταλυτική συμπεριφορά των δειγμάτων Co_3O_4 - CeO_2 (Κεφάλαιο 4).

Στον Πίνακα 6.3 παρουσιάζονται η σύσταση της επιφάνειας των δειγμάτων Co_3O_4 και CeO_2 που λαμβάνεται από την ανάλυση XPS, μαζί με τις ονομαστικές ατομικές συγκεντρώσεις. Η ονομαστική σύσταση υπολογίζεται με βάση τη θεωρητική ποσότητα των στοιχείων στους αρχικούς καταλύτες και στην υπόθεση παρουσίας του κοβαλτίου υπό τη μορφή Co_3O_4 (λόγω της οξειδωσης του κοβαλτίου κατά την διαδικασία σύνθεσης).

Πίνακας 6.3: Ονομαστικές και επιφανειακές (XPS) ατομικές συγκεντρώσεις των καταλυτών Co/CeO_2 .

Δείγμα	Επιφανειακή (XPS) ^α				Ονομαστική ^β			
	Co	Ce	O	Co/Ce	Co	Ce	O	Co/Ce
Co_3O_4	29,4	-	70,6	-	42,9	-	57,1	-
20Co/Ce	6,5	24,2	66,2	0,27	15,5	21,3	63,2	0,73
30Co/Ce	3,3	27,2	69,5	0,12	21,1	16,9	62	1,25
60Co/Ce	13,2	21,9	64,9	0,6	33,2	7,5	59	4,4
30Co/Ce- R	18	12	69,9	1,5	21,1	16,9	62	1,25

^α Εκτιμώμενο από το φάσμα XPS

^β Υπολογισμένο από την ονομαστική συγκέντρωση του καταλύτη, υποθέτοντας ότι το Co έχει οξειδωθεί σε Co_3O_4 κατά τη διαδικασία της σύνθεσης.

Η σύγκριση των ονομαστικών τιμών με τα αποτελέσματα της τεχνικής XPS φανερώνει σημαντική μείωση του κοβαλτίου στην επιφάνεια. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην χαμηλή επιφανειακή ενέργεια των ειδών κοβαλτίου σε σύγκριση με εκείνα του δημητρίου, το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό της εξωτερικής επιφάνειας σε δημήτριο. Παρόμοια είναι τα συμπεράσματα και για τα συστήματα Cu-Co [83].

Άξιο αναφοράς είναι το γεγονός πως το δείγμα 30Co/Ce έχει την χαμηλότερη συγκέντρωση κοβαλτίου στην επιφάνειά του, παρά την υψηλή ονομαστική περιεκτικότητα. Σαν συνέπεια αυτού η αναλογία στην επιφάνεια του συγκεκριμένου δείγματος είναι $Co/Ce=0.12$, δηλαδή δέκα φορές μικρότερη της ονομαστικής. Αυτό αποδίδεται στην μείωση του κοβαλτίου στην επιφάνεια κατά τη διαδικασία πύρωσης. Σε πλήρη αντίθεση η διαδικασία αναγωγής οδηγεί σε σημαντική αύξηση του κοβαλτίου στην επιφάνεια, με την αναλογία Co/Ce στην επιφάνεια να είναι σχεδόν ίση με την ονομαστική, στοιχείο που δείχνει την ύπαρξη

ομοιόμορφης κατανομής των δύο σε όλη την επιφάνεια του υλικού. Ως εκ τούτου, η διαδικασία προετοιμασίας (αναγωγή ή οξείδωση) μπορεί να οδηγήσει σε αναδιατάξεις στην επιφάνεια, επηρεάζοντας την σχετική συγκέντρωση κοβαλτίου και δημητρίου. Αυτό έχει άμεσο αντίκτυπο στο εύρος των μεταξύ τους αλληλεπιδράσεων και κατ' επέκταση στις ιδιότητες του καταλύτη.

Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε διεξοδικά η επίδραση της περιεκτικότητας σε κοβάλτιο καθώς και των συνθηκών προ-επεξεργασίας στις επιφανειακές και οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των μικτών οξειδίων κοβαλτίου-δημητρίου διαμέσου διαφόρων συμπληρωματικών τεχνικών, με έμφαση στην τεχνική XPS.

