



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

“Επίδραση της φύσης του φορέα, του μετάλλου και του μεγέθους των μεταλλικών σωματιδίων στην καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.”

“Effect of the nature of the support, the metallic phase and the size of metal particles on the catalytic performance for the reaction of steam reforming of propane.”

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΗΣ

ΤΣΑΤΣΑΛΙΔΗ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑΣ

Χανιά, 2020

"Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης".



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

“Επίδραση της φύσης του φορέα, του μετάλλου και του μεγέθους των μεταλλικών σωματιδίων στην καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.”

“Effect of the nature of the support, the metallic phase and the size of metal particles on the catalytic performance for the reaction of steam reforming of propane.”

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΗΣ

ΤΣΑΤΣΑΛΙΔΗ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

- Επίκουρη Καθηγήτρια Παναγιωτοπούλου Παρασκευή (Επιβλέπουσα)
- Καθηγητής Γεντεκάκης Ιωάννης
- Επίκουρος Καθηγητής Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος

Περίληψη

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 αναμόρφωσης του υδροπονημένου αερίου του πετρελαίου με ατμό. Αντικείμενο της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι η παρασκευή, ο χαρακτηρισμός και η αξιολόγηση καταλυτικών υλικών για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Οι καταλύτες πρέπει να χαρακτηρίζονται από υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς H_2 , καθώς και υψηλή ανθεκτικότητα στην εναπόθεση άνθρακα που πιθανόν να προκαλέσει απενεργοποίηση τους. Για τον σκοπό αυτό, στη συγκεκριμένη μελέτη εξετάστηκε η επίδραση της φύσης του μετάλλου (Rh, Ru, Ir, Re), της μεταλλικής φόρτισης και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλινών των Rh και Ru (0.5-5.0 wt.%) στην καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα. Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση της φύσης του φορέα (Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , YSZ, TiO_2) και της χρήσης μεικτών οξειδίων μετάλλων ως φορείς ($CeO_2-Al_2O_3$, $ZrO_2-Al_2O_3$, 50% ZrO_2-CeO_2) στην καταλυτική συμπεριφορά. Επιπλέον, η αντίδραση μελετήθηκε απουσία καταλύτη, προκειμένου να προσδιοριστεί ο βαθμός της συνεισφοράς των ομογενών αντιδράσεων. Ανάμεσα στα διάφορα μέταλλα που εξετάστηκαν κατά την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά παρουσίασε ο καταλύτης Rh υποστηριγμένος σε φορέα $\gamma-Al_2O_3$, καθώς οδηγεί στην επίτευξη υψηλών μετατροπών ακόμα και σε θερμοκρασίες μικρότερες από $600^{\circ}C$ και υψηλή εκλεκτικότητα ως προς H_2 . Αύξηση της φόρτισης του Rh ή του Ru από 0.5 έως 5 wt.% οδηγεί σε βελτίωση της μετατροπής του προπανίου και της εκλεκτικότητας ως προς H_2 . Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλινών του μετάλλου δεν επηρεάζει τη συχνότητα αναστροφής του προπανίου για καταλύτες Rh/ Al_2O_3 . Αντιθέτως, ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται σημαντικά με αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλινών του Ru. Από τα αποτελέσματα της επίδρασης της φύσης του φορέα διαπιστώνεται μεγαλύτερη δραστηριότητα όταν το Rh διασπείρεται σε φορέα YSZ και TiO_2 σε σχέση με το φορέα CeO_2 . Τέλος, παρατηρείται ότι η χρήση μεικτών οξειδίων μετάλλων ως φορείς (10 wt.% $CeO_2-Al_2O_3$, 10% $ZrO_2-Al_2O_3$ και 50 wt.% CeO_2-ZrO_2) οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς του Rh, καθώς η καμπύλη μετατροπής του προπανίου μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Abstract

This study deals with the development and operation of an energy efficient and environmentally friendly electricity generation system with intermediate hydrogen production via steam reforming of commercially available liquefied petroleum gas (LPG). The aim of this study is to synthesize, characterize and evaluate catalytic materials for the production of hydrogen via the reaction of steam reforming of propane. Catalysts must be characterized by high activity and selectivity toward H_2 , as well as high resistance to carbon deposition in order to avoid catalyst deactivation. Thus, the effect of the nature of the metallic phase (Rh, Ru, Ir, Re), the metal loading and the mean particle size of Rh and Ru (0.5-5.0 wt.%) on catalytic activity and selectivity was examined. The effect of the nature of the support (Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , YSZ, TiO_2) and the use of composite metal oxides as supports ($CeO_2-Al_2O_3$, $ZrO_2-Al_2O_3$, 50% ZrO_2-CeO_2) on catalytic performance was also investigated. In addition, the reaction was studied in the absence of a catalyst in order to determine the degree of contribution of homogeneous reactions. Among the various metals examined under conditions of propane steam reforming, optimal catalytic behavior was observed for Rh catalyst supported on $\gamma-Al_2O_3$, which leads to high propane conversions even at temperatures below 600 °C and high selectivity toward H_2 production. Increasing metal loading of Rh or Ru from 0.5 to 5 wt.%, results in an improvement of both propane conversion and selectivity to H_2 . The average size of metal crystallites does not affect the TOF for Rh/ Al_2O_3 catalysts. In contrast, the specific reaction rate increases significantly with increasing the size of Ru particles. Results obtained from the investigation of the effect of the support nature indicated greater activity when Rh is dispersed to YSZ or TiO_2 than on CeO_2 . It was also found that the use of composite metal oxides as supports (10 wt.% $CeO_2-Al_2O_3$, 10% $ZrO_2-Al_2O_3$ and 50 wt.% CeO_2-ZrO_2) leads to a significant improvement of catalytic performance of Rh, with the propane conversion curve being shifted towards lower temperatures.

Ευχαριστίες

Από μέρους μου θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τη Τριμελή Εξεταστική Επιτροπή, την Επίκουρη Καθηγήτρια Παναγιωτοπούλου Παρασκευή (Επιβλέπουσα), τον Καθηγητή Γεντεκάκη Ιωάννη και τον Επίκουρο Καθηγητή Ξεκουκουλωτάκη Νικόλαο. Το εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης του Πολυτεχνείου Κρήτης και την υποψήφια διδάκτωρ Κόκκα Αλίκη για την εξαιρετική συνεργασία. Τους συναδέλφους-συμφοιτητές για τη πολύτιμη βοήθειά τους, καθώς και την οικογένειά μου για τη στήριξή τους καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	4
Abstract	5
Ευχαριστίες	6
1.Εισαγωγή.....	9
1.1 Παραγωγή υδρογόνου.....	9
1.1.1 Παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα	10
1.1.2 Παραγωγή υδρογόνου από άνθρακα/λιγνίτη	13
1.1.3 Παραγωγή υδρογόνου από τη διάσπαση του νερού	14
1.1.4 Άλλοι μέθοδοι διάσπασης του νερού για την παραγωγή υδρογόνου.....	15
1.1.5 Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα.....	16
1.1.5.1 Παραγωγή υδρογόνου μέσω καύσης της βιομάζας.....	16
1.1.5.2 Παραγωγή υδρογόνου μέσω πυρόλυσης της βιομάζας	17
1.2 Αποθήκευση υδρογόνου.....	19
1.3 Μεταφορά και διανομή υδρογόνου.....	21
1.4 Ασφάλεια χρήσης.....	22
1.5 Κυψελίδες καυσίμου	25
1.5.1 Αρχή λειτουργίας κυψελίδων καυσίμου	25
1.5.2 Τύποι κελιών καυσίμου	27
1.5.3 Εφαρμογές συστοιχιών κυψελών καυσίμου.....	31
2. Αντίδραση Αναμόρφωσης με Ατμό	32
3. Πειραματικό Μέρος.....	35
3.1 Παρασκευή φορέων και καταλυτών.....	35
3.1.1 Παρασκευή καταλυτών-Μέθοδος υγρού εμποτισμού	35
3.1.2 Παρασκευή μεικτών οξειδίων-Μέθοδος υγρού εμποτισμού.....	36
3.1.3 Παρασκευή μεικτών οξειδίων-Μέθοδος συγκαταβύθισης	37
1.2 Χαρακτηρισμός Καταλυτών	37
1.3 Πειραματική Διαδικασία.....	39
4. Αποτελέσματα	42
4.1 Ομογενής Αντίδραση	42
4.2 Επίδραση της φύσης του μετάλλου	44
4.3 Επίδραση φόρτισης μετάλλου	50

4.3.1 Επίδραση της φόρτισης σε Rh	50
4.3.2 Επίδραση της φόρτισης του καταλύτη και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του Rh.....	52
4.3.3 Επίδραση της φόρτισης σε Ru	53
4.4 Επίδραση της φύσης του φορέα	57
4.4.1 Επίδραση της φύσης του φορέα στη συχνότητα αναστροφής (TOF) του προπανίου για καταλύτες Rh μεταλλικής φόρτισης 0.5 wt.%.	61
4.5 Επίδραση της χρήσης μεικτών οξειδίων ως φορείς.	62
5. Συμπεράσματα	66
6.Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	68
7.Βιβλιογραφία	69

1.Εισαγωγή

1.1 Παραγωγή υδρογόνου

Το υδρογόνο, H_2 , υπάρχει σχεδόν παντού, αλλά δυστυχώς είναι δύσκολο να βρεθεί στη φύση ως ξεχωριστό στοιχείο, αντ' αυτού συνδέεται με χημικό δεσμό με το οξυγόνο στο νερό και με τον άνθρακα σε υδρογονάνθρακες. Αποτελείται από ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο που περιστρέφεται γύρω από το πρωτόνιο. Εμφανίζει το υψηλότερο ειδικό ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα μάζας ανάμεσα στα γνωστά συμβατικά αέρια καύσιμα (143 GJ ton^{-1}) και είναι το μόνο καύσιμο που δεν περιέχει άνθρακα, το οποίο οξειδώνεται προς νερό ως προϊόν της καύσης. Έτσι, η καύση του υδρογόνου όχι μόνο παρέχει τη δυνατότητα κάλυψης ευρείας γκάμας τελικών εφαρμογών, αλλά επίσης δε συνεισφέρει στις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, στην όξινη βροχή ή στη μείωση του όζοντος [1]. Το H_2 είναι επίσης το ελαφρύτερο και το πιο άφθονο στοιχείο του σύμπαντος, αποτελώντας το 75% όλης της ύλης κατά μάζα και το 90% όταν λαμβάνεται υπόψη και ο αριθμός των ατόμων. Αν και το υδρογόνο υπάρχει σε άφθονες ποσότητες σε όλο το σύμπαν, η ατμόσφαιρα της Γης περιέχει περίπου μόνο 1 ppm H_2 κατ' όγκο. Ωστόσο, το υδρογόνο είναι ένα από τα δύο στοιχεία στο νερό που καλύπτει το 75% της επιφάνειας της Γης, και βρίσκεται επίσης συχνά σε διάφορα χημικά μόρια με βάση τον άνθρακα, όπως οργανική ύλη και πετροχημικά. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι το υδρογόνο είναι ένας ανανεώσιμος και φιλικός προς το περιβάλλον φορέας ενέργειας που έχει τη δυνατότητα να αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα ως παγκόσμια πηγή καυσίμου ενέργειας. Ως μέσο αποθήκευσης ενέργειας είναι ελαφρύ και μη τοξικό, ως καύσιμο, είναι λιγότερο τοξικό από τη βενζίνη και το μεθάνιο, παράγει λιγότερο τοξικές εκπομπές μετά την καύση, έχει υψηλότερη θερμοκρασία ανάφλεξης και χαμηλότερη εκπομπή φλόγας, με αποτέλεσμα το υδρογόνο να κατατάσσεται ως ασφαλέστερο καύσιμο από ότι η βενζίνη και το μεθάνιο. Το υδρογόνο έχει ακόμη τη δυνατότητα να είναι ένας εξαιρετικός ενεργειακός φορέας λόγω της ευελιξίας του για χρήση σε κινητήρες εσωτερικής καύσης, ατμομηχανές και κυψέλες καυσίμου, καθώς μπορεί εύκολα να μετατραπεί σε μηχανική, θερμική και ηλεκτρική ενέργεια, επίσης είναι καλό καύσιμο που χρησιμοποιείται σε οικιακές και βιομηχανικές εφαρμογές θέρμανσης.[35]

1.1.1 Παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα

Πάνω από το 99% του υδρογόνου που παράγεται σήμερα, παράγεται με ορυκτά καύσιμα, ενώ το 96% του εμπορικά διαθέσιμου υδρογόνου προέρχεται απευθείας από ορυκτά καύσιμα, Πίνακας(1.1).

Πίνακας 1.1: Παγκόσμια παραγωγή υδρογόνου ανά πηγή

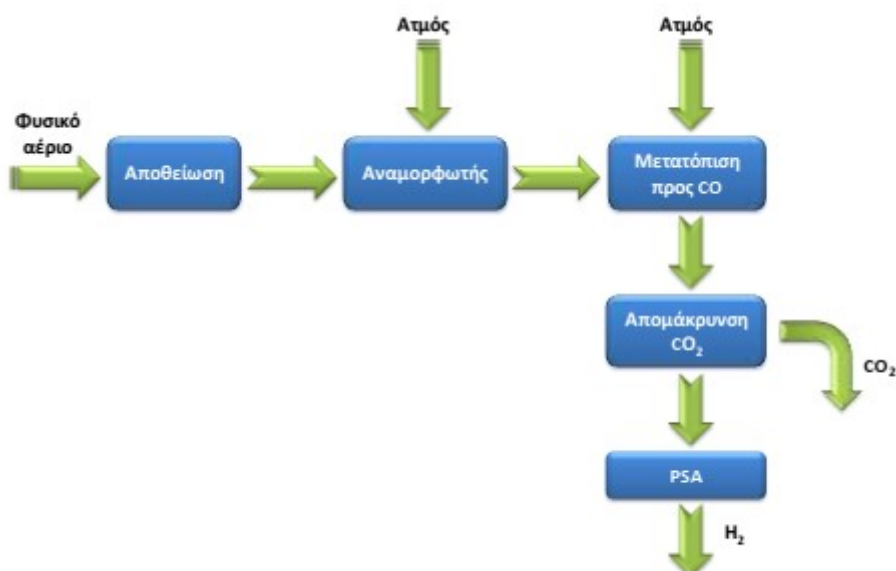
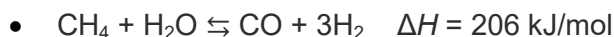
Πηγή	Ποσοστό παραγωγής H ₂	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Φυσικό αέριο	48%	Χαμηλό κόστος παραγωγής-προσβάσιμη υποδομή	Περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά την εξόρυξη φυσικού αερίου-παραγωγή αερίων θερμοκηπίου
Πετρέλαιο	30%	Χαμηλό κόστος παραγωγής-προσβάσιμη υποδομή	Περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά την εξόρυξη πετρελαίου-παραγωγή αερίων θερμοκηπίου
Άνθρακας	18%	Χαμηλό κόστος παραγωγής-προσβάσιμη υποδομή	Περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά την εξόρυξη άνθρακα-παραγωγή αερίων θερμοκηπίου
Ηλεκτρόλυση	4%	Μπορεί να παραχθεί με χαμηλές εκπομπές αερίων θερμοκηπίου όταν χρησιμοποιούνται ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	Χαμηλή απόδοση-υψηλό κόστος παραγωγής-παραγωγή αερίων θερμοκηπίου

Το υδρογόνο παράγεται σχεδόν αποκλειστικά από ορυκτά καύσιμα, μέσω της:

- Αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό (SMR) ή
- Μερικής οξείδωσης (POX) καυσίμων υδρογονανθράκων.

