



---

# ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕΣΩ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΠΡΟΠΑΝΙΟΥ ΣΕ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

---

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΒΑΛΙΑΝΤΖΑ ΧΡΗΣΤΟΥ



ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

- 1 ΠΑΝΑΓΙΩΤΟΠΟΥΛΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ
- 2 ΓΕΝΤΕΚΑΚΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ
- 3 ΒΕΝΙΕΡΗ ΔΑΝΑΗ

ΧΑΝΙΑ 2018

## Ευχαριστίες

Το πειραματικό μέρος της παρακάτω διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στο <<Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης>> της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως, την επιβλέπουσα Επίκουρη Καθηγήτρια της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, Π. Παναγιωτοπούλου, με την οποία είχα την τιμή να συνεργαστώ. Η υπομονή και η βοήθεια που μου παρείχε, ήταν πολύ σημαντική για την εκπόνηση αυτής της εργασίας, καθώς και για τη διέγερση του ενδιαφέροντος μου σχετικά με τον τομέα της κατάλυσης.

Θα ήθελα επίσης, να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Ι. Γεντεκάκη και την Καθηγήτρια Δ. Βενιέρη, για την προθυμία τους να συμμετάσχουν στην τριμελή επιτροπή, καθώς επίσης και για την σημαντική συμβολή τους στις γνώσεις που απέκτησα κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την διδακτορική φοιτήτρια του Πολυτεχνείου Κρήτης, Α. Κόκκα, για την πολύτιμη βοήθεια και συμβουλές που μου παρείχε κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου, για τη συμπαράστασή τους, όλα αυτά τα χρόνια.

## Περίληψη

Εντός της επόμενης δεκαετίας, θα είναι εφικτή η ολοκληρωτική αντικατάσταση των συμβατικών καυσίμων, που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, με το υδρογόνο. Η ενσωμάτωση του υδρογόνου ως καύσιμο του μέλλοντος είναι πολύ σημαντική τόσο λόγω των υψηλών αποδόσεων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, που επιτυγχάνει, όσο και για το γεγονός ότι αποτελεί μια φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία. Η παρούσα μελέτη αποσκοπεί στην ανάπτυξη και λειτουργία ενός ενεργειακά αποδοτικού και φιλικού προς το περιβάλλον συστήματος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με ενδιάμεση παραγωγή υδρογόνου μέσω της αντίδρασης αναμόρφωση του υγροποιημένου αερίου του πετρελαίου με ατμό. Το παραγόμενο υδρογόνο θα τροφοδοτηθεί σε κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η αξιολόγηση καταλυτικών υλικών για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Οι καταλύτες θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς  $H_2$ , καθώς και υψηλή ανθεκτικότητα στην εναπόθεση άνθρακα που δύναται να προκαλέσει απενεργοποίηση τους. Για τον σκοπό αυτό, στην παρούσα μελέτη εξετάστηκε η επίδραση της φύσης (Ni, Rh, Ru) και της φόρτισης (0,5-5,0wt.%) του μετάλλου, της φύσης του φορέα ( $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ) και της μοριακής αναλογίας ατμού προς άνθρακα ( $S/C=1,23-3,27$ ) στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα υποστηριγμένων καταλυτών για την εν λόγω αντίδραση. Ανάμεσα στα διάφορα μέταλλα που εξετάστηκαν βέλτιστη συμπεριφορά παρουσίασε ο καταλύτης Rh/ $Al_2O_3$ , με χρήση του οποίου επιτυγχάνονται υψηλές μετατροπές ακόμα και σε θερμοκρασίες μικρότερες από  $600^\circ C$ . Η ενεργότητα και εκλεκτικότητα του καταλύτη αυτού βελτιώνονται περαιτέρω με αύξηση της φόρτισης σε Rh. Τα αποτελέσματα από την επίδραση της φύσης του φορέα έδειξαν ότι όταν το Rh διασπείρεται σε φορέα  $Al_2O_3$  παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με την περίπτωση που διασπείρεται σε φορέα  $CeO_2$ , πιθανόν λόγω της σημαντικά υψηλότερης ειδικής επιφάνειας του φορέα  $Al_2O_3$ . Τέλος, από τα αποτελέσματα προκύπτει το συμπέρασμα ότι αύξηση του λόγου ατμου προς άνθρακα ( $S/C$ ) στην τροφοδοσία από 1,23 σε 3,27 ενισχύει την μετατροπή του προπανίου και την εκλεκτικότητα ως προς υδρογόνο.

## Abstract

Within the next decade, the complete replacement of conventional fossil fuels by hydrogen will be possible for the production of electricity. The incorporation of hydrogen as a fuel is very important due to the high efficiency of electricity production, which can be achieved by using  $H_2$ , as well as because hydrogen technology is environmental friendly. The present study aims to develop and operate a high energetically effective and eco-friendly system for electricity production with intermediate  $H_2$  production via LPG steam reforming. Hydrogen will be then feed to a PEM fuel cell for electricity production. The objective of the present study is catalysts synthesis, characterization and evaluation for the production of  $H_2$  via the reaction of steam reforming of propane. Catalysts should be characterized by high activity and selectivity toward hydrogen production, as well as by high resistance to coke formation in order to avoid catalyst deactivation. Thus, in the present study the effect of the nature of the metallic phase (Ni, Rh, Ru) and the support ( $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ), the metal loading (0,5-5,0% wt.%) as well as the steam to carbon molar ratio ( $S/C = 1,23-3,27$ ) on catalytic activity and selectivity has been investigated for the reaction of steam reforming of propane. Among metals investigated, optimum results were obtained for Rh/ $Al_2O_3$  catalysts, which is able to achieve high propane conversions even at reaction temperatures as low as 600 °C. Both catalyst activity and selectivity can be improved with increasing Rh loading. Results showed that when Rh is supported on  $Al_2O_3$  carrier exhibits better catalytic performance compared to that obtained when it is supported on  $CeO_2$ , which may be related to the significantly higher specific surface area of  $Al_2O_3$ . Increasing the steam/carbon molar ratio from 1,23 to 3,27 in the gas stream results in enhancement of both propane conversion and hydrogen selectivity over 1% Rh/ $Al_2O_3$  catalyst.

## Πίνακας περιεχομένων

1	Το υδρογόνο και η σημασία του	2
1.1	Εισαγωγή	2
1.2	Υδρογόνο ως καύσιμο.	3
1.3	Παραγωγή υδρογόνου	7
1.3.1	Παραγωγή μέσω ορυκτών καυσίμων	7
1.3.2	Παραγωγή υδρογόνου από νερό	9
1.3.3	Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα	10
1.4	Προβλήματα στη χρήση υδρογόνου	12
1.5	Κυψελίδες καυσίμου	17
1.5.1	Αρχή λειτουργίας	17
1.5.2	Μορφολογικά χαρακτηριστικά	19
1.5.3	Τύποι κυψελίδων καυσίμου	20
1.5.4	Εφαρμογές κυψελίδων καυσίμου	22
2	Αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό	24
2.1	Εισαγωγή	24
2.2	Αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου	26
3	Πειραματικές τεχνικές	30
3.1	Εισαγωγή	30
3.2	Παρασκευή καταλύτη	30
3.3	Χαρακτηρισμός καταλυτών	31
3.4	Πειραματική διάταξη	32
3.5	Πειραματική διαδικασία	33
4	Αποτελέσματα	35
4.1	Επίδραση της φύσης του μετάλλου	35
4.2	Επίδραση της φόρτισης του καταλύτη σε μέταλλο	38
4.3	Επίδραση του φορέα	41
4.4	Επίδραση του λόγου ατμού προς άνθρακα (S/C)	45
4.5	Σύγκριση αποτελεσμάτων με υπάρχουσες μελέτες	47
5	Συμπεράσματα-Προτάσεις για μελλοντική εργασία	48
6	Βιβλιογραφία	49

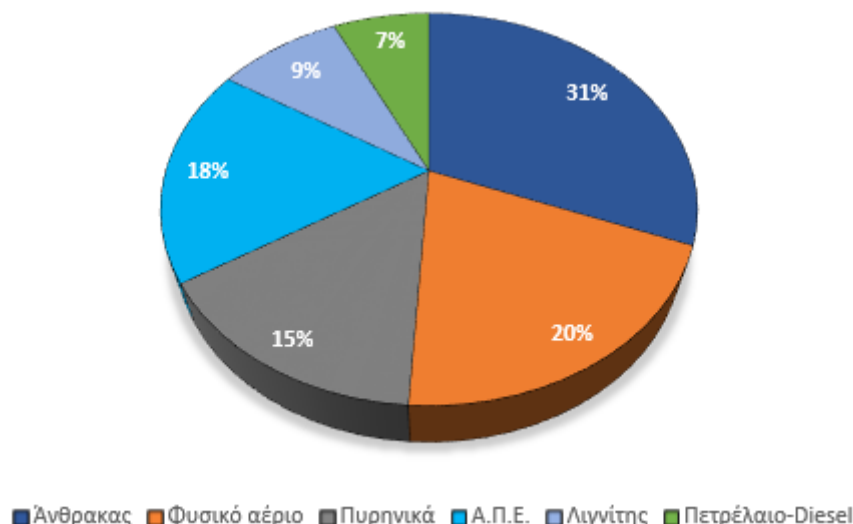
## Πίνακας Σχημάτων

Σχήμα 4. 1: Σχηματική απεικόνιση της μετατροπής του προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 1% Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> και 1% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35
Σχήμα 4. 2: Σχηματική απεικόνιση της εκλεκτικότητας ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 1% Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36
Σχήμα 4. 3: Σχηματική απεικόνιση της εκλεκτικότητας ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 1% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37
Σχήμα 4. 4: Σχηματική απεικόνιση της εκλεκτικότητας ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 1% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37
Σχήμα 4. 5: Επίδραση της φόρτισης του καταλύτη σε μέταλλο στην μετατροπή του προπανίου για καταλύτες Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39
Σχήμα 4. 6: Σχηματική απεικόνιση της εκλεκτικότητας ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 5%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40
Σχήμα 4. 7: Σχηματική απεικόνιση της εκλεκτικότητας ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0,5%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41
Σχήμα 4. 8: Επίδραση του φορέα στη μετατροπή του προπανίου σε θερμοκρασίες 650, 700 και 750°C	42
Σχήμα 4. 9: Σύγκριση εκλεκτικοτήτων των προϊόντων των καταλυτών 0,5% Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> και 0,5% Rh/CeO <sub>2</sub> σε θερμοκρασία 750°C	43
Σχήμα 4. 10: Σύγκριση εκλεκτικοτήτων των προϊόντων των καταλυτών 0,5% Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> και 0,5% Rh/CeO <sub>2</sub> σε θερμοκρασία 700°C	44
Σχήμα 4. 11: Σύγκριση εκλεκτικοτήτων των προϊόντων των καταλυτών 0,5% Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> και 0,5% Rh/CeO <sub>2</sub> σε θερμοκρασία 650°C	44
Σχήμα 4. 12: Μετατροπή προπανίου, συναρτήσει της θερμοκρασίας, για δύο διαφορετικούς λόγους S/C στον καταλύτη 1% Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45
Σχήμα 4. 13: Εκλεκτικότητες προϊόντων, συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 1% Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> με λόγο ατμού προς άνθρακα 1,23	46

# 1 Το υδρογόνο και η σημασία του

## 1.1 Εισαγωγή

Η ραγδαία βιομηχανική ανάπτυξη με την πάροδο του χρόνου, δημιουργεί την απαίτηση για πρόσβαση σε καινοτόμες οικονομικές μεθόδους παραγωγής ενέργειας. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, τόσο σε παγκόσμιο, όσο και σε εγχώριο επίπεδο, ήταν και συνεχίζει να είναι μέχρι σήμερα άρρηκτα συνδεδεμένη με τη χρήση συμβατικών καυσίμων καθώς υπήρχαν πολλά και εύκολα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα. Ηλεκτρική ενέργεια παράγεται, επίσης, μέσω θερμοηλεκτρικών και πυρηνικών εργοστασίων κατά την εκμετάλλευση της πυρηνικής ενέργειας σχάσιμων υλικών. [20] Στο Σχήμα 1.1 παρουσιάζονται οι πηγές ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιούνται σήμερα, καθώς και το ποσοστό χρησιμοποίησής τους. [36]



Σχήμα 1. 1: Πηγές ηλεκτρικής ενέργειας και ποσοστό χρησιμοποίησής τους [35]

Παρατηρείται ότι ο άνθρακας χρησιμοποιείται σε ποσοστό 31%, αποτελώντας έτσι την σημαντικότερη πηγή ηλεκτρικής ενέργειας, σήμερα. Ακολουθείται από το φυσικό αέριο, το οποίο χρησιμοποιείται σε ποσοστό 20%, ενώ η ολοένα αναπτυσσόμενη τεχνολογία των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (Α.Π.Ε.), χρησιμοποιείται σε ποσοστό 18%. Στα επόμενα 15 χρόνια, αναμένεται αύξηση του ποσοστού των Α.Π.Ε. έως και 32%. Το λιγότερο χρησιμοποιούμενο συμβατικό καύσιμο αυτή τη στιγμή, είναι το πετρέλαιο, καθώς οι περισσότερες εγκαταστάσεις του, έχουν αντικατασταθεί από αυτές του φυσικού αερίου. [36]

Η ολοένα αναπτυσσόμενη βιομηχανία, καθώς και η ανάγκη βελτίωσης του βιότικου επιπέδου, τα τελευταία χρόνια οδήγησε στην απαίτηση περισσότερων αναγκών ηλεκτρικής ενέργειας. Στα τέλη του 20<sup>ου</sup> αιώνα, οι απαιτήσεις ήταν τόσο υψηλές, ώστε η εξόρυξη των ορυκτών πόρων πολλαπλασιάστηκε κατά 34 φορές ενώ η χρήση τους κατά 12. Απόρροια των παραπάνω ενεργειών, ήταν η ελάττωση των

αποθεμάτων σε τέτοιο βαθμό, έτσι ώστε στα προσεχή χρόνια να μην υπάρχει επάρκεια για την απαραίτητη παραγωγή ενέργειας και την κάλυψη των απαραίτητων αναγκών. Σημαντικό ρόλο στην αλόγιστη χρήση και κατασπατάληση των πόρων, διαδραμάτισε η ελλιπής ενημέρωση και κατά συνέπεια η άγνοια των πολιτών σχετικά με την ορθολογική χρήση της ενέργειας. Το ποσοστό των συμβατικών καυσίμων που σπαταλήθηκε τον τελευταίο αιώνα, έγινε αντιληπτό πριν λίγα μόλις χρόνια, ξεκινώντας την αναζήτηση φιλικών προς το περιβάλλον πηγών με υψηλά αποθέματα. Στην Ελλάδα, το μεγαλύτερο μέρος της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας χρησιμοποιείται από τον τριτογενή τομέα με κατανάλωση 17,7 TWh το 2006. Ο τομέας της βιομηχανίας που καταλάμβανε την πρώτη θέση στον τομέα αυτό, πλέον βρίσκεται στην τρίτη θέση έχοντας μια μικρής τάξης αύξηση στην κατανάλωση του, από 12,1TWh σε 14,1TWh. Όσον αφορά τον οικιακό τομέα, το ποσοστό κατανάλωσης ενέργειας το 2006, είναι 93% υψηλότερο, συγκριτικά με αυτό του 1990. [36]

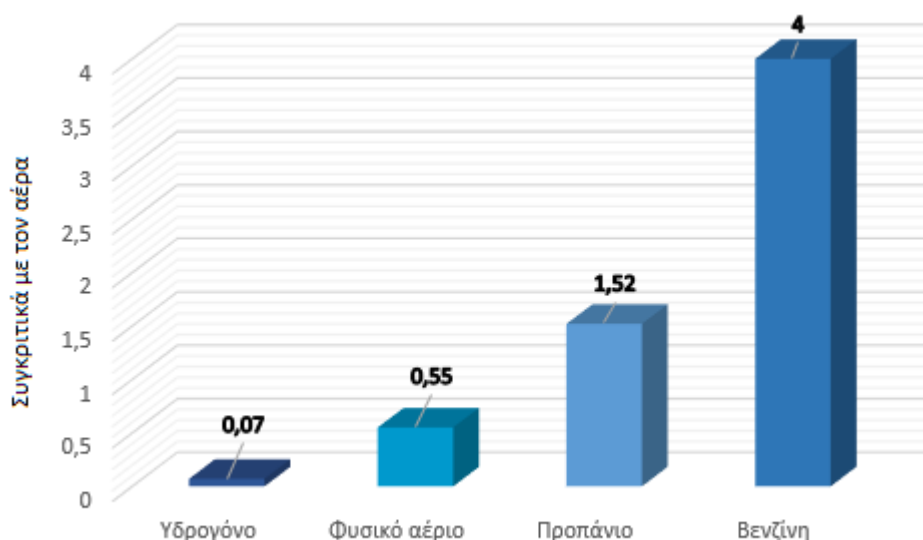
Στην Ελλάδα, η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας βασίζεται κυρίως στον λιγνίτη, ο οποίος σε συνδυασμό με το πετρέλαιο, κάλυπτε κατά 80% τις ενεργειακές απαιτήσεις της χώρας. Από το 1996, εισήχθησε το φυσικό αέριο, το οποίο σήμερα έχει σχεδόν αντικαταστήσει πλήρως το πετρέλαιο. Στα τέλη της δεκαετίας αυτής ξεκίνησε η εγκατάσταση Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας, για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με ελάχιστη έως μηδενική ρύπανση. [36][20] Το έτος 2000, στην Ελλάδα καταναλώθηκαν 350MW από εγκατεστημένες Α.Π.Ε, εκ των οποίων τα 300 MW παράχθηκαν από μονάδες αξιοποίησης αιολικής ενέργειας, τα 50 MW από μικρά υδροηλεκτρικά συστήματα ενώ δεν παράχθηκε ενέργεια από βιομάζα. [20]

Παρόλο που τα αποθέματα λιγνίτη στην χώρα μας είναι υψηλά (5 δις τόνοι), η χρήση λιγνίτη έχει το βασικό μειονέκτημα των υψηλών εκπομπών ρύπων και κατ'επέκταση την ανάγκη για αντικατάστασή του, ή την ελάττωση των παραγόμενων ρύπων. Οι σημαντικότεροι ρύποι που εκλύονται από τη χρήση λιγνίτη είναι τα οξείδια του αζώτου, τα οξείδια του θείου, το διοξείδιο του άνθρακα, καθώς και τα στερεά σωματίδια, τα οποία συνεισφέρουν στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου, προκαλώντας σοβαρά προβλήματα, όπως η υπερθέρμανση του πλανήτη. Λόγω της καύσης συμβατικών καυσίμων, εκτός από το πρόβλημα του φαινομένου του θερμοκηπίου, προκαλούνται προβλήματα όπως το φωτοχημικό νέφος, η όξινη βροχή, η καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος, επιπτώσεις στην χλωρίδα και την πανίδα, ενώ ταυτόχρονα με την ατμόσφαιρα, ρυπαίνονται και τα ύδατα. [36]

## 1.2 Υδρογόνο ως καύσιμο.

Το υδρογόνο είναι το χημικό στοιχείο που βρίσκεται στην πρώτη περίοδο και πρώτη σειρά του περιοδικού πίνακα, γεγονός που το καθιστά το ελαφρύτερο και το πιο απλό στοιχείο στο σύμπαν. Είναι άοσμο, άγευστο, άχρωμο, μη τοξικό ενώ θεωρείται επίσης ως το αφθονότερο στοιχείο του σύμπαντος. Είναι περίπου 56 φορές ελαφρύτερο από την βενζίνη και 14 φορές ελαφρύτερο από τον αέρα όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.2. Δεν συναντάται ελεύθερο στη στοιχειακή του μορφή, αλλά μπορούμε να το διαχωρίσουμε από διάφορους υδρογονάνθρακες με αναμόρφωση ή αεριοποίηση και από το νερό με ηλεκτρόλυση. Οι συνηθέστερες πηγές του είναι το φυσικό αέριο, το

υγραέριο, η βενζίνη, το ντίζελ και η μεθανόλη. Όσον αφορά το ενεργειακό περιεχόμενο του υδρογόνου θα πρέπει να τονίσουμε ότι αυτό έχει το μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο σε σχέση με το βάρος, σε σύγκριση με όλα τα υπόλοιπα συμβατικά καύσιμα (120,7 kJ/mol) και περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο από αυτό της συμβατικής βενζίνης. Είναι χαρακτηριστικό ότι 1kg υδρογόνου περιέχει το ίδιο ποσό ενέργειας όσο περιέχουν 2.1 kg φυσικού αερίου και 2.8 kg βενζίνης. Επειδή όμως έχει την μικρότερη πυκνότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα συμβατικά καύσιμα όταν η αναγωγή του ενεργειακού περιεχομένου γίνεται με βάση το όγκο αποθήκευσης οι όροι αντιστρέφονται. Στην καλύτερη περίπτωση το υδρογόνο στην υγρή του μορφή έχει ενεργειακό περιεχόμενο 2.36 kWh/L την στιγμή που το φυσικό αέριο περιέχει 5.8 kWh/L και η βενζίνη φτάνει τα 8.76 kWh/L. [23]



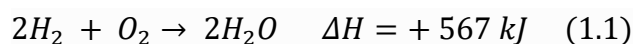
Σχήμα 1. 2: Σύγκρισή θάρους καυσίμων με αυτό του αέρα [23]

Το υδρογόνο θεωρείται ως το ιδανικό αντιρρυπαντικό καύσιμο για το μέλλον:

- η ενεργειακή του πυκνότητα είναι 2,5 με 5 φορές μεγαλύτερη από αυτήν των ορυκτών καυσίμων (γαιάνθρακες, πετρέλαιο, φυσικό αέριο)
- μπορεί να χρησιμοποιηθεί απ' ευθείας σε μηχανές εσωτερικής καύσης ή ως καύσιμο σε στοιχεία ή κυψέλες καυσίμου, όπου παράγεται ενέργεια μέσω ηλεκτροχημικής αντίδρασης.