Τα αποτελέσματα έδειξαν σαφώς τη βελτίωση των αναγωγικών ιδιοτήτων (reducibility) μέσω του σχηματισμού μικτών οξειδίων, η οποία ακολουθεί τη σειρά $20\text{CoCe} > 30\text{CoCe} > 60\text{CoCe} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{CeO}_2$. Διαπιστώθηκε η συνεργιστική δράση μεταξύ του κοβαλτίου και δημητρίου με αποτέλεσμα την ευκολότερη αναγωγή των μικτών οξειδίων, η οποία βελτιστοποιείται για ονομαστική αναλογία Co/Ce κοντά στο 1. Επίσης διαπιστώθηκε στα μικτά οξείδια ο σχηματισμός περισσότερων κενών θέσεων οξυγόνου, που δικαιολογεί την ανώτερη αναγωγιμότητα τους σε σύγκριση με τα απλά οξείδια.

Η διαδικασία προ-επεξεργασίας των οξειδίων επιφέρει σημαντικές αλλαγές στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των καταλυτών. Η διαδικασία οξείδωσης οδηγεί σε μειωμένο πληθυσμό επιφανειακών ειδών κοβαλτίου στην επιφάνεια του καταλύτη, σε πλήρη αντίθεση με τη διαδικασία αναγωγής που επιφέρει ομοιόμορφη κατανομή στα είδη κοβαλτίου και δημητρίου. Το τελευταίο ευνοεί την αλληλεπίδραση μεταξύ κοβαλτίου και δημητρίου, το οποίο με τη σειρά του διευκολύνει την οξειδοαναγωγή μεταξύ $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ και $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. Κάτω από αυτές τις προοπτικές η βέλτιστη αναλογία Co/Ce θα πρέπει να καθορίζεται πάντοτε σε σχέση με τις συνθήκες της προ-επεξεργασίας.

Τα ανωτέρω αποτελέσματα φανερώνουν τον ρόλο κλειδί της σύστασης αλλά και των συνθηκών προ-επεξεργασίας στην τοπική επιφανειακή χημεία των μικτών οξειδίων κοβαλτίου και δημητρίου. Αναφορικά με τα αποτελέσματα της καταλυτικής διάσπασης του H_2S (Κεφάλαιο 4), μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- η βελτιστοποίηση της καταλυτικής συμπεριφοράς των μικτών οξειδίων $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ σε ένα εύρος 20-30% κ.β Co, πρέπει να αποδοθεί στη βέλτιστη κατανομή των ειδών κοβαλτίου και δημητρίου και στη συνεργιστική τους αλληλεπίδραση
- Η διαδικασία της προ-θείωσης οδηγεί σε σημαντική αναγωγή των ειδών κοβαλτίου και δημητρίου μέσω της δημιουργίας θειούχων ενώσεων, στις οποίες αποδίδεται η καταλυτική δραστηριότητα