Η αναμόρφωση του μεθανίου είναι η πιο δημοφιλής διαδικασία παραγωγής υδρογόνου από το φυσικό αέριο. Σχεδόν το 48% του υδρογόνου παγκοσμίως παράγεται από SMR, η οποία είναι η λιγότερο δαπανηρή μέθοδος παραγωγής υδρογόνου. Η διαδικασία της αναμόρφωσης του μεθανίου απαιτεί υψηλή θερμοκρασία διεργασίας και η πιο συνηθισμένη πρακτική για την παροχή της απαραίτητης θερμότητας για τη διαδικασία είναι μέσω καύσης φυσικού αερίου. Η αναμόρφωση με ατμό των περισσότερων υδρογονανθράκων και φυσικά του μεθανίου πραγματοποιείται μόνο με τους κατάλληλους καταλύτες μετάλλων, με το Ni να εμφανίζεται το πιο αποτελεσματικό μέταλλο. Ανάλογα με την εκλεκτικότητα του καταλύτη και το ποσοστό κορεσμού των χρησιμοποιούμενων υδρογονανθράκων, η διάσπαση του υδρογονάνθρακα μπορεί να ευνοηθεί κατά τη διάρκεια της αντίδρασης με τον ατμό. Η αναμόρφωση του ατμού του φυσικού αερίου (ή μεθανίου) παράγει ένα πλούσιο σε υδρογόνο αέριο που είναι συνήθως της τάξης του 70-75% σε ξηρή

βάση, μαζί με μικρότερες ποσότητες CH₄ (2-6%), CO (7– 10%) και CO₂ (6–14%). Η αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό περιγράφεται με την παρακάτω αντίδραση:



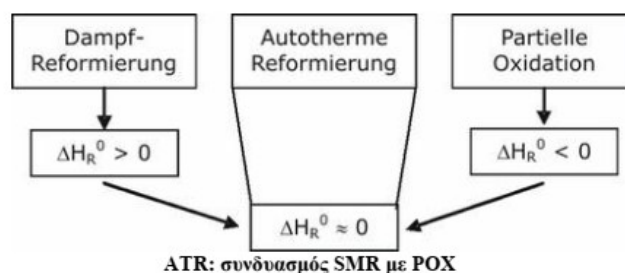
Σχήμα 1.1: Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό.[1]

Η διεργασία της μερικής οξείδωσης (POX) καυσίμων υδρογονανθράκων είναι μια εξώθερμη αντίδραση με οξυγόνο και ατμό. Οι ποσότητες οξυγόνου και υδρατμών ελέγχονται έτσι ώστε η αντίδραση να προχωρά χωρίς την ανάγκη εξωτερικής ενέργειας[36]. Η διεργασία της μερικής οξείδωσης χρησιμοποιείται στα διυλιστήρια για τη μετατροπή των υδρογονοανθρακικών παραπροϊόντων, σε υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Το μεθάνιο μπορεί να μετατραπεί σε υδρογόνο μέσω της μερικής οξείδωσης, η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί καταλυτικά ή μη καταλυτικά ή με συνδυασμό και των δύο. Το CO που παράγεται μετατρέπεται σε H₂, όπως περιγράφεται στην παρακάτω εξίσωση:[1]



Επιπλέον, το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί μέσω της αναμόρφωσης του πετρελαίου, της βενζίνης, και της μεθανόλης. Η διεργασία αυτή όμως μερικής οξείδωσης απαιτεί επίσης τη χρήση καθαρού οξυγόνου, και όπως με την περίπτωση αεριοποίησης του άνθρακα, είναι λιγότερο αποδοτική και εκπέμπει περισσότερο διοξείδιο του άνθρακα σε σχέση με την αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό.

Η αυτόθερμη μετατροπή του μεθανίου (ATR) σε H_2 πραγματοποιείται στους 850 °C, όπου συνδυάζονται οι διεργασίες της μερικής οξείδωσης και της καταλυτικής αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό. Η χρήση αυτής της μεθόδου, δηλαδή ο συνδυασμός των δύο παραπάνω διεργασιών συμβάλλει στην επίτευξη μετατροπής μεθανίου 60 με 65%, με εκλεκτικότητα 80% ως προς παραγωγή υδρογόνου. Σύμφωνα με το μηχανισμό της διαδοχικής καύσης/αναμόρφωσης του μεθανίου, το CH_4 αρχικά οξειδώνεται προς CO_2 και H_2O , ενώ παράγεται αέριο σύνθεσης από την περαιτέρω διεργασία αναμόρφωσης του υδρογονάνθρακα. Ο δεύτερος μηχανισμός βασίζεται στην άμεση μερική οξείδωση του CH_4 , όπου το CO_2 και το H_2O παράγονται μέσω των παράλληλων αντιδράσεων καύσης ή από την περαιτέρω οξείδωση του CO και του H_2 . Ο συνδυασμός αυτών των δύο διεργασιών γίνεται με σκοπό να βελτιστοποιηθεί η απόδοση μετατροπής του μεθανίου και να παραχθεί περισσότερη ποσότητα υδρογόνου. Στον Πίνακα 1.2 απεικονίζονται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των 3 μεθόδων.



Σχήμα 1.2: ATR: με συνδυασμό SMR και POX. [3]

Πίνακας 1.2: Σύγκριση των μεθόδων παραγωγής H_2 από φυσικό αέριο.

Μέθοδος	SMR	POX ή ATR
Πλεονεκτήματα	Υψηλή απόδοση	Μικρότερο μέγεθος
	Εκπομπές	Υψηλό κόστος για μικρές μονάδες
	Υψηλό κόστος για μεγάλες μονάδες	Απλό σύστημα
Μειονεκτήματα	Πολυπλοκότητα συστήματος	Χαμηλότερη απόδοση
	Ευαίσθητη στη ποιότητα του φυσικού αερίου	Καθαρισμός H_2
		Εκπομπές

1.1.2 Παραγωγή υδρογόνου από άνθρακα/λιγνίτη

- Αεριοποίηση άνθρακα/λιγνίτη

Το υδρογόνο μπορεί επίσης να παραχθεί με την αεριοποίηση του άνθρακα και ενώ αυτές οι διεργασίες είναι λιγότερο ώριμες από τη διαδικασία SMR, είναι σχετικά καλά εδραιωμένες. Αξίζει να σημειωθεί ότι το παραγόμενο υδρογόνο από άνθρακα αντιπροσωπεύει μόνο το 18% της παγκόσμιας παραγωγής υδρογόνου (Πίνακας 1.1) και ότι η πολύπλοκη και δαπανηρή διαδικασία αεριοποίησης που υφίσταται παρουσιάζει το μεγαλύτερο μειονέκτημα για την ευρεία παραγωγή του. Η συγκεκριμένη διεργασία εφαρμόζεται εμπορικά αλλά μπορεί να θεωρηθεί ανταγωνιστικότερη της αναμόρφωσης του μεθανίου μόνο σε περιπτώσεις όπου το φυσικό αέριο είναι ακριβό.

Η διεργασία της αεριοποίησης του άνθρακα μετατρέπει τον στερεό άνθρακα σε ένα αέριο μίγμα που αποτελείται κυρίως από H_2 , CO , CO_2 και CH_4 . Η αντίδραση είναι ενδόθερμη και απαιτείται επιπλέον θερμότητα, όπως και στην αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό. Στις παρακάτω αντιδράσεις παρουσιάζεται η παραπάνω διεργασία στις οποίες ο άνθρακας μετατρέπεται σε αέριο σύνθεσης:

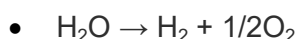


Για την παραγωγή υδρογόνου από την αναμόρφωση υδρογονανθράκων, καταναλώνεται περίπου το 20-30% του υδρογονάνθρακα ενώ ταυτόχρονα εκλύονται αέρια που συνεισφέρουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Επομένως, το πρόβλημα της ρύπανσης εμφανίζεται και στη διαδικασία της πυρόλυσης.[4]

1.1.3 Παραγωγή υδρογόνου από τη διάσπαση του νερού

- Ηλεκτρόλυση

Το υδρογόνο μπορεί επίσης να παραχθεί από ηλεκτρόλυση νερού ή ατμού χρησιμοποιώντας απλούστερη τεχνολογία. Η ηλεκτρόλυση του νερού, είναι μια ηλεκτροχημική διεργασία, η οποία περιλαμβάνει τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας για τη διάσπαση του νερού στα βασικά στοιχεία που το αποτελούν H_2 και O_2 . Σήμερα, περίπου το 4% της παγκόσμιας παραγωγής υδρογόνου παράγεται από την ηλεκτρόλυση του νερού. Το πλεονέκτημα αυτής της διεργασίας είναι η υψηλής καθαρότητας υδρογόνο που παράγεται, παρόλα αυτά αποτελεί ακριβή μέθοδο, σε σύγκριση με την αναμόρφωση του ατμού του φυσικού αερίου εξαιτίας του κόστους του ηλεκτρικού ρεύματος που απαιτείται. Υπάρχουν δύο τύποι ηλεκτρολυτών νερού, αυτοί με αλκαλικό ηλεκτρολύτη και αυτοί με πολυμερή μεμβράνη ηλεκτρολύτη (PEM-Proton Exchange Membrane Electrolysis), δηλαδή χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων. Οι συμβατικές ηλεκτρολυτικές μέθοδοι είναι γνωστές ως ηλεκτρόλυση αλκαλικού νερού, η οποία είναι μια ώριμη τεχνολογία εδώ και δεκαετίες και έχει αποτελεσματικότητα περίπου 70 με 80%. Οι αλκαλικοί ηλεκτρολύτες λειτουργούν συνήθως σε θερμοκρασία διεργασίας 70-80 °C. Υπό πίεση, λειτουργούν σε κάπως πιο αυξημένη θερμοκρασία 90–130 °C. Η θερμοκρασία διεργασίας των ηλεκτρολυτών PEM είναι συνήθως 70-80 °C. Υπάρχουν επίσης ηλεκτρολύτες υπό ανάπτυξη που λειτουργούν υπό υψηλότερη πίεση, για παράδειγμα με πίεση 350 bar ή με υψηλότερη θερμοκρασία ατμού αντί νερού. Αυτοί οι ηλεκτρολύτες βρίσκονται υπό ανάπτυξη και δεν είναι ακόμη εμπορικοί. Επιπλέον, επειδή το υδρογόνο παράγεται επιτόπου και δεν απαιτείται η μεταφορά και η αποθήκευση του, αυτό το καθιστά αμέσως οικονομικά βιώσιμο και ανταγωνιστικό. Η καθαρή αντίδραση για την παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου με ηλεκτρόλυση νερού δίνεται από την παρακάτω αντίδραση.



Σχήμα 1.3: Διάγραμμα ροής μίας αλκαλικής συσκευής ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή H_2 . [1]

1.1.4 Άλλοι μέθοδοι διάσπασης του νερού για την παραγωγή υδρογόνου

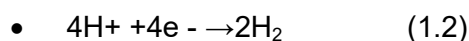
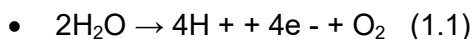
Επιπλέον, υπάρχουν και άλλες μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου μέσω της διάσπασης του νερού, όμως οι τεχνικές αυτές για να εφαρμοστούν σε συστήματα παραγωγής υδρογόνου και να έχουν βέλτιστη απόδοση απαιτείται διεξαγωγή περαιτέρω έρευνας και ανάπτυξη.

- Φωτό-ηλεκτρόλυση (Φωτόλυση)

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα (PV) που μπορούν και συνδυάζονται με συσκευές ηλεκτρόλυσης σε μία ενιαία συσκευή αντιπροσωπεύουν μια προηγμένη εναλλακτική λύση για την παραγωγή υδρογόνου καθώς αυτά τα συστήματα διακρίνονται για την ικανότητά τους, να παράγουν ταυτόχρονα ηλεκτρική ενέργεια από τα φωτοβολταϊκά και υδρογόνο από τη συσκευή ηλεκτρόλυσης. Η φωτο-ηλεκτρόλυση του νερού είναι η διεργασία με την οποία το φως του ήλιου χρησιμοποιείται για να διεγείρει τους ημιαγωγούς που βρίσκονται σε υγρή φάση σε μία συσκευή που μετατρέπει το φως σε χημική ενέργεια με σκοπό 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. Προκειμένου όμως να εισχωρήσουν και να εδραιωθούν στην αγορά αυτά τα συστήματα πρέπει επιτευχθεί απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε υδρογόνο 10%, να έχουν μία μέση διάρκεια ζωής περίπου 10 ετών και το κόστος παραγωγής του υδρογόνου να ανέρχεται σε 2 €/kg. [1]

- Φωτο-Βιολογική παραγωγή

Η φωτο-βιολογική παραγωγή του υδρογόνου βασίζεται σε δύο βήματα, τη φωτοσύνθεση και την παραγωγή του υδρογόνου όπως παρουσιάζονται στις αντιδράσεις (1.1) και (1.2), που καταλύεται από υδρογενάσες, όπως για παράδειγμα τα πράσινη άλγη και τα κυανοβακτήρια. Σε αναερόβιες συνθήκες, η πράσινη άλγη παράγει ένα ένζυμο την υδρογενάση, η οποία μέσω της βιο-φωτόλυσης παράγει υδρογόνο από το νερό. Οι συνθήκες πρέπει να είναι απόλυτα ελεγχόμενες, διότι με την παραγωγή υδρογόνου συνοδεύεται και παραγωγή οξυγόνου όπου σε μεγάλες ποσότητες δρα καταστροφικά στο αναερόβιο βιολογικό σύστημα. Με σωστή εκμετάλλευση τους μπορούν να επιτευχθούν ποσοστά απόδοσης κοντά στο 25%, ωστόσο η χρήση αυτής της μεθόδου βρίσκεται ακόμη σε πρώιμο στάδιο, καθώς είναι απαραίτητη περαιτέρω έρευνα προκειμένου να αποτελεί μια βιώσιμη λύση για την ανανεώσιμη παραγωγή υδρογόνου.



- Θερμοχημική διάσπαση του νερού

Μια ακόμη τεχνολογία για την παραγωγή υδρογόνου είναι η θερμο-χημική διάσπαση του νερού η οποία αφορά την μετατροπή του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο μέσω μίας σειράς θερμικών και χημικών αντιδράσεων και απαιτείται περισσότερη μελέτη για την ένταξή αυτού του συστήματος στην αγορά. Η θερμική διάσπαση του νερού πραγματοποιείται σε υψηλή θερμοκρασία περίπου στους 2500-3000 °C. Σε αυτές τις θερμοκρασίες, διασπάται το 10% του νερού και το υπόλοιπο 90% μπορεί να ανακυκλωθεί. Τα μειονεκτήματα αυτών των διεργασιών είναι ότι απαιτούνται υψηλές ποσότητες θερμότητας σε χαμηλό κόστος από πυρηνική ή ηλιακή ενέργεια και υλικά που να είναι ανθεκτικά σε τυχόν διαβρώσεις.