Και στις δύο περιπτώσεις, τα προϊόντα, είτε της καύσης είτε της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, είναι ενέργεια (θερμότητα, ηλεκτρισμός) και καθαρό νερό, το οποίο ανακυκλώνεται μέσω της ατμόσφαιρας και της υδρόσφαιρας. Για τον λόγο αυτό δε συμβάλει στην μόλυνση του περιβάλλοντος αφού ακόμα και η ποσότητα του παραγόμενου νερού θεωρείται αμελητέα και ανίκανη να επιφέρει οποιαδήποτε κλιματική αλλαγή. [23] Κατά την καύση του, το υδρογόνο παράγει περισσότερη θερμότητα από οποιοδήποτε άλλο καύσιμο. [21]

Η αντίδραση καύσης του υδρογόνου είναι η παρακάτω :



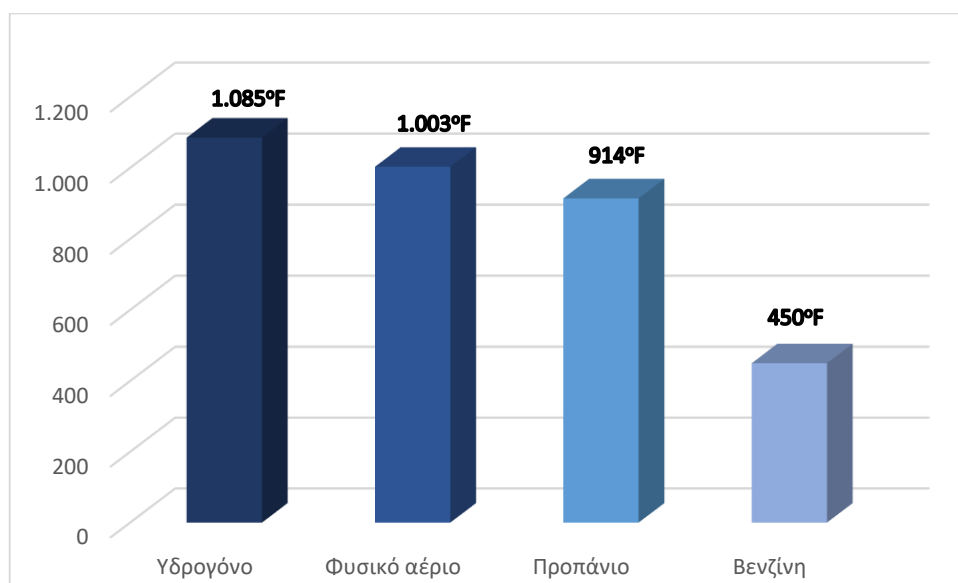
Καίγεται στον αέρα σε συγκεντρώσεις 4-75% κ.ο. ενώ το μεθάνιο καίγεται μεταξύ 5,3-15% και το προπάνιο μεταξύ 2,1-9,5%. Η υψηλότερη θερμοκρασία καύσεως του υδρογόνου είναι 2.318 °C όταν καίγεται στον αέρα ενώ σε ατμόσφαιρα οξυγόνου η θερμοκρασία φτάνει τους 3.000 °C. Η συγκέντρωση του υδρογόνου μπορεί εύκολα να φτάσει το κατώτερο ποσοστό ανάφλεξης εάν υπάρχει κάποια διαρροή σε κλειστό χώρο, ο οποίος δεν αερίζεται. Καίγεται με μια θολή μπλε φλόγα ή οποία στο φως της μέρας είναι σχεδόν αόρατη από το ανθρώπινο μάτι. Επομένως, σχεδόν πάντα εγκαθίστανται συστήματα ανίχνευσης, μαζί με τα συστήματα παραγωγής υδρογόνου για την έγκαιρη ανίχνευση πιθανών διαρροών και την ελαχιστοποίηση των πιθανοτήτων να μην ανιχνευτεί η φλόγα. [23]



Σχήμα 1. 3: Φλόγα προπανίου και φλόγα υδρογόνου κατά την καύση σε ώρα που επικρατεί σκοτάδι [23]

Επιπροσθέτως, οι φλόγες υδρογόνου εκπέμπουν μικρή ποσότητα υπέρυθρης ακτινοβολίας αλλά αντιθέτως μεγάλο ποσοστό υπεριώδους UV. Στην περίπτωση που κάποιος βρεθεί πολύ κοντά σε μια φλόγα υδρογόνου, η αίσθηση της ζέστης είναι ελάχιστη και έτσι μπορεί να υπάρξει αθέλητη επαφή με αυτή με απόρροια την έκθεση του ατόμου στην υπεριώδη ακτινοβολία. [23]

Το σημείο ανάφλεξης μιας ουσίας είναι η μικρότερη τιμή θερμοκρασίας που μπορεί η ουσία να αναφλεχθεί, απουσία σπινθήρα ή φλόγας. Το σημείο ανάφλεξης του υδρογόνου είναι 585°C ή 1.085F. Στο Σχήμα 1.4, συγκρίνεται το σημείο ανάφλεξης του υδρογόνου με αυτά, άλλων καυσίμων όπως το φυσικό αέριο και η βενζίνη καθώς επίσης και με το σημείο ανάφλεξης του προπανίου. Αξίζει να αναφερθεί ότι το σημείο ανάφλεξης του υδρογόνου είναι περίπου 2,4 φορές μεγαλύτερο από αυτό της βενζίνης. Η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την ανάφλεξη είναι 0,02MJ για το υδρογόνο, 0,29MJ για το μεθάνιο και 0,26MJ για το προπάνιο, σε στοιχειομετρική αναλογία καυσίμου/οξυγόνου. Οι θερμοκρασίες για την αυθόρμητη καύση του υδρογόνου, του μεθανίου και του προπανίου είναι 585, 540 και 487 °C αντιστοίχως. [23]



Σχήμα 1. 4: Σύγκριση σημείου ανάφλεξης μεταξύ του υδρογόνου και διαφόρων συμβατικών καυσίμων [23]

Τα όρια έκρηξης του υδρογόνου είναι μεταξύ 13% και 65% ενώ του μεθανίου είναι πολύ μικρότερα μεταξύ 6.3% και 14%, δηλαδή το μεθάνιο σε αντίθεση με το υδρογόνο, εκρήγνυται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Ο συντελεστής διάχυσης του υδρογόνου είναι  $0,61\text{cm}^3/\text{sec}$ , 4 φορές μεγαλύτερος από του μεθανίου. Επομένως το υδρογόνο αναμιγνύεται με τον αέρα πολύ γρηγορότερα απ' ό,τι το μεθάνιο και αυτό αποτελεί πλεονέκτημα σε ανοικτούς χώρους αλλά και πιθανότητα πρόκλησης σοβαρού προβλήματος σε εσωτερικούς χώρους με κακό εξαερισμό. [23]

Κατά τη χρήση του ως καύσιμο κίνησης, έχει διαπιστωθεί μια πληθώρα πλεονεκτημάτων.

- Εξοικονόμηση έως και 50% στο καύσιμο κάθε κινητήρα. Αυτό ισχύει και για τις δύο κινήσεις σε επίπεδο πόλης καθώς και για ταξίδι σε εθνικές οδούς.
- Αυξάνει την δύναμη και τις επιδόσεις του οχήματός. Κατά την τοποθέτηση του, το σύστημα υδρογόνου, θα βελτιώσει την δύναμη, και την απόδοση του κινητήρα.
- Μειώνει τις εκπομπές  $\text{CO}_2$  δηλαδή τα επιβλαβή καυσαέρια που απεκκρίνει ο κινητήρας, έως και 80%.
- Μειώνει τη θερμοκρασία του κινητήρα. Αυξάνει τη διάρκεια ζωής του, αφού η καύση γίνεται σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες.
- Καταργεί τα κατάλοιπα άνθρακα του κινητήρα και αποτρέπει εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα που συσσωρεύονται.
- Χαμηλότερος θόρυβος του κινητήρα 25% – 30%. Το υδρογόνο επιδρά στον κύκλο καύσης. Ο κινητήρας θα ακούγεται πολύ πιο ήσυχα από ό,τι πριν. Αυτό οφείλεται στην λιγότερη καύση του αυτοκινήτου.

### 1.3 Παραγωγή υδρογόνου

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί κατά κύριο λόγο από τρεις πηγές. Την πρώτη αποτελούν τα ορυκτά καύσιμα. Η παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα καλύπτει το μεγαλύτερο ποσοστό της συνολικής παραγωγής. Η δεύτερη είναι η παραγωγή υδρογόνου από νερό ενώ η τρίτη είναι η παραγωγή του από βιομάζα. [24]

#### 1.3.1 Παραγωγή μέσω ορυκτών καυσίμων

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από τα περισσότερα ορυκτά καύσιμα (π.χ. κάρβουνο, φυσικό αέριο, πετρέλαιο κ.λπ.). Η πολυπλοκότητα των διεργασιών ποικίλλει. Δεδομένου ότι το διοξείδιο του άνθρακα παράγεται ως παραπροϊόν, αυτό θα πρέπει να συλλέγεται και να αποθηκεύεται προκειμένου να εξασφαλιστεί μια βιώσιμη (με μηδενικές εκπομπές) διεργασία. Η βιωσιμότητα της διεργασίας θα διαφέρει ανάλογα με το μέγεθος της κλίμακας, δηλαδή κεντροποιημένες ή κατανεμημένες εγκαταστάσεις παραγωγής υδρογόνου [25]. Οι μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου από τα ορυκτά καύσιμα είναι οι ακόλουθοι :

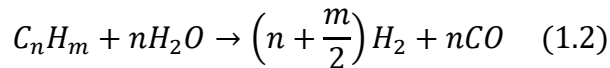
- Αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό :

Η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων με ατμό είναι η συνηθέστερα χρησιμοποιημένη και λιγότερο δαπανηρή μέθοδος για την παραγωγή υδρογόνου. Η αναμόρφωση με ατμό των περισσότερων υδρογονανθράκων πραγματοποιείται μόνο με τους κατάλληλους καταλύτες. [25] Οι καταλύτες για τη αναμόρφωση με ατμό είναι συνήθως μέταλλα της VIII ομάδας (Carette et al, 2001), με το Ni να φαίνεται να είναι το πιο αποτελεσματικό. Ανάλογα με την εκλεκτικότητα του καταλύτη και το ποσοστό κορεσμού των χρησιμοποιούμενων υδρογονανθράκων, η διάσπαση του υδρογονάνθρακα μπορεί να ευνοηθεί κατά την αντίδραση του με τον ατμό. [1]

- Μερική οξείδωση

Η διεργασία της μερικής οξείδωσης χρησιμοποιείται στα διυλιστήρια για τη μετατροπή των υδρογονανθρακικών παραπροϊόντων σε  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  και  $H_2O$ . Η μερική οξείδωση είναι μια διεργασία αναμόρφωσης στην οποία τα καύσιμα καίγονται μερικώς (το οξυγόνο που τροφοδοτείται στο σύστημα είναι υπό-στοιχειομετρικό) σε μια εξώθερμη αντίδραση που παρέχει την απαιτούμενη θερμότητα για άλλες αντιδράσεις στο σύστημα αναμόρφωσης ώστε να παραχθεί μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Μη καταλυτικές μερικές οξειδώσεις πραγματοποιούνται σε θερμοκρασίες από 1200-1450°C και πιέσεις από 3-7,5MPa. Η καταλυτική μερική οξείδωση απαιτεί θερμοκρασία στους 1000°C. Το υδρογόνο μπορεί επίσης να παραχθεί από το πετρέλαιο, τη βενζίνη, και τη μεθανόλη μέσω της αναμόρφωσης τους. Αυτή όμως η διεργασία μερικής οξείδωσης απαιτεί επίσης τη χρήση καθαρού οξυγόνου, είναι λιγότερο αποδοτική και εκπέμπει περισσότερο διοξείδιο του άνθρακα σε σχέση με την αναμόρφωση με ατμό. [25]

Η γενική εξίσωση για την μερική οξείδωση είναι η εξής:

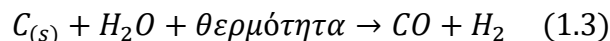


- Αυτόθερμη αναμόρφωση

Αυτό το είδος της αναμόρφωσης είναι στην ουσία ένας συνδυασμός της αναμόρφωσης με ατμό και της μερικής οξείδωσης, με σκοπό την βελτιστοποίηση της απόδοσης της διεργασίας. [1] Στη διαδικασία αυτήν μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε υδρογονάνθρακας ή κάθε μείγμα υδρογονανθράκων όπως π.χ υγραέριο, βενζίνη, ντίζελ κτλ. Η απόδοση βελτιστοποιείται επειδή οι δύο διαδικασίες συνδυάζονται έτσι ώστε να χρησιμοποιείται το πλεονέκτημα της οξείδωσης (παραγωγή θερμότητας) με το πλεονέκτημα της αναμόρφωσης ατμού(μεγαλύτερη παραγωγή υδρογόνου), το οποίο επιτυγχάνεται με ακριβή τροφοδοσία αέρα και ατμού. [25]

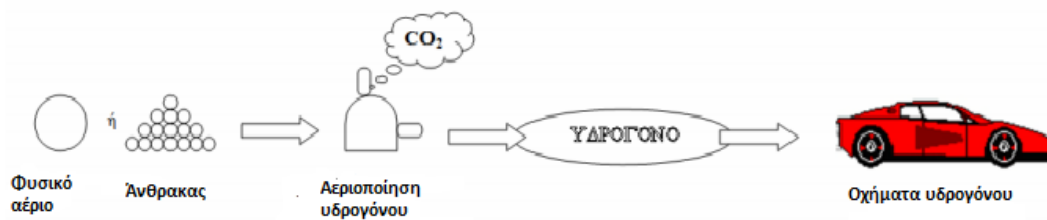
- Αεριοποίηση άνθρακα-λιγνίτη

Ο άνθρακας μπορεί επίσης να αναμορφωθεί για να παραχθεί υδρογόνο, μέσω ποικίλων διεργασιών αεριοποίησης (π.χ. σταθερής κλίνης, ρευστοστερεάς κλίνης κ.α.) (Shoko et al, 2006). Η αεριοποίηση του άνθρακα είναι μια διεργασία που μετατρέπει το στερεό άνθρακα σε ένα αέριο μίγμα που αποτελείται κυρίως από  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  και  $CH_4$ . Μια χαρακτηριστική αντίδραση που περιγράφει την παραπάνω διεργασία, στην οποία ο άνθρακας μετατρέπεται σε αέριο σύνθεσης παρουσιάζεται παρακάτω:



Ο άνθρακας μπορεί να αεριοποιηθεί με πολλούς τρόπους διαφοροποιώντας το μίγμα άνθρακα, οξυγόνου και ατμού μέσα στον αεριοποιητή (Shoko et al, 2006). Δεδομένου ότι αυτή η αντίδραση είναι ενδόθερμη, απαιτείται επιπλέον θερμότητα, όπως και με την αναμόρφωση του μεθανίου. [25]

Το Σχήμα 1.5 συνοψίζει την πορεία παραγωγής του υδρογόνου από φυσικό αέριο και την εφαρμογή του σε οχήματα υδρογόνου. [30]

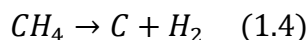


Σχήμα 1. 5: Πορεία παραγωγής και χρήσης υδρογόνου από άνθρακα [30]

- Πυρόλυση

Οι υδρογονάνθρακες μπορούν να μετατραπούν σε υδρογόνο χωρίς να παράγεται διοξείδιο του άνθρακα, εάν διασπώνται σε μια αρκετά υψηλή θερμοκρασία (που παρέχεται από έναν καυστήρα πλάσματος) απουσία οξυγόνου (Kandiyoti et al, 2006).

Για παράδειγμα, το μεθάνιο παρουσία ενός καταλύτη μπορεί να διασπαστεί παράγοντας υδρογόνο και άνθρακα. [1]



Για την παραγωγή υδρογόνου από την αναμόρφωση υδρογονανθράκων, καταναλώνεται περίπου το 20-30% του υδρογονάνθρακα ενώ ταυτόχρονα εκλύονται αέρια που συνεισφέρουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Επομένως, το πρόβλημα της ρύπανσης εμφανίζεται και στη διαδικασία της πυρόλυσης.[25]

### 1.3.2 Παραγωγή υδρογόνου από νερό

Το υψηλό κόστος που έχει η παραγωγή υδρογόνου, μέσω νερού είναι το βασικότερο πρόβλημα εφαρμογής των παρακάτω διεργασιών. Οι διεργασίες με τις οποίες επιτυγχάνεται η διάσπαση του νερού και συνεπώς η παραγωγή υδρογόνου είναι οι παρακάτω:

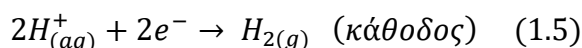
- Θερμοχημικές διεργασίες

Η θερμοχημική διάσπαση βασίζεται στην διάσπαση των μορίων στα άτομα που το αποτελούν, λόγω επιρροής θερμότητας. Η θερμοχημική διάσπαση του νερού αναφέρεται στην μετατροπή του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο μέσω μίας σειράς θερμικών χημικών αντιδράσεων. Οι κύκλοι θερμοχημικής διάσπασης είναι γνωστοί εδώ και 35 χρόνια. Η θερμική διάσπαση του νερού πραγματοποιείται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες που υπερβαίνουν τους 2500°C, αλλά οι θερμοχημικές διεργασίες όπως οι κύκλοι ιωδίου/θείου (Vitart et al, 2006) ή του βρωμίου/ασβεστίου μπορούν να μειώσουν τη θερμοκρασία κάτω από τους 1000°C. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι οι θερμοχημικοί κύκλοι υπόκεινται στους περιορισμούς του κύκλου Carnot, και για μια ανώτερη θερμοκρασία 1000K και μια χαμηλότερη θερμοκρασία 300 K, η μέγιστη θεωρητική απόδοση που μπορεί να επιτευχθεί είναι ίση με 88%. Ενώ δεν γεννιέται θέμα για την τεχνική δυνατότητα πραγματοποίησης και τη δυνατότητα επίτευξης υψηλών αποδόσεων, απομένουν πολλά ακόμα βήματα για την είσοδο αυτών των διατάξεων στην αγορά. Οι συγκεκριμένες διεργασίες απαιτούν υψηλές ποσότητες θερμότητας σε χαμηλό κόστος από πυρηνική ή ηλιακή ενέργεια, καθώς επίσης και υλικά ανθεκτικά στη διάβρωση. [25]

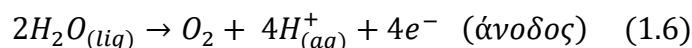
- Ηλεκτρόλυση

Κατά την ηλεκτρόλυση του νερού, πραγματοποιείται διάσπαση του, στα βασικά στοιχεία που το αποτελούν, δηλαδή υδρογόνο και οξυγόνο με την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος. Πλεονεκτήματα αυτής της διεργασίας είναι το υψηλής καθαρότητας υδρογόνο που παράγεται. Ωστόσο, αποτελεί ακριβή μέθοδο εξαιτίας του κόστους του ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο απαιτείται. [1]

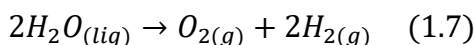
Κατά την ηλεκτρόλυση, στην κάθοδο ιόντα υδρογόνου ανάγονται σε υδρογόνο ενώ στην άνοδο το νερό οξειδώνεται σε οξυγόνο και πρωτόνια. Οι διεργασίες αυτές περιγράφονται αντίστοιχα από τις παρακάτω αντιδράσεις:



και



οι οποίες μας δίνουν το συνολικό μηχανισμό της ηλεκτρόλυσης:



Το πρόβλημα της ρύπανσης παρατηρείται και στην διαδικασία αυτή καθώς, η πηγή ηλεκτρικής ενέργειας είναι τα ορυκτά καύσιμα. Εάν όμως η ηλεκτρική ενέργεια έχει παραχθεί από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, τότε κατά την παραγωγή του υδρογόνου εκλύονται μηδενικοί ρύποι.

- Φωτόλυση

Η φωτο-ηλεκτρόλυση του νερού είναι η διεργασία με την οποία το φως του ήλιου χρησιμοποιείται για να διεγείρει τους ημιαγωγούς που βρίσκονται στην υγρή φάση σε μία συσκευή που μετατρέπει το φως σε χημική ενέργεια προκειμένου να διασπάσει το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο.

Η άμεση παραγωγή του υδρογόνου, μέσω της διάσπασης του νερού από το φως του ήλιου, απαιτεί μια διάταξη συγκέντρωσης της ηλιακής ακτινοβολίας (συστοιχία ηλιακών κατόπτρων) και ειδικών καταλυτικών συστημάτων αποδοτικών για την διάσπαση του νερού. Τα τελευταία χρόνια, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες παγκοσμίως που αφορούν στις φωτοηλεκτροχημικές κυψέλες (PEC), οι οποίες κυρίως εστιάζονται στα πεδία της επιστήμης και μηχανικής των υλικών (Varner et al, 2002 και Turner, 2003). [1]

- Βιολογικές διεργασίες

Μικρόβια όπως βακτήρια και μικροφύκη μπορούν να παράξουν υδρογόνο μέσω ορισμένων βιολογικών αντιδράσεων, χρησιμοποιώντας το ηλιακό φως ή οργανική μάζα. Η τεχνολογία αυτή, επίσης, βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο έρευνας, αλλά μακροπρόθεσμα έχει την δυνατότητα να εξελιχθεί σε μια από τις καλύτερες μεθόδους παραγωγής υδρογόνου. [1]

### 1.3.3 Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα

Συνήθως η βιομάζα αποτελείται από υδρογονάνθρακα, τον οποίο μπορούμε να μετατρέψουμε σε υδρογόνο με ολόθερμη (allothermic) ή αυτόθερμη αναμόρφωση ατμού. Επειδή η βιομάζα αποτελείται περίπου από 40% οργανικού συνδεδεμένου οξυγόνου, εξατμίζεται σχεδόν από μόνη της. Χρειαζόμαστε λοιπόν ελάχιστο επιπλέον οξυγόνο για να εκτελέσουμε την ενδόθερμη αντίδραση. Έτσι πετυχαίνουμε μεγαλύτερα ποσοστά απόδοσης από την εξάτμιση άνθρακα. Η αεριοποίηση βιομάζας στις μεγάλες βιομηχανίες, είναι η φθηνότερη διαδικασία παραγωγής υδρογόνου, με τιμή 2,5 cent/kWh. [26] Οι διεργασίες παραγωγής υδρογόνου, μέσω βιομάζας είναι οι παρακάτω :

- Ζύμωση βιομάζας

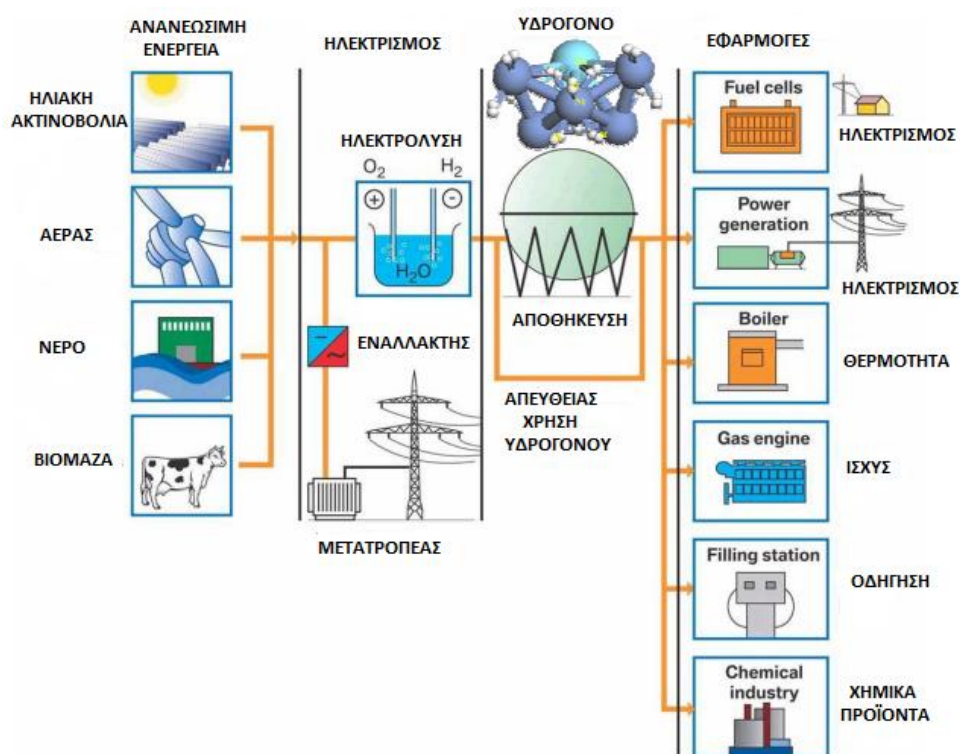
Η ζύμωση είναι μια αναερόβια διεργασία, η οποία πραγματοποιείται απουσία φωτός, όμοια με την αναερόβια χώνευση, για την παραγωγή  $H_2$ . [1] Τα βακτήρια που παράγουν το  $H_2$  στο σκοτάδι μπορούν να καλλιεργηθούν σε καθαρές καλλιέργειες ή

να εμφανιστούν σε μικτές καλλιέργειες, όπως η αναερόβια χώνευση της λυματολάσπης ενός βιολογικού καθαρισμού. Το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής του  $H_2$  με αυτή την διαδικασία προέρχεται από τον αναερόβιο μεταβολισμό ενζύμων που προκύπτουν κατά τη διάρκεια του καταβολισμού των διάφορων υποστρωμάτων. [26]

- Αεριοποίηση και πυρόλυση της βιομάζας

Η θερμοχημική μέθοδος της αεριοποίησης αφορά στην μετατροπή μίας ανθρακούχας τροφοδοσίας σε ένα χαμηλού ή μέσου ενεργειακού περιεχομένου αέριο μίγμα μέσω της μερικής οξείδωσης σε υψηλές θερμοκρασίες (Saxena et al, 2007). Η πυρόλυση αφορά στην θερμική διάσπαση που πραγματοποιείται απουσία οξυγόνου. Αποτελεί πάντα το πρώτο βήμα σε διεργασίες καύσης και αεριοποίησης, όπου ακολουθείται από τη συνολική ή μερική οξείδωση των αρχικών προϊόντων. Με την πυρόλυση της βιομάζας μπορεί να παραχθεί ένα μίγμα αερίων που αποτελείται από  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$ . [25]