Βιβλιογραφία

- [1] Ηλίας Παπαθανάσης: «Ενέργεια από τη θάλασσα», Περισκόπιο της Επιστήμης, Ιανουάριος (1997) 64.
- [2] Διαθέσιμο στο www.allaboutenergy.gr/HliakiEnergeia.html [τελευταία είσοδος: Οκτώβριος, 2016]
- [3] Μ. Χατζογιαννάκη, Παραγωγή H_2 από το H_2S της Μαύρης θάλασσας μέσω ηλεκτρο-καταλυτικών διεργασιών, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα.
- [4] http://users.sch.gr/imarinakis/hydraulic_energy.htm [τελευταία είσοδος: Φεβρουάριος, 2017].
- [5] www.allaboutenergy.gr/YdravlikiEnergeia.html [τελευταία είσοδος: Οκτώβριος, 2016].
- [6] http://users.sch.gr/kpara/ape2009_10/wind_energy.html [τελευταία είσοδος: Φεβρουάριος, 2017].
- [7] www.allaboutenergy.gr/AiolikiEnergeia.html [τελευταία είσοδος: Οκτώβριος, 2016].
- [8] http://www.4green.gr/data/fotovoltaiika/news/preview_news/96912.asp [τελευταία είσοδος: Φεβρουάριος, 2017].
- [9] www.allaboutenergy.gr/Biomaza.html [τελευταία είσοδος: Οκτώβριος, 2016].
- [10] <http://www.hellenic-college.gr/works/energy-sources/geothermia.htm> [τελευταία είσοδος: Φεβρουάριος, 2017].
- [11] www.allaboutenergy.gr/GeothermikiEnergeia.html [τελευταία είσοδος: Οκτώβριος, 2016].
- [12] <http://blogs.sch.gr/lagosili/activities/2014-2015/presentations/coal/> [τελευταία είσοδος: Φεβρουάριος, 2017].
- [13] www.allaboutenergy.gr/Gaianthrakes.html [τελευταία είσοδος: Οκτώβριος, 2016].
- [14] <https://www.americanprogress.org/issues/green/news/2011/07/13/9924/big-oils-lying-statistics/> [τελευταία είσοδος: Φεβρουάριος, 2017]
- [15] <https://gr.pinterest.com/ryanr1978/oil-chemistry-production/> [τελευταία είσοδος: Φεβρουάριος, 2017].
- [16] www.allaboutenergy.gr/Petroleum.html [τελευταία είσοδος: Οκτώβριος, 2016].
- [17] www.allaboutenergy.gr/NaturalGas.html [τελευταία είσοδος: Οκτώβριος, 2016].
- [18] <http://www.econews.gr/2010/06/22/news-fysiko-aerio-mesogeios/> [τελευταία είσοδος: Φεβρουάριος, 2017].
- [19] <http://www.tovima.gr/world/article/?aid=608084> [τελευταία είσοδος: Φεβρουάριος, 2017]

- [20] www.allaboutenergy.gr/NuclearEnergy.html [τελευταία είσοδος: Οκτώβριος, 2016].
- [21] <http://slideplayer.gr/slide/2594204/> [τελευταία είσοδος: Φεβρουάριος, 2017].
- [22] D. Palmer, "Hydrogen in the Universe", NASA, (13 September 1997), Retrieved 2008-02-05.
- [23] Πόρισμα Ομάδας Εργασίας του ΤΕΕ/ΤΚΜ, Υπάρχουσες τεχνολογίες και τελικές χρήσεις του "καυσίμου του μέλλοντος" - H₂, (Μάρτιος 2010) Θεσσαλονίκη.
- [24] Πασχαλίδης Σ., Συστήματα συνδιασμένου κύκλου με ενσωματωμένη αεριοποίηση άνθρακα, (Ιούλιος 2008) Καβάλα.
- [25] Chemistry Operations (2003-12-15). "Hydrogen". Los Alamos National Laboratory. Retrieved 2008-02-05.
- [26] A. Durgutlu, "Experimental investigation of the effect of hydrogen in argon as a shielding gas on TIG welding of austenitic stainless steel". *Materials & Design* 25 (1): 19–23. doi:10.1016/j.matdes.2003.07.004.
- [27] Atomic Hydrogen Welding". *Specialty Welds*. 2007.
- [28] M. Barnes, "LZ-129, Hindenburg". *The Great Zeppelins*, (2004) Retrieved 2008-03-18.
- [29] J. Emsley, (2001). *Nature's Building Blocks*. Oxford: Oxford University Press. pp. 183–191, ISBN 0-19-850341-5.
- [30] J. Reinsch, A. Katz, J. Wean, G. Aprahamian, J.T. MacFarland, "The deuterium isotope effect upon the reaction of fatty acyl-CoA dehydrogenase and butyryl-CoA", *Journal of Biological Chemistry*, 255 (19): 9093–97, (1980) PMID 7410413.
- [31] Bergeron, D. Kenneth "The Death of no-dual-use". *Bulletin of the Atomic Scientists (Educational Foundation for Nuclear Science, Inc.)* 60 (1): 15, (2004), doi:10.2968/060001004.
- [32] Holte, E. Aurali, Houck, A. Marilyn, Collie, L. Nathan, "Potential Role of Parasitism in the Evolution of Mutualism in Astigmatid Mites". *Experimental and Applied Acarology (Lubbock: Texas Tech University)* 25 (2): 97–107, (2004), doi:10.1023/A:1010655610575.
- [33] McCarthy, John, "Hydrogen", Stanford University, (1995-12-31), Retrieved 2008-03-14.
- [34] "Nuclear Fusion Power", World Nuclear Association, (May 2007), Retrieved 2008-03-16.
- [35] "Chapter 13: Nuclear Energy — Fission and Fusion", *Energy Story*, California Energy Commission, (2006), Retrieved 2008-03-14.
- [36] DOE Seeks Applicants for Solicitation on the Employment Effects of a Transition to a Hydrogen Economy", *Hydrogen Program (Press release)*, US Department of Energy. (2006-03-22), Retrieved 2008-03-16.