1.1.5 Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα

Η βιομάζα μπορεί να οριστεί ως οποιαδήποτε ανανεώσιμη πηγή άνθρακα, όπως τα ξύλα, τα υπολείμματα από το ξύλο, οι γεωργικοί καρποί και τα υπολείμματά τους. Τα βιομηχανικά και αστικά απόβλητα θεωρούνται επίσης συχνά ως βιομάζα λόγω των υψηλών ποσοστών τους σε οργανικά απόβλητα. Στις μέρες μας, η βιομάζα αποτελεί το 14% της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας και οι πρώτες ύλες της μπορούν να μετατραπούν σε προηγμένα βιο-καύσιμα με τη χρήση θερμοχημικών και βιολογικών διεργασιών. Η βιομάζα ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη και για την παραγωγή υδρογόνου, είτε μέσω θερμοχημικών διεργασιών αξιοποίησης, που περιλαμβάνουν την καύση, την υγροποίηση, την πυρόλυση, και την αεριοποίηση, είτε μέσω βιολογικών διεργασιών (άμεση και έμμεση βιοφωτόλυση του νερού, βιολογική αναγωγή του ατμού με μονοξειδίο του άνθρακα μέσω αντίδρασης αναμόρφωσης με ατμό ή βιολογική water gas shift αντίδραση, καθώς και φωτο ετεροτροφική και ετεροτροφική ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου).

Η βιομάζα λοιπόν δύναται να αποτελέσει την πλέον πρακτική και βιώσιμη επιλογή για την παραγωγή υδρογόνου χωρίς παραγωγή άνθρακα. Δεδομένου ότι η βιομάζα είναι ανανεώσιμη και καταναλώνει το ατμοσφαιρικό CO₂ κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης της, η συνεισφορά της σε εκπομπές CO₂ είναι πάρα πολύ μικρή σε σύγκριση με τις εκπομπές CO₂ της χρήσης ορυκτών καυσίμων.

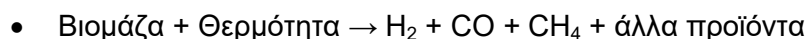
1.1.5.1 Παραγωγή υδρογόνου μέσω καύσης της βιομάζας

Η καύση, αφορά την άμεση οξείδωση της βιομάζας με αέρα για να μετατρέψει τη χημική ενέργεια της βιομάζας σε θερμότητα, μηχανική ή ηλεκτρική ενέργεια χρησιμοποιώντας εξοπλισμό όπως οι σόμπες, οι φούρνοι, οι λέβητες ή οι αεριο-στρόβιλοι. Η αποδιδόμενη ενέργεια είναι χαμηλή, περίπου 10–30%, ενώ η

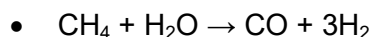
εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου είναι μεγάλη, με αποτέλεσμα να μη θεωρείται ελκυστική τεχνολογία, για τη βιώσιμη παραγωγή υδρογόνου.

1.1.5.2 Παραγωγή υδρογόνου μέσω πυρόλυσης της βιομάζας

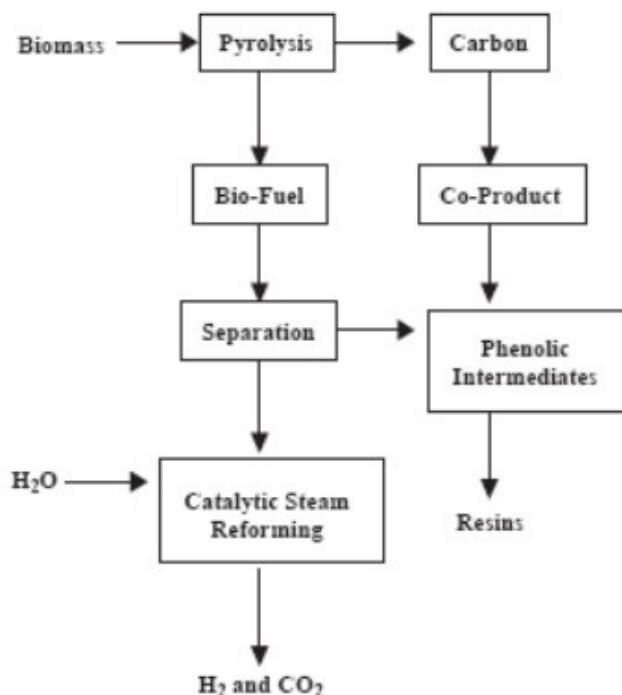
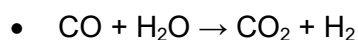
Παρά το γεγονός ότι οι περισσότερες διεργασίες πυρόλυσης έχουν σχεδιαστεί για την παραγωγή βιοκαυσίμων, το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί απ' ευθείας μέσω της γρήγορης πυρόλυσης κάτω από υψηλές θεοκρίσιες και επαρκή χρόνο παραμονής, ακολουθώντας την αντίδραση [37].



Για την παραγωγή περισσότερου υδρογόνου το μεθάνιο και οι υπόλοιποι αέριοι υδρογονάνθρακες αναμορφώνονται με ατμό σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση.



Και στη συνέχεια, με στόχο την περαιτέρω αύξηση του υδρογόνου το παραγόμενο CO μπορεί να μετατραπεί σε H_2 μέσω της, αντίδρασης Water Gas Shift.



Σχήμα 1.4: Πυρόλυση βιομάζας για παραγωγή υδρογόνου.[37]

1.1.5.3 Παραγωγή υδρογόνου μέσω αεριοποίησης της βιομάζας

Ακόμη μια τεχνολογία για την παραγωγή υδρογόνου μέσω θερμοχημικών διαδικασιών είναι η αεριοποίηση της βιομάζας, μία διεργασία μερικής οξείδωσης. Η βιομάζα αεριοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες (άνω 1000 K), παρουσία οξυγόνου προς σχηματισμό ενός αερίου μίγματος και ενός στερεού πλούσιου σε άνθρακα. Η διεργασία αυτή περιγράφεται από την εξής αντίδραση:



Στη συνέχεια τα προϊόντα αυτής της αντίδρασης, αναμορφώνονται με ατμό και επεξεργάζονται μέσω της αντίδρασης αναγωγής του ατμού από CO, με σκοπό την επίτευξη μεγαλύτερης απόδοσης σε υδρογόνο.

Αυτή η διεργασία εμφανίζει μια σημαντική αδυναμία, τον σχηματισμό ανεπιθύμητης πίσσας, που μπορεί να οδηγήσει στον πολυμερισμό προς πιο σύνθετες δομές, οι οποίες δεν ευνοούν την παραγωγή του υδρογόνου, μέσω αναμόρφωσης με ατμό. Οι λειτουργικές συνθήκες όπως η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής αλλά και η χρήση πρόσθετων βοηθητικών ουσιών και καταλυτών μπορούν να βοηθήσουν συστηματικά τη μείωση της παραγόμενης πίσσας έως και την αποφυγή σχηματισμού της. Η παρουσία των καταλυτών μπορεί να παίξει πολύ σημαντικό ρόλο, καθώς όχι μόνο μειώνει την περιεκτικότητα σε πίσσα, αλλά συμβάλλει στη βελτίωση της ποιότητας του παραγόμενου αερίου και ενισχύει την ικανότητα μετατροπής σε υδρογόνο. Η χρήση των κατάλληλων καταλυτών στη διεργασία αεριοποίησης έχει αυξήσει σημαντικά την παραγωγή του υδρογόνου, ακόμη αξίζει να αναφερθεί, ότι αυτή η μέθοδος δεν έχει ιδιαίτερα αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και όσον αφορά το κόστος είναι στα ίδια επίπεδα με το αντίστοιχο της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου. Σύμφωνα με τα παραπάνω η παραγωγή υδρογόνου μέσω της αεριοποίησης της βιομάζας αποτελεί μια υποσχόμενη εναλλακτική μέθοδο.

1.1.5.4 Παραγωγή υδρογόνου μέσω ζύμωσης της βιομάζας

Η ζύμωση ως μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου, αποτελεί μια αναερόβια διεργασία η οποία πραγματοποιείται απουσία φωτός και είναι μέρος της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης (στάδιο της οξεογένεσης). Το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής υδρογόνου μέσω της ζύμωσης προέρχεται κυρίως από τον αναερόβιο μεταβολισμό ενζύμων που προκύπτουν κατά τη διάρκεια του καταβολισμού των διάφορων υποστρωμάτων. Αυτή η μέθοδος πλεονεκτεί στο γεγονός ότι επιτρέπει τη συνεχή παραγωγή υδρογόνου, απουσία της ηλιακής ενέργειας και συνεπώς το κόστος της είναι 340 φορές μικρότερο από το αντίστοιχο μιας φωτοσυνθετικής διεργασίας.[38]

Όσον αφορά την υγραποίηση της βιομάζας που συμπεριλαμβάνεται στις θερμοχημικές διεργασίες αποτελεί μία μη υποσχόμενη τεχνολογία λόγω της χαμηλής

απόδοσης σε υδρογόνο και των απαιτητικών συνθηκών για την ανάπτυξη και την εφαρμογή της.

1.2 Αποθήκευση υδρογόνου

Το υδρογόνο είναι μια πηγή ενέργειας φωτός που μπορεί να αποθηκευτεί εύκολα και διαθέτει την υψηλότερη ενέργεια ανά μάζα σε σύγκριση με όλους τους άλλους φορείς ενέργειας. Οι σημερινές επιλογές αποθήκευσης υδρογόνου είναι οι ακόλουθοι:

- Αποθήκευση υδρογόνου ως υγρό σε κρυογενικές δεξαμενές (cryogenics),
- Αποθήκευση υδρογόνου ως συμπιεσμένο αέριο και
- Αποθήκευση υδρογόνου σε στερεά μορφή, (π.χ αποθήκευση με τη μορφή υδριδίων).

1.2.1 Αποθήκευση υδρογόνου ως συμπιεσμένο αέριο

Η αποθήκευση του υδρογόνου ως συμπιεσμένο αέριο απαιτεί λιγότερη ενέργεια, χαμηλότερο κόστος, γρήγορους κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, συμπεριλαμβανομένων εξαιρετικά χαμηλών θερμοκρασιών και απλή λειτουργία από μια βαλβίδα ελέγχου. Ο βασικός εξοπλισμός που χρειάζεται για αυτή την διαδικασία είναι ένας συμπιεστής-κομπρεσέρ υδρογόνου και το αντίστοιχο πιεστικό δοχείο ή δεξαμενή αποθήκευσης. Το αέριο υδρογόνο μπορεί να αποθηκεύεται είτε σε δεξαμενές χαμηλής πίεσης είτε σε κυλίνδρους υψηλής πίεσης (tube storage), ο οποίος αποτελεί τον πιο διαδεδομένο τρόπο αποθήκευσης του υδρογόνου υπό αέρια μορφή. Συνεπώς, σύμφωνα με τα παραπάνω πλεονεκτήματα, αυτή η μέθοδος για την αποθήκευση του υδρογόνου καθίστανται η πιο συχνά εφαρμοζόμενη και ώριμη τεχνολογία αποθήκευσης υδρογόνου [39]. Ωστόσο αυτή η μέθοδος αποθήκευσης δεν παύει να παρουσιάζει και προβλήματα, πιθανώς το μεγαλύτερο μειονέκτημα είναι ότι το αποθηκευμένο υδρογόνο σε συμπιεσμένη κατάσταση είναι πιο πτητικό από όλες τις άλλες επιλογές αποθήκευσης, και σε πιθανή περίπτωση κρούσης ή αστοχίας του χώρου αποθήκευσης οι διαρροές από το σύστημα αποθήκευσης οδηγούν σε ταχεία εκκένωση πολύ εκρηκτικού αερίου.[36]

1.2.2 Αποθήκευση υδρογόνου ως υγρό σε κρυογενικές δεξαμενές

Το αέριο υδρογόνο υπό κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης μπορεί να μετατραπεί σε υγρό υδρογόνο. Ένα χαρακτηριστικό του υδρογόνου είναι ότι σε υγρή μορφή μπορεί να αποθηκευτεί ακόμα και σε ατμοσφαιρική πίεση. Η υγροποίηση του, απαιτεί υψηλή εισροή ενέργειας, καθώς το υδρογόνο έχει εξαιρετικά χαμηλό σημείο τήξης ($-259,2^{\circ}\text{C}$) και σημείο βρασμού ($-252,9^{\circ}\text{C}$) [35], και η αποθήκευση του γίνεται σε ειδικές δεξαμενές όπου πρέπει να διατηρείται θερμοκρασία μικρότερη από τους -253°C . Επιπλέον είναι πολύ σημαντικό σε αυτές τις δεξαμενές αποθήκευσης του υδρογόνου, να μη μεταφέρεται κανένα άλλου είδους θερμότητας στον εσωτερικό χώρο της δεξαμενής, από το περιβάλλον, για την αποφυγή ανεπιθύμητης μετατροπής του υγρού υδρογόνου σε αέριο. Για αυτό το σκοπό η αποθήκευση του υγρού υδρογόνου πραγματοποιείται σε ειδικά διαμορφωμένες και μονωμένες δεξαμενές, οι οποίες ονομάζονται κρυογενικές δεξαμενές-δοχεία (cryogenic- vessels- containers) [39]. Η μέθοδος αποθήκευσης του υδρογόνου ως υγρό σε κρυογενικές δεξαμενές, συγκριτικά με τη μέθοδο αποθήκευσής του ως συμπιεσμένο αέριο υδρογόνο δεν είναι οικονομική σε χαμηλούς ρυθμούς παραγωγής (λόγω του υψηλού κόστους κεφαλαίου του υγροποιητή) και είναι δύσκολο να ανταγωνιστεί το συμπιεσμένο αέριο υδρογόνο σε υψηλότερους ρυθμούς παραγωγής.[36]

1.2.3 Αποθήκευση υδρογόνου σε στερεά μορφή με τη μορφή υδριδίων

Η τεχνολογία αποθήκευσης του υδρογόνου στερεάς κατάστασης με τη μορφή μεταλλικών υδριδίων βασίζεται στην ιδιότητα μερικών μετάλλων, να απορροφούν και να εγκλωβίζουν το αέριο υδρογόνο υπό συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα ίδια μέταλλα, ωστόσο αν θερμανθούν, υπό χαμηλή πίεση έχουν την ιδιότητα να απελευθερώνουν το αέριο που απορρόφησαν. Τα κύρια πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου αποθήκευσης είναι ότι το αέριο υδρογόνο γίνεται κομμάτι του ίδιου του μετάλλου και δεν απαιτούνται υψηλές πιέσεις ή πολύ χαμηλές θερμοκρασίες αποθήκευσης, επίσης τα μεταλλικά υδρίδια περιλαμβάνουν απεριόριστες δυνατότητες αποθήκευσης χωρίς απώλεια υδρογόνου και υψηλό βαθμό ασφάλειας[36]. Υπάρχουν αρκετοί και διαφορετικοί τύποι υδριδίων, με επικρατέστερα τα κράματα-ενώσεις του μαγνησίου, του σιδήρου, του νικελίου και του τιτανίου. Διακρίνονται σε εκείνα που έχουν τη δυνατότητα απορρόφησης μικρών ή μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου και σε εκείνα στα οποία η εκτόνωση-παροχή του υδρογόνου πραγματοποιείται παρουσία υψηλών ή χαμηλών σχετικά θερμοκρασιών.