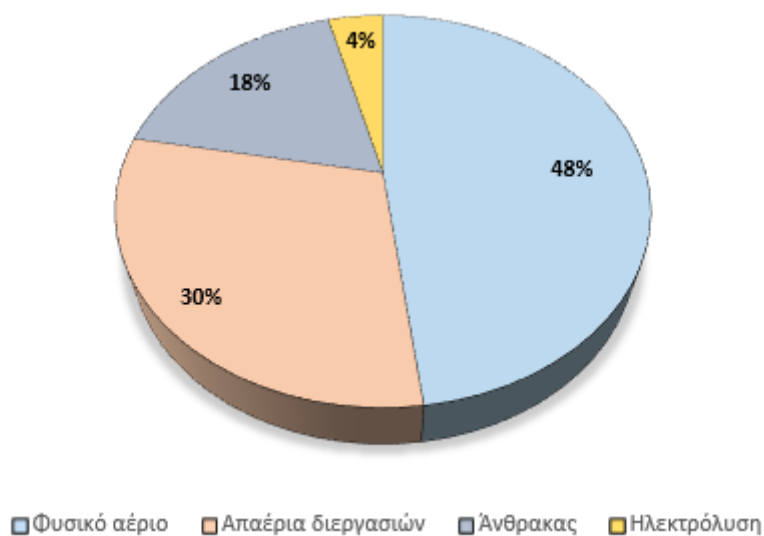
Η πορεία του υδρογόνου από την παραγωγή του έως τις εφαρμογές που αξιοποιείται συνοψίζεται στο Σχήμα 1.6. [35]



Σχήμα 1. 6: Πορεία υδρογόνου από την παραγωγή του έως την πιθανή εφαρμογή του [35]

Η παραγωγή του υδρογόνου αυτή τη στιγμή προκύπτει κατά κύριο λόγο από την αξιοποίηση των ορυκτών καυσίμων (48% από το φυσικό αέριο, 30% από τα απαέρια πετροχημικών/χημικών διεργασιών, 18% από τον άνθρακα και το υπόλοιπο από την ηλεκτρόλυση), όπως παρουσιάζονται παρακάτω στο Σχήμα 1.7. Η περισσότερο διαδεδομένη λόγω χαμηλού κόστους μέθοδος παραγωγής υδρογόνου είναι η

μετατροπή του φυσικού αερίου σε ποσοστό 48%. Όσον αφορά στο κόστος της διεργασίας, αυτό αναμένεται να μειωθεί περαιτέρω καθώς εξελίσσονται και άλλες μέθοδοι. [26]



Σχήμα 1. 7: Ποσοστά χρησιμοποιούμενων μεθόδων παραγωγής υδρογόνου [26]

#### 1.4 Προβλήματα στη χρήση υδρογόνου

Κατά την εφαρμογή της τεχνολογίας του υδρογόνου ως καύσιμο θα πρέπει να αντιμετωπιστούν ορισμένα βασικά προβλήματα, που αποτελούν τρεχοπέδη της διεργασίας αυτής. Τα κυριότερα από αυτά απαριθμούνται παρακάτω :

- Η έλλειψη οργανωμένου δικτύου διανομής του.
- Η δυσκολία στην αποθήκευση
- Το υψηλό κόστος παραγωγής και αποθήκευσης του, καθώς επίσης το γεγονός ότι η τιμή του είναι σχετικά υψηλή σε σύγκριση με αυτή της βενζίνης ή του πετρελαίου.
- 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.

- Η θεσμοθέτηση σχετικών τεχνικών προτύπων, η αντικατάσταση του υπάρχοντος παγκόσμιου δικτύου διανομής καυσίμων, η παροχή κινήτρων για αντικατάσταση των τωρινών οχημάτων και η ενεργειακή αναδόμηση των βιομηχανιών.

Η διανομή του υδρογόνου είναι ένα σημαντικό πρόβλημα, καθώς αποτελεί ένα πολύ πτητικό αέριο επομένως μπορεί να διαρρεύσει πολύ εύκολα. Το υδρογόνο μπορεί να μεταφερθεί μέσω αγωγών, με δίκτυο παρόμοιο με αυτό του φυσικού αερίου. Το πρώτο δίκτυο αγωγών  $H_2$  βρίσκεται στην περιοχή του Ruhr (Γερμανία) και λειτουργεί περισσότερο από 50 χρόνια. Η διάμετρος των αγωγών στα δίκτυα αυτά κυμαίνεται από 25 έως 30cm ενώ οι πιέσεις λειτουργίας των εμπορικών αγωγών χάλυβα κυμαίνονται μεταξύ 10 και 20 bar. Για τη μεταφορά του ίδιου ποσού ενέργειας με το φυσικό αέριο θα πρέπει ο γραμμομοριακός ρυθμός ροής υδρογόνου να είναι 2,8 φορές μεγαλύτερος. Οι συνολικές απώλειες ενέργειας κατά τη μεταφορά του είναι ~4%. Για λόγους ασφαλείας, το δίκτυο μεταφοράς υδρογόνου, επιβάλλεται να τηρεί κάποιες προδιαγραφές για την αποφυγή διαρροών και ατυχημάτων, αυξάνοντας έτσι σημαντικά το κόστος για την εγκατάσταση δικτύου σωληνώσεων. Λόγω της υψηλής πτητικότητας του, ο κίνδυνος διαρροής είναι αυξημένος. Η μεταφορά υγροποιημένου υδρογόνου μπορεί να επιτευχθεί μέσω οδικών δικτύων με φορτηγά με το μειονέκτημα ότι είναι πολυδάπανη. Μικρές ποσότητες μεταφέρονται δια θαλάσσης σε ειδικά πλοία εφοδιασμένα με δεξαμενές που μεταφέρουν ως  $7,45m^3 H_2$  σε πίεση 164 atm. Το υγρό υδρογόνο μεταφέρεται ακόμη σιδηροδρομικώς σε δεξαμενές χωρητικότητας 36 και  $107 m^3$ . Μια λύση για το πρόβλημα μεταφοράς του υδρογόνου αποτελεί η επιτόπια παραγωγή του σε κέντρα ανεφοδιασμών με κάποια κατάλληλη μέθοδο σε ποσότητες αρκετές για να καλυφθεί η τοπική ζήτηση. [26]

Το σημαντικότερο, όμως, πρόβλημα που επικρατεί σήμερα, είναι η υψηλή χωρητικότητα που απαιτείται για την αποθήκευση του υδρογόνου. Ένα γραμμάριο αερίου υδρογόνου καταλαμβάνει περίπου 11 λίτρα χώρου σε ατμοσφαιρική πίεση, οπότε δυσκολεύει την αποθήκευσή του, απαιτώντας υψηλή πίεση του αερίου σε μερικές εκατοντάδες ατμόσφαιρες και αποθήκευσή του σε δοχεία πίεσεως. Με άλλα λόγια, απαιτείται η αποθήκευσή του σε μεγάλα ντεπόζιτα ή ντεπόζιτα που να αντέχουν σε πίεση έως και 100 φορές μεγαλύτερη από τα σημερινά. Αν χρησιμοποιηθεί ασυμπίεστο, απαιτείται ντεπόζιτο 3.000 φορές μεγαλύτερο από εκείνο του αυτοκινήτου, προκειμένου να διανυθεί η ίδια απόσταση. Λόγω της μικρής χρήσης του υδρογόνου, στις μέρες μας, δεν έχουν κατασκευαστεί πολλές υποδομές για την αποθήκευση του σε ανοιχτούς χώρους, αλλά αντιθέτως, συναντάμε αποθηκευτικά μέσα σε άλλους χώρους όπως σε πρατήρια μικρής κλίμακας αποθήκευσης, όπου αποθηκεύεται σε μικρού μεγέθους φιάλες υψηλής πίεσης (200-350bar). Κάτω από αυτές τις πιέσεις το αποθηκευμένο υδρογόνο αποκτά μια ογκομετρική πυκνότητα της τάξης των  $36 kg/m^3$ . Η μέγιστη πίεση που έχει παρατηρηθεί κατά την αποθήκευση του υδρογόνου στην αέρια φάση είναι 690bar, μέσα σε ειδικά ενίσχυμένες φιάλες αερίου. Η συμπίεση μεγάλης ποσότητας υδρογόνου, σε μικρού μεγέθους δεξαμενή είναι δύσκολη λόγω των υψηλών πιέσεων που χρειάζονται για να επιτευχθεί η υγροποίηση. Σε υγρή μορφή το υδρογόνο ασκεί πολύ μικρότερη πίεση, και με τεχνολογίες που έχουν αναπτυχθεί (π.χ. σφαιρικά

ντεπόζιτα με διπλά τοιχώματα χάλυβα ή αλουμινίου με κενό αέρος) καταλαμβάνει πολύ μικρότερο χώρο από ό,τι το αέριο υδρογόνο υπό πίεση. Ωστόσο, για τον σκοπό αυτό απαιτείται ενέργεια που ισοδυναμεί με το 40% της ενέργειας που περιέχεται στο υδρογόνο, γεγονός που το καθιστά ασύμφορο. Επίσης, το υδρογόνο σε υγρή μορφή πρέπει να διατηρείται στους  $-250^{\circ}\text{C}$ , ενώ εξατμίζεται σε ποσοστό 4% ημερησίως λόγω της πτητικότητάς του. Στην περίπτωση αυτή όμως δημιουργείται ένα επιπλέον πρόβλημα, καθώς η μετατροπή της υγρής φάσης σε αέρια γίνεται με ραγδαίες ταχύτητες και έτσι μπορεί να προκαλέσει φαινόμενα έκρηξης. [26]

Μια μέθοδος για την αποθήκευση του υδρογόνου φαίνεται να είναι η ένωση του με κάποιο υλικό ως υδρίδιο (κράματα ή μέταλλα). Κάποια μέταλλα ή κράματα απορροφούν υδρογόνο υπό συγκεκριμένη πίεση. Αυτό το απορροφούμενο υδρογόνο διαχέεται μέσα στο μέταλλο και καταλαμβάνει κάποιες συγκεκριμένες θέσεις στο πλέγμα του μετάλλου, σχηματίζοντας το υδρίδιο, κάτω από μία συγκεκριμένη θερμοκρασία. Κατά τη δημιουργία του υδριδίου, μόρια υδρογόνου διαχωρίζονται και τα άτομα του υδρογόνου εισέρχονται στα εσωτερικά τμήματα του μετάλλου ή κράματος αυτού. Λαμβάνοντας υπόψη τη μάζα του μετάλλου/κράματος και την ποσότητα υδρογόνου που μπορεί να απορροφήσει (η καλύτερη δυνατή αναλογία είναι  $0,07 \text{ kg H}_2 / \text{kg}$  μετάλλου), πραγματοποιείται σημαντική μείωση του όγκου που καταλαμβάνει το υδρογόνο ως αέριο δίχως να απαιτείται υψηλή πίεση. Η παγίδευση του υδρογόνου σε ειδικά μέταλλα τα οποία το απορροφούν ψυχόμενα και το αποδίδουν θερμαινόμενα είναι αποδοτική αλλά πρέπει πρώτα να επιλυθούν ορισμένα προβλήματα, τα οποία αποτελούν το μεγάλο βάρος του ντεπόζιτου, τα υψηλά ποσά ενέργειας που απαιτεί η εξαγωγή του υδρογόνου και η χρονοβόρα διαδικασία για το γέμισμα του ντεποζίτου σε αυτή τη μορφή. [26]

Μια ακόμη προτεινόμενη τεχνολογία για την αντιμετώπιση του προβλήματος αποθήκευσης αποτελεί η χρήση νανοσωλήνων άνθρακα. Αυτοί είναι ομόκεντροι κύλινδροι γραφίτη με πενταμελείς δακτυλίους. Μπορεί να είναι μονοφλοικοί ή πολυφλοικοί και πολλοί μαζί σχηματίζουν συστοιχία. Το υδρογόνο συγκρατείται κυρίως με δεσμούς Van der Waals

1. ανάμεσα στα επίπεδα του γραφίτη
2. στην επιφάνεια μονοφλοιικών ή στην εξωτερική επιφάνεια πολυφλοιικών.
3. μεταξύ των εσωτερικών επιφανειών των πολυφλοιικών.
4. ανάμεσα σε νανοσωλήνες συστοιχίας.

Επομένως, οι πλέον εφικτές και ασφαλείς λύσεις συνοψίζονται σε αποθήκευση α) με τη μορφή μεθανόλης, β) σε δεξαμενές υψηλής πίεσης, γ) σε υγρή κατάσταση ( $-253^{\circ}\text{C}$ ) σε ειδικές δεξαμενές, δ) με τη μορφή μεταλλικών υδριδίων, και ε) σε νανοσωλήνες άνθρακα. [26]

Περιοριστικό παράγοντα για την ευρεία αξιοποίηση του υδρογόνου σήμερα, αποτελεί το υψηλό κόστος παραγωγής και αποθήκευσης του. Η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται για την παραγωγή του μέσω ηλεκτρόλυσης έχει υψηλό κόστος και επομένως δεν συμφέρει η παραγωγή του κατ' αυτόν τον τρόπο. Στην παραγωγή του μέσω αναμόρφωσης υδρογονανθράκων συχνά χρησιμοποιούνται ακριβά ευγενή

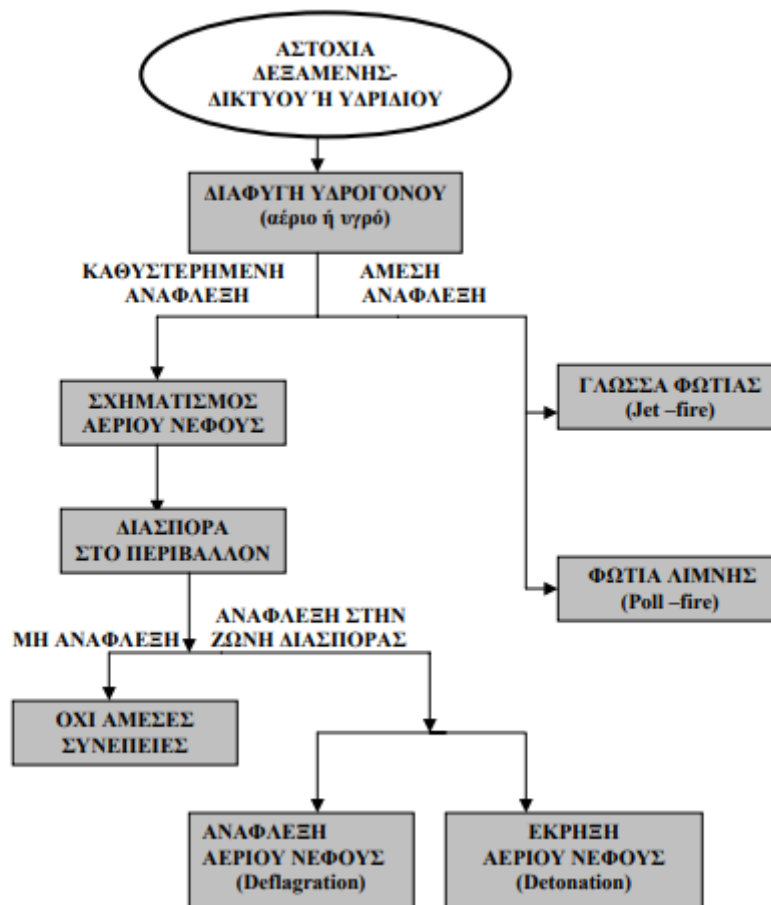
μέταλλα. Τα ειδικά υλικά κατασκευής των φιαλών αποθήκευσης υδρογόνου έχουν υψηλό κόστος, καθώς πρέπει να μπορούν να ανταπεξέλθουν στις συνθήκες υψηλής πίεσης, κατά την αποθήκευση του υδρογόνου (1.033 €/kgH<sub>2</sub>). Το κόστος των δεξαμενών αποθήκευσης, ανέρχεται σε 860 €/kgH<sub>2</sub> ενώ στις περιπτώσεις υδριδίων μετάλλων, το κόστος κυμαίνεται από 700 έως 17.200 €/kgH<sub>2</sub>. [34]

Σημαντικό πρόβλημα κατά τη χρήση του υδρογόνου αποτελεί επίσης, η αυξημένη πιθανότητα πρόκλησης ατυχημάτων, λόγω της μεγάλης επικινδυνότητας του. Υπάρχουν τρεις απαραίτητες προϋποθέσεις που χρειάζεται για να εκδηλωθεί κάποιο ατύχημα σε μία εγκατάσταση υδρογόνου. Η πρώτη είναι η εμφάνιση διαρροής, η δεύτερη η παρουσία οξυγόνου και η τρίτη η παρουσία κάποιας πηγής έναυσης στον γύρω χώρο. Στην περίπτωση διαρροής το πρόβλημα που θα προκύψει εξαρτάται από το μέγεθος και το είδος της διαρροής. [29] Το συνηθέστερο σενάριο, είναι η διάλυση του διαρρέοντος υδρογόνου στην ατμόσφαιρα, χωρίς να δημιουργήσει κανένα πρόβλημα. Σε περιπτώσεις μεγάλου μεγέθους διαρροής είναι δυνατόν να εμφανιστεί κάποια μικρής ή μεγάλης έκτασης φωτιά, καθώς και να γίνει κάποιου είδους έκρηξη. [26]

Ο κυριότερος λόγος της υψηλής επικινδυνότητας του υδρογόνου οφείλεται στο μικρό του ιξώδες. Αυτό καθιστά πολύ εύκολη τη διαρροή του. Όταν έχουμε διαφυγή αερίου υδρογόνου από δοχείο αποθήκευσης ή δίκτυο μεταφοράς υπό πίεση από κάποιο σημείο-ακροφύσιο μπορεί το υδρογόνο να καεί υπό τη μορφή φλόγας (γλώσσα φωτιάς). Η γλώσσα φωτιάς μπορεί να καίει από το σημείο διαρροής μέχρι το σημείο του χώρου που η συγκέντρωση του υδρογόνου φθάνει στο κατώτερο όριο ανάφλεξης. Η φλόγα που δημιουργείται κατά την καύση του υδρογόνου έχει κατακόρυφη κατεύθυνση, καθώς το υδρογόνο είναι ελαφρύτερο από τον αέρα. Για τον λόγο αυτό, τα προβλήματα που μπορεί να προκύψουν από φλόγα υδρογόνου είναι μικρότερα συγκριτικά με αυτά που προκαλούνται από μια φλόγα βενζίνης. [26]

Σε περίπτωση όπου δεν έχουμε άμεση ανάφλεξη μιας διαρροής υδρογόνου τότε αυτό λόγω του βάρους του ανυψώνεται, σχηματίζοντας αέριο νέφος υδρογόνου στη γύρω περιοχή. Όταν το νέφος βρίσκεται σε συγκεντρώσεις μεταξύ 4 και 75% τότε η παρουσία μιας εξωτερικής πηγής έναυσης μπορεί να οδηγήσει στην ανάφλεξη του νέφους, ακόμα και από 1 mJ. %, ενώ είναι δυνατόν να παρουσιαστούν φαινόμενα έκρηξης όταν αυτό βρίσκεται σε συγκεντρώσεις από 15-59%. Ανάφλεξη του υδρογόνου, προκαλείται ακόμα και απουσία μιας πηγής έναυσης στην περίπτωση που η θερμοκρασία του αερίου μίγματος ξεπεράσει τους 585°C. [26]

Η κατασκευή των φιαλών υδρογόνου, για λόγους ανθεκτικότητας γίνεται κυρίως, από μεταλλικά κράματα (π.χ. κράματα χαλκού ή αλουμινίου). [29] Αυτά όμως έχουν ευαισθησία στην ατμοσφαιρική οξείδωση, όπου κάτω από κατάλληλες συνθήκες ο ατμοσφαιρικός αέρας προκαλεί σταδιακή διάβρωση τους, με πιθανή απόρριξη, το έσχατο σενάριο την βίαιης απελευθέρωσης του αποθηκευμένου υδρογόνου προς την ατμόσφαιρα (κίνδυνος έκρηξης). [26]



Σχήμα 1. 8: Πιθανά προβλήματα που θα προκληθούν κατά τη διαρροή του υδρογόνου [26]

Στην περίπτωση του προβλήματος διαρροής, απαιτείται ο περιορισμός και κλείσιμο της διαρροής αυτής. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί αποκόπτοντας το σημείο της διαρροής από το υπόλοιπο σύστημα, χρησιμοποιώντας τις βαλβίδες αποκοπής, που υπάρχουν σε κάθε εγκατάσταση. Στην περίπτωση δεξαμενής αερίου υδρογόνου θα πρέπει αμέσως να εφαρμοσθεί η ψύξη της δεξαμενής, έτσι ώστε να μειωθεί και η πίεση του αερίου, ενώ στην περίπτωση που δεν υπάρχει η δυνατότητα σφραγίσματος της δεξαμενής, πρέπει να περιοριστεί ο ρυθμός ταχύτητάς της [29].