- [37] Romm, J. Joseph The Hype About Hydrogen: Fact And Fiction In The Race To Save The Climate (1st ed.), Island Press, (2004), ISBN 1-55963-703-X.
- [38] K. Agarwal, J. Ackerman, Membrane for hydrogen recovery from stream containing hydrogen sulphide, United States Patent, No:US7.163,670 B2.Date of Patent: January 16,2007.
- [39] R.B. Slimane, F.s. Lau, M. Khinkis, J.P. Bingue, A.V. Saveliew, L.A. Kennedy, Conversion of hydrogen sulfide to hydrogen by superadiabatic partial oxidation: thermodynamic consideration, International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 1471-1477.
- [40] A. Demirbas, Hydrogen sulfide from the Black Sea for Hydrogen production, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects Vol. 31, Iss. 20, 2009.
- [41] M. Haklidir, Sule Kapkin, Possibilities of production and storage of hydrogen in the Black Sea, WHEC 16/13-16 (2006) Lyon France.
- [42] A.A.Anani, Z. Mao, R.E. White, A.J. Srinivasons Appleby, Electrochemical production of hydrogen and sulphur by low temperature decomposition of hydrogen sulphide in an aqueous alkaline solution, Journal Electrochemical Society 137 (1990) 2703-9.
- [43] B. Amason, I. Thorsteinn, Application of geothermal energy to hydrogen production and storage, Sigfusson Science Institute, University of Iceland.
- [44] E. Linga Reddy, V.M. Biju, C. Subrahmanyam, Production of hydrogen and sulfur from hydrogen sulfide assisted by nonthermal plasma, Applied Energy 95 (2012) 87-92.
- [45] H. Wang, Hydrogen production from a chemical cycle of H_2S splitting, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 3907-3914.
- [46] A. Midilli, M. Ay, A. Kale, T.N. Veziroglu, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 117-124.
- [47] S.Z. Baykara, E.H. Figen, A. Kale, T.N. Veziroglu, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 1246-1250.
- [48] H. Iwahara, Y. Asakura, K. Katahira, M. Tanaka, Solid State Ionics 168 (2004) 299-310.
- [49] Τ. Κράια, Μ. Κονσολάκης, Μ. Ουζουνίδου, Β. Σταθόπουλος, Μ. Χατζογιαννάκη, Γ. Μαρνέλλος, Καταλυτική διάσπαση H_2S προς παραγωγή H_2 σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης, Πρακτικά 13^{ου} Πανελληνίου Συμποσίου Κατάλυσης, 2014.
- [50] Μ. Κονσολάκης, Σύγχρονες τεχνικές επιφανειακής και δομικής ανάλυσης, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Χανιά.
- [51] Σπυροπούλου Ε., Φασματοσκοπική μελέτη (XPS) καταλυτικών συστημάτων περιβαλλοντικού και ενεργειακού ενδιαφέροντος-μέταλλα μετάπτωσης (Fe, Co, Ni, Cu) υποστηριγμένα σε οξείδιο του δημητρίου (CeO_2), Πολυτεχνείο Κρήτης (2015) Χανιά.