Επί του παρόντος, οι πιο ώριμες τεχνολογίες αποθήκευσης υδρογόνου είναι η αποθήκευση του υδρογόνου σε κρυογενικές δεξαμενές με τη μορφή υγρού και η αποθήκευσή του ως συμπιεσμένο αέριο υδρογόνο [35]. Ωστόσο, οι Zhang et al. [40] αναφέρουν ότι οι τρέχουσες διαθέσιμες τεχνολογίες αποθήκευσης του υδρογόνου ως συμπιεσμένο αέριο και σε κρυογενικές δεξαμενές ως υγρό υδρογόνο μπορεί να μην αποτελούν τις κατάλληλες μεθόδους αποθήκευσης για τις μελλοντικές εφαρμογές

υδρογόνου λόγω προβλημάτων ασφάλειας και διαρροής με πεπιεσμένο υδρογόνο και ενεργειακών απαιτήσεων σε περίπτωση στερεοποίησης και υγροποίησης. Παρ' όλα αυτά, καθώς η ώθηση για φιλικές προς το περιβάλλον ενεργειακές λύσεις κερδίζει δυναμική, νέες τεχνολογίες όπως σύνθετα δοχεία πίεσης, κρυο-συμπιεσμένο υδρογόνο και μεταλλικά υδρίδια συνεχώς ερευνούνται και αναπτύσσονται για να ξεπεραστούν τέτοια ζητήματα [41].

1.3 Μεταφορά και διανομή υδρογόνου

Το υδρογόνο μπορεί να μεταφερθεί σε μεγάλες ποσότητες μέσω υπόγειων αγωγών (αέριο υδρογόνο) ή με βυτιοφόρα, δεξαμενόπλοια (υγρό υδρογόνο). Σήμερα, η μεταφορά υδρογόνου μέσω αγωγών χρησιμοποιείται είτε σε σύνδεση μεταξύ της παραγωγής και των γύρω χώρων χρήσης (μέχρι 10 χλμ.) ή σε πιο εκτεταμένα δίκτυα (περίπου 200 χλμ). Επίσης για τη μεταφορά του υδρογόνου μπορούν να χρησιμοποιηθούν και εμβολοφόροι συμπιεστές αερίου που χρησιμοποιούνται για το φυσικό αέριο χωρίς σημαντικές τροποποιήσεις στο σχεδιασμό τους, με έμφαση στην σφράγιση, για την αποφυγή διαρροών του υδρογόνου. Το υδρογόνο μπορεί να μεταφέρεται και να διανέμεται σε περιφερειακό επίπεδο, είτε ως αέριο είτε ως υγρό, με αγωγούς ή σε ειδικές περιπτώσεις, σε κρυογενικές δεξαμενές- δοχεία με οδικές, σιδηροδρομικές και θαλάσσιες μεταφορές[5]. Κάποια από τα χαρακτηριστικά αυτών των τεχνολογιών μεταφοράς υδρογόνου παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.3.

Πίνακας 1.3: χαρακτηριστικά των τεχνολογιών μεταφοράς υδρογόνου.

	Υπόγειοι αγωγοί(αέριο)	Βυτιοφόρα(υγρό)	Δεξαμενόπλοια(υγρό)	Εμβολοφόροι συμπιεστές αερίου(αέριο)
Πλεονεκτήματα	Δυνατότητα μεταφοράς μεγάλου όγκου	Μεγαλύτερος όγκος μεταφοράς από τους αγωγούς	Διεθνής μεταφορά	Μπορεί να αναπτυχθεί σε μικρές κλίμακες
	Επαρκής απόδοση	Υψηλή απόδοση	Πολύ μεγάλη χωρητικότητα	
	Παροχή χώρου αποθήκευσης			
	Χαμηλό, μεταβλητό κόστος			
Μειονεκτήματα	Απαιτείται κεφάλαιο	Υψηλό κόστος και αναποτελεσματικότητα της διαδικασίας ρευστοποίησης	Ανύπαρκτη εμπειρία στη μεταφορά υγρού υδρογόνου	Μικρές ποσότητες μεταφοράς
	Χρειάζονται μεγάλες ποσότητες υδρογόνου για	Απώλειες κατά τη μεταφορά	Σημαντικές απώλειες κατά τη μεταφορά	

	να δικαιολογηθεί το κόστος των αγωγών			
	Ο απαιτούμενος όγκος υδρογόνου αυξάνεται με την απόσταση			
	Απαιτούνται πολύ υψηλές πιέσεις για τη διαχείριση του υδρογόνου			
Κατάλληλο για	Πολύ μεγάλες ποσότητες αερίου	Μεγάλες ποσότητες αερίου	Πολύ μεγάλες ποσότητες αερίου	Μικρές ποσότητες αερίου
			Διεθνή μεταφορά	Μικρές αποστάσεις
Απαιτούμενη ενέργεια	Συμπιεστές	Καύσιμα μετακίνησης	Καύσιμα μετακίνησης	Καύσιμα μετακίνησης
Απόδοση	99.2% /100 km	99% / 100 km		94%/ 100 km

1.4 Ασφάλεια χρήσης

Όπως κάθε καύσιμο ή φορέας ενέργειας ενέχει κινδύνους κατά τη μεταφορά και διανομή του, έτσι και το υδρογόνο μπορεί κάτω από ορισμένες συνθήκες να οδηγήσει σε φωτιά ή και έκρηξη. Για το λόγο αυτό απαιτείται η κατανόηση των θεμάτων ασφάλειας που σχετίζονται με την παραγωγή, αποθήκευση, διανομή και χρήση του. Κατά την εκτίμηση της ασφάλειας ενός καυσίμου πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τόσο τα ειδικά φυσικά χαρακτηριστικά του καυσίμου όσο και οι συνθήκες έκλυσης. Ορισμένες ιδιότητες του υδρογόνου το καθιστούν δυνητικά λιγότερο επικίνδυνο, ενώ άλλα χαρακτηριστικά του θα μπορούσαν να το καταστήσουν πιο επικίνδυνο σε συγκεκριμένες περιπτώσεις.

Το υδρογόνο έχει το μικρότερο μόριο από όλα τα αέρια και για αυτό το λόγο έχει την τάση να διαφεύγει μέσα από μικρά ανοίγματα σε σχέση με άλλα υγρά ή αέρια καύσιμα. Με βάση τις ιδιότητες του υδρογόνου, όπως είναι η πυκνότητα, το ιξώδες, και ο συντελεστής διάχυσης στον αέρα, η ροπή του υδρογόνου που διαρρέει μέσα από τις οπές ή στις αρθρώσεις των αγωγών καυσίμου χαμηλής πίεσης μπορεί να είναι μόνο 1,26 έως 2,8 φορές γρηγορότερη από τη διαρροή του φυσικού αερίου που διαρρέεται μέσα από την ίδια οπή. Αυτό είναι το μόνο στοιχείο όσον αφορά τις απώλειες για τις σωληνώσεις υδρογόνου.[42]

Οι ανωστικές δυνάμεις παίζουν ιδιαίτερο ρόλο στην ατμοσφαιρική διασπορά σε περίπτωση ατυχήματος. Αν είναι θετικές τότε αφενός ενισχύουν την διάχυση και

αφετέρου οδηγούν σε μετατόπιση του νέφους καυσίμου προς τα πάνω. Η ύπαρξη μεγάλων ανωστικών δυνάμεων οδηγεί σε ταχεία αραίωση του νέφους, που σημαίνει ταχεία εμφάνιση εύφλεκτου νέφους αλλά και μικρό χρόνο παραμονής του. Το υδρογόνο σε αέρια μορφή σε συνθήκες περιβάλλοντος είναι κατά πολύ πιο ανωστικό από το μεθάνιο, το προπάνιο και τη βενζίνη λόγω της πυκνότητας του και κατά συνέπεια σε περίπτωση ατυχήματος, τείνει να διαχυθεί προς τα πάνω πολύ πιο γρήγορα από τα άλλα καύσιμα. Σε περίπτωση κρυογονικής έκλυσης το πολύ κρύο μίγμα ατμών υδρογόνου και αέρα θα μετακινηθεί προς τα κάτω. Όταν οι συγκεντρώσεις είναι πολύ μικρές (πυκνότητα του μίγματος αέρα καυσίμου περίπου ίση με αυτήν του αέρα) και όταν η ορμή της έκλυσης είναι πολύ μεγάλη, τότε οι ανωστικές δυνάμεις θεωρούνται αμελητέες.

Σε περίπτωση διαρροής, το υδρογόνο θα διαλυθεί στον αέρα γρηγορότερα από οποιοδήποτε άλλο καύσιμο, μειώνοντας έτσι σημαντικά τα επίπεδα επικινδυνότητας. Το υδρογόνο είναι το πιο δυναμικό και πιο διαχυτό καύσιμο από τη βενζίνη, το προπάνιο ή το φυσικό αέριο.

Σε πολλές πραγματικές καταστάσεις διαρροής, η βασική παράμετρος που καθορίζει εάν μια διαρροή θα αναφλεγεί είναι το κατώτερο όριο ευφλεκτότητας, το οποίο για το υδρογόνο είναι τέσσερις φορές υψηλότερο από εκείνο της βενζίνης, 1,9 φορές υψηλότερο από του προπανίου, και ελαφρώς μικρότερο από αυτό του φυσικού αερίου. Το υδρογόνο έχει ταχύτητα φλόγας 7 φορές πιο γρήγορη από ότι το φυσικό αέριο ή τη βενζίνη. Επομένως, μια φλόγα υδρογόνου είναι πιο πιθανό να προχωρήσει σε μια ανάφλεξη ή ακόμη και μια έκρηξη από άλλα καύσιμα, αλλά μια τέτοια έκρηξη εξαρτάται και από άλλους παράγοντες (π.χ θερμοκρασία, αναλογία καυσίμου/ αέρα).[42]

Αξίζει να αναφερθεί ότι η φλόγα του υδρογόνου είναι σχεδόν αόρατη, το οποίο μπορεί να είναι επικίνδυνο επειδή οι άνθρωποι στην περιοχή που γειτνιάζει με μια φλόγα υδρογόνου μπορεί να μην γνωρίζουν καν ότι υπάρχει φωτιά, το οποίο βέβαια μπορεί να διορθωθεί με την προσθήκη χημικών ουσιών που θα ενισχύσουν την φωτεινότητα.

Το υγρό υδρογόνο ενέχει άλλους κινδύνους, όπως ο κίνδυνος εγκαυμάτων λόγω του κρύου, καθώς και την αυξημένη διάρκεια διαρροής ενός κρυογονικού καυσίμου. Μια μεγάλη διαρροή υγρού υδρογόνου έχει κάποια χαρακτηριστικά της διαρροής ενός υγρού καυσίμου όπως η βενζίνη, όμως θα διαλυθεί πολύ γρηγορότερα στον αέρα. Ένας άλλος πιθανός κίνδυνος είναι μια βίαιη έκρηξη ενός ζέοντος υγρού και μετατροπή του σε ατμό σε περίπτωση εκτόνωσης λόγω αποτυχίας βαλβίδας ανακούφισης. Σαν συμπέρασμα, καταλήγουμε ότι το υδρογόνο παρουσιάζει ανάλογη επικινδυνότητα με το φυσικό αέριο ή την βενζίνη.[42]

Πίνακας 1.4: Παρουσιάζονται μερικά μέτρα για τη σωστή αποθήκευση και χρήση του υδρογόνου.

Γείωση εξοπλισμού (κέντρα, συστοιχίες, δίκτυα)	Χρήση κατάλληλου εξοπλισμού (κέντρα, σωληνώσεις, φιάλες)
Αποφυγή εισροής νερού στα δοχεία που περιέχουν υδρογόνο	Απομάκρυνση πιθανών πηγών ανάφλεξης
Αποφυγή αποθήκευσης μαζί με οξειδωτικά και εύφλεκτα αέρια (π.χ οξυγόνο)	

1.5 Κυψελίδες καυσίμου

1.5.1 Αρχή λειτουργίας κυψελίδων καυσίμου

Η ιστορία εξέλιξης της κυψελίδας καυσίμου χρονολογείται από τον 19^ο αιώνα με αφορμή την εργασία του Βρετανού δικαστή και επιστήμονα Sir William Robert Grove, ο οποίος θεωρείται ο πατέρας των κυψελίδων καυσίμου. Τα πειράματά του, διεξήχθησαν το 1839 και αφορούσαν στην ηλεκτρόλυση και στη χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας για το διαχωρισμό του νερού στα συστατικά του, το υδρογόνο και το οξυγόνο. Αυτά τα πειράματα τον οδήγησαν στην ανακάλυψη μιας πρώιμης συσκευής, η οποία στη συνέχεια θα εξελισσόταν και ονομαζόταν κυψελίδα καυσίμου, η οποία θα αναλαμβάνει τη μετατροπή του καυσίμου σε χρήσιμη ηλεκτρική ενέργεια. Η κυψέλη καυσίμου αποτελεί ένα μηχανισμό για την ηλεκτροχημική μετατροπή της ενέργειας μετατρέποντας υδρογόνο και οξυγόνο σε νερό, παράγοντας ταυτόχρονα με τη διαδικασία αυτή, ηλεκτρισμό και θερμότητα [43,44].

Ανάμεσα στα υπόλοιπα εναλλακτικά συστήματα μετατροπής ενέργειας, η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου έχει αποκτήσει μεγάλη προσοχή ως εναλλακτική λύση σε σχέση με τις συμβατικές μονάδες ισχύος, εξαιτίας της υψηλότερης απόδοσης της, της καθαρής λειτουργίας της και της αποδοτικής οικονομικά παροχής της ενέργειας που απαιτείται από τους καταναλωτές.

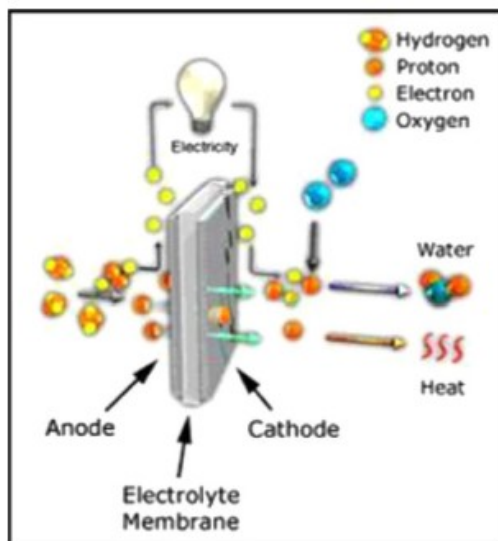
Πιο συγκεκριμένα, οι κυψελίδες καυσίμου μπορούν να ταξινομηθούν βάση τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν. Όμως πρωταγωνιστικό ρόλο σε πολλές εφαρμογές έχει η κυψέλη καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFCs), συγκριτικά με τους υπόλοιπους ανταγωνιστικούς τύπους κυψελίδων καυσίμου (SOFC, alkaline, κτλ.).

Στο Σχήμα 1.5 παρουσιάζονται οι βασικές λειτουργικές διεργασίες σε ένα τυπικό κελί καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC) το οποίο αποτελείται από τα εξής μέρη: δύο ηλεκτρόδια, τα οποία διαχωρίζονται από μία μεμβράνη, η οποία έχει το ρόλο του ηλεκτρολύτη. Μεταξύ αυτής της πολυμερούς μεμβράνης και των ηλεκτροδίων υπάρχει ένα στρώμα καταλύτη.