Κατά τη σύγκριση του υδρογόνου και της βενζίνης σε περιπτώσεις διαρροής και ανάφλεξης παρατηρείται ότι το υδρογόνο ανεβαίνει (ως ελαφρύτερο του αέρα) και διασκορπίζεται στην ατμόσφαιρα καίγόμενο προς τα πάνω (δύσκολα δημιουργούνται οι απαιτούμενες συγκεντρώσεις για έκρηξη), ενώ η βενζίνη δεν διαχέεται με αποτέλεσμα την επιτόπια καύση της στο σημείο διαρροής αποδίδοντας δηλητηριώδεις αναθυμιάσεις (CO, CO<sub>2</sub> κλπ.). [29] Επομένως, θεωρείται ότι το υδρογόνο είναι λιγότερο επικίνδυνο όταν βρισκόμαστε σε κάποιο ανοικτό χώρο, αλλά στην περίπτωση κάποιου κλειστού χώρου με όχι καλό εξαερισμό η σχέση αυτή αντιστρέφεται δραματικά. Τέλος, σημαντικό ρόλο για την ασφάλεια έχει το γεγονός ότι το καύσιμο καίγεται γρήγορα και συνεπώς καταναλώνεται σε μικρό χρονικό διάστημα. [23]

Όσον αφορά το πρόβλημα της ένταξης και υιοθέτησης της τεχνολογίας του υδρογόνου από τις αυτοκινητοβιομηχανίες, τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί

πρόοδος. Οι μεγάλες αυτοκινητοβιομηχανίες των ΗΠΑ και της Ιαπωνίας πρωτοπορούν στην υιοθέτηση στρατηγικών επέκτασης της υδρογονοκίνησης. Οι εταιρείες General Motors και Honda έχουν ξεκινήσει συνεργασία για την κοινή εξέλιξη της επόμενης γενιάς συστήματος κυψελών καυσίμου και τεχνολογιών αποθήκευσης υδρογόνου και μέχρι το 2020 θα αναπτυχθεί κοινή δράση για την περαιτέρω εξέλιξη των υποδομών αλλά και την παγίωση της αποδοχής των οχημάτων κυψελών καυσίμου. [28]

## 1.5 Κυψελίδες καυσίμου

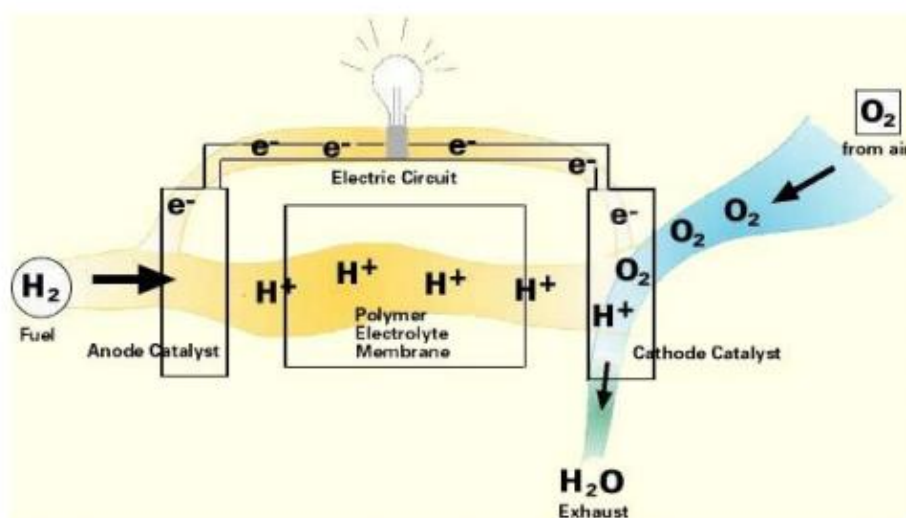
### 1.5.1 Αρχή λειτουργίας

Η αρχή λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου ανακαλύφθηκε το 1839 από τον sir William Grove. Αποτελούν ηλεκτροχημικούς μετατροπείς ενέργειας οι οποίοι αποσκοπούν στην μετατροπή της χημικής ενέργειας εξώθερμων αντιδράσεων σε ηλεκτρική ενέργεια. Κατά την μετατροπή αυτή, εκτός από την ηλεκτρική ενέργεια, συνήθως παράγεται και ένα μικρό ποσοστό θερμότητας. Η παραγόμενη θερμότητα μπορεί να αξιοποιηθεί με διάφορους τρόπους, όπως η θέρμανση χώρων ή η θέρμανση υλικών σε βιομηχανικές διεργασίες. Η θερμότητα αυτή μπορεί επίσης, να μετατραπεί σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω μιας σειράς διεργασιών. Αρχικά, θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ατμού υψηλής πίεσης, ο οποίος θα εισαχθεί σε ένα στρόβιλο πραγματοποιώντας την μετατροπή της θερμικής ενέργειας σε μηχανική, μέσω της περιστροφής του στρόβιλου. Από εκεί, η μηχανική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική μέσω γεννήτριας. Το βασικότερο πλεονέκτημα των κυψελίδων καυσίμου, είναι η υψηλή ενεργειακή απόδοση που παρέχουν, η οποία δύναται να ξεπεράσει το 70%, ποσοστό σχεδόν διπλάσιο από τις αποδόσεις που επιτυγχάνει η υπάρχουσα τεχνολογία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιείται στις μέρες μας (30-40%). Οι μικρές αποδόσεις της υπάρχουσας τεχνολογίας οφείλονται στην μετατροπή της θερμικής σε μηχανική ενέργεια καθώς υπόκεινται σε περιορισμούς τύπου Carnot. Οι κυψελίδες καυσίμου αποτελούν μια φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία καθώς η λειτουργία τους σχετίζεται με χαμηλές και καλά ελεγχόμενες εκπομπές ρύπων.[20] Οι χαμηλές θερμοκρασίες οξείδωσης που επικρατούν ελαττώνουν σημαντικά τις εκπομπές ορισμένων ρύπων, όπως το διοξείδιο του άνθρακα και τα οξείδια του αζώτου. Συγκριτικά με την υπάρχουσα τεχνολογία, οι κυψελίδες καυσίμου μειώνουν την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα κατά 3,5 εκατομμύρια λίβρες ετησίως ενώ στο ίδιο χρονικό διάστημα αποβάλλουν 40.000 λιγότερες λίβρες όξινης βροχής και αιθαλομίχλης.

Το επιθυμητό καύσιμο των κυψελίδων είναι το καθαρό υδρογόνο, το οποίο παράγεται από κάποιο άλλο καύσιμο, φορέα υδρογόνου, μετά από κατάλληλη επεξεργασία. Τέτοιοι φορείς είναι η αμμωνία, το φυσικό αέριο, παράγωγα του πετρελαίου, το υγρό προπάνιο και η βιομάζα.

Οι κυψελίδες καυσίμου μπορούν να συγκριθούν εύκολα με τις υπάρχουσες θερμικές μεθόδους παραγωγής ενέργειας. Το βασικότερο πλεονέκτημα που παρέχουν, όπως προαναφέρθηκε, είναι οι πολύ υψηλές αποδόσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Επιπλέον, εφόσον αποτελούν μια φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία, οι δαπάνες για έλεγχο εκπομπών τους, είναι περιορισμένη. Οι κυψελίδες καυσίμου, έχουν την δυνατότητα παραγωγής υψηλών ποσοτήτων ηλεκτρικής ενέργειας της τάξης

εκατοντάδων kW και επομένως μπορούν να καλύψουν ικανοποιητικά ενεργειακές ανάγκες μεγάλου μεγέθους. Εκτός, όμως της κάλυψης μεγάλου μεγέθους ενεργειακών αναγκών, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την παραγωγή μερικών mW με δυνατότητες χρήσης, σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές ή κινητά τηλέφωνα. Οι κυψελίδες καυσίμου θεωρούνται αξιόπιστη τεχνολογία, καθώς δεν περιλαμβάνουν κανένα περιστρεφόμενο μέρος, εκτός από ανεμιστήρα, μετασχηματιστή και αντλία, τα οποία αποτελούν απαραίτητο τμήμα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Λόγω αυτής της απουσίας περιστρεφόμενων μερών, οι διεργασίες που επιτελούνται εντός των κυψελίδων είναι αθόρυβες, γεγονός που οδηγεί σε ευκολότερη ένταξη και εγκατάστασή τους, εντός αστικών περιοχών. Όσον αφορά την συντήρηση αυτών, είναι αρκετά ευκολότερη από αυτή των μηχανών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιούνται στις μέρες μας.



Σχήμα 1. 9: Αρχή λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου

Συχνό φαινόμενο αποτελεί η συσχέτιση των κυψελίδων καυσίμου με τις μπαταρίες. Οι κυψελίδες είναι περισσότερο αξιόπιστες από τις μπαταρίες ενώ ταυτόχρονα, η διάρκεια ζωής τους είναι μεγαλύτερη. Επιπλέον απαιτούν πιο αραιή συντήρηση έναντι των μπαταριών. Η βασικότερη διαφορά μεταξύ αυτών είναι ότι η κυψελίδα καυσίμου χρησιμοποιείται για τη συνεχή μετατροπή ηλεκτρικής ενέργειας και απαιτεί συνεχή τροφοδοσία καυσίμου και οξυγόνου, ενώ οι μπαταρίες αξιοποιούνται, κυρίως, για αποθήκευση ενέργειας.

Για την ολοκληρωτική ένταξη των κυψελίδων καυσίμου ως μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, θα πρέπει πρώτα να επιλυθούν ορισμένα προβλήματα τους. Το σημαντικότερο πρόβλημα, αποτελεί η δυσκολία αποθήκευσης και μεταφοράς του βασικού καυσίμου των κυψελίδων, δηλαδή του υδρογόνου. Επιπλέον, οι μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου έχουν υψηλό κόστος, με επακόλουθο το υψηλό κόστος των κυψελίδων. Η πιθανή διαρροή υδρογόνου μπορεί να προκαλέσει διατάραξη της ισορροπίας του όζοντος, καθώς εφόσον είναι ελαφρύτερο από τον αέρα, ανυψώνεται προς τη στρατόσφαιρα. Εκεί, αντιδράει με το υπάρχον οξυγόνο οδηγώντας σε παραγωγή νερού, ψύχοντας το κατώτερο στρώμα της στρατόσφαιρας. Τέλος, λόγω του υψηλού κόστους τους, σήμερα δεν υπάρχουν πολλοί προμηθευτές αυτής της τεχνολογίας και η διαθεσιμότητα τους είναι χαμηλή, ενώ ταυτόχρονα δεν είναι γνωστός ο πραγματικός χρόνος ζωής τους. [28]

### 1.5.2 Μορφολογικά χαρακτηριστικά

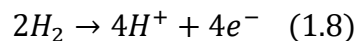
Η κυψέλη καυσίμου αποτελείται από έναν ηλεκτρολύτη, ένα θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) και ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος). (Σχήμα 1.10)



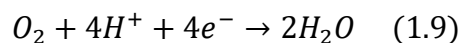
Σχήμα 1. 10: Μέρη κυψελίδας καυσίμου [28]

Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται ένα ειδικευμένο πολυμερές, το οποίο επιτρέπει την διέλευση ιόντων ενώ ταυτόχρονα αποτρέπει τη διέλευση ηλεκτρονίων. Το υδρογόνο εισάγεται στην κυψελίδα συνήθως με την μορφή υδρογονανθράκων ή ως μίγμα με άλλα αέρια (όπως CO<sub>2</sub>, CO και N<sub>2</sub>). Τροφοδοτείται στην άνοδο του κυκλώματος, όπου τα ηλεκτρόνια αυτού απελευθερώνονται και κυκλοφορούν στο εξωτερικό σύστημα, οδηγώντας σε παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα του υδρογόνου διαπερνούν τον ηλεκτρολύτη και καταλήγουν στην κάθοδο όπου πραγματοποιείται ένωση με τα υπάρχοντα ελεύθερα ηλεκτρόνια καθώς και αντίδραση με το οξυγόνο το οποίο παρέχεται από την επαρκή τροφοδοσία αέρα. Η αντίδραση αυτή, οδηγεί στην παραγωγή νερού, που μαζί με μεγάλες ποσότητες θερμότητας, αποτελεί το τελικό προϊόν των δύο ημιαντιδράσεων. Η τελική αντίδραση, προκύπτει από το άθροισμα των δύο επιμέρους ημιαντιδράσεων ηλεκτροχημικής φύσης, της ανόδου και της καθόδου.

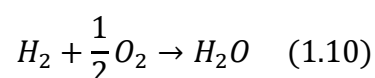
Η ημιαντίδραση που επιτελείται στην άνοδο είναι η ακόλουθη:



ενώ η ημιαντίδραση της καθόδου είναι η εξής:



Η συνολική χημική αντίδραση εντός της κυψελίδας είναι ουσιαστικά η αντίδραση καύσης του υδρογόνου, δηλαδή:



Η αντίδραση (1.10) επιτελείται δηλαδή σε δύο στάδια. Το πρώτο μέρος λαμβάνει χώρα στο αναγωγικό κομμάτι, ενώ το δεύτερο στο καθοδικό, γεγονός που αποτελεί την βασική διαφορά αυτής της αντίδρασης από μια απλή αντίδραση καύσης. [20]

Ο ηλεκτρολύτης είναι κάποιο στερεό οξείδιο, συνήθως σταθεροποιημένο οξείδιο του ζirkονίου (YSZ), που επιτρέπει τη λειτουργία της κυψελίδας σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (900-1000°C). Εφόσον βρίσκεται μεταξύ του ανοδικού μέρους της κυψελίδας και του καθοδικού μέρους, παίζει τον ρόλο του ηλεκτρονιακού μονωτή μεταξύ αυτών. Είναι το μέρος της κυψελίδας το οποίο επιτρέπει τη χρήση καυσίμων, τα οποία περιλαμβάνουν άνθρακα ενώ διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον περιορισμό της διάβρωσης [20].

### 1.5.3 Τύποι κυψελίδων καυσίμου

Η ταξινόμηση των κυψελίδων καυσίμου εξαρτάται από δύο βασικούς παράγοντες. Αφενός τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται και αφετέρου την θερμοκρασία λειτουργίας τους. Η καταλληλότητα και το κόστος των κυψελίδων καυσίμου, είναι οι κυριότεροι παράμετροι που καθορίζονται από τους προαναφερθέντες παράγοντες. Ομοίως με τις περιπτώσεις των κλασσικών αντιδράσεων, οι ηλεκτροδιακές αντιδράσεις ευνοούνται με την αύξηση της θερμοκρασίας [20].

Υπάρχουν διάφοροι τύποι κυψελίδων καυσίμου, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από τον καταλύτη τον οποίο χρησιμοποιούν. Οι κυριότεροι είναι :

- Κυψελίδα φωσφορικού οξέος (PAFC)

Οι κυψελίδες αυτού του τύπου λειτουργούν με πυκνό φωσφορικό οξύ ως ηλεκτρολύτη σε θερμοκρασίες μεταξύ 80 και 200°C. Βασικό πλεονέκτημα των κυψελίδων αυτών αποτελεί η ικανότητα τους να αξιοποιούν το υδρογόνο ακόμα και στην περίπτωση που περιέχει προσμίξεις. Επιπλέον, έχουν υψηλή ικανότητα συμπαγωγής (σε επίπεδο 85%), δηλαδή έχουν τη δυνατότητα να συνδυαστούν με έναν χημικό αντιδραστήρα για την ταυτόχρονη παραγωγή χρήσιμων χημικών προϊόντων. Ο συνηθέστερος καταλύτης που χρησιμοποιείται στις κυψελίδες φωσφορικού οξέος είναι ο λευκόχρυσος, ο οποίος αποτελεί ένα πολύ ακριβό ευγενές μέταλλο. Μειονέκτημα των κυψελίδων αυτών είναι ότι απόδοση αυτής της κυψελίδας υστερεί, έναντι των άλλων τύπων κυψελίδων ενώ ταυτόχρονα ο όγκος και το βάρος τους είναι αρκετά μεγάλα.

- Κυψελίδα τηγμένων ανθρακικών (MCFC)

Οι κυψελίδες αυτού του τύπου χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτες τηγμένα ανθρακικά άλατα σε μήτρα  $\text{Li}_2\text{AlO}_2$  σε θερμοκρασίες μεταξύ 500 και 650°C. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών δεν απαιτείται η χρήση ευγενών μετάλλων. Επιτυγχάνουν υψηλές αποδόσεις ενώ ταυτόχρονα έχουν τη δυνατότητα χρήσης πολλών καυσίμων. Οι υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν όμως, είναι δυνατόν να προκαλέσουν διάβρωση και καταστροφή επιμέρους τμημάτων της κυψελίδας. Μειονέκτημα τους, αποτελεί επίσης, η απαίτηση διοξειδίου του άνθρακα για την αντίδραση της καθόδου τους [30].

- Κυψελίδα στερεών ηλεκτρολυτών (SOFC)

Για τις κυψελίδες αυτές χρησιμοποιούνται μη πορώδεις στερεά οξείδια ως ηλεκτρολύτες σε θερμοκρασίες μεταξύ 500 και 1000°C. Ομοίως με τις κυψελίδες τύπου τηγμένων ανθρακικών, επιτυγχάνουν υψηλές αποδόσεις για την μετατροπή ενέργειας, που δύναται να φτάσουν έως και 70% ενώ ταυτόχρονα έχουν την ικανότητα χρήσης μιας πληθώρας καυσίμων. Ο σχεδιασμός τους είναι απλοϊκός και μπορεί να είναι σωληνοειδούς ή επίπεδης γεωμετρίας. [20] Χρησιμοποιούνται σε ηλεκτροπαραγωγικά εργοστάσια και σε φορητές μονάδες ως βοηθητική πηγή σε οχήματα. [30]

- Αλκαλικές κυψελίδες (AFC)

Οι αλκαλικές κυψελίδες λειτουργούν με ηλεκτρολύτη πυκνό καυστικό κάλιο σε θερμοκρασίες μεταξύ 60 και 80°C. [20] Ο ηλεκτρολύτης περιέχεται σε μια μήτρα αυξάνοντας έτσι την ταχύτητα της αντίδρασης καθόδου οδηγώντας σε μεγαλύτερη απόδοση. Στις αλκαλικές κυψελίδες είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί μεγάλη ποικιλία ηλεκτροκαταλυτών. Ένας περιορισμός των κυψελίδων αυτών είναι η απαραίτητη χρήση καθαρού O<sub>2</sub> και H<sub>2</sub> ως καύσιμα μιας και ο ηλεκτρολύτης αντιδράει ακόμα και με μικρή ποσότητα CO<sub>2</sub>. Τα ηλεκτρόδια άνθρακα οξειδώνονται από αυτή την αντίδραση μειώνοντας έτσι την απόδοση του κελιού. Επιπροσθέτως, οι κυψελίδες αυτές είναι ευάλωτες στον χρόνο καθώς η σταθερότητα τους ελαττώνεται. Μειονέκτημα τους αποτελεί επίσης, το αρκετά υψηλό λειτουργικό τους κόστος. Οι κυψελίδες αυτές χρησιμοποιήθηκαν για τα διαστημικό πρόγραμμα Apollo, της NASA, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας τους. [30]

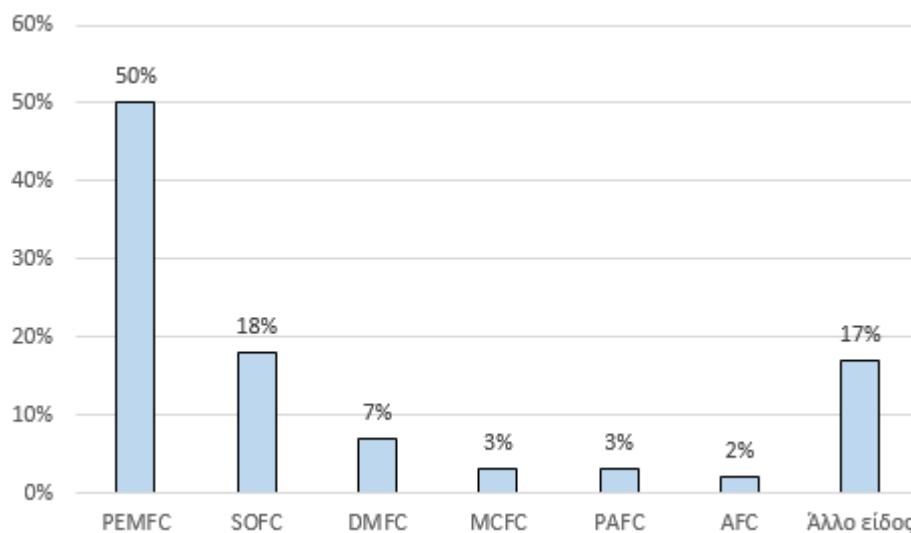
- Κυψελίδες μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC)

Οι κυψελίδες αυτές χρησιμοποιούν περφλουροσουλφιδικό οξύ ως ηλεκτρολύτη και λειτουργούν σε θερμοκρασίες μεταξύ 60 και 80°C. [20] Οι δύο ημιαντιδράσεις, δηλαδή η οξείδωση του υδρογόνου και η αναγωγή του οξυγόνου, χαρακτηρίζονται από χαμηλές ταχύτητες στις χαμηλές θερμοκρασίες όπου λειτουργεί μια PEM κυψέλη καυσίμου και αυτό είναι που κάνει απαραίτητη την παρουσία καταλύτη. Ο καταλύτης όπου έχει μελετηθεί περισσότερο μέχρι στιγμής και για τις δύο αυτές αντιδράσεις είναι ο καταλύτης λευκοχρύσου.[30] Η μικρή θερμοκρασία τους σε συνδυασμό με την απουσία υγρών, εκτός του νερού οδηγεί σε αποφυγή του προβλήματος της διάβρωσης ηλεκτροδίων και της κυψελίδας. Η απόδοση της κυψελίδας είναι δυνατόν να μειωθεί στην περίπτωση που εισέλθει μονοξείδιο του άνθρακα, καθώς θα προκληθεί δηλητηρίαση του καταλύτη, δηλαδή απενεργοποίηση των δραστικών μετάλλων. Στην περίπτωση που το υδρογόνο περιέχει μέρη μονοξειδίου του άνθρακα ως καταλύτες χρησιμοποιούνται κράματα Pt-Ru αντί της πλατίνας. Η χρήση αυτών των κυψελίδων είναι κυρίως η αυτοκίνηση καθώς και η μικρής κλίμακας παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε σταθμούς [30].

- Κυψελίδες μεθανόλης (DMFC)

Στις κυψελίδες μεθανόλης, ως ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται πολυμερικά υλικά και αγωγοί υδρογόνου σε θερμοκρασίες μεταξύ 60 και 130°C. [20] Το καύσιμο που χρησιμοποιούν είναι ορισμένες αλκοόλες όπως η μεθανόλη, η βιομεθανόλη και η αιθανόλη. Κατά την χρήση τους, αποφεύγεται η δύσκολη και επικίνδυνη μεταφορά του υδρογόνου, που αποτελεί το σημαντικότερο πρόβλημα στην αξιοποίηση του, μιας και η αλκοόλη εισέρχεται στην κυψελίδα και αναμορφώνεται στην άνοδο της. [20] Οι χαμηλές θερμοκρασίες τα καθιστούν ιδανικά για χρήσεις που απαιτούν μικρή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, όπως τα κινητά τηλέφωνα και οι φορητοί υπολογιστές. Ένα σημαντικό πρόβλημα των κυψελίδων είναι ότι συχνά το καύσιμο μεταφέρεται από την άνοδο στην κάθοδο, χωρίς να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια αποδίδοντας έτσι μικρότερη απόδοση [30].

Στο Σχήμα 1.11, παρουσιάζονται οι τύποι κυψελίδων καυσίμου, στις οποίες επικεντρώνονται οι εταιρίες στις μέρες μας. Οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες κυψελίδες αυτή τη στιγμή, είναι οι κυψελίδες μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων με ποσοστό 50%. Η χρήση των συγκεκριμένων κυψελίδων καυσίμου είναι τρεις φορές μεγαλύτερη σε σχέση με τις κυψελίδες στερεού ηλεκτρολύτη οι οποίες καταλαμβάνουν το δεύτερο ευρέως χρησιμοποιούμενο τύπο κυψελίδας, με ποσοστό 18%, καθώς και περίπου επτά φορές περισσότερο από τις κυψελίδες μεθανόλης. Η χρήση των υπόλοιπων τύπων κυψελίδων μπορεί να θεωρηθεί σχεδόν αμελητέα, συγκριτικά με τις κυψελίδες που προαναφέρθηκαν, καθώς χρησιμοποιούνται σε ποσοστά που δεν ξεπερνούν το 3% [30].



Σχήμα 1. 11: Τύποι κυψελίδων καυσίμου, στις οποίες επικεντρώνονται οι βιομηχανίες στις μέρες μας [30]

#### 1.5.4 Εφαρμογές κυψελίδων καυσίμου

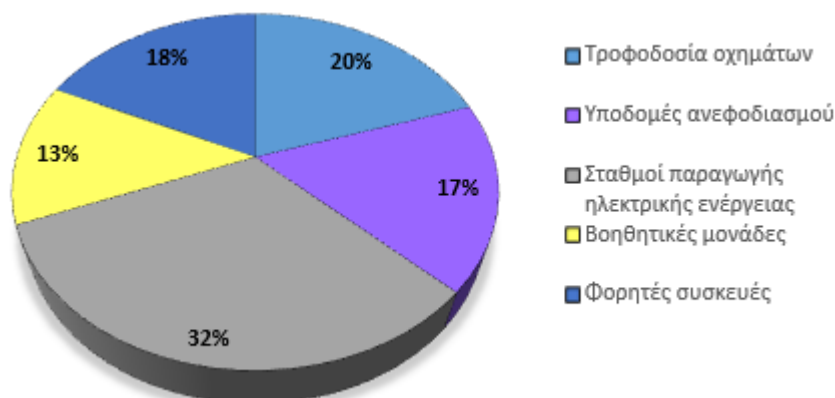
Μια σημαντική εφαρμογή των κυψελίδων καυσίμου αποτελεί η δυνατότητα συμπαραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. [32] Οι τύποι κυψελίδων που έχουν τη δυνατότητα εκμετάλλευσης της παραγόμενης θερμότητας είναι οι PEMFC και οι SOFC. Αυτοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε απομακρυσμένες περιοχές,

όπου δεν υπάρχουν οι κατάλληλες υποδομές διανομής ηλεκτρικού ρεύματος για την κάλυψη των απαραίτητων αναγκών σε σπίτια, ξενοδοχεία, νοσοκομεία κτλ. Μπορούν, επίσης, να χρησιμοποιηθούν ως εφεδρικά συστήματα τροφοδοσίας σε περιπτώσεις αδυναμίας παροχής της απαραίτητης ηλεκτρικής ενέργειας. [32] Επιπροσθέτως, υπάρχει η δυνατότητα του συνδυασμού τους με διάφορες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως οι ανεμογεννήτριες ή τα φωτοβολταϊκά, καλύπτοντας έτσι ενεργειακές ανάγκες σε περιόδους που οι άλλες πηγές δεν καλύπτουν τη ζήτηση [32].