- [52] Γ. Σκουλατάκης, Μελέτη διεπαφών οξειδίων με ανόργανα και οργανικά υποστρώματα, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2013.
- [53] M. Konsolakis, Z. Ioakeimidis, Surface/structure functionalization of copper-based catalysts by metal-support and/or metal-metal interactions, *Applied Surface Science* 320 (2014) 244-255.
- [54] L. F. Liotta, M. Ousmane, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, A. Boreave, A. Giroir-Fendler, Catalytic removal of toluene over $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{CeO}_2$ mixed oxide catalysts: comparison with $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, *Catalysis Letters* 127 (2009) 270-276.
- [55] D. Lin, Y. Xiaojiang, C. Yi, Interactions among supported copper-based catalyst components and their effects on performance: A review, *Chinese Journal of Catalysis* 34 (2013) 851-864.
- [56] M.J. Lippits, B.E. Nieuwenhuys, Direct conversion of ethanol into ethylene oxide on gold-based catalysts, effect of CeO_x and Li_2O addition on the selectivity, *Journal of Catalysis* 274 (2010) 142-149.
- [57] M.J. Lippits, A.C. Gluhoi, B.E. Nieuwenhuys, Addition of comparative study of the effect of addition of CeO_x and Li_2O on gamma- Al_2O_3 supported copper, silver and gold catalysts in the preferential oxidation of CO, *Topics of Catalysis* 44 (2007) 159-165.
- [58] S.A.C. Carabineiro, X. Chen, M. Konsolakis, A.C. Psarras, P.B. Tavares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, Catalytic oxidation of toluene on Ce-Co and La-Co mixed oxides synthesized by exotemplating and evaporation methods, *Catalysis Today* 244 (2015) 161-171.
- [59] M. Kang, M. Song, C. Lee, Catalytic carbon monoxide oxidation over $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ composite catalysts, *Applied Catalysis A: General* 251 (2003) 143-156.
- [60] P.G. Harrison, I.K. Ball, W. Daniell, P. Lukinskas, M. Céspedes, E.E. Miró, M.A. Ulla, Cobalt catalysts for the oxidation of diesel soot particulate, *Chemical Engineering Journal* 95 (2003) 47-55.
- [61] L.F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A.M. Venezia, G. Deganello, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ composite oxides for methane emissions abatement: Relationship between $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{CeO}_2$ interaction and catalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental* 66 (2006) 217-227.
- [62] L.F. Liotta, M. Ousmane, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, b, G. Marcì, L. Retailleau, A. Giroir-Fendler, Total oxidation of propene at low temperature over $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{CeO}_2$ mixed oxides: Role of surface oxygen vacancies and bulk oxygen mobility in the catalytic activity, *Applied Catalysis A: General* 347 (2008) 81-88.
- [63] P.J. Jodłowski, R.J. Jędrzejczyk, A. Rogulska, A. Wach, P. Kuśtrowski, M. Sitarz, T. Łojewski, A. Kołodziej, J. Łojewska, Spectroscopic characterization of Co_3O_4 catalyst doped with CeO_2 and PdO for methane catalytic combustion, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 131 (2014) 696-701.