Το υδρογόνο τροφοδοτεί την άνοδο της κυψέλης, το αρνητικό ηλεκτρόδιο, το οποίο ερχόμενο σε επαφή με τον καταλύτη διαχωρίζεται σε θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου και ηλεκτρόνια. Η άνοδος και ο καταλύτης είναι τέτοιας κατασκευής ώστε η διάχυση των ατόμων του υδρογόνου να γίνεται με ομογενή τρόπο. Τα ηλεκτρόνια τα οποία απελευθερώθηκαν μεταφέρονται μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος προς την άνοδο δημιουργώντας ηλεκτρισμό αφού η μεμβράνη αποτρέπει τη διέλευση τους μέσω αυτής. Για αυτό το λόγο άνοδος και καταλύτης πρέπει να είναι αγωγικά υλικά. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα του υδρογόνου, διαπερνούν τη μεμβράνη και ενώνονται με του οξυγόνου τα οποία, τροφοδοτούν τη κάθοδο, το θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο, και έτσι παράγεται νερό.[44]

Τα δύο στρώματα καταλύτη βοηθούν στην αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων διάσπασης του μορίου του υδρογόνου και της ένωσης υδρογόνου οξυγόνου για τη δημιουργία νερού, στην άνοδο και στην κάθοδο αντίστοιχα. Συνήθως αποτελείται

από ένα πολύ λεπτό στρώμα λευκόχρυσου (Pt) πάνω σε επιφάνεια άνθρακα. Το στρώμα αυτό είναι και το μέρος του καταλύτη το οποίο βρίσκεται σε επαφή με τη μεμβράνη. Ο καταλύτης είναι τραχύς και πορώδης ώστε να μεγιστοποιεί η εκτεθειμένη επιφάνεια του.[44]



Σχήμα 1.5: Τυπική λειτουργία κελιού καυσίμου τύπου PEM.[2]

Παρακάτω παρουσιάζονται οι χημικές αντιδράσεις που χαρακτηρίζουν την παραπάνω διαδικασία.

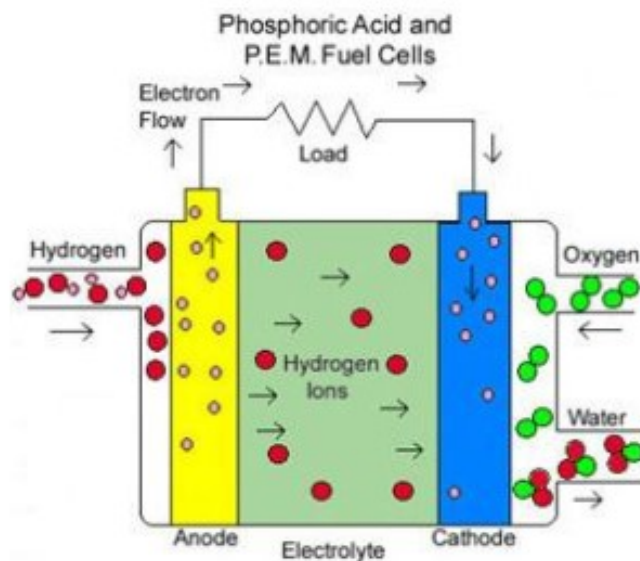
- Στην άνοδο $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
- Στην κάθοδο $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- Ολική αντίδραση $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

1.5.2 Τύποι κυψελών καυσίμου

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω οι κυψέλες καυσίμου ταξινομούνται ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν ως ακολούθως:

1. Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC)

Οι κυψέλες φωσφορικού οξέος (PAFC) είναι αυτές όπου είναι διαθέσιμες σήμερα στο εμπόριο. Η απόδοση ενός τέτοιου συστήματος κυμαίνεται σε αρκετά υψηλά επίπεδα. Στα κελιά καυσίμου PAFC χρησιμοποιείται φωσφορικό οξύ ως ηλεκτρολύτης. Η θερμοκρασία λειτουργίας τους κυμαίνεται μεταξύ 150 και 220 °C. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες το φωσφορικό οξύ γίνεται κακός ιοντικός αγωγός και το μονοξείδιο του άνθρακα το οποίο σχηματίζεται πάνω στον καταλύτη δηλητηριάζει την άνοδο ρίχνοντας πάρα πολύ την απόδοση. Τα PAFC έχουν εισέλθει στην παγκόσμια αγορά σε σταθμούς βάσης με ισχύ της τάξεως των 200 kW. Ένα μειονέκτημά τους είναι ότι ο καταλύτης που χρησιμοποιείται, (λευκόχρυσος) είναι ακριβός. Οι χημικές αντιδράσεις που χαρακτηρίζουν την λειτουργία των PA κυψελών είναι ίδιες με των PEM.

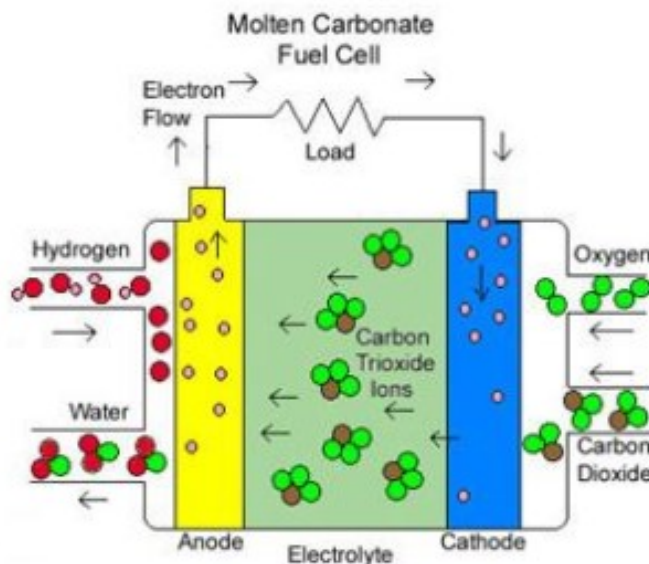


Σχήμα 1.6: Τυπική λειτουργία κελιών καυσίμου τύπου PAFC.[2]

2. Κυψέλες καυσίμου τηγμένου άνθρακα (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC).

Αυτές οι κυψέλες (MCFC) χρησιμοποιούν για ηλεκτρολύτη ενώσεις του άνθρακα με λίθιο, νάτριο και κάλιο σε υγρή μορφή εμποτισμένες σε κατάλληλο υλικό. Οι θερμοκρασίες λειτουργίας είναι μεταξύ 600 °C και 700 °C και χαρακτηρίζονται από υψηλή αποδοτικότητα (μεταξύ 60-80%), ωστόσο δεν ενδείκνυνται για καθημερινή χρήση. Σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες δεν απαιτούνται ευγενή μέταλλα ως καταλύτες, αφού οι χημικοί δεσμοί καταστρέφονται και δημιουργούνται πολύ πιο εύκολα, έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν φθηνότεροι καταλύτες. Οι υψηλές θερμοκρασίες όμως, είναι υπεύθυνες για τη διάβρωση και καταστροφή των κυψελών. Σαν καύσιμο μπορεί να χρησιμοποιηθεί το υδρογόνο, το μονοξείδιο του άνθρακα, το προπάνιο και το φυσικό αέριο. Η ισχύς που χαρακτηρίζει αυτό το είδος κυψελών ανάλογα με τη χρήση τους κυμαίνεται από 10KW έως 2MW. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που περιγράφουν τις MC κυψέλες είναι οι παρακάτω.

- Στην άνοδο $2\text{H}_2 + 2\text{CO}_3^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^-$
- Στην κάθοδο $\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$
- Ολική αντίδραση $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$



Σχήμα 1.7: Τυπική λειτουργία κελιών καυσίμου τύπου MCFC.[2]

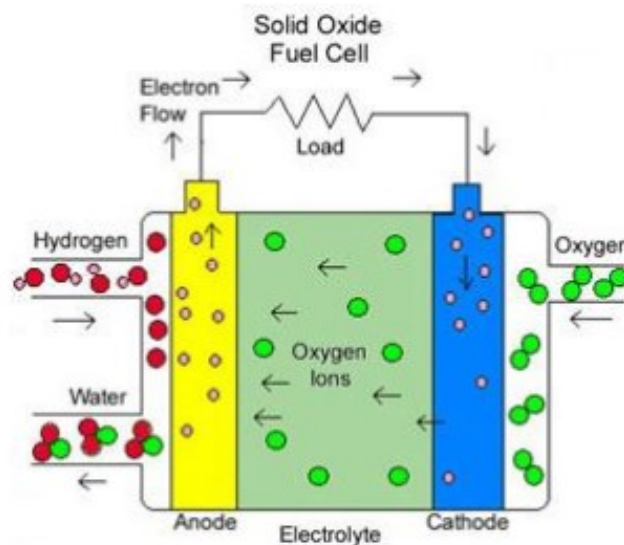
3. Κυψέλες καυσίμου πολυμερούς μεμβράνης

Οι κυψέλες καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων, (proton exchange membrane fuel cells, PEM) λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες (μεταξύ 60 °C-80 °C) και η ισχύς που παράγουν είναι αρκετή για την εφαρμογή τους και την ικανοποίηση καθημερινών ενεργειακών αναγκών (π.χ τροφοδοσία οχήματος). Η ισχύς που παράγεται από μια κυψέλη PEM κυμαίνεται μεταξύ 50 kW και 250kW και η αποδοτικότητα τους μεταξύ 40%-50%. Αξίζει να αναφερθεί ότι αυτός ο τύπος κυψελών είναι ιδιαίτερα ευαίσθητος σε μη καθαρά καύσιμα.

4. Κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC)

Στον συγκεκριμένο τύπο κυψελών (SOFC), χρησιμοποιείται ένα σκληρό κεραμικό στερεό οξείδιο ζirkονίου και μια μικρή ποσότητα υτρίου αντί για ηλεκτρολύτη υγρής μορφής. Επιτρέποντας έτσι θερμοκρασίες λειτουργίας μέχρι και 1000 °C. Μαζί με τις κυψέλες καυσίμου τηγμένου άνθρακα, είναι κατάλληλοι για αυξημένες ενεργειακές ανάγκες, με απόδοση περίπου στο 60% και παραγόμενη ισχύ μέχρι και 100kW.

Στις υψηλές θερμοκρασίες, δεν απαιτείται η παρουσία αναμορφωτή να εξαγάγει το υδρογόνο από το καύσιμο, ενώ η απορριπτόμενη θερμότητα μπορεί να ανακυκλωθεί για να την παραγωγή επιπλέον ηλεκτρικής ενέργειας.[2]



Σχήμα 1.8: Τυπική λειτουργία κελιών καυσίμου τύπου SOFC.[2]

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που περιγράφουν τις MC κυψέλες είναι οι παρακάτω.

- Στην άνοδο $2\text{H}_2 + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$
- Στην κάθοδο $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$
- Ολική αντίδραση $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

5. Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC)

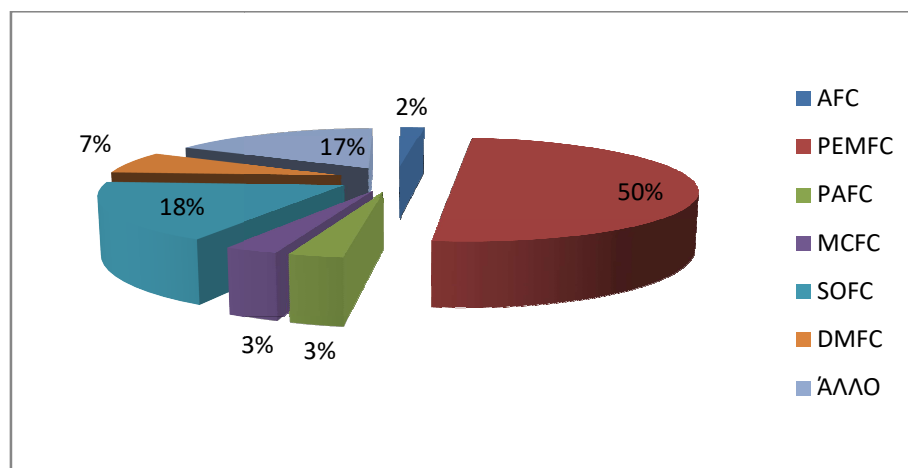
Στις αλκαλικές κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιείται ΚΟΗ ως ηλεκτρολύτης σε συγκέντρωση 85 wt% όταν η κυψέλη λειτουργεί σε θερμοκρασία 250°C και σε συγκέντρωση 35 – 50 wt% για θερμοκρασίες μικρότερες των 120°C.[8]

6. Κυψέλες καυσίμου μεθανόλης (DMFC)

Σε όλες τις προηγούμενες κυψέλες ως καύσιμο χρησιμοποιείται το υδρογόνο. Ο συγκεκριμένος τύπος κυψελών (DMFC) όμως, χρησιμοποιεί ως καύσιμο τη μεθανόλη χωρίς να απαιτείται τη μετατροπή της σε υδρογόνο και η μεθανόλη είναι αυτή που οξειδώνεται στην άνοδο. Η κατηγορία αυτή είναι η πιο πρόσφατη στις κυψελίδες PEM και παρουσιάζει αρκετά προβλήματα που χρήζουν επίλυση και περαιτέρω έρευνα όπως για παράδειγμα, η μεγάλη ποσότητα καταλύτη που χρειάζεται. Βέβαια αν αυτή η τεχνολογία επρόκειτο να εδραιωθεί στη θέση των PEM κυψέλων δε θα ήταν αναγκαία και η ανάπτυξη αναμορφωτών και δε θα υπήρχε η ανάγκη αναζήτησης εναλλακτικών τρόπων αποθήκευσης του καυσίμου.

1.5.3 Εφαρμογές συστοιχιών κυψελών καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου λόγω των χαρακτηριστικών λειτουργίας και της κατασκευαστικής τους δομής έχουν τη δυνατότητα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας σε ένα μεγάλο εύρος, από μερικά mW έως αρκετές εκατοντάδες kW. Έχουν ήδη κατασκευαστεί αυτοκίνητα, λεωφορεία, και ποδήλατα που χρησιμοποιούν κυψέλες καυσίμου. Είναι επίσης ιδανικά για μονάδες κατανεμημένης παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας σε κτίρια προσφέροντας ευελιξία στην τροφοδοσία ισχύος, ειδικά όταν συνδυάζονται και με άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Χρησιμοποιούνται για εφεδρικά συστήματα τροφοδοσίας μεγάλης ή μικρής κλίμακας (UPS) και μπορούν να αντικαταστήσουν τις μπαταρίες σε φορητές συσκευές. Σε μια παγκόσμια έρευνα αγοράς που διεξήγαγε το «US Fuel Cell Council» αναφέρεται η κατανομή της παγκόσμιας παραγωγής συστημάτων κυψελών καυσίμου ανά εφαρμογή. Οι εφαρμογές σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας αγοράς (32%), ενώ ακολουθούν τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα με 20%. [8]



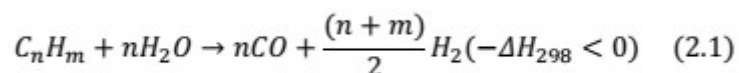
Σχήμα 1.9: Κατανομή των παραγόμενων κυψελών καυσίμου ανά είδος το έτος 2007.