Οι κυψελίδες καυσίμου βρίσκουν εφαρμογή στην παραγωγή της απαραίτητης προωθητικής ενέργειας για την κίνηση ενός οχήματος, το οποίο εκτός από αυτοκίνητο, μπορεί να είναι διαστημόπλοιο, λεωφορείο, τρένο, πλοίο ακόμα και υποβρύχιο. [32] Λεωφορεία τα οποία χρησιμοποιούν κυψελίδες καυσίμου έχουν κυκλοφορήσει δοκιμαστικά σε διάφορες περιοχές της Ευρώπης, στην Ιαπωνία, στις ΗΠΑ και στον Καναδά, αλλά το υψηλό κόστος και η έλλειψη υποδομών για τη διάθεση του υδρογόνου που επικρατεί στις μέρες μας, αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για την χρήση τους. [32]

Επιπλέον, μια από τις εφαρμογές, στις οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι κυψελίδες καυσίμου, αποτελεί η φόρτιση αντικειμένων ή συσκευών που βρίσκονται σε κίνηση. Για την εφαρμογή αυτή, είναι δυνατόν να απαιτείται ισχύς λιγότερο από 5W έως και 500kW. Οι κινητές συσκευές μπορεί να είναι αντικείμενα καθημερινής χρήσης όπως, φακοί, κινητά τηλέφωνα, φορητοί υπολογιστές, φορητές συσκευές ήχου, κάμερες, εκτυπωτές, ακόμα και παιχνίδια που απαιτούν φόρτιση. Αντικείμενα όπως τα κινητά τηλέφωνα και οι κάμερες απαιτούν ισχύ 3W, ενώ οι φορητοί υπολογιστές περίπου 25W. Επιπλέον, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε στρατιωτικές εφαρμογές ως γεννήτριες για την κίνηση βαγονιών σε σιδηροτροχιές, καθώς και ως βοηθητικές μονάδες για τη διευκόλυνση βιομηχανικών διεργασιών. Η τελευταία περίπτωση απαιτεί ισχύ μεγέθους μερικών mW. [32]

Η χρήση των κυψελίδων καυσίμου, ως σταθμός παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας αποτελεί τη σημαντικότερη εφαρμογή τους, σήμερα, με ποσοστό 32%. Ακολούθως, το 20% των χρησιμοποιούμενων κυψελίδων, προορίζεται για την τροφοδοσία των οχημάτων ενώ το 18% προορίζονται για φορητές συσκευές. Οι κυψελίδες αξιοποιούνται από τις υποδομές ανεφοδιασμού σε ποσοστό 17%, ενώ ο κύκλος κλείνει με τις βοηθητικές μονάδες σε ποσοστό 13%. [32]

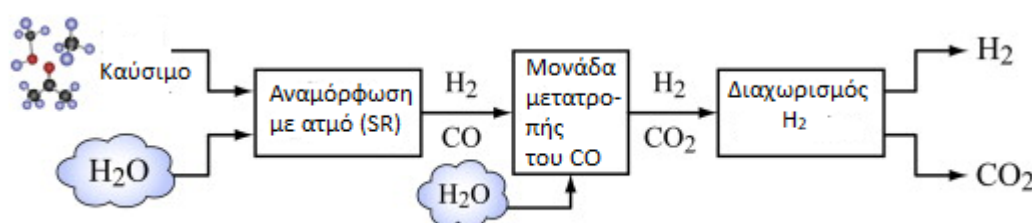


Σχήμα 1. 12: Εφαρμογές κυψελίδων καυσίμου [32]

## 2 Αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό

### 2.1 Εισαγωγή

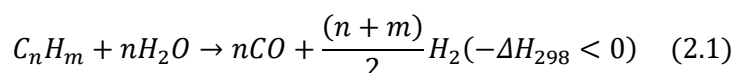
Η οικονομικότερη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου είναι η αναμόρφωση κάποιου υδρογονάνθρακα με ατμό (steam reforming). Κατά την αναμόρφωση, πραγματοποιείται χημική αντίδραση του εισαγόμενου υδρογονάνθρακα με τον ατμό, οδηγώντας σε παραγωγή υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα. Ο υδρογονάνθρακας που εισέρχεται, σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας μετατρέπεται ενδοθερμικά σε αέριο σύνθεσης (syngas), εντός ενός αντιδραστήρα, παρουσία καταλύτη. Εκτός από την παραγωγή αερίου σύνθεσης, η αντίδραση αναμόρφωσης, χρησιμοποιείται για την σύνθεση αμμωνίας, μεθανόλης και οξο-αλκοολών, στην χημική βιομηχανία. Το μεθάνιο και η νάφθα, αποτελούν τις ενώσεις, οι οποίες έχουν μελετηθεί περισσότερο κατά την αναμόρφωση, καθώς έχουν υψηλή διαθεσιμότητα.

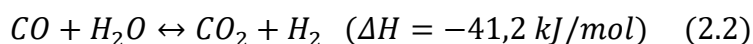


Σχήμα 2. 1: Διάγραμμα ροής παραγωγής υδρογόνου μέσω αντίδρασης αναμόρφωσης

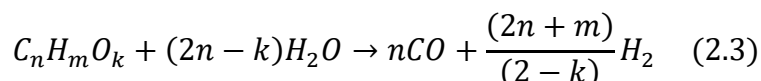
Συχνά, για λόγους ασφαλείας κατά τη μεταφορά των υδρογονανθράκων, προστίθενται θειούχες ενώσεις, οι οποίες απομακρύνονται πριν τη χρήση, καθώς προκαλούν προβλήματα, όπως η δηλητηρίαση του καταλύτη. [7] Προτεραιότητα για τις αντιδράσεις αναμόρφωσης, αποτελεί η αποθείωση του υδρογονάνθρακα, για την αποφυγή τέτοιων προβλημάτων. Η αποθείωση, μπορεί να επιτευχθεί μέσω μιας πληθώρας διεργασιών. Μια από αυτές πραγματοποιείται με την μετατροπή οποιασδήποτε θειούχας ένωσης του υδρογονάνθρακα σε υδρόθειο (HS), μέσω καταλύτη υδροαποθείωσης, το οποίο απομακρύνεται εύκολα με προσρόφηση σε οξείδιο του ψευδαργύρου. Αυτή η διεργασία βέβαια, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποθείωση όλων των καυσίμων, όπως για παράδειγμα, το πετρέλαιο εξωτερικής καύσης (μαζούτ) και επομένως, αυτά τα καύσιμα δεν θεωρούνται κατάλληλα για αντιδράσεις αναμόρφωσης. [41]

Στην περίπτωση δηλητηρίασης ενός καταλύτη, η αντίδραση αναμόρφωσης επηρεάζεται, καθώς η δραστηριότητα του καταλύτη μειώνεται σημαντικά. Επομένως, η αντίδραση αναμόρφωσης θα πρέπει να πραγματοποιηθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες για να ισορροπήσει την μειωμένη απόδοση του καταλύτη. Κατά αυτό τον τρόπο, όμως, αυξάνονται οι απαιτήσεις σε ενέργεια και κατ' επέκταση το κόστος. Το αποθειωμένο μίγμα του υδρογονάνθρακα εισέρχεται στον αντιδραστήρα ρέοντας από την κορυφή προς τα κάτω. Καθώς ρέει εντός του αντιδραστήρα που βρίσκεται μέσα στον φούρνο, θερμαίνεται και το μίγμα υδρογονάνθρακα-ατμού αντιδρά, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις :





Στην περίπτωση που ο εισερχόμενος υδρογονάνθρακας είναι κάποια οξυγονούχα οργανική ένωση, η γενική εξίσωση αναμόρφωσης διαμορφώνεται:



Γενικότερα, η παραγωγή υδρογόνου από έναν υδρογονάνθρακα μέσω αναμόρφωσης, πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Το μίγμα ενός αέριου ή υγρού υδρογονάνθρακα, έρχεται σε επαφή με τον ατμό και εν συνεχεία με τον καταλύτη σε υψηλές θερμοκρασίες παράγοντας υδρογόνο ( $H_2$ ), μονοξείδιο του άνθρακα ( $CO$ ) και διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ). Η αντίδραση αναμόρφωσης, είναι μια ισχυρά ενδόθερμη διεργασία, επομένως, απαιτούνται πολύ υψηλές θερμοκρασίες για την επίτευξη της παραγωγής υδρογόνου. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, πραγματοποιείται η αντίδραση μετατόπισης, δηλαδή η αντίδραση, του μονοξειδίου του άνθρακα με τον ατμό, παράγοντας επιπλέον υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα.

Για την επίτευξη υψηλής παραγωγής υδρογόνου, πρέπει να επιλεγθεί, καταλύτης, κατάλληλος για την ταχύτερη πραγματοποίηση της αντίδρασης. Οι περισσότεροι καταλύτες, είναι ευαίσθητοι στη δηλητηρίαση και απαιτούν ειδικές διεργασίες για την χρησιμοποίησή τους. [3]. Η έρευνα επικεντρώνεται, πλέον, σε καταλύτες μέσω των οποίων είναι εφικτή η παραγωγή υδρογόνου σε ποσοστά κοντά στο 100%, με υψηλή σταθερότητα και όσο το δυνατόν λιγότερες απαιτήσεις σε ενέργεια. Μέχρι τώρα έχει ερευνηθεί ένας πολύ μεγάλος αριθμός από συνδυασμούς καταλυτών-φορέων, οι οποίοι παρέχουν καλύτερα αποτελέσματα από τους παραδοσιακούς καταλύτες. Αυτοί οι καταλύτες έχουν βελτιώσει, εκτός από την μετατροπή και άλλες παραμέτρους, όπως την εκλεκτικότητα, τη σταθερότητα και το ενεργειακό κόστος που απαιτείται για την μετατροπή. [2]

Μέσω των αντιδράσεων αναμόρφωσης, μπορεί να παραχθεί υδρογόνο από μια πληθώρα οργανικών ενώσεων, όπως μεθάνιο, αιθάνιο, μεθανόλη, αιθανόλη, ακετόνη ή ακόμα και μεγαλύτερους υδρογονάνθρακες. Πολλές έρευνες έχουν επικεντρωθεί στην αναμόρφωση του μεθανίου, λόγω της παραγωγής, πολλά υποσχόμενων υποπροϊόντων, συγκριτικά με άλλα καύσιμα. Το 2012, επιτεύχθηκε μετατροπή του μεθανίου ( $CH_4$ ), αποδίδοντας 95% παραγωγή υδρογόνου στις Η.Π.Α. [2] Πολλές έρευνες επίσης, έχουν διεξαχθεί για την αναμόρφωση της μεθανόλης και της αιθανόλης και έχουν προταθεί πολλοί μηχανισμοί για τις αντιδράσεις αυτές. [3]

Οι εμπορικοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως νικελίου, υποστηριγμένοι σε οξείδια όπως του αλουμινίου και του μαγνησίου. Αυτοί όμως, παρουσιάζουν συχνά προβλήματα με την εναπόθεση άνθρακα. Η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων, με καταλύτες νικελίου, συνήθως πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μεταξύ 750 και 1450°C, λόγω της ενδοθερμικής φύσης της αντίδρασης ενώ η πίεση κυμαίνεται από 5 έως 25atm. [4]

Η αντίδραση αναμόρφωσης συχνά επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους όπως, τις λειτουργικές παραμέτρους της αντίδρασης. Η θερμοκρασία, η πίεση, ο λόγος ατμού/άνθρακα ( $S/C$ ), το χρησιμοποιούμενο καύσιμο, τα χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα, ο χρόνος παραμονής εντός αυτού αποτελούν τις βασικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν την καταλυτική συμπεριφορά. Η καταλυτική ενεργότητα μπορεί, επιπλέον, να επηρεαστεί και από φυσικοχημικές παραμέτρους όπως η σύσταση του καταλύτη, η διασπορά του, καθώς επίσης και από την πιθανή δηλητηρίαση του. Αυτοί οι παράμετροι επηρεάζουν την απόδοση ενός καταλύτη και

αλλάζοντας τους μπορεί τελικώς να παρουσιαστεί μεγάλη διακύμανση των αποτελεσμάτων που αποδίδουν.

## 2.2 Αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου

Η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου, είναι μια ισχυρά ενδόθερμη αντίδραση, επομένως οι μέγιστες αποδόσεις είναι εφικτές σε θερμοκρασίες, υψηλότερες των 700°C. Εκτός, όμως από την αντίδραση του προπανίου με τον ατμό, πραγματοποιούνται και διάφορες επιπλέον αντιδράσεις όπως η αντίδραση μεθανοποίησης του CO και οι αντιδράσεις διάσπασης του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, παράγοντας μεθάνιο (CH<sub>4</sub>), αιθυλένιο (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) και προπένιο (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>). Οι ενώσεις αυτές, στη συνέχεια, διασπώνται περαιτέρω, παράγοντας άνθρακα, ο οποίος μπορεί να προκαλέσει σημαντικά προβλήματα, όπως η απενεργοποίηση του καταλύτη. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση φαίνονται παρακάτω :

Πίνακας 2. 1: Αντιδράσεις αναμόρφωσης του προπανίου

Αντίδραση	Ενθαλπία	
$C_3H_8 + 3H_2O \rightarrow 3CO + 7H_2$	$\Delta H_{298} = 497kJ/mol$	(2.4)
$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	$\Delta H_{298} = -206kJ/mol$	(2.5)
$C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	$\Delta H_{298} = 81kJ/mol$	(2.6)
$C_2H_4 \rightarrow CH_4 + C$	$\Delta H_{298} = -127kJ/mol$	(2.7)
$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$	$\Delta H_{298} = 75kJ/mol$	(2.8)
$C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$	$\Delta H_{298} = 129,4kJ/mol$	(2.9)
$C_3H_8 + 6H_2O \rightarrow 3CO_2 + 10H_2$	$\Delta H_{298} = 374.3kJ/mol$	(2.10)

Με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης (2.4), από κάθε 1 mol προπανίου, παράγονται 7 mol υδρογόνου, με απαίτηση 497kJ ενέργειας, εντός του αντιδραστήρα. Δηλαδή, για κάθε 1 mol παραγόμενου υδρογόνου απαιτούνται 71 kJ ενέργειας. Η αντίδραση μεθανοποίησης (2.5), είναι εξώθερμη και πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Για την ελαχιστοποίηση της παρουσίας μεθανίου στο αέριο σύνθεσης με ταυτόχρονη μεγιστοποίηση της απόδοσης του υδρογόνου και αποτροπή δημιουργίας εναπόθεσης άνθρακα (coke), ο αναμορφωτής θα πρέπει να λειτουργεί σε υψηλότερες αναλογίες ατμού-άνθρακα από τις στοιχειομετρικά απαιτούμενες. Ο άνθρακας είναι πιθανό να εναποτεθεί στην καταλυτική επιφάνεια προκαλώντας δηλητηρίαση του καταλύτη, ενώ ταυτόχρονα προκαλεί αύξηση πίεσης καθώς και πιθανή παραγωγή ανεπιθύμητων υδρογονανθράκων. [38]

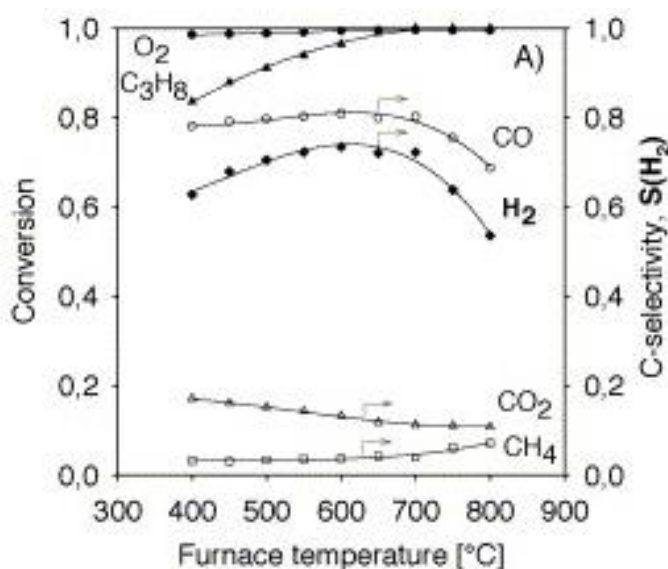
Η εναπόθεση άνθρακα (coke) αποτελεί ένα πολύ σημαντικό πρόβλημα των διεργασιών αναμόρφωσης και λαμβάνεται υπ'όψη στα περισσότερα καταλυτικά συστήματα. Αυτή μπορεί να προκύψει με διάφορους τρόπους, ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης. Η προσθήκη θείου ή κασσίτερου, σε μικρά ποσοστά έχει αποδειχθεί ότι ελαττώνει την εναπόθεση άνθρακα. Ορισμένα, οξείδια ευγενών μετάλλων αποδείχθηκαν ότι έχουν την ικανότητα να αυξήσουν το ποσοστό της αεριοποίησης του άνθρακα καθώς και να βελτιώσουν την απόδοση του καταλύτη. Επιπλέον, το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί, όπως προαναφέρθηκε,

αυξάνοντας τον λόγο ατμού προς άνθρακα (S/C) καθώς και με προσθήκη οξυγόνου στο μίγμα τροφοδοσίας. Ωστόσο, οι υψηλές τιμές του λόγου ατμού προς άνθρακα, έχουν ως επακόλουθο την αύξηση του κόστους της διεργασίας. [2] Επιπλέον, η ανεξέλεγκτη οξείδωση του αερίου σύνθεσης ενισχύει την επικινδυνότητα της διεργασίας. Για τον λόγο αυτό, η συγκέντρωση του οξυγόνου στο αέριο ρεύμα πρέπει να διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα. [2]

Οι καταλύτες, οι οποίοι παρέχουν τα πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα, για την αναμόρφωση του προπανίου, θεωρούνται οι καταλύτες νικελίου, καθώς επιτυγχάνουν υψηλές αποδόσεις μετατροπής προπανίου, με ταυτόχρονα μικρό κόστος. [9] Χωρίς τον παράγοντα του κόστους, υψηλότερες αποδόσεις παρατηρούνται σε καταλύτες βασισμένους σε ευγενή μέταλλα, όπως ρόδιο (Rh), παλλάδιο (Pd) και λευκόχρυσο (Pt). Οι Kolb et. al. [9], μελέτησαν την αποτελεσματικότητα διαφόρων καταλυτών, επάνω σε φορέα αλούμινα και μαγνήσια. [9]. Αποτελεσματικότερα μέταλλα, αποδείχθηκαν το ρόδιο (Rh) και το ρουθίνιο (Ru), τα οποία ακολουθούνται από το νικέλιο (Ni), το παλλάδιο (Pd) και τον λευκόχρυσο (Pt). Αυτά με τη σειρά τους, έδωσαν πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα από το ρήνιο (Re), ενώ ως λιγότερο αποτελεσματικό αναδείχθηκε το κοβάλτιο (Co). [9].

Οι Barbier et al. [31] δοκίμασαν την αποτελεσματικότητα διαφόρων μετάλλων υποστηριγμένων σε φορέα 12%  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (CeA), καθώς και σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στους  $450^\circ\text{C}$  με λόγο ατμού προς άνθρακα 8. Αποτελεσματικότερος καταλύτης, αναδείχθηκε ο Rh/Pt/CeA, ενώ ακολούθησαν οι Rh/Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Rh/CeA, Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pt/CeA και Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . [10]

Τα τελευταία χρόνια έχουν διεξαχθεί πολλά πειράματα σχετικά με την αναμόρφωση του προπανίου με ατμό. Οι B.Silberova et al. [11], χρησιμοποίησαν καταλύτη 0,01%Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , για τη μετατροπή του προπανίου σε διάφορες θερμοκρασίες και τα αποτελέσματα που ελήφθησαν όσον αφορά στη μετατροπή του προπανίου και την κατανομή των προϊόντων παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα:



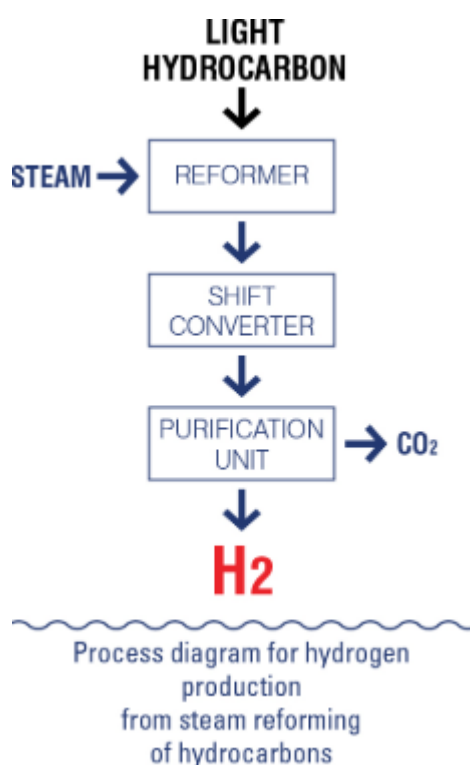
Σχήμα 2. 2: Διάγραμμα μετατροπής προπανίου από καταλύτη 0,01%Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , που διεξήχθη από τους B.Silberova et al. [11]

Οι Li et. al. [12] υπολόγισαν τη μετατροπή του προπανίου σε θερμοκρασία  $475^\circ\text{C}$ , σε τρεις διαφορετικούς καταλύτες. Ο καταλύτης 2%Rh-5%Ni/20% $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2Rh5Ni/20CeAl), αναδείχθηκε ο πιο αποτελεσματικός με μετατροπή προπανίου 38% ενώ ο 2%Rh/20% $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2Rh/20CeAl), παρουσίασε μετατροπή 29%. Ως

λιγότερο αποτελεσματικός, με μετατροπή, μόλις 11% αναδείχθηκε ο καταλύτης 2%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Οι Natesakhawat et al [16], υπολόγισαν, για λόγο ατμού προς άνθρακα 1,3, την μετατροπή του προπανίου για διάφορους καταλύτες σε θερμοκρασίες 400, 450 και 500°C. Για τον καταλύτη 20%Ni-2%Yb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, η μετατροπή του προπανίου στους 400°C ήταν 15%, ενώ στους 450°C, έφτασε το 38%. Η υψηλότερη μετατροπή προπανίου παρατηρήθηκε στην αμέσως μεγαλύτερη θερμοκρασία, όπου το ποσοστό ήταν 81%. Λιγότερο αποτελεσματική μετατροπή υπέδειξε ο καταλύτης 20%Ni-2%Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με ποσοστά 14, 38 και 70% στους 400, 450 και 500°C αντίστοιχα, ενώ ο καταλύτης 20%Ni-2%La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, παρουσίασε μετατροπές 9, 29 και 33% στις ίδιες θερμοκρασίες. Για τον καταλύτη 20%Ni-2%Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, οι Natesakhawat et al [17] πραγματοποίησαν μια επιπλέον μελέτη όπου σε θερμοκρασία 550°C μετέβαλαν τον λόγο ατμού προς άνθρακα. Η μετατροπή του προπανίου που υπολογίστηκε ήταν 45, 65 και 100% για λόγους ατμού/άνθρακα 1,3, 2,0 και 2,7 αντίστοιχα.

Η μετατροπή του προπανίου, έχει επίσης, μελετηθεί αρκετά μέσω αναμόρφωσης του υγραερίου (LPG), το οποίο αποτελεί μίγμα προπανίου και βουτανίου. Οι Faria et al. [13], υπολόγισαν μετατροπή προπανίου από το LPG, περίπου 62% σε θερμοκρασία 600°C με χρήση του καταλύτη Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Σε άλλη μελέτη, οι Laosirirojana et al. [14] πειραματίστηκαν σε ένα εύρος θερμοκρασιών χρησιμοποιώντας καταλύτες Rh/Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Rh/CGO) και Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με επίτευξη υψηλών αποδόσεων.