- [64] S.K. Megarajana, S. Rayalu, Y. Teraoka, N. Labhsetwar, High NO oxidation catalytic activity on non-noble metal based cobalt-ceria catalyst for diesel soot oxidation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 385 (2014) 112-118.
- [65] P. Gawade, B. Bayram, A.C. Alexander, U.S. Ozkan, Preferential oxidation of CO (PROX) over $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ in hydrogen-rich streams: Effect of cobalt loading, *Applied Catalysis B: Environmental* 128 (2012) 21-30.
- [66] C. Yan, H. Chen, R. Hua, S. Huang, W. Luo, C. Guo, M. Li, W. Li, Synthesis of mesoporous Co–Ce oxides catalysts by glycine-nitrate combustion approach for CO preferential oxidation reaction in excess H_2 , *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 18695-18701.
- [67] H. Song, U.S. Ozkan, Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Role of oxygen mobility, *Journal of Catalysis* 261 (2009) 66-74.
- [68] S. Yu, H. Huang, C. Tang, C. Wang, The effect of accessible oxygen over $\text{Co}_3\text{O}_4\text{--CeO}_2$ catalysts on the steam reforming of ethanol, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 20700-20711.
- [69] A.A. Al-Musa, Z.S. Ioakeimidis, M.S. Al-Saleh, A. Al-Zahrany, G.E. Marnellos, M. Konsolakis, Steam reforming of iso-octane toward hydrogen production over mono- and bi-metallic Cu–Co/ CeO_2 catalysts: Structure-activity correlations, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 19541-19554.
- [70] B. Lin, Y. Qi, K. Weia and J. Lina, Effect of pretreatment on ceria-supported cobalt catalyst for ammonia synthesis, *RSC Adv.* 4 (2014) 38093-38102.
- [71] A. Atkinson, S. Barnett, R.J. Gorte, J.T.S Irvine, A.J. McEvoy, M. Mogensen, S.C. Singhal, J. Vohs, Advanced anodes for high-temperature fuel cells, *Nature materials* 3 (2004) 17–27.
- [72] R.J. Gorte, J.M. Vohs, Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons, *Journal of Catalysis* 216 (2003) 477-486.
- [73] A.Al-Musa, M. Al-Saleh, Z. Ioakimidis, M. Ouzounidou, I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, G.E Marnellos, "Hydrogen production by iso-octane steam refoming over Cu catalysts supported on Rare Earth Oxides (REOs)", *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 1350-1363.
- [74] C.P.Vinod, Surface science as a tool for probing nanocatalysis phenomena. *Catalysis Today* 216 (2003) 477-486.
- [75] J.H.Kim, X-ray photoelectron spectroscopy analysis of $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_{3-\delta}$ (Ln:Pr,Nd and Sm), *Applied Surface Science* 258 (2011) 350-355.
- [76] D. Pietrogiacomì, M.C. Campa, S. Tuti, V. Indovina, $\text{CoO}_x/\text{sulphated-ZrO}_2$ and $\text{CoSO}_4/\text{ZrO}_2$ as catalysts for the abatement of NO with C_3H_6 in the presence of excess O_2 , *Applied Catalysis B: Environmental* 41 (2003) 301.

- [77] L.E. Gómez, A.V. Boix, E.E. Miró, Co/ZrO₂, Co/CeO₂ and MnCoCe structured catalysts for COPrO_x, *Catalysis Today* 216 (2013) 246.
- [78] J.P. Bonnelle, J. Grimblot, A. D'huysser, Influence de la polarisation des liaisons sur les spectres esca des oxydes de cobalt, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 7 (1975) 151.
- [79] J.L. Ayastuy, A. Gurbani, M.P. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz, Selective CO oxidation in H₂ streams on CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: Correlation between activity and low temperature reducibility, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 1993-2006.
- [80] V.P. Santos, S.A.C. Carabineiro, J.J.W. Bakker, O.S.G.P. Soares, X. Chen, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, J. Gascon, F. Kapteijn, Stabilized gold on cerium-modified cryptomelane: Highly active in low-temperature CO oxidation, *Journal of Catalysis* 309 (2014) 58-65.
- [81] K.N. Rao, P. Venkataswamy, and B.M. Reddy, Structural Characterization and Catalytic Evaluation of Supported Copper–Ceria Catalysts for Soot Oxidation, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2011, 50, 11960–11969.
- [82] A. Siokou, S. Ntais, V. Dracopoulos, S. Papaefthimiou, G. Leftheriotis, P. Yiannoulis, Substrate related structural, electronic and electrochemical properties of evaporated CeO_x ion storage layers, *Thin Solid Films* 514 (2006) 87.
- [83] J. Wang, P.A. Chernavskii, A.Y. Khodakov, Ye Wang, Structure and catalytic performance of alumina-supported copper–cobalt catalysts for carbon monoxide hydrogenation, *Journal of Catalysis* 286 (2012) 51-61