Σύμφωνα με το Σχήμα 1.9 στο οποίο παρουσιάζεται η έρευνα που έκανε το «US Fuel Cell Council» το 2007 οι κυψελίδες καυσίμου στις οποίες επικεντρώνονται οι εταιρίες και οι δραστηριότητες των ερευνητικών κέντρων για την ανάπτυξη τους είναι κυρίως αυτές της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων με ποσοστό 50%, ενώ λιγότερο σε αυτές του στερεού οξειδίου με ποσοστό 18%. Τέλος η χρήση των υπόλοιπων κυψελίδων είναι σχεδόν αμελητέα αφού το ποσοστό τους δεν ξεπερνά το 3%.

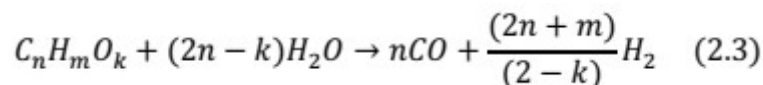
2. Αντίδραση Αναμόρφωσης με Ατμό

Η ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου έχει αυξήσει σημαντικά το ενδιαφέρον για το υδρογόνο (H_2). Το H_2 μπορεί να παραχθεί μέσω αναμόρφωσης με ατμό διαφόρων ενώσεων, όπως του φυσικού αερίου, της αιθανόλης, του υγροποιημένου αερίου πετρελαίου (Liquified Petroleum Gas, LPG) και διαφόρων παραγώγων του πετρελαίου. Περίπου το 50% της παγκόσμιας πρώτης ύλης για την παραγωγή H_2 προέρχεται από το φυσικό αέριο, το μεγαλύτερο μέρος του οποίου εντοπίζεται αρκετά μακριά από βιομηχανικά συγκροτήματα ή παράγεται από υπεράκτιες πλατφόρμες. Επιπλέον, περίπου το 11% του φυσικού αερίου επανεισάγεται σε δεξαμενές ως δευτερεύουσα μέθοδος για την αύξηση της παραγωγής πετρελαίου, το 4% διογκώνεται ή εξαερίζεται λόγω έλλειψης εγκαταστάσεων αξιοποίησης αερίου ή δικτύων αγωγών για τη μεταφορά του. Από την άλλη πλευρά, το LPG παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον κυρίως σε περιοχές, όπου δεν υπάρχει διαθέσιμο δίκτυο φυσικού αερίου, καθώς και για οικιακή χρήση [10]. 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.

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 οξειδίο 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. 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[4]:

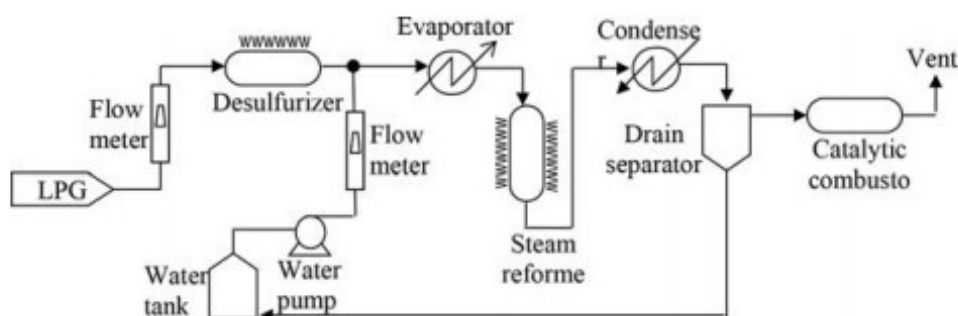


Στην περίπτωση που ο εισερχόμενος υδρογονάνθρακας είναι κάποια οξυγονούχα οργανική ένωση, η γενική εξίσωση αναμόρφωσης διαμορφώνεται:



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 (CH₄), αποδίδοντας 95% παραγωγή υδρογόνου στις Η.Π.Α. Πολλές έρευνες επίσης, έχουν διεξαχθεί για την αναμόρφωση της μεθανόλης και της αιθανόλης και έχουν προταθεί πολλοί μηχανισμοί για τις αντιδράσεις αυτές[4].

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για την παραγωγή H₂ αποτελεί η αναμόρφωση του LPG με ατμό. Το LPG αποτελεί μίγμα υδρογονανθράκων, κυρίως προπανίου (C₃H₈) και βουτανίου (C₄H₁₀) σε περιεκτικότητες που εξαρτώνται από την πηγή προέλευσής του. Η αναμόρφωση του προπανίου με ατμό είναι μία ισχυρά ενδόθερμη αντίδραση, με αποτέλεσμα μέγιστες αποδόσεις προς H₂ να είναι εφικτές σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης είναι το H₂, το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), ωστόσο παράγονται αιθάνιο (C₂H₆), αιθυλένιο (C₂H₄) και μεθάνιο (CH₄) λόγω αντιδράσεων διάσπασης και μεθανοποίησης του CO. Το βασικό πρόβλημα της αντίδρασης είναι η εναπόθεση άνθρακα, λόγω διάσπασης των C₂H₆, C₂H₄ και CH₄, η οποία λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγώντας σε σταδιακή απενεργοποίηση του καταλύτη [10].



Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης αναμόρφωσης με ατμό.[10]

Πίνακας 2.1: Αντιδράσεις αναμόρφωσης του προπανίου.

Αντιδράσεις	
$C_3H_8 + 3H_2 \rightarrow 3CO + 7H_2$	$\Delta H = 497 \text{ kJ/mol}$
$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	$\Delta H = -206 \text{ kJ/mol}$
$C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	$\Delta H = 81 \text{ kJ/mol}$
$C_2H_4 \rightarrow CH_4 + C$	$\Delta H = -127 \text{ kJ/mol}$
$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$	$\Delta H = 75 \text{ kJ/mol}$
$C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$	$\Delta H = 129.4 \text{ kJ/mol}$
$C_3H_8 + 6H_2O \rightarrow 3CO_2 + 10H_2$	$\Delta H = 374.3 \text{ kJ/mol}$

Για την επίτευξη υψηλής παραγωγής υδρογόνου, πρέπει να επιλεγεί, καταλύτης, κατάλληλος για την ταχύτερη πραγματοποίηση της αντίδρασης. Οι περισσότεροι καταλύτες, είναι ευαίσθητοι στη δηλητηρίαση και απαιτούν ειδικές διεργασίες για την χρησιμοποίησή τους. 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 καταλύτες και συνδυασμούς καταλυτών-φορέων. Οι καταλύτες που θεωρούνται ότι έχουν βελτιώσει, εκτός από την μετατροπή και άλλες παραμέτρους, όπως την εκλεκτικότητα, τη σταθερότητα και το ενεργειακό κόστος που απαιτείται για την αναμόρφωση του προπανίου είναι οι καταλύτες νικελίου. Υψηλότερες αποδόσεις παρατηρούνται και σε καταλύτες βασισμένους σε ευγενή μέταλλα, όπως Rh, Pd και (Pt), χωρίς όμως να μειώνεται το απαιτούμενο κόστος. Η αντίδραση αναμόρφωσης συχνά επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους όπως, τις λειτουργικές παραμέτρους της αντίδρασης όπως είναι η θερμοκρασία, η πίεση, ο λόγος ατμού/άνθρακα (S/C), το χρησιμοποιούμενο καύσιμο, τα χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα, και ο χρόνος παραμονής εντός αυτού. Η καταλυτική ενεργότητα μπορεί, επιπλέον, να επηρεαστεί και από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του καταλύτη όπως η σύσταση του, η διασπορά του, καθώς επίσης και από την τάση του καταλύτη να απενεργοποιείται σε συνθήκες αντίδρασης. Αυτές οι παράμετροι επηρεάζουν την απόδοση ενός καταλύτη και η μεταβολή τους μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετικά αποτελέσματα.

3. Πειραματικό Μέρος

3.1 Παρασκευή φορέων και καταλυτών

Οι καταλύτες είναι χημικές ουσίες που επιταχύνουν το ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης χωρίς να καταναλώνονται οι ίδιοι κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης. Στη βιομηχανία είναι ευρεία η χρήση καταλυτών καθώς η ταχύτερη πραγματοποίηση μιας χημικής αντίδρασης, οδηγεί σε ταχύτερη παραγωγή των προϊόντων, εξοικονομώντας έτσι ενέργεια και ελαττώνοντας το κόστος. Με τους στερεούς καταλύτες ο μηχανισμός της αντίδρασης επηρεάζεται έντονα από τις ιδιότητες της ειδικής επιφάνειας, τη διασπορά και από τη κρυσταλλική δομή των καταλυτών. Οι καταλύτες διακρίνονται σε ομογενή και σε ετερογενή. Στην πρώτη περίπτωση, ο καταλύτης και τα αντιδρώντα βρίσκονται στην ίδια φάση, ενώ στη δεύτερη, ο καταλύτης είναι συνήθως σε στερεή μορφή και τα αντιδρώντα στην υγρή ή την αέρια φάση. Οι καταλύτες μπορεί να είναι οργανικοί ή ανόργανοι. Οι οργανικοί, είναι χημικές ενώσεις με πολύπλοκους χημικούς τύπους. Οι ανόργανοι, αποτελούνται από ένα μέταλλο (π.χ. Rh, Ru, Pt, Ni, Fe, Co κλπ) διεσπαρμένο στην επιφάνεια ενός φορέα (π.χ. Al_2O_3). Στην παρούσα μελέτη που διεξήχθη, κατά την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό πραγματοποιείται ετερογενής κατάλυση καθώς το μίγμα του προπανίου, το οποίο βρίσκεται στην αέρια φάση, έρχεται σε επαφή με τον αντίστοιχο στερεό ανόργανο καταλύτη.

Όλοι οι καταλύτες παρασκευάστηκαν σε μορφή σκόνης με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Οι φορείς που χρησιμοποιήθηκαν ήταν είτε εμπορικοί, είτε παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Οι εμπορικοί φορείς ήταν οξείδια μετάλλων TiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , YSZ, SiO_2 , 50% CeO_2 - ZrO_2 .

3.1.1 Παρασκευή καταλυτών-Μέθοδος υγρού εμποτισμού

Η παρασκευή των υποστηριγμένων καταλυτών Rh, Ru, Ir, Re έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας σαν πρόδρομες ενώσεις άλατα μετάλλων (IrCl_3 , ReCl_5 , $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_2$) και εμπορικούς φορείς. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Αρχικά, ζυγίζονται οι απαιτούμενες ποσότητες της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου και του φορέα ανάλογα με τις επιθυμητές περιεκτικότητες. Έπειτα, η πρόδρομη ένωση του μετάλλου διαλύεται σε απιονισμένο νερό μέσα σε ποτήρι ζέσεως, υπό συνθήκες συνεχούς ανάδευσης. Στη συνέχεια, γίνεται προσθήκη του φορέα και το αιώρημα παραμένει υπό ανάδευση σε θερμοκρασία 50°C για 20 min. Ακολουθεί θέρμανση στους 90°C για 20 min προκειμένου να εξατμιστεί το νερό και στη συνέχεια ξήρανση στους 80 °C για 24h. Τέλος, πραγματοποιείται αναγωγή στους 400 °C για το

Ir, Re, Ru και για το Rh στους 300 °C για 2h. Η αναγωγή των καταλυτών γίνεται έτσι ώστε το μέταλλο να είναι στη μεταλλική του μορφή και όχι στην οξειδωμένη. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι πρόδρομες ενώσεις και οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν.

Πίνακας 3.1: Πρόδρομες ενώσεις και οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν.

Καταλύτης	Πρόδρομη ένωση μετάλλου
0.5%Rh/Al ₂ O ₃	Rh(NO ₃) ₃
1%Rh/Al ₂ O ₃	Rh(NO ₃) ₃
5%Rh/Al ₂ O ₃	Rh(NO ₃) ₃
0.5%Ru/Al ₂ O ₃	Ru(NO)(NO ₃) ₂
1%Ru/Al ₂ O ₃	Ru(NO)(NO ₃) ₂
5%Ru/Al ₂ O ₃	Ru(NO)(NO ₃) ₂
1%Ir/ Al ₂ O ₃	IrCl ₃
1%Re/ Al ₂ O ₃	ReCl ₅
0.5%Rh/TiO ₂	Rh(NO ₃) ₃
0.5%Rh/ZrO ₂	Rh(NO ₃) ₃
0.5%Rh/SiO ₂	Rh(NO ₃) ₃
0.5%Rh/CeO ₂	Rh(NO ₃) ₃
0.5%Rh/YSZ	Rh(NO ₃) ₃

3.1.2 Παρασκευή μεικτών οξειδίων-Μέθοδος υγρού εμποτισμού

Οι φορείς που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο είναι φορείς Al₂O₃, στην επιφάνεια του οποίου εναποτέθηκε CeO₂ ή ZrO₂. Η διαδικασία που ακολουθείται για την παρασκευή των μεικτών οξειδίων M_xO_y-Al₂O₃ περιγράφεται ως εξής:

Αρχικά, ζυγίζονται οι απαιτούμενες ποσότητες της πρόδρομης ένωσης του δημητρίου ή του ζirkονίου (Ce(NO₃)₃·6H₂O, ZrO(NO₃)₂·6H₂O) ανάλογα με τις επιθυμητές περιεκτικότητες. Έπειτα, η πρόδρομη ένωση διαλύεται σε απιονισμένο νερό μέσα σε ποτήρι ζέσεως, υπό συνθήκες συνεχούς ανάδευσης. Στη συνέχεια, γίνεται προσθήκη του Al₂O₃. Η ανάδευση συνεχίζεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 20 min, σε θερμοκρασία 60°C για 20min και σε θερμοκρασία 70°C μέχρι να εξατμιστεί το νερό. Μετά το πέρας αυτής της διαδικασίας ακολουθεί ξήρανση του δείγματος 80°C για 24h. Τέλος, πραγματοποιείται πύρωση στους 600°C για 3h.

3.1.3 Παρασκευή μεικτών οξειδίων-Μέθοδος συγκαταβύθισης

Η παρασκευή του φορέα $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ έγινε με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης. Αρχικά, ζυγίζονται οι απαιτούμενες ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων των $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ανάλογα με τις επιθυμητές περιεκτικότητες. Έπειτα αναδεύονται και τα 2 διαλύματα μέχρι να διαλυθούν τα στερεά και προστίθεται το διάλυμα 2 στο υπό ανάδευση διάλυμα 1. Στη συνέχεια, γίνεται προσθήκη NH_3 περιεκτικότητας 25% και ποσότητας 170ml, με σκοπό την αύξηση του PH του διαλύματος ($\text{PH}=9,5$) και την επίτευξη της διαδικασίας συγκαταβύθισης. Η ανάδευση συνεχίζεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 3h. Μετά πραγματοποιείται σταδιακή διήθηση με χωνί Buchner και φίλτρα Whatman(150mm) για 2h. Μετά το πέρας αυτής της διαδικασίας ακολουθεί ξήρανση του δείγματος στους 110°C για 24h και πύρωση στους 800°C για 1h.