Σχήμα 2. 3: Διάγραμμα ροής παραγωγής υδρογόνου από την αναμόρφωση υδρογονανθράκων



### 3 Πειραματικές τεχνικές

#### 3.1 Εισαγωγή

Οι καταλύτες είναι χημικές ουσίες, οι οποίες αυξάνουν την ταχύτητα μια χημικής αντίδρασης, χωρίς να καταναλώνονται ή να αλλοιώνονται οι ίδιοι. Στις μέρες μας, υπάρχει ευρεία χρήση καταλυτών στις βιομηχανίες, καθώς η ταχύτερη πραγματοποίηση μιας χημικής αντίδρασης, οδηγεί σε ταχύτερη παραγωγή των προϊόντων, εξοικονομώντας έτσι ενέργεια και ελαττώνοντας το κόστος. Οι καταλύτες μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης μιας αντίδρασης αλλά δεν ασκούν επιρροή στην ενθαλπία αυτής. Οι καταλυτικές αντιδράσεις, διακρίνονται σε ετερογενείς και ομογενείς. Κατά την ομογενή κατάλυση, ο καταλύτης και τα αντιδρώντα βρίσκονται στην ίδια φάση, ενώ αντίθετα κατά την ετερογενή, σε διαφορετική φάση. Στην περίπτωση ετερογενούς κατάλυσης, οι καταλύτες βρίσκονται συνήθως σε στερεή μορφή, ενώ τα αντιδρώντα σε υγρή ή αέρια μορφή. Οι καταλύτες μπορεί να είναι οργανικοί ή ανόργανοι. Οι οργανικοί, είναι χημικές ενώσεις με πολύπλοκους χημικούς τύπους. Οι ανόργανοι, αποτελούνται από ένα μέταλλο (όπως Rh, Ru, Ni, Pt, Pd) διεσπαρμένο στην επιφάνεια ενός φορέα (π.χ.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Στην παρούσα μελέτη, η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό πραγματοποιείται ετερογενούς κατάλυση καθώς το μίγμα του προπανίου, το οποίο βρίσκεται στην αέρια φάση, έρχεται σε επαφή με τον αντίστοιχο στερεό ανόργανο καταλύτη.

#### 3.2 Παρασκευή καταλύτη

Η Παρασκευή των καταλυτών έγινε με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Κατά τη διάρκεια του πειράματος, δοκιμάστηκαν δύο διαφορετικοί εμπορικοί φορείς, η γαλούμينا ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) και η σίρια ( $\text{CeO}_2$ ). Τα μέταλλα των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν, προήλθαν από εμπορικά διαθέσιμες πρόδρομες ενώσεις. Ως πρόδρομες ενώσεις των μετάλλων χρησιμοποιήθηκαν άλατα αυτών. Οι ενώσεις αυτές καθώς και οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3. 1: Καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα και οι πρόδρομες ενώσεις του μετάλλου τους

Καταλύτης	Μέταλλο	Φορέας	Πρόδρομη ένωση μετάλλου
<b>5%Rh/<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	Rh	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$
<b>1%Rh/<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	Rh	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$
<b>0,5%Rh/<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	Rh	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$
<b>1%Ru/<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	Ru	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_2$
<b>1%Ni/<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	Ni	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
<b>0,5%Rh/<math>\text{CeO}_2</math></b>	Rh	$\text{CeO}_2$	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των καταλυτών ήταν η εξής: προζυγισμένη ποσότητα φορέα προστίθεται σε υδατικό διάλυμα άλατος του μετάλλου υπό συνεχή ανάδευση. Ακολουθεί εξάτμιση του νερού με θέρμανση στους 80°C, ξήρανση στους 80°C για 24h, και αναγωγή με H<sub>2</sub> στους 300°C για τους καταλύτες Rh και 400°C για τους καταλύτες Ru και Ni για 2h. Η φόρτιση σε μέταλλο κυμαινόταν μεταξύ 0.5-5 wt.%.

### 3.3 Χαρακτηρισμός καταλυτών

Οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν με τις τεχνικές φυσικής ρόφησης σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (μέθοδος BET), περίθλασης ακτίνων X και εκλεκτικής χημειορόφησης με H<sub>2</sub> (CO για τον καταλύτη Rh/CeO<sub>2</sub>). Στον παρακάτω πίνακα, παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών και συγκεκριμένα η ειδική τους επιφάνεια, το μέγεθος των κρυσταλλιτών των φορέων, η διασπορά και το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου. Παρατηρείται ότι η ειδική επιφάνεια της γ-αλούμινας (83 m<sup>2</sup>/g) είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από αυτή της σίριας (3,3 m<sup>2</sup>/g). Το αντίστροφο ισχύει για το μέγεθος των κρυσταλλιτών των φορέων, το οποίο λαμβάνει τιμές 6,4 nm για το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 29,6 nm για το CeO<sub>2</sub>.

Πίνακας 3. 2: Χαρακτηριστικά των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν

Μέταλλο (xwt.%)	Φορέας	SSA <sup>(1)</sup> (m <sup>2</sup> /g)	d(MO <sub>x</sub> ) <sup>(2)</sup> (nm)	Metal dispersion <sup>(3)</sup> (%)	Metal crystallite size (nm) <sup>(3)</sup>
<b>0.5%Rh</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83	6,4	79	1,4
<b>1%Rh</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83	6,4	73	1,5
<b>5%Rh</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83	6,4	54	2,0
<b>1%Ru</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83	6,4	68	1,4
<b>0.5%Rh</b>	CeO <sub>2</sub>	3,3	29,6	74	1,5

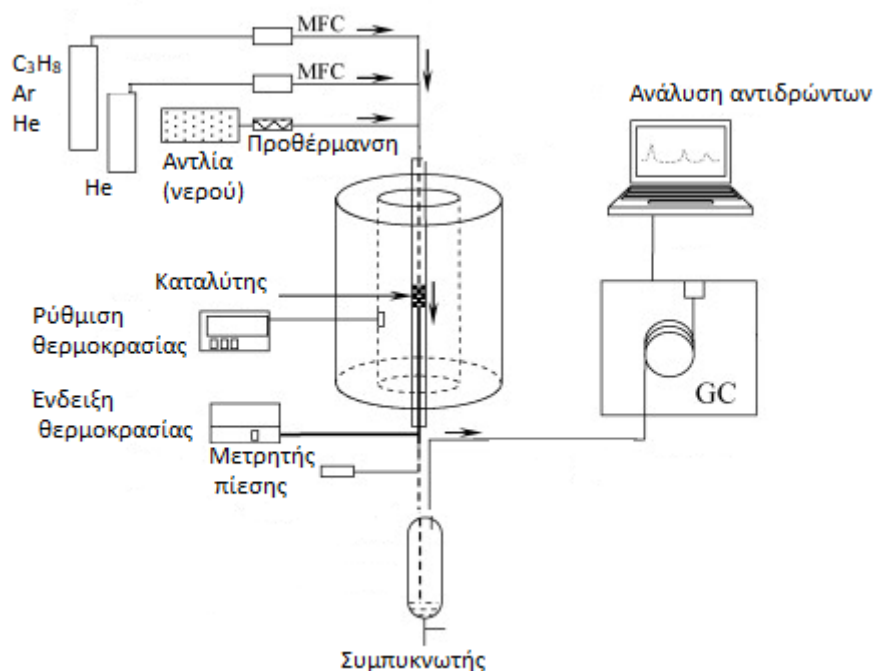
<sup>(1)</sup>Ειδική επιφάνεια, η οποία υπολογίστηκε με τη μέθοδο φυσικής ρόφησης N<sub>2</sub> σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (BET).

<sup>(2)</sup>Μέγεθος κρυσταλλιτών φορέα, το οποίο υπολογίστηκε με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X (XRD).

<sup>(3)</sup> Διασπορά και μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών μετάλλου, τα οποία υπολογίστηκαν με τη μέθοδο εκλεκτικής χημειορόφησης H<sub>2</sub> (ή CO).

### 3.4 Πειραματική διάταξη

Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας, αποτελούνταν από τρία μέρη: το σύστημα ροής, τον αντιδραστήρα και το σύστημα ανάλυσης. Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις φιάλες αερίων. Η πρώτη περιείχε μίγμα προπανίου ( $C_3H_8$ ), αργού (Ar) και ηλίου (He) σε αναλογία 30:1:69, η δεύτερη ήλιο (He), η τρίτη υδρογόνο και η τέταρτη άζωτο ( $N_2$ ). Η παροχή των αερίων ( $C_3H_8$ , Ar, He) επιτεύχθηκε με τη χρήση τριών ροόμετρων της εταιρίας M+W Instruments. Η ροή του μίγματος προπανίου ήταν σταθερή στα  $102,5 \text{ cm}^3/\text{min}$  ενώ του ηλίου στα  $37 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Η παροχή των υγρών αντιδρώντων, δηλαδή του νερού, πραγματοποιήθηκε με χρήση αντλίας μάρκας Marathon HPLC. Το νερό, οδηγείται από την αντλία προς τον εξατμιστή, όπου μετατρέπεται σε υδρατμό. Ο εξατμιστής και το δίκτυο σωληνώσεων από την έξοδο του εξατμιστή έως την είσοδο του φούρνου, θερμαίνεται στους  $180^\circ\text{C}$  για την αποφυγή συμπύκνωσης του νερού. Οι υδρατμοί, αναμιγνύονται με το ήλιο και το μίγμα του προπανίου και οδηγούνται στον αντιδραστήρα, ο οποίος τοποθετείται σε έναν ηλεκτρικό φούρνο (thermansys, RCT-BW-1200). Ο αντιδραστήρας είναι ένας κυλινδρικός σωλήνας από quartz, το οποίο είναι ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες. Το μήκος του αντιδραστήρα είναι 45 cm και η διάμετρος του είναι 6 mm. Στο κέντρο του σωλήνα υπάρχει μία διεύρυνση διαμέτρου 13 mm και μήκους 40 mm, όπου τοποθετείται η καταλυτική κλίνη. Εντός του αντιδραστήρα, τοποθετείται, ένα θερμοστοιχείο, που αποσκοπεί στην μέτρηση της θερμοκρασίας στην καταλυτική κλίνη. Το μίγμα των αερίων (4,49%  $C_3H_8$  - 44,11%  $H_2O$  - 51,25% He - 0,15% Ar) τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα όπου παρουσία του καταλύτη διεξάγεται η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Η έξοδος του αντιδραστήρα είναι συνδεδεμένη με έναν συμπυκνωτή, ο οποίος είναι βυθισμένος σε παγόλουτρο ώστε η θερμοκρασία του να διατηρείται στους  $0^\circ\text{C}$ , με σκοπό την συμπύκνωση του ατμού που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα. Η έξοδος του συμπυκνωτή είναι συνδεδεμένη με δύο αέριους χρωματογράφους (GC 9A και GC 2014). Ο πρώτος λειτουργούσε με φέρον αέριο ήλιο και περιλάμβανε δύο στήλες, porapak και carboxen. Τα αέρια που ανιχνεύονταν στην στήλη Porapak ήταν Ar, CO,  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$  και  $C_3H_8$ , ενώ στην στήλη carboxen ανιχνεύοντας τα αέρια Ar, CO,  $CH_4$  και  $CO_2$ . Ο χρωματογράφος GC 2014, λειτουργούσε με φέρον αέριο άζωτο και χρησιμοποιούνταν για την ανίχνευση και την ποσοτικοποίηση του  $H_2$  και του He. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται ένα σκαρίφημα της πειραματικής διάταξης του περιγράφηκε :



Σχήμα 3. 1: Αναλυτικό διάγραμμα ροής του πειράματος αναμόρφωσης του προπανίου

### 3.5 Πειραματική διαδικασία

Η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό, πραγματοποιήθηκε στο θερμοκρασιακό εύρος 500°C-800°C. Σ' ένα τυπικό πείραμα, 150 mg σκόνης του καταλύτη με κατάλληλη κοκκομετρία ( $0.18 < d < 0.25\text{mm}$ ) τοποθετούνται στον αντιδραστήρα και ανάγονται στους 300°C για 1 h υπό ροή  $\text{H}_2$  (60cc/min). Ο καταλύτης στη συνέχεια θερμαίνεται στους 800 °C υπό ροή He και εισάγεται στο σύστημα το μίγμα της αντίδρασης, το οποίο αποτελείται από 4,49%  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 0,15% Ar και 44,11%  $\text{H}_2\text{O}$ . Η συνολική ροή του μίγματος ήταν 250  $\text{cm}^3/\text{min}$  και η πίεση ίση με την ατμοσφαιρική.

Ο καταλύτης παραμένει σε αυτή τη θερμοκρασία για μία ώρα κατά τη διάρκεια της οποίας λαμβάνονται μετρήσεις. Παρόμοιες μετρήσεις λαμβάνονται ακολουθώντας μία σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας, μέχρι περίπου τους 500 °C. Η μετατροπή του προπανίου υπολογίζεται από τον λόγο του ολικού άνθρακα που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα, εκτός του προπανίου, προς την ποσότητα του προπανίου που εισέρχεται.

$$X_{\text{C}_3\text{H}_8} = \frac{[\text{Total Carbon}]_{\text{products,out}}}{\text{C}_3\text{H}_{8\text{in}}} \times 100 \quad (3.1)$$

Η συγκέντρωση του ολικού άνθρακα υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο :

$$[\text{C}_{\text{total}}] = \frac{[\text{CO}] + [\text{CO}_2] + [\text{CH}_4]}{3} + \frac{2x([\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{C}_2\text{H}_6])}{3} + [\text{C}_3\text{H}_6] \quad (3.2)$$

Η εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα, για οποιαδήποτε ανθρακούχα ένωση, ορίζεται ως ο λόγος της συγκέντρωσης της ένωσης αυτής προς την συγκέντρωση του ολικού άνθρακα, πολλαπλασιασμένο με τον αντίστοιχο συντελεστή.

$$S_{C_n}(\%) = \frac{C_n \times n}{3 \times [C_{total}]} \times 100 \quad (3.3)$$

Δηλαδή, για το αιθάνιο, ο τύπος της εκλεκτικότητας είναι ο εξής :

$$S_{C_2H_6}(\%) = \frac{[C_2H_6] \times 2}{3 \times [C_{total}]} \times 100 \quad (3.4)$$

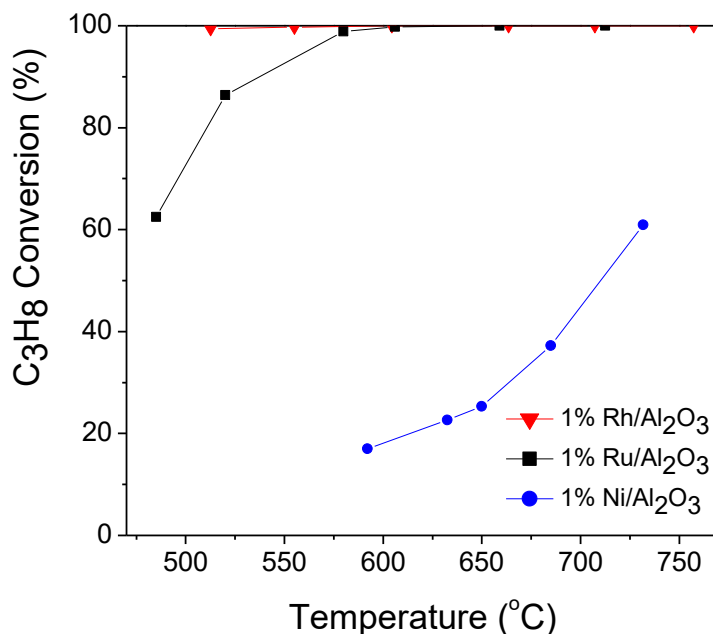
Η εκλεκτικότητα ως προς υδρογόνο υπολογίζεται από το λόγο της συγκέντρωσης του υδρογόνου προς όλες τις ενώσεις που περιέχουν υδρογόνο πολλαπλασιασμένες με τον αντίστοιχο συντελεστή.

$$S_{H_2}(\%) = \frac{[H_2]}{[H_2] + \frac{4}{2} \times ([CH_4] + [C_2H_4]) + \frac{6}{2} \times ([C_2H_6] + [C_3H_6])} \quad (3.5)$$

## 4 Αποτελέσματα

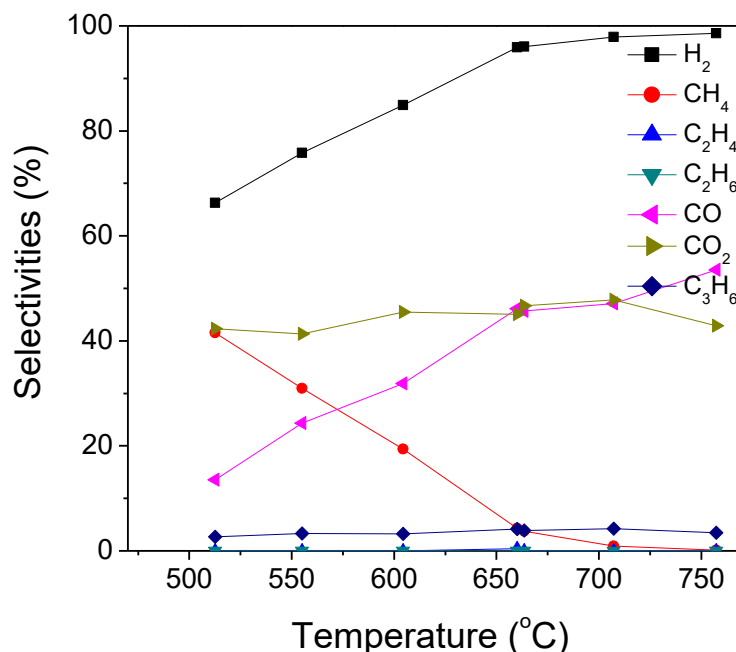
### 4.1 Επίδραση της φύσης του μετάλλου

Η επίδραση της φύσης του μετάλλου στην καταλυτική συμπεριφορά μελετήθηκε σε καταλύτες Rh, Ru και Ni (1 wt.%) υποστηριγμένων σε φορέα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1



Σχήμα 4. 1: Σχηματική απεικόνιση της μετατροπής του προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 1% Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1% Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  και 1% Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

Παρατηρείται ότι ο καταλύτης Rh είναι ο πιο δραστήριος για την εν λόγω αντίδραση, παρουσιάζοντας πλήρη μετατροπή του προπανίου σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε. Ακολουθεί ο καταλύτης Ru, ο οποίος παρουσιάζει 100% μετατροπή σε θερμοκρασίες μεταξύ 580 και 750 °C, ενώ κάτω από τους 580 °C η μετατροπή αρχίζει να μειώνεται φτάνοντας σε 60% στους 500 °C. Ο καταλύτης Ni είναι ο λιγότερο ενεργός καταλύτης, με την μετατροπή του προπανίου να μην ξεπερνάει το 60% στους 750 °C. Ο καταλύτης νικελίου, με την ολοκλήρωση του πειράματος, παρουσίασε εναπόθεση άνθρακα στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, γεγονός που δύναται να ευθύνεται για την χαμηλή μετατροπή προπανίου που παρουσίασε. Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι η φύση του μετάλλου επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την καταλυτική συμπεριφορά με τους καταλύτες ευγενών μετάλλων να εμφανίζονται πιο ενεργοί.



Σχήμα 4. 2: Σχηματική απεικόνιση της εκλεκτικότητας ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 1% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

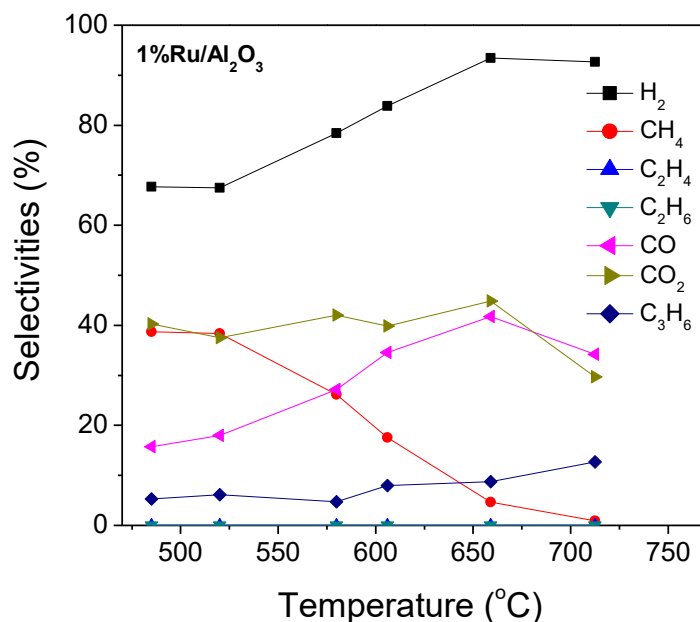
Στο Σχήμα 4.2 παρουσιάζεται η διακύμανση των εκλεκτικοτήτων των προϊόντων, στο εύρος θερμοκρασιών 500-760°C, για τον καταλύτη 1%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Το υδρογόνο παρουσιάζει την μέγιστη εκλεκτικότητα (98%) του στην υψηλότερη θερμοκρασία που μελετήθηκε (760°C). Με την μείωση της θερμοκρασίας, η εκλεκτικότητα ως προς το υδρογόνο ελαττώνεται προοδευτικά φτάνοντας σε ~67% στους 512°C. Η εκλεκτικότητα ως προς CO παρουσιάζει την ίδια τάση με αυτήν του H<sub>2</sub>, λαμβάνοντας τιμές μεταξύ 13 και 50% καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία μεταξύ 512 και 760 °C. Η εκλεκτικότητα ως προς CH<sub>4</sub> παρουσιάζει αντίστροφη συμπεριφορά σε σχέση με αυτές του H<sub>2</sub> και του CO, όπου παρατηρείται ότι μειώνεται από 40 σε 0 % με αύξηση της θερμοκρασίας από 512 σε 760°C. Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες ευνοείται η υδρογόνωση του CO σε CH<sub>4</sub>.

Το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), παρουσίασε σχεδόν σταθερή εκλεκτικότητα σε όλες τις θερμοκρασίες που εφαρμόστηκαν, με περιστασιακές αυξομειώσεις μεταξύ του 42 και 46%. Εκτός από την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό, το CO<sub>2</sub> μπορεί να παράγεται και μέσω της αντίδρασης WGS κυρίως σε χαμηλές θερμοκρασίες.

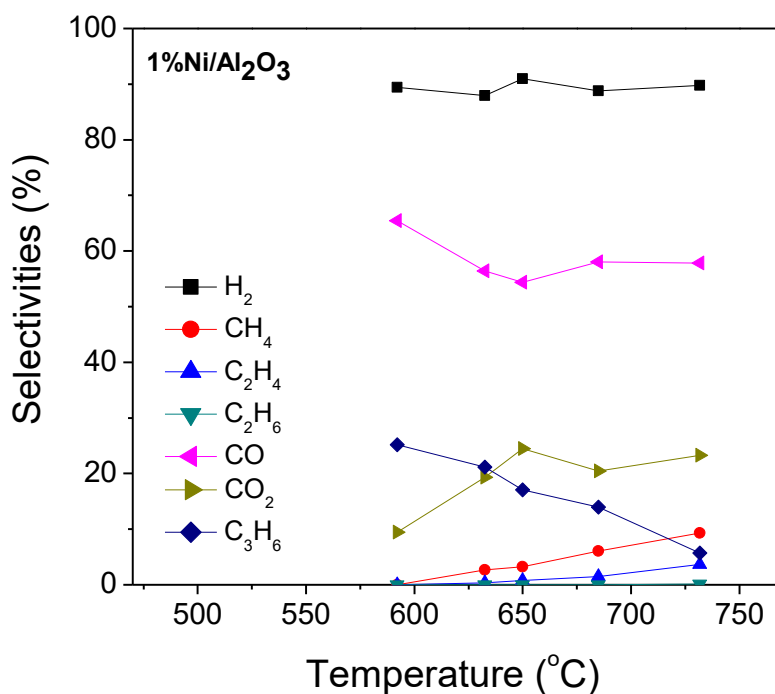
Στο διάγραμμα παρατηρείται, επίσης, σταθερή εκλεκτικότητα προπενίου της τάξης των 3%, η παραγωγή του οποίου, προκύπτει από την αφυδρογόνωση του προπανίου σύμφωνα με την αντίδραση (2.9). Ας σημειωθεί ότι ο καταλύτης αυτός δεν παρουσίασε παραγωγή άλλων παραπροϊόντων όπως το αιθάνιο και το αιθυλένιο.

Στο Σχήμα 4.3, απεικονίζεται η κατανομή των προϊόντων για τον καταλύτη 1%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Παρατηρείται ποιοτικά όμοια συμπεριφορά με αυτήν που παρουσιάστηκε παραπάνω για τον καταλύτη 1%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> φανερώνοντας ότι για τους καταλύτες Rh και Ru λαμβάνουν χώρα οι ίδιες αντιδράσεις κατά την αναμόρφωση του προπανίου με ατμό. Η βασική διαφορά που παρατηρήθηκε ήταν ότι ο καταλύτης Ru παρουσιάζει ελαφρώς μικρότερη

εκλεκτικότητα ως προς  $H_2$ , κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς και υψηλότερη εκλεκτικότητα ως προς προπένιο, η τιμή της οποίας φτάνει έως 16% στους 713 °C. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο καταλύτης Ru ευνοεί την αφυδρογόνωση του προπενίου υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες.



Σχήμα 4. 3 : Σχηματική απεικόνιση της εκλεκτικότητας ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 1% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



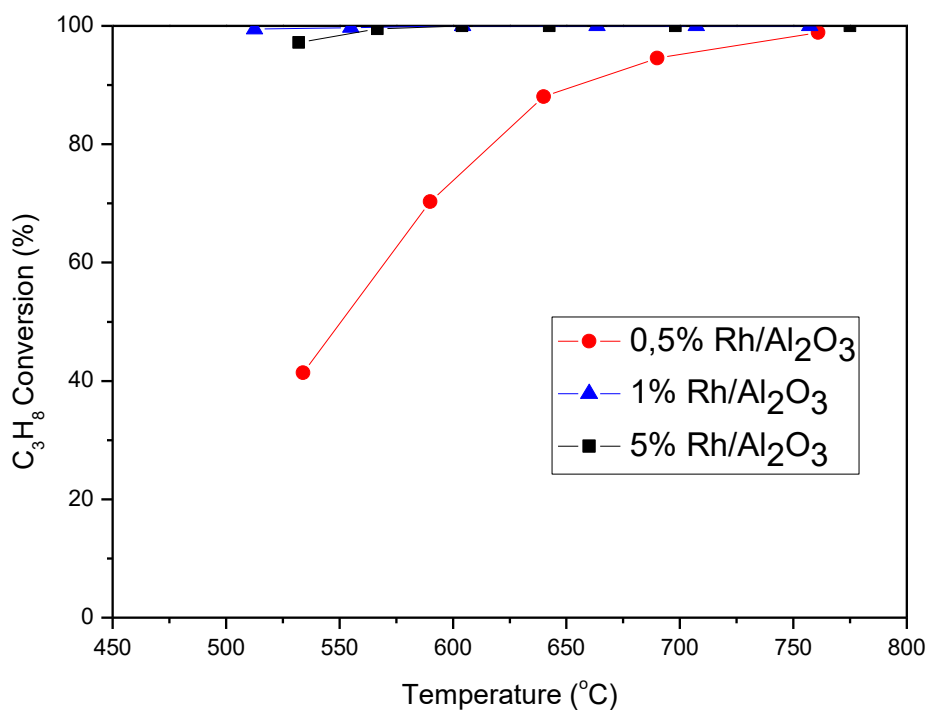
Σχήμα 4. 4: Σχηματική απεικόνιση της εκλεκτικότητας ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 1% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ο καταλύτης νικελίου, δείχνει να διαφέρει αρκετά στις διακυμάνσεις της εκλεκτικότητας, συγκριτικά με τους προηγούμενους καταλύτες (Σχήμα 4.4). Το υδρογόνο έχει σταθερή εκλεκτικότητα και ίση περίπου με 89% σε όλο το εύρος θερμοκρασιών (590-730°C). Το μονοξείδιο του άνθρακα αποτελεί το επόμενο προϊόν με υψηλή παραγωγή, η εκλεκτικότητα του οποίου μειώνεται από 65 σε 57% με αύξηση της θερμοκρασίας από 590°C σε 730°C. Η εκλεκτικότητα του μεθανίου, σε αντίθεση με τους προηγούμενους καταλύτες αυξάνεται από 0% σε 10% καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από 730 σε 590°C. Μια πιθανή εξήγηση είναι η εναπόθεση άνθρακα που παρουσίασε ο συγκεκριμένος καταλύτης, η οποία μπορεί να λαμβάνει χώρα μέσω της αντίδρασης διάσπασης του μεθανίου (αντίδραση 2.8). Κατά την αντίδραση αυτή, το μεθάνιο μετατρέπεται σε καθαρό άνθρακα και υδρογόνο, επομένως το γεγονός ότι η εκλεκτικότητα του υδρογόνου δεν ελαττώθηκε καθίσταται λογικό. Το προπένιο, εμφάνισε μικρή εκλεκτικότητα στην μέγιστη θερμοκρασία ενώ κατά την μείωση αυτής παρουσίασε αύξηση κατά 20%. Σε θερμοκρασία 730°C, ο καταλύτης νικελίου παρουσίασε παραγωγή αιθυλενίου με εκλεκτικότητα περίπου 4%, η οποία με την μείωση της θερμοκρασίας ελαττωνόταν σταδιακά έως ότου μηδενίστηκε. Το αιθυλένιο σχηματίζεται από την διάσπαση του προπανίου (αντίδραση 2.6). Η παραγωγή αιθυλενίου πιθανόν να συνεισφέρει στην εναπόθεση άνθρακα που παρατηρήθηκε σύμφωνα με την αντίδραση διάσπασης του (2.7) Η υψηλή εκλεκτικότητα του μονοξειδίου του άνθρακα, σε συνδυασμό με την χαμηλή εκλεκτικότητα διοξειδίου στον καταλύτη Ni, δείχνει ότι η αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (αντίδραση 2.2) δεν ευνοείται στις παρούσες πειραματικές συνθήκες.

Συγκρίνοντας τους τρεις καταλύτες, αυτός που παρουσιάζει την μεγαλύτερη εκλεκτικότητα υδρογόνου είναι αυτός του ροδίου, ο οποίος σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 700°C αγγίζει το 100%. Ακολουθείται από αυτόν του ρουθηνίου, του οποίου η εκλεκτικότητα έφτασε το 92% τη στιγμή που ο καταλύτης νικελίου παρουσίασε εκλεκτικότητα 88%. Η χαμηλότερη εκλεκτικότητα του καταλύτη νικελίου ήταν αναμενόμενη καθώς, ο καταλύτης αυτός δεν παρουσίασε πλήρη μετατροπή προπανίου. Σε θερμοκρασίες μικρότερες των 700°C οι δύο πρώτοι εμφάνισαν πτώση της εκλεκτικότητας τους, καθώς η ισχυρά ενδόθερμη αντίδραση μετατροπής του προπανίου δεν ευνοείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενώ ο τελευταίος διατήρησε σταθερή εκλεκτικότητα, μιας και υπήρχε επιπλέον παραγωγή υδρογόνου κατά τη διάσπαση του μεθανίου σύμφωνα με την αντίδραση (2.8), η οποία οδήγησε στην εναπόθεση άνθρακα.

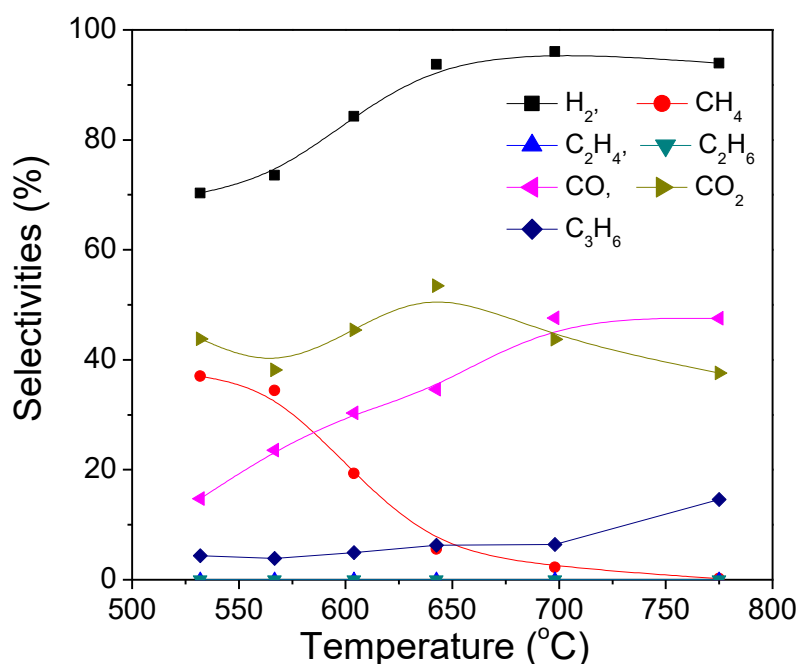
## 4.2 Επίδραση της φόρτισης του καταλύτη σε μέταλλο

Η επίδραση της φόρτισης του καταλύτη σε μέταλλο μελετήθηκε σε καταλύτες Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, μεταβάλλοντας την περιεκτικότητα σε ρόδιο από 0,5 έως 5 wt.%. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.5, στο οποίο παρουσιάζεται η μετατροπή του προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 0,5, 1 και 5wt.% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



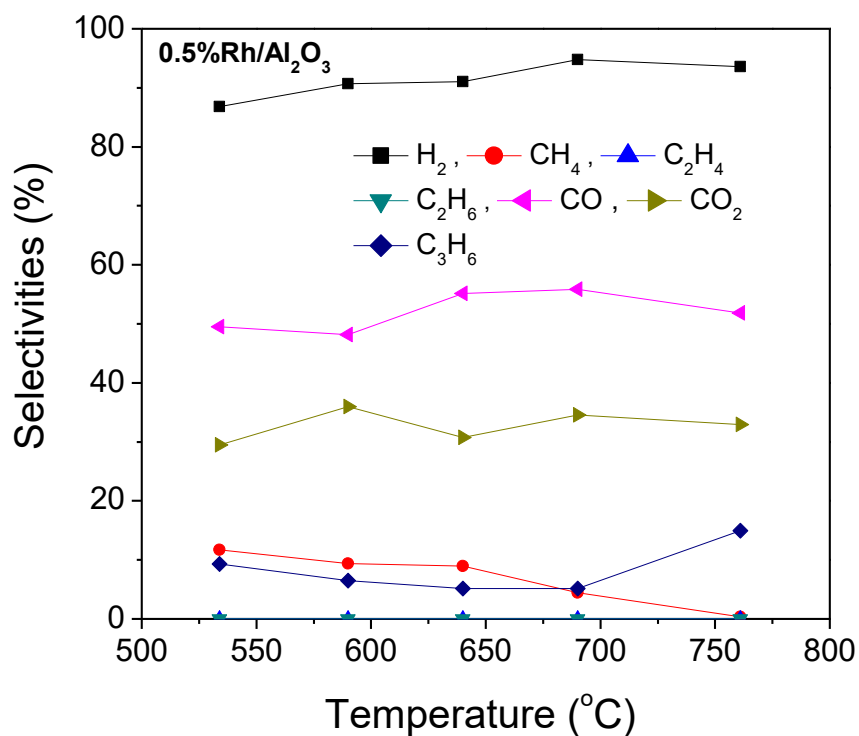
Σχήμα 4. 5: Επίδραση της φόρτισης του καταλύτη σε μέταλλο στην μετατροπή του προπανίου για καταλύτες Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Παρατηρείται ότι η μετατροπή του προπανίου για τον καταλύτη 0,5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αυξάνεται από 40 σε 100% με αύξηση της θερμοκρασίας από 530 σε 750 °C. Αύξηση της περιεκτικότητας σε Rh σε 1 wt.% οδηγεί σε σημαντική αύξηση της μετατροπής του προπανίου, η οποία είναι σχεδόν πλήρης σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε. Το ίδιο ισχύει και για τον καταλύτη 5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ο οποίος παρουσιάζει 100% μετατροπή. Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι ακόμα και με 1%Rh μπορεί να επιτευχθεί πλήρης μετατροπή υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες.



Σχήμα 4. 6: Σχηματική απεικόνιση της εκλεκτικότητας ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

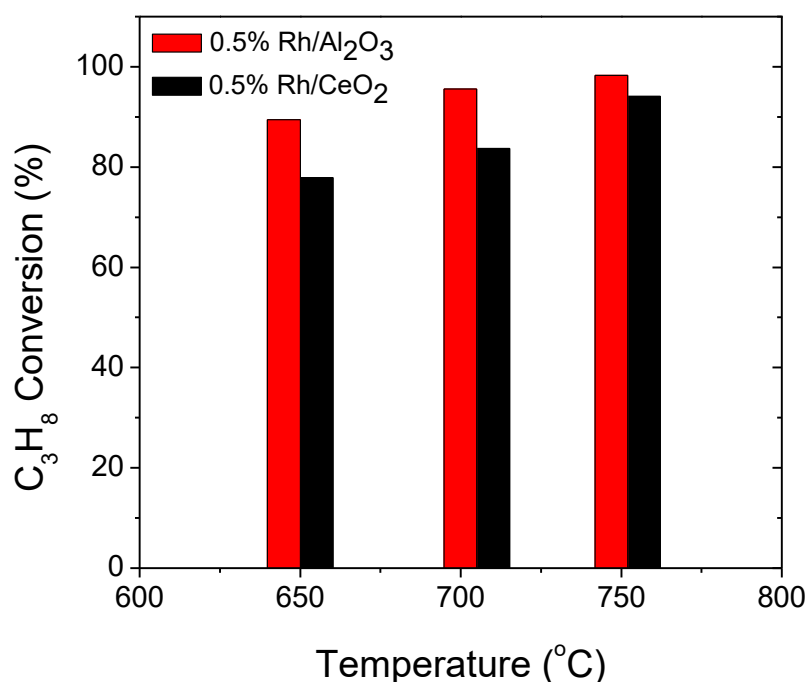
Η κατανομή των προϊόντων της αντίδρασης συναρτήσει τις θερμοκρασίας παρουσιάζεται στα Σχήματα 4.6, 4.2 και 4.7 για τους καταλύτες 0,5, 1 και 5wt.% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις η εκλεκτικότητα ως προς H<sub>2</sub> αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, με τον καταλύτη 0,5%Rh να παρουσιάζει την υψηλότερη εκλεκτικότητα σε H<sub>2</sub> λαμβάνοντας τιμές μεταξύ 84 και 94% με αύξηση της θερμοκρασίας μεταξύ 530 και 690°C. Ας σημειωθεί, ωστόσο, ότι η απόδοση ως προς την παραγωγή H<sub>2</sub> (yield) για αυτόν τον καταλύτη είναι η μικρότερη εφόσον παρουσίασε σημαντικά μικρότερες μετατροπές προπανίου. Επίσης, ο καταλύτης 0,5%Rh παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερη εκλεκτικότητα ως προς CO και μικρότερες εκλεκτικότητες ως προς CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> σε σχέση με τις αντίστοιχες εκλεκτικότητες που παρουσίασαν οι καταλύτες 1 και 5wt.%Rh, για τους οποίους η κατανομή των προϊόντων είναι παραπλήσια. Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι μικρότερη φόρτιση σε Rh ευνοεί την αναμόρφωση του προπανίου προς παραγωγή CO και H<sub>2</sub> (αντίδραση 2.4), ενώ παράλληλα παρεμποδίζει τη μεθανοποίηση του CO (αντίδραση 2.5). Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες που έχουν δείξει ότι η μεθανοποίηση του CO είναι δομικά ευαίσθητη όσον αφορά το μέταλλο, με την καταλυτική ενεργότητα να αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας ή του μεγέθους των κρυσταλλιτών του. [18] Μικρές εκλεκτικότητες προπενίου (<17%) μετρήθηκαν για όλους τους καταλύτες που εξετάστηκαν, με τον καταλύτη 1%Rh να εμφανίζει ελαφρώς μικρότερες εκλεκτικότητες (<5%). Τέλος, δεν παρουσιάστηκαν παραπροϊόντα όπως το αιθάνιο και το αιθυλένιο φανερώνοντας ότι για τους καταλύτες Rh δεν λαμβάνει χώρα η αντίδραση διάσπασης του προπανίου.



Σχήμα 4. 7: Σχηματική απεικόνιση της εκλεκτικότητας ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0,5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

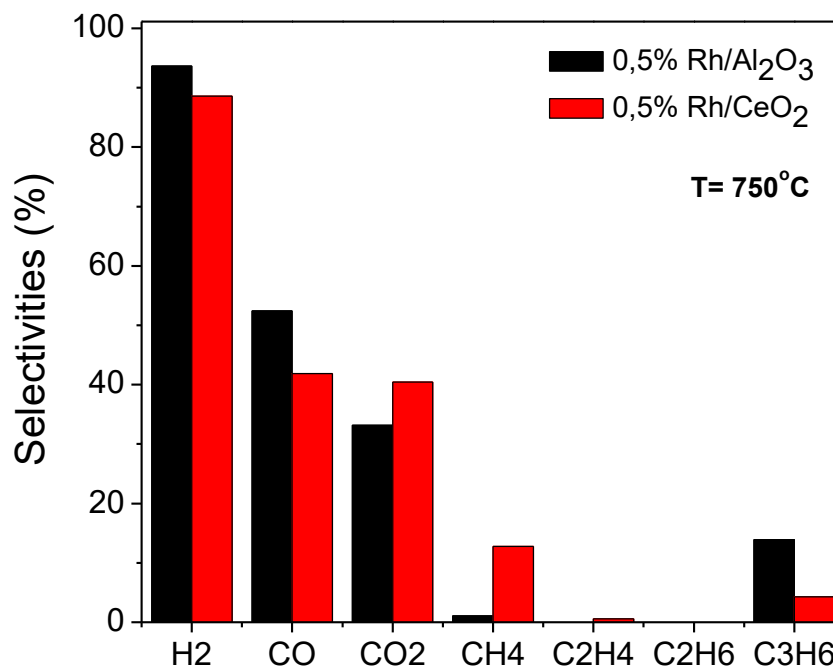
#### 4.3 Επίδραση του φορέα

Η επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική ενεργότητα εξετάστηκε σε καταλύτες Rh (0,5wt.%) υποστηριγμένους στους φορείς γ-αλούμινα (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και σίρια (CeO<sub>2</sub>). Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν στους 650, 700 και 750°C παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.8.



Σχήμα 4. 8: Επίδραση του φορέα στη μετατροπή του προπανίου σε θερμοκρασίες 650, 700 και 750°C

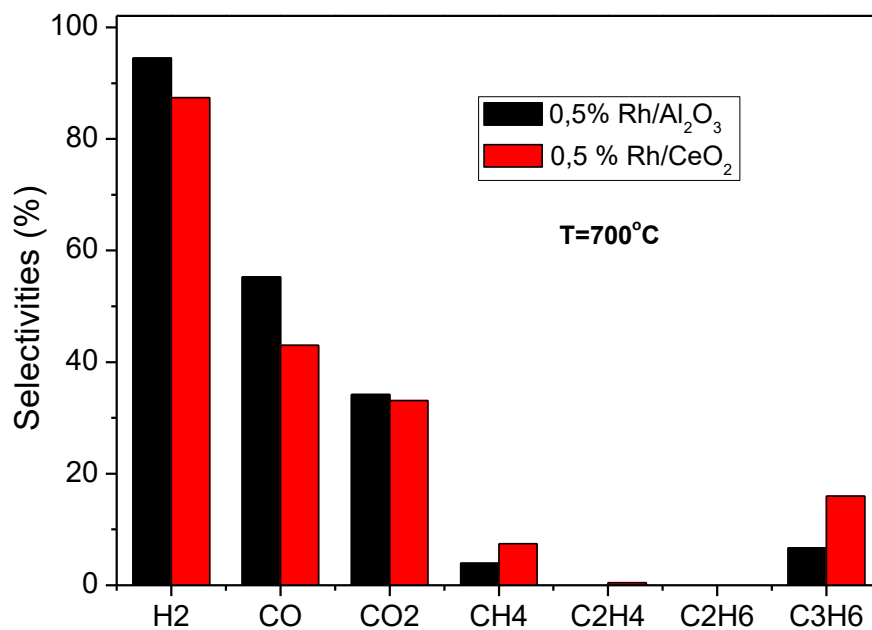
Παρατηρείται ότι ο καταλύτης Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσιάζει μεγαλύτερη μετατροπή του προπανίου σε σχέση με τον Rh/CeO<sub>2</sub> και στις τρεις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν (Σχήμα 4.8). Σε θερμοκρασία 750°C, η μετατροπή του καταλύτη Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι περίπου 98%, ενώ αυτή του καταλύτη Rh/CeO<sub>2</sub> είναι ίση περίπου με 94%. Ελαττώνοντας τη θερμοκρασία στους 700 και 650°C παρατηρείται αύξηση της διαφοράς μεταξύ των μετατροπών των δύο καταλυτών. Οι παρατηρούμενες διαφορές στη μετατροπή του προπανίου, με την αλλαγή του φορέα, πιθανόν να οφείλονται σε διαφορές στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 3.2, το μέγεθος των κρυσταλλιτών του Rh είναι παραπλήσιο και για τους δύο καταλύτες (1,4-1,5 nm), γεγονός που φανερώνει ότι οι παρατηρούμενες διαφορές δεν οφείλονται σε αλλαγή του μέγεθος των σωματιδίων. Το χαρακτηριστικό εκείνο των καταλυτών που παρουσιάζει σημαντικές διαφορές και πιθανό να ευθύνεται για τις διαφορές στην καταλυτική ενεργότητα είναι η ειδική επιφάνεια του φορέα, η οποία είναι 83 m<sup>2</sup>/g για τον φορέα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 3,3 m<sup>2</sup>/g για τον φορέα CeO<sub>2</sub>. (Πίνακας 3.2)



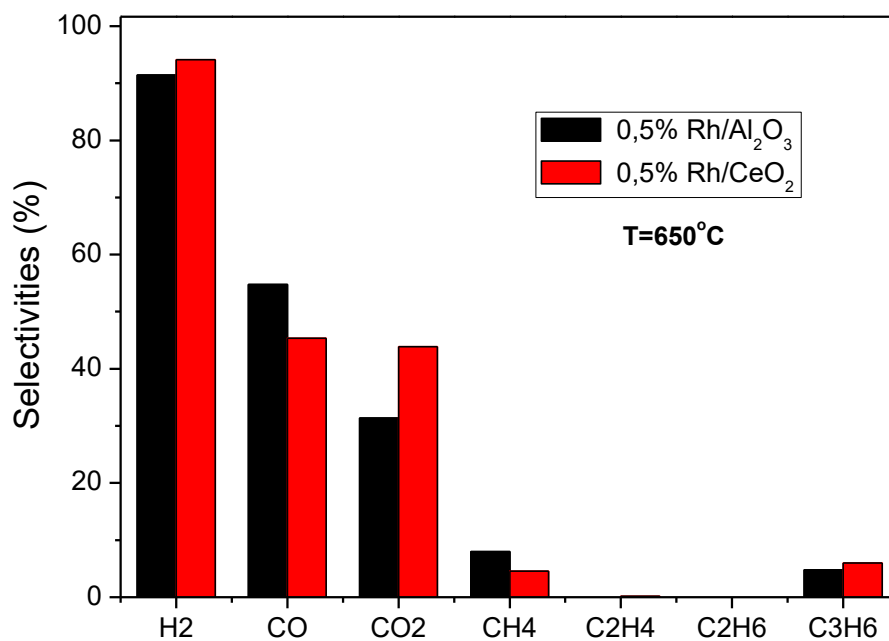
Σχήμα 4. 9: Σύγκριση εκλεκτικότητων των προϊόντων των καταλυτών 0,5% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 0,5% Rh/CeO<sub>2</sub> σε θερμοκρασία 750°C

Η επίδραση της φύσης του φορέα στην κατανομή των προϊόντων της αντίδρασης σε θερμοκρασίες 750, 700 και 650 °C παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.10. Παρατηρείται ότι η εκλεκτικότητα ως προς H<sub>2</sub> είναι ελαφρώς μεγαλύτερη για τον καταλύτη Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~94%) σε σχέση με τον Rh/CeO<sub>2</sub> (~88%) στις δύο υψηλότερες θερμοκρασίες, σε αντίθεση με τους 650°C όπου παρατηρείται το αντίθετο.