1.2 Χαρακτηρισμός Καταλυτών

Ο χαρακτηρισμός των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με τις τεχνικές φυσικής ρόφησης σε θερμοκρασία αζώτου (BET) και εκλεκτικής χημειορόφησης με H_2 . Στον πίνακα 2.2 παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των υποστηριγμένων καταλυτών, συγκεκριμένα, η ειδική επιφάνεια των φορέων, η διασπορά και το μέγεθος των κρυσταλλιτών των μετάλλων. Η ειδική επιφάνεια κυμαίνεται από $3.3 \text{ m}^2/\text{g}$ για το φορέα Al_2O_3 έως και $144.0 \text{ m}^2/\text{g}$ για τον φορέα SiO_2 . Επίσης, για τους καταλύτες ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το μέγεθος των κρυσταλλιτών τους που είναι αντιστρόφως ανάλογο της διασποράς του μετάλλου, δηλαδή όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των υποστηριγμένων σωματιδίων, τόσο μεγαλύτερη είναι η διασπορά. Επιπλέον, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με αύξηση της μεταλλικής φόρτισης σε Rh και Ru αυξάνεται το μέγεθος των κρυσταλλιτών ενώ μειώνεται η διασπορά. Τέλος για τους καταλύτες 1%Ir, 1%Re υποστηριγμένους σε φορέα Al_2O_3 και τους καταλύτες 0.5%Rh υποστηριγμένους στους εμπορικούς φορείς TiO_2 , ZrO_2 και 50% $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ δεν έχει πραγματοποιηθεί χαρακτηρισμός των φυσικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους.

Πίνακας 3.2: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υποστηριγμένων μεταλλικών καταλυτών

Μέταλλο (xwt.%)	SSA⁽¹⁾ (m²/g)	Metal dispersion⁽²⁾ (%)	Metal crystallite size (nm) ⁽²⁾
0.5%Rh/ Al₂O₃	83	79.3	1.4
1%Rh/ Al₂O₃		73.4	1.5
5%Rh/ Al₂O₃		53.6	2.0
1%Ru/ Al₂O₃		68.0	1.4
0.5%Ru/ Al₂O₃		70	1.3
5.0%Ru/ Al₂O₃		58	1.6
0.5%Rh/ CeO₂-LSSA	3.3	74.0	1.5
0.5%Rh/ YSZ	12	99.0	1.0
0.5%Rh/ SiO₂	144	99.0	1.0
5.0%Rh/ Al₂O₃ calc. 650°C (4h)		27.7	3.9
5.0%Rh/ Al₂O₃ cal. 700°C (4h)		21.5	5.1
5.0%Ru/ Al₂O₃ cal.600 °C (2h)		13	7.4
5.0%Ru/ Al₂O₃ cal.650 °C (4h)		10	9.4
5.0%Ru/ Al₂O₃ cal.700 °C (4h)		7	13.6

⁽¹⁾Ειδική επιφάνεια, η οποία υπολογίσθηκε με τη μέθοδο φυσικής ρόφησης N₂ σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (BET).

⁽²⁾Διασπορά και μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών μετάλλου, τα οποία υπολογίσθηκαν με τη μέθοδο εκλεκτικής χημειορόφησης H₂.

1.3 Πειραματική Διαδικασία

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας, αποτελείται από τρία μέρη:

1. το σύστημα ροής αερίων, He, H₂, N₂ και μίγμα C₃H₈, Ar και He
2. τον αντιδραστήρα και
3. το σύστημα ανάλυσης

Τα αέρια παρέχονται από τέσσερις φιάλες υψηλής πίεσης και εισέρχονται στον αντιδραστήρα μέσω σωλήνων από ανοξείδωτο χάλυβα. Το σύστημα είναι εφοδιασμένο με μετρητές ροής μάζας για τη ρύθμιση της παροχής του κάθε αερίου στο σύστημα. Η συνολική ροή του αντιδρώντος μίγματος ήταν 250cc/min. Το δείγμα του καταλύτη τοποθετείται στον αντιδραστήρα, ο οποίος είναι ένας κυλινδρικός σωλήνας quartz, ο οποίος είναι ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες, και συγκρατείται από υαλοβάμβακα. Στη συνέχεια ο αντιδραστήρας τοποθετείται σε έναν ηλεκτρικό φούρνο (thermansys, RCT-BW-1200). Η θερμοκρασία του καταλύτη ελέγχεται από ένα θερμοστοιχείο τύπου K, το οποίο είναι τοποθετημένο στο εσωτερικό της καταλυτικής κλίνης. Η παροχή του νερού, πραγματοποιείται με τη χρήση αντλίας υψηλής πίεσης (*LD Class Pump, TELEDYNE SSI*). Το νερό, οδηγείται από την αντλία προς τον εξατμιστή, όπου μετατρέπεται σε υδρατμό. Ο εξατμιστής θερμαίνεται στους 180°C για την αποφυγή συμπύκνωσης του νερού. Οι υδρατμοί, αναμιγνύονται με το He και το μίγμα του C₃H₈ και τροφοδοτούνται μέσω ενός συστήματος βαλβίδων 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 πάγο και νερό ώστε η θερμοκρασία του να διατηρείται στους 0°C, με σκοπό την συμπύκνωση του ατμού που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα. Η έξοδος του συμπυκνωτή είναι συνδεδεμένη με δύο αέριους χρωματογράφους GC9A και GC2014. Ο χρωματογράφος GC9A λειτουργεί με φέρον αέριο He και αποτελείται από δύο στήλες, porapak και carboxen. Τα αέρια που ανιχνεύονται και αναλύονται στην στήλη Porapak είναι το Ar, CO, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ και το C₃H₈, ενώ στην στήλη carboxen ανιχνεύονται τα αέρια Ar, CO, CH₄ και CO₂. Ο χρωματογράφος GC2014, λειτουργεί με φέρον αέριο N₂, αποτελείται από δύο στήλες, porapak και carboxen, και χρησιμοποιείται για την ανίχνευση και ανάλυση του H₂.



Σχήμα 3.1: Πειραματική διάταξη του εργαστηρίου περιβαλλοντικής κατάλυσης.

Η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό, πραγματοποιήθηκε στο θερμοκρασιακό εύρος 300-800 °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 50%H₂/He (100cc/min)). Ο καταλύτης στη συνέχεια θερμαίνεται στους 800 °C υπό ροή He (90cc/min) και εισάγεται στο σύστημα το μίγμα της αντίδρασης, το οποίο αποτελείται από 4,5% C₃H₈, 0,15%Ar και 44,1% H₂O. Η συνολική ροή του μίγματος ήταν 250 cc/min και η πίεση ίση με την ατμοσφαιρική. Όταν οι χρωματογράφοι έχουν τις κατάλληλες ενδείξεις και η θερμοκρασία στο φούρνο και στην κλίνη έχει σταθεροποιηθεί αρχίζει το πείραμα και λαμβάνονται οι πρώτες μετρήσεις. Στη συνέχεια ακολουθεί σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας και παράλληλα γίνεται λήψη των μετρήσεων, μέχρι ο καταλύτης να καταστεί ανενεργός. 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.

$$X_{C_3H_8} = \frac{[Carbon]_{total}}{[Carbon]_{total} + [C_3H_8]_{out}} \times 100 \quad (3.1)$$

Η συγκέντρωση του ολικού άνθρακα υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$C_{total} = \frac{[CO] + [CO_2] + [CH_4]}{3} + \frac{2x([C_2H_4] + [C_2H_6])}{3} + [C_3H_6] \quad (3.2)$$

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.

$$\text{Για το μονοξείδιο του άνθρακα: } S_{CO} \% = \frac{[CO]}{3x[total\ carbon]} \times 100 \quad (3.3)$$

$$\text{Για το διοξείδιο του άνθρακα: } S_{CO_2} \% = \frac{[CO_2]}{3x[total\ carbon]} \times 100 \quad (3.4)$$

$$\text{Για το προπένιο: } S_{C_3H_6} \% = \frac{[C_3H_6]}{[total\ carbon]} \times 100 \quad (3.5)$$

$$\text{Για το αιθάνιο: } S_{C_2H_6} \% = \frac{[C_2H_6] \times 2}{3x[total\ carbon]} \times 100 \quad (3.6)$$

$$\text{Για το αιθυλένιο: } S_{C_2H_4} \% = \frac{[C_2H_4] \times 2}{3x[total\ carbon]} \times 100 \quad (3.7)$$

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.

$$S_{H_2} \% = \frac{[H_2]}{[H_2] + \frac{4}{2}x([CH_4] + [C_2H_4]) + \frac{6}{2}x([C_2H_6] + [C_3H_6])} \quad (3.8)$$

Η συχνότητα αναστροφής (TOF), του προπανίου υπολογίζεται από τον εγγενή ρυθμό κατανάλωσης του προπανίου λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές διασποράς των καταλυτών που υπολογίστηκαν με χημειορόφηση H_2 (πίνακας 2.2).

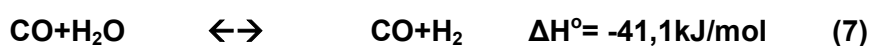
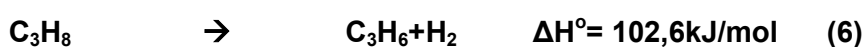
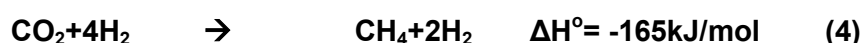
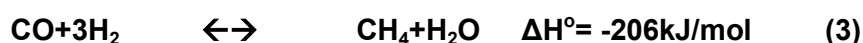
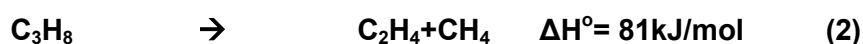
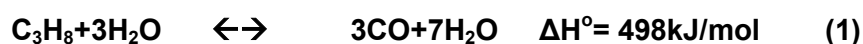
$$r_{C_3H_8} = \frac{[C_3H_8]_{in} \cdot F_{in} - [C_3H_8]_{out} \cdot F_{out}}{W} \quad (3.9)$$

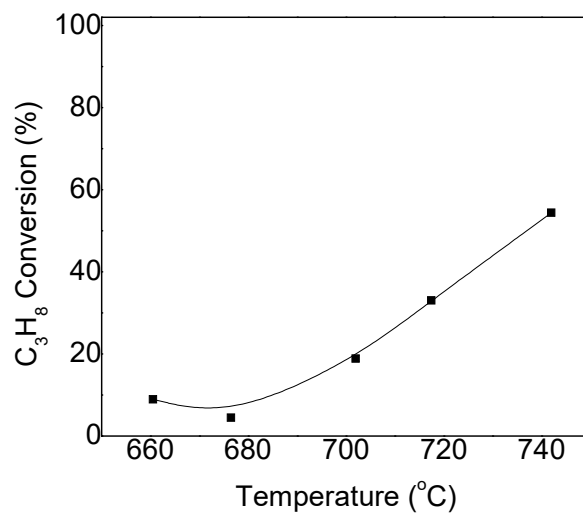
$$TOF = \frac{r_{C_3H_8} \cdot AW_{Me}}{D_{Me} \cdot X_{Me}} \quad (3.10)$$

4. Αποτελέσματα

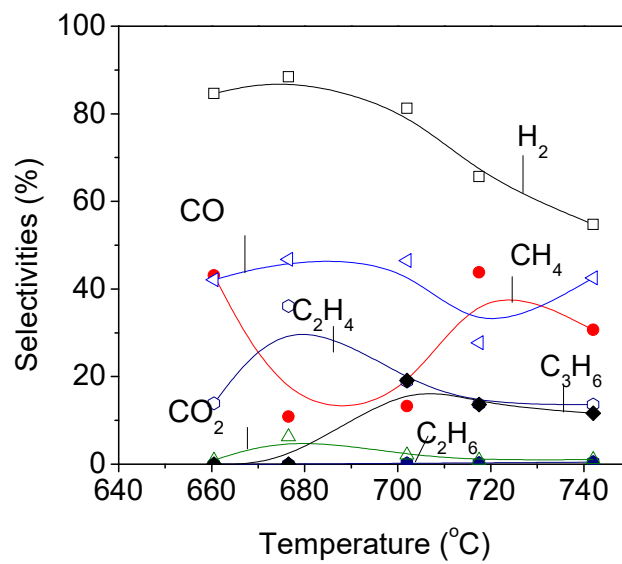
4.1 Ομογενής Αντίδραση

Με σκοπό να εξεταστεί η συνεισφορά των ομογενών αντιδράσεων, μελετήθηκε αρχικά η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό απουσία καταλύτη. Τα πειράματα στις ίδιες συνθήκες με αυτές που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα καταλυτικής συμπεριφοράς. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα όπου παριστάνονται οι τιμές της μετατροπής του προπανίου και των εκλεκτικοτήτων των παραγόμενων προϊόντων ως συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Καθώς αυξάνει η θερμοκρασία αυξάνεται και η μετατροπή του προπανίου. Παρατηρείται ότι το προπάνιο καταναλώνεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 700°C, και η μετατροπή του φτάνει το 50% στους 740 °C όπως φαίνεται στο σχήμα 4.1. Στο σχήμα 4.2, παρουσιάζονται τα προϊόντα της αντίδρασης της αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Οι κύριες αντιδράσεις που έλαβαν χώρα κατά την ομογενή αντίδραση, απουσία καταλύτη είναι η αναμόρφωση του προπανίου με ατμό (εξ. 1), η διάσπαση του προπανίου (εξ. 2), η υδρογόνωση του CO (εξ. 3), του CO₂ (εξ.4.) και του αιθυλενίου (εξ. 5), καθώς και η αφυδρογόνωση του προπανίου (εξ. 6), και τέλος, σε μικρότερο βαθμό η αντίδραση WGS (Water Gas Shift) (εξ. 7).





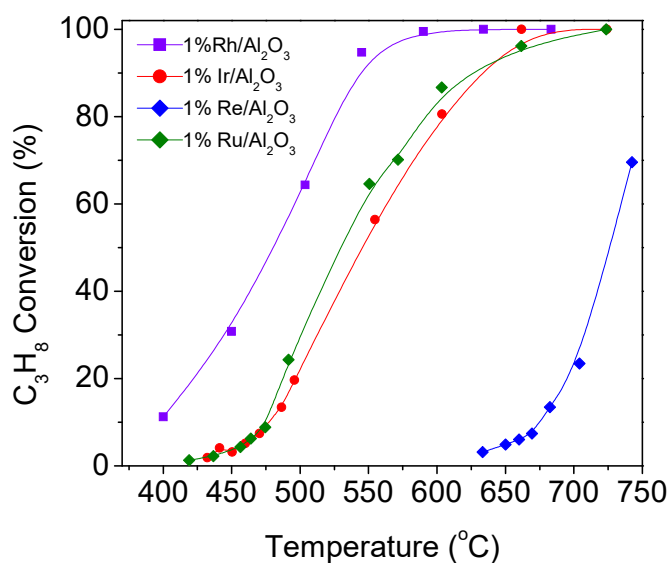
Σχήμα 4.1: επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στη μετατροπή του προπανίου



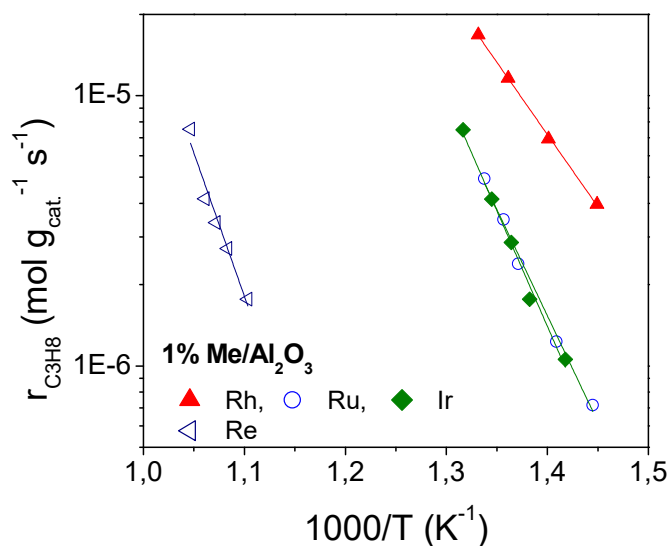
Σχήμα 4.2: Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στις εκλεκτικότητες των προϊόντων

4.2 Επίδραση της φύσης του μετάλλου

Η επίδραση της φύσης του μετάλλου στην καταλυτική συμπεριφορά μελετήθηκε σε καταλύτες, Rh, Ru, Ir και Re υποστηριγμένων σε φορέα Al_2O_3 . Η φόρτιση σε μέταλλο ήταν ίση με 1.0 wt% και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.3, στο οποίο απεικονίζεται η μετατροπή του προπανίου (%) συναρτήσει της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Ο ρυθμός μετατροπής του προπανίου παρουσιάζεται στο διάγραμμα τύπου Arrhenius του Σχήματος 4.4.