Η εκλεκτικότητα ως προς CO είναι μεγαλύτερη για τον καταλύτη Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε όλες τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν, φανερόντας ότι ευνοείται η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου προς παραγωγή αερίου σύνθεσης (αντίδραση 2.4). Οι εκλεκτικότητες ως προς CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> και C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> παρουσιάζουν διακυμάνσεις ανάλογα με την θερμοκρασία και τη φύση του φορέα. Ας σημειωθεί ότι, για να εξαχθούν σαφή συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά απαιτείται να εξεταστεί μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών.



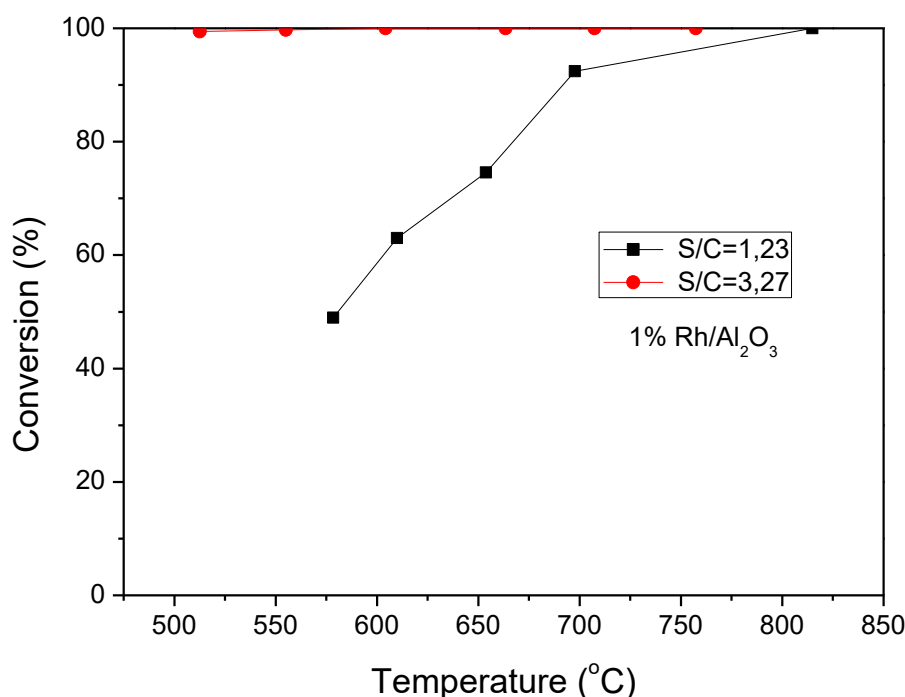
Σχήμα 4. 10: Σύγκριση εκλεκτικότητων των προϊόντων των καταλυτών 0,5% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 0,5% Rh/CeO<sub>2</sub> σε θερμοκρασία 700°C



Σχήμα 4. 11: Σύγκριση εκλεκτικότητων των προϊόντων των καταλυτών 0,5% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 0,5%Rh/CeO<sub>2</sub> σε θερμοκρασία 650°C

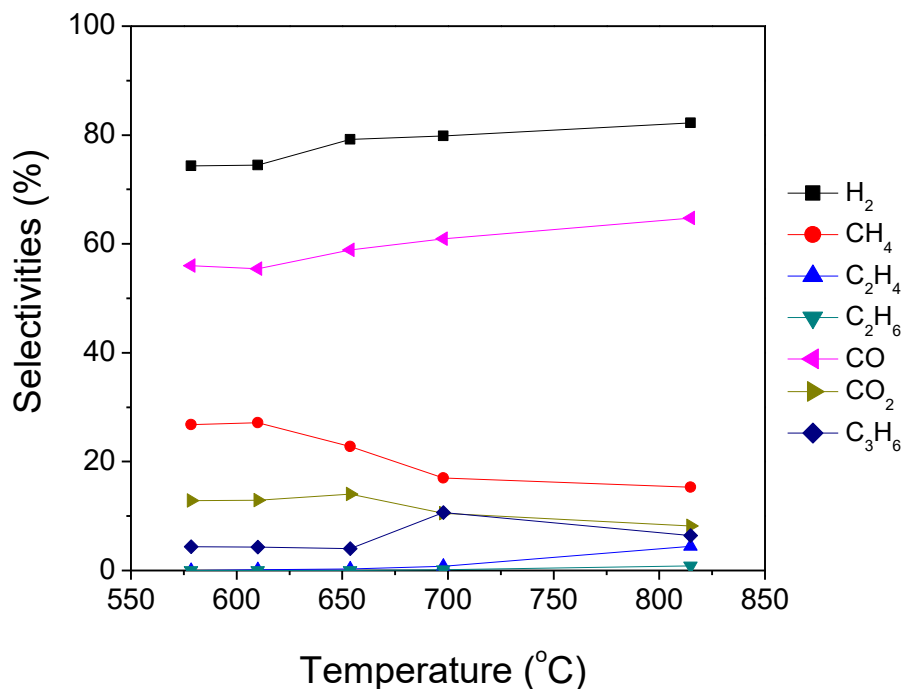
#### 4.4 Επίδραση του λόγου ατμού προς άνθρακα (S/C)

Όλα τα παραπάνω πειράματα, πραγματοποιήθηκαν με λόγο ατμού προς άνθρακα  $H_2O/C=3,27$  καθώς η σύσταση του μίγματος εισόδου ήταν 4,49%  $C_3H_8$ , 0,15% Ar, 44,11%  $H_2O$  (σε He). Με σκοπό να εξετασθεί η επίδραση του λόγου  $H_2O/C$  στην καταλυτική συμπεριφορά η σύσταση τροφοδοσίας μεταβλήθηκε σε 11,98%  $C_3H_8$ , 0,40% Ar, 44,11%  $H_2O$  (σε He), επιτυγχάνοντας έτσι λόγο  $H_2O/C=1,23$ . Για τον καταλύτη 1%Rh/ $Al_2O_3$  πραγματοποιήθηκαν πειράματα και για τους δύο αυτούς λόγους και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.12.



Σχήμα 4. 12: Μετατροπή προπανίου, συνάρτηση της θερμοκρασίας, για δύο διαφορετικούς λόγους S/C στον καταλύτη 1% Rh/ $Al_2O_3$

Παρατηρείται ότι με χρήση λόγου  $H_2O/C$  στην τροφοδοσίας ίσου με 1,23 η μετατροπή του  $C_3H_8$  αυξάνεται από 49 σε 100% με αύξηση της θερμοκρασίας από 580 σε 815 °C, αντίστοιχα. Αυξάνοντας το λόγο  $H_2O/C$  σε 3,27 παρατηρείται ραγδαία αύξηση της μετατροπής του  $C_3H_8$ , η οποία είναι σχεδόν πλήρης σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε. Είναι εμφανές ότι ο λόγος ατμού προς άνθρακα επηρεάζει την μετατροπή του προπανίου, καθώς αυξάνοντας τον, επιτυγχάνεται αποτελεσματικότερη μετατροπή ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, η αύξηση της συγκέντρωσης του  $H_2O$  στην τροφοδοσία δεν πρέπει να υπερβαίνει κάποια όρια γιατί είναι πιθανό να προκαλέσει απενεργοποίηση του καταλύτη.



Σχήμα 4. 13: Εκλεκτικότητες προϊόντων, συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 1% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με λόγο ατμού προς άνθρακα 1,23

Στο Σχήμα 4.13 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας με χρήση λόγου H<sub>2</sub>O/C=1,23 για τον καταλύτη 1%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με εκείνα που ελήφθησαν με χρήση λόγου H<sub>2</sub>O/C=3,27 για τον ίδιο καταλύτη (Σχήμα 4.2) διαπιστώνεται ότι η εκλεκτικότητα ως προς H<sub>2</sub> σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 600°C βελτιώνεται σημαντικά με αύξηση της αναλογίας του H<sub>2</sub>O στο μίγμα τροφοδοσίας. Το ίδιο ισχύει και για την εκλεκτικότητα ως προς CO<sub>2</sub>, η οποία είναι σημαντικά υψηλότερη σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος με χρήση λόγου H<sub>2</sub>O/C=3,27, λαμβάνοντας τιμές 42-48% έναντι των τιμών 9-13% που μετρήθηκαν με χρήση λόγου H<sub>2</sub>O/C=1,23. Το αντίθετο ισχύει για την εκλεκτικότητα ως προς CO, η οποία λαμβάνει σημαντικά υψηλότερες τιμές (56-64%) αυξάνοντας την περιεκτικότητα του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> στην τροφοδοσία. Τα αποτελέσματα μπορούν να ερμηνευτούν λαμβάνοντας υπόψη τη στοιχειομετρία των αντιδράσεων 2.2 και 2.10. Ο λόγος H<sub>2</sub>O/C=1,23 αντιστοιχεί σε αναλογία H<sub>2</sub>O/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>=3,26, ενώ ο λόγος H<sub>2</sub>O/C=3,27 αντιστοιχεί σε αναλογία H<sub>2</sub>O/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>=6,54. Είναι φανερό ότι στην πρώτη περίπτωση η συγκέντρωση του H<sub>2</sub>O δεν επαρκεί ώστε η αντίδραση μεταξύ του προπανίου και του ατμού να οδηγήσει στην παραγωγή μίγματος CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>. Όσον αφορά στην παραγωγή CH<sub>4</sub> αυτή φαίνεται να ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες όταν ο λόγος H<sub>2</sub>O/C είναι ίσος με 3,27 και σε υψηλές θερμοκρασίες όταν ο λόγος H<sub>2</sub>O/C είναι ίσος με 1,23. Επίσης, μικρότερη αναλογία H<sub>2</sub>O/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> οδηγεί σε υψηλότερες εκλεκτικότητες ως προς προπένιο καθώς και σε ανίχνευση μικρών ποσοτήτων αιθυλενίου και αιθανίου σε υψηλές θερμοκρασίες, υποδεικνύοντας ότι όσο μικρότερη είναι η περιεκτικότητα του H<sub>2</sub>O στην τροφοδοσία τόσο ενισχύονται οι ανεπιθύμητες αντιδράσεις διάσπασης ή αφυδρογόνωσης του προπανίου.

#### 4.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων με υπάρχουσες μελέτες

Οι περισσότερες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σήμερα, έχουν επικεντρωθεί στους καταλύτες νικελίου, λόγω του χαμηλού κόστους του μετάλλου, καθώς και των υψηλών αποδόσεων που δύναται να παρουσιάσουν. Οι Zhang et al. [15], μελέτησαν τον καταλύτη Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με φόρτιση νικελίου 20%, σε θερμοκρασία 500°C. Η μετατροπή του προπανίου που μετρήθηκε στη θερμοκρασία αυτή ήταν 60%. Συγκριτικά με τον καταλύτη νικελίου που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα μας, το ποσοστό της μετατροπής υπερτερεί στην μελέτη που προαναφέρθηκε, παρόλο που η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι η φόρτιση του μετάλλου ήταν κατά 20 φορές μεγαλύτερη από αυτή που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Για τον καταλύτη Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες. Οι Natesakhawat et.al. [16], διατηρώντας σταθερό λόγο ατμού προς άνθρακα στο 1,3 υπολόγισαν τη μετατροπή του προπανίου στους 400, 450 και 500°, σε 9, 30 και 34% αντίστοιχα. Οι Natesakhawa et al. [17] υπολόγισαν επίσης, την μετατροπή του προπανίου σε θερμοκρασία 550°C για λόγους ατμού προς άνθρακα 1,3, 2, και 2,7. Για τον χαμηλότερο λόγο, ο καταλύτης 20%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσίασε μετατροπή 25%, το οποίο αυξήθηκε κατά 4% με την αλλαγή του λόγου σε 2. Στον υψηλότερο λόγο ατμού προς άνθρακα η μετατροπή έφτασε το 37%. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Από τις παραπάνω μελέτες είναι εμφανές ότι υψηλότερη φόρτιση μετάλλου, δύναται να αποδώσει υψηλότερη μετατροπή, καθώς επίσης και ότι αυξάνοντας τον λόγο ατμού προς άνθρακα η μετατροπή του προπανίου ευνοείται. Ας σημειωθεί, ωστόσο, ότι οι παρατηρούμενες διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης και αυτών της βιβλιογραφίας είναι πιθανόν να αποδίδονται στα διαφορετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν, στις διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης των καταλυτών καθώς και στις διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεση τους.

## 5 Συμπεράσματα-Προτάσεις για μελλοντική εργασία

### 5.1 Συμπεράσματα

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό συνοψίζονται παρακάτω:

- Η καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή  $H_2$  επηρεάζονται σημαντικά από την φύση του μετάλλου, ακολουθώντας τη σειρά  $Rh > Ru > Ni$ .
- Αύξηση της φόρτισης σε Rh από 0,5 σε 1,0 wt.% οδηγεί σε σημαντική βελτίωση τόσο της μετατροπής τους  $C_3H_8$  όσο και της εκλεκτικότητας ως προς  $H_2$ . Με χρήση του καταλύτη 1%Rh/ $Al_2O_3$  επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή του  $C_3H_8$  σε όλο το θερμοκρασιακό διάστημα που εξετάστηκε και εκλεκτικότητες ως προς  $H_2$  που φτάνουν μέχρι και 99% για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 650 °C.
- Η φύση του φορέα επηρεάζει τόσο την μετατροπή όσο και την κατανομή των προϊόντων, με τον καταλύτη Rh/ $Al_2O_3$  να παρουσιάζει γενικά καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με τον Rh/ $CeO_2$ .
- Η επίδραση της φύσης του μετάλλου και της φόρτισης του καταλύτη σε μέταλλο στην καταλυτική συμπεριφορά είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την επίδραση της φύσης του φορέα.
- Αύξηση του λόγου  $H_2O/C$  στην τροφοδοσία οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της μετατροπής του προπανίου, αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς  $H_2$  και  $CO_2$ , καθώς και καταστολή των ανεπιθύμητων αντιδράσεων διάσπασης και αφυδρογόνωσης του προπανίου που μπορεί να οδηγήσουν στην εναπόθεση άνθρακα και την προοδευτική απενεργοποίηση του καταλύτη.

### 5.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Ως συνέχεια της παρούσας εργασίας θα ήταν ενδιαφέρον:

- Να εξετασθούν και άλλα μέταλλα, όπως Ir, Re και Pt υποστηριγμένα σε φορέα  $Al_2O_3$  ως προς την καταλυτική τους ενεργότητα και εκλεκτικότητα για την εν λόγω αντίδραση.
- Να μελετηθεί λεπτομερώς η επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά εξετάζοντας και άλλα οξείδια μετάλλων ως φορείς, όπως  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $MgO$ , YSZ ή μικτά οξείδια μετάλλων όπως  $CeO_2-ZrO_2$ ,  $CeO_2-Al_2O_3$  και  $CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3$ .
- Να διερευνηθεί η επίδραση της φόρτισης του καταλύτη σε μέταλλο και σε άλλους συνδυασμούς μετάλλου/φορέα, όπως Ru/ $Al_2O_3$  ή Rh/ $CeO_2$ .
- Να διερευνηθεί η αντίδραση απουσία καταλύτη (ομογενείς αντιδράσεις)
- Να πραγματοποιηθεί λεπτομερής μηχανιστική μελέτη στους καταλύτες που παρουσίασαν βέλτιστη συμπεριφορά, ώστε να προσδιοριστεί το δίκτυο των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα υπό συνθήκες αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.
- Να μελετηθούν οι καταλύτες που παρουσίασαν τη βέλτιστη συμπεριφορά υπό πραγματικές συνθήκες αναμόρφωσης του υγροποιημένου αερίου του

πετρελαίου με ατμό, δηλ. παρουσία βουτανίου στο μίγμα τροφοδοσίας σε ποικίλες συγκεντρώσεις.



## 6 Βιβλιογραφία

- [1] Momirlan, Magdalena, and T. N. Veziroglu. "Current status of hydrogen energy." *Renewable and sustainable energy reviews* 6.1-2 (2002): 141-179.
- [2] LeValley, Trevor L., Anthony R. Richard, and Maohong Fan. "The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies—a review." *international journal of hydrogen energy* 39.30 (2014): 16983-17000.
- [3] Wei, Zhehao, et al. "Bimetallic catalysts for hydrogen generation." *Chemical Society Reviews* 41.24 (2012): 7994-8008.
- [4] Nguyen, Long Q., et al. "Effect of nickel loading on the activity of Ni/ZrO<sub>2</sub> for methane steam reforming at low temperature." *Reaction kinetics and catalysis letters* 93.2 (2008): 227-232.

- [5] Chen, Wei-Hsin, Tai-Ching Hsieh, and Tsung Leo Jiang. "An experimental study on carbon monoxide conversion and hydrogen generation from water gas shift reaction." *Energy Conversion and Management* 49.10 (2008): 2801-2808
- [6] Liao, C., and Paul A. Erickson. "Characteristic time as a descriptive parameter in steam reformation hydrogen production processes." *International Journal of Hydrogen Energy* 33.6 (2008): 1652-1660.
- [7] Al-Zuhair, S., et al. "Hydrogen Production by Steam Reforming of Commercially Available LPG in UAE." *Chemical Engineering Communications* 204.2 (2017): 141-148.
- [8] Laosiripojana, N., and S. Assabumrungrat. "Hydrogen production from steam and autothermal reforming of LPG over high surface area ceria." *Journal of Power Sources* 158.2 (2006): 1348-1357.
- [9] Kolb, Gunther, et al. "Propane steam reforming in micro-channels—results from catalyst screening and optimisation." *Applied Catalysis A: General* 277.1-2 (2004): 155-166.
- [10] Barbier Jr, J., and D. Duprez. "Reactivity of steam in exhaust gas catalysis I. Steam and oxygen/steam conversions of carbon monoxide and of propane over PtRh catalysts." *Applied Catalysis B: Environmental* 3.1 (1993): 61-83.
- [11] Silberova, Bozena, et al. "Small-scale hydrogen production from propane." *Catalysis today* 100.3-4 (2005): 457-462.
- [12] Li, Yan, et al. "Influence of ceria and nickel addition to alumina-supported Rh catalyst for propane steam reforming at low temperatures." *Applied Catalysis A: General* 357.2 (2009): 213-222.
- [13] Faria, E. C., et al. "Steam Reforming of LPG over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts." *Catalysis Letters* 146.11 (2016): 2229-2241.
- [14] Laosiripojana, Navadol, et al. "Steam reforming of LPG over Ni and Rh supported on Gd-CeO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effect of support and feed composition." *Fuel* 90.1 (2011): 136-141.
- [15] Zhang, Lingzhi, et al. "Effect of preparation method on structural characteristics and propane steam reforming performance of Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 297.1 (2009): 26-34.
- [16] Natesakhawat, Sittichai, Okan Oktar, and Umit S. Ozkan. "Effect of lanthanide promotion on catalytic performance of sol–gel Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in steam reforming of propane." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 241.1-2 (2005): 133-146.
- [17] Natesakhawat, Sittichai, et al. "Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol–gel Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in propane steam reforming." *Journal of Catalysis* 234.2 (2005): 496-508.
- [18] Panagiotopoulou, Paraskevi, Dimitris I. Kondarides, and Xenophon E. Verykios. "Selective methanation of CO over supported noble metal catalysts: Effects of the

nature of the metallic phase on catalytic performance." *Applied Catalysis A: General* 344.1-2 (2008): 45-54.

[19] ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ, “Χάρτης Πορείας για μία αποδοτική, από πλευράς πόρων, Ευρώπη”, Βρυξέλλες, 2011

[20] Γεντεκάκης, Ι. (2010), *Ατμοσφαιρική ρύπανση : επιπτώσεις, έλεγχος & εναλλακτικές τεχνολογίες*, Κλειδάριθμος

[21] Gammon, E. (1999), *General Chemistry*, Houghton Mifflin Company

[22] [www.noaa.gov](http://www.noaa.gov) (National Oceanic and Atmospheric Administration)

[23] <https://h2tools.org/bestpractices/hydrogen-compared-other-fuels>

[24] [http://www.cres.gr/kape/news/deltia/forma\\_ydrogono.htm](http://www.cres.gr/kape/news/deltia/forma_ydrogono.htm)

[25] [https://eclass.uowm.gr/modules/document/file.php/MECH101/%CE%91%CE%A3%CE%9A%CE%97%CE%A3%CE%95%CE%99%CE%A3%5%CE%B1\\_%CE%A0%CE%B1%CF%81%CE%B1%CE%B3%CF%89%CE%B3%CE%AE%20%CE%A5%CE%B4%CF%81%CE%BF%CE%B3%CF%8C%CE%BD%CE%BF%CF%85\\_oc.pdf](https://eclass.uowm.gr/modules/document/file.php/MECH101/%CE%91%CE%A3%CE%9A%CE%97%CE%A3%CE%95%CE%99%CE%A3%5%CE%B1_%CE%A0%CE%B1%CF%81%CE%B1%CE%B3%CF%89%CE%B3%CE%AE%20%CE%A5%CE%B4%CF%81%CE%BF%CE%B3%CF%8C%CE%BD%CE%BF%CF%85_oc.pdf)

[26] <http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/4041/1/Texnologia%20ydrogonou.pdf>

[27] <http://digilib.teiemt.gr/jspui/bitstream/123456789/5024/1/STEF802011.pdf>

[28] <http://www.insider.gr/afieromata/energeia/10193/ydrogono-os-mohlos-anaptyxis-tis-oikonomias>

[29] [http://library.tee.gr/digital/m1955/m1955\\_karageorgopoulos.pdf](http://library.tee.gr/digital/m1955/m1955_karageorgopoulos.pdf)

[30] [http://library.tee.gr/digital/m2483/m2483\\_tsotoulidis.pdf](http://library.tee.gr/digital/m2483/m2483_tsotoulidis.pdf)

[31] <https://eclass.teiwm.gr/modules/document/file.php/TA126/1.%20%CE%A0%CE%B1%CF%81%CE%BF%CF%85%CF%83%CE%B9%CE%AC%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%82%20%CE%9C%CE%B1%CE%B8%CE%AE%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%BF%CF%82%6.%20FUEL%20CELLS/FUEL%20CELLS%201.pdf>

[32] <http://www.fuelcelltoday.com/applications>

[33] <http://www.hydrogenandfuelcellsafety.info/index.asp>

[34] [http://library.tee.gr/digital/kdth/kdth\\_3460/kdth\\_3460\\_stergiopoulos.pdf](http://library.tee.gr/digital/kdth/kdth_3460/kdth_3460_stergiopoulos.pdf)

[35] [https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/ENV181/Book\\_2006-2007.pdf](https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/ENV181/Book_2006-2007.pdf)

[36] [http://dspace.lib.ntua.gr/dspace2/bitstream/handle/123456789/5938/anastasopoulou\\_lignite.pdf?sequence=1](http://dspace.lib.ntua.gr/dspace2/bitstream/handle/123456789/5938/anastasopoulou_lignite.pdf?sequence=1)

[37] [https://www.linde-engineering.com/en/process\\_plants/hydrogen\\_and\\_synthesis\\_gas\\_plants/gas\\_generation/steam\\_reforming/index.html](https://www.linde-engineering.com/en/process_plants/hydrogen_and_synthesis_gas_plants/gas_generation/steam_reforming/index.html)

- [38]<https://www.chemengonline.com/hydrogen-production-by-steam-reforming/?printmode=1>
- [39]<http://www.hydroville.be/en/waterstof/hoe-maak-je-waterstof/>
- [40] [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-93247-2\\_1](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-93247-2_1)
- [41]<https://patents.google.com/patent/US4755498A/en>