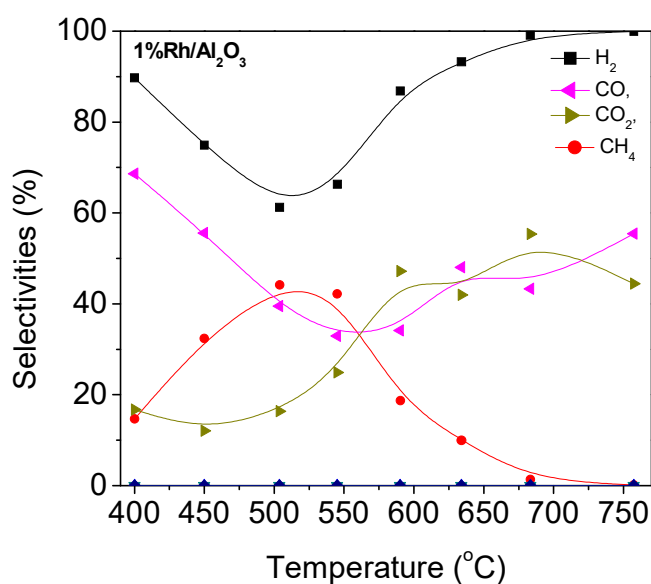


Σχήμα 4.3: Μετατροπή του C_3H_8 συναρτήσει της Θερμοκρασίας για τους καταλύτες 1%Rh/ Al_2O_3 , 1%Ru/ Al_2O_3 , 1%Re/ Al_2O_3 , 1%Ir/ Al_2O_3 .



Σχήμα 4.4: Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής του C_3H_8 για καταλύτες 1%Rh/ Al_2O_3 , 1%Ru/ Al_2O_3 , 1%Ir/ Al_2O_3 , 1%Re/ Al_2O_3 .

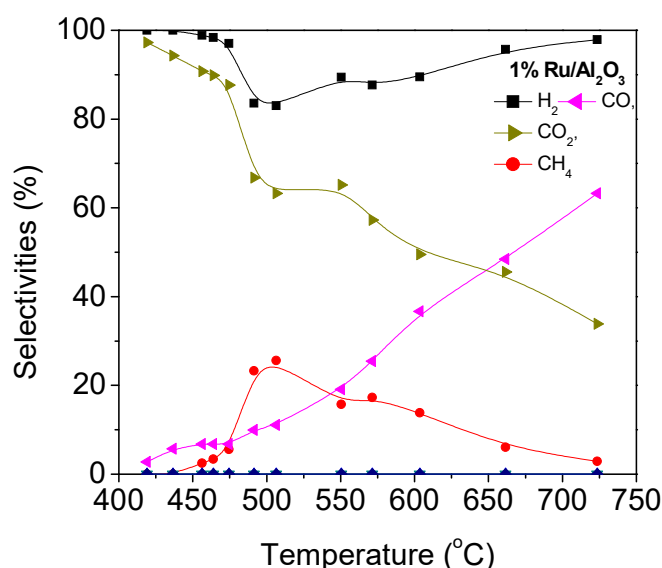
Παρατηρείται ότι ο καταλύτης Rh είναι ο πιο ενεργός στην συγκεκριμένη αντίδραση, καθώς παρουσιάζει σχεδόν πλήρη μετατροπή του προπανίου σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 550 °C. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 500 °C η μετατροπή του προπανίου μειώνεται σημαντικά, φτάνοντας 11% στους 400°C. Στη συνέχεια ακολουθεί ο καταλύτης Ru ο οποίος παρουσιάζει 100% μετατροπή στο θερμοκρασιακό εύρος 700-750°C, και αρχίζει να μειώνεται σε θερμοκρασίες μικρότερες από 500°C φτάνοντας στο 1% στους 420°C. Ο καταλύτης Ir στις θερμοκρασίες 600-750°C έχει περίπου ίδια μετατροπή προπανίου με το Ru, δηλαδή 100% και περίπου στους 550°C παρατηρείται πιο απότομη πτώση της μετατροπής του προπανίου σε σχέση με το Ru μέχρι τους 500°C. Στο θερμοκρασιακό εύρος 400-450°C η μετατροπή του προπανίου για τον καταλύτη Ir είναι παρόμοια με αυτή του Ru. Τέλος ο καταλύτης Re είναι ο λιγότερο ενεργός συγκριτικά με τους προηγούμενους καθώς η μετατροπή του προπανίου δεν ξεπερνά το 70% σε θερμοκρασία 740°C. Στο Σχήμα 4.2 τύπου Arrhenius όπου παρουσιάζεται ο εγγενής ρυθμός μετατροπής του προπανίου, (Εξ.2.9), για τους καταλύτες Rh, Ru, Ir και Re, παρατηρείται ότι η σειρά ενεργότητας των καταλυτών παραμένει ίδια με αυτή του Σχήματος 4.3, με το Rh να παρουσιάζει την υψηλότερη ενεργότητα ενώ αντίθετα το Re τη μικρότερη. Το Ru και το Ir φαίνεται να έχουν παρόμοια συμπεριφορά όσον αφορά τη μετατροπή και το ρυθμό μετατροπής προπανίου.



Σχήμα 4.5: Διάγραμμα της εκλεκτικότητας ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 1%Rh/Al₂O₃.

Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης για τον καταλύτη 1%Rh/Al₂O₃, στο θερμοκρασιακό εύρος 400-750 °C. Παρατηρείται ότι το H₂ παρουσιάζει τη μεγαλύτερη εκλεκτικότητα (99,90%) στη μέγιστη θερμοκρασία

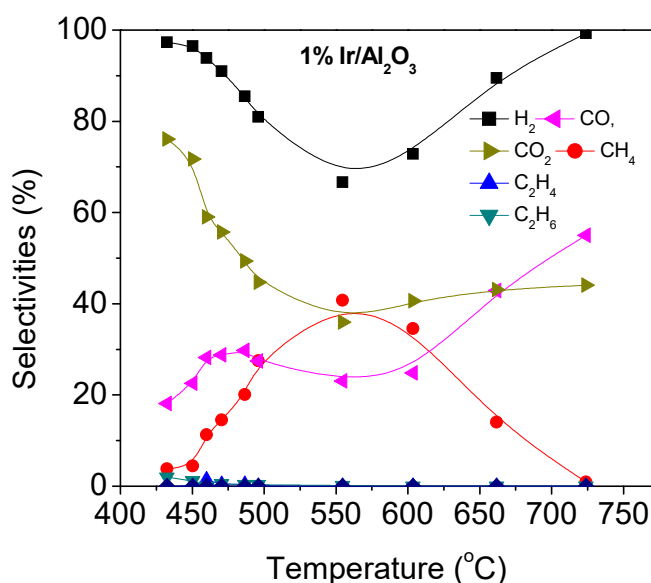
που μελετήθηκε στους 750 °C. Η εκλεκτικότητα ως προς το CO ακολουθεί ποιοτικά παρόμοια μεταβολή με αυτή της καμπύλης της S_{H_2} , με τη διαφορά ότι η εκλεκτικότητα ως προς CO παρουσιάζει πιο σταθερή και σταδιακή πτώση στο θερμοκρασιακό εύρος 650-750°C. Η μείωση των S_{H_2} και S_{CO} μεταξύ 400-500 °C συνοδεύεται από αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς το CH_4 οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες πραγματοποιείται η αντίδραση μεθανοποίησης του CO. Η εκλεκτικότητα ως προς το CO_2 αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Εκτός από την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό, το CO_2 μπορεί να παράγεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και μέσω της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης του CO με ατμό (RWGS) [15]. Ας σημειωθεί ότι αυτός ο καταλύτης δεν εμφάνισε παραγωγή άλλων παραπροϊόντων, όπως είναι το προπένιο (C_3H_6), το αιθυλένιο (C_2H_4) και το αιθάνιο (C_2H_6). Υπό ορισμένες συνθήκες αντίδρασης και ανάλογα με τη φύση του καταλύτη ένα μέρος του CO δεν υδρογονώνεται περαιτέρω, οδηγώντας σε χαμηλή εκλεκτικότητα ως προς το CH_4 σε υψηλότερες θερμοκρασίες [15].



Σχήμα 4.6: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 1%Ru/Al₂O₃

Στο Σχήμα 4.6 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης για τον καταλύτη 1%Ru/Al₂O₃, στο θερμοκρασιακό εύρος 400-720°C. Το H_2 παρουσιάζει μέγιστη εκλεκτικότητα (97,88%) στη μέγιστη θερμοκρασία που μελετήθηκε η οποία ήταν ~720°C, ελαφρώς μικρότερη σε σχέση με το Rh. Για τον καταλύτη 1%Ru/Al₂O₃ η μείωση της S_{H_2} σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι μικρότερη σε σχέση με εκείνη που παρατηρήθηκε για τον καταλύτη Rh, φανερώνοντας ότι η αντίδραση μεθανοποίησης λαμβάνει χώρα σε μικρότερο βαθμό . Η εκλεκτικότητα ως προς το CO μειώνεται σταδιακά με τη μείωση της θερμοκρασίας και σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες φαίνεται να είναι πιο σταθερή. Η εκλεκτικότητα ως προς το CH_4 παρατηρείται και εδώ

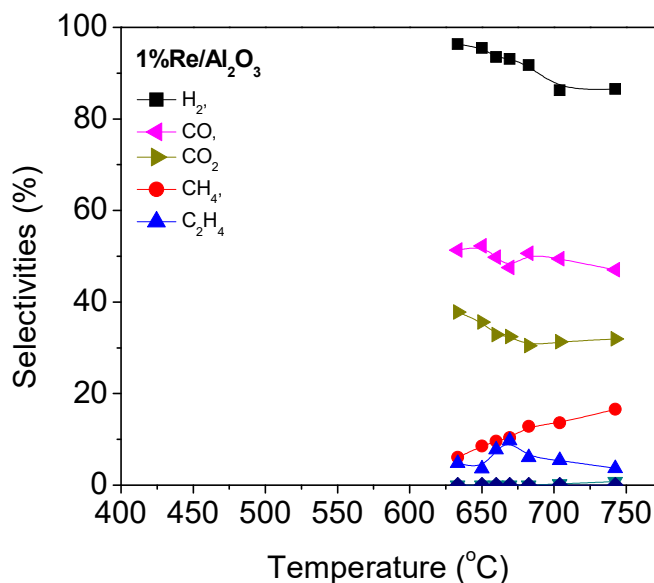
όπως και στον καταλύτη Rh ότι έχει αντίστροφη συμπεριφορά σε σχέση με το H_2 και το CO . Τέλος η εκλεκτικότητα ως προς το CO_2 παρουσιάζει σημαντική αύξηση με τη μείωση της θερμοκρασίας με μικρές αυξομειώσεις και σε θερμοκρασίες μικρότερες των $450^\circ C$ φαίνεται να ακολουθεί τη μετατόπιση της καμπύλης του H_2 . Επίσης να αναφερθεί ότι εκτός από την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό, το CO_2 μπορεί να παράγεται και μέσω της αντίδρασης WGS κυρίως σε χαμηλές θερμοκρασίες για αυτό και παρατηρείται αυτή η ραγδαία αύξηση. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η αντίδραση WGS αντιστρέφεται λόγω θερμοδυναμικών περιορισμών οδηγώντας σε παραγωγή CO με κατανάλωση CO_2 . Ο καταλύτης $1\%Ru/Al_2O_3$ κατά την αντίδραση της αναμόρφωσης όπως και ο καταλύτης $1\%Rh/Al_2O_3$ δεν εμφάνισε παραγωγή άλλων παραπροϊόντων, όπως είναι το C_3H_6 , το C_2H_4 και το C_2H_6 .



Σχήμα 4.7: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη $1\%Ir/Al_2O_3$

Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης για τον καταλύτη $1\%Ir/Al_2O_3$, στο θερμοκρασιακό εύρος $400-720^\circ C$. Παρατηρείται ότι και σε αυτό τον καταλύτη το H_2 παρουσιάζει μέγιστη εκλεκτικότητα (99,31%) στη μέγιστη θερμοκρασία που μελετήθηκε η οποία ήταν $\sim 720^\circ C$. Συνεχίζει με μείωση καθώς μειώνεται η θερμοκρασία και σε θερμοκρασίες μικρότερες των $500^\circ C$ αυξάνεται. Η εκλεκτικότητα ως προς το CO παρουσιάζει ομοιότητες με αυτή του H_2 , μέχρι τους $\sim 480^\circ C$ και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες συνεχίζει να μειώνεται. Η εκλεκτικότητα ως προς το CH_4 παρατηρείται και εδώ όπως και στους καταλύτες Rh, Ru ότι έχει αντίστροφη συμπεριφορά σε σχέση με το H_2 . Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες φαίνεται να μειώνεται με πιο ραγδαίο ρυθμό συγκριτικά με το CO . Η εκλεκτικότητα ως προς το CO_2 εμφανίζει πιο σταθερή μετατόπιση με τη μείωση της θερμοκρασίας, φτάνοντας στους $450^\circ C$ και συνεχίζει με σημαντική αύξηση όπως συμβαίνει και με

τον καταλύτη Ru. Τέλος, σε θερμοκρασίες (<450°C) εμφανίζουν εκλεκτικότητα το C₂H₄ και το C₂H₆, γεγονός το οποίο οφείλεται σε αντιδράσεις διάσπασης του C₃H₈ και υδρογόνωσης του C₂H₄, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι το Ir δεν είναι κατάλληλος καταλύτης για την αναμόρφωση του προπανίου με ατμό.



Σχήμα 4.8: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 1%Re/Al₂O₃

Στο Σχήμα 4.8 απεικονίζονται οι εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης για τον καταλύτη 1%Re/Al₂O₃, στο θερμοκρασιακό εύρος 630-740°C. Σε αυτό τον καταλύτη το H₂ παρουσιάζει τη μέγιστη εκλεκτικότητα (96,32%) στη χαμηλότερη θερμοκρασία που μελετήθηκε στους 633 °C σε αντίθεση με τους 3 προηγούμενους καταλύτες που παρουσίαζαν τη μέγιστη εκλεκτικότητα στη μεγαλύτερη θερμοκρασία που μελετήθηκε. Η εκλεκτικότητα ως προς το CO είναι γενικά σταθερή σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος με ελάχιστες αυξομειώσεις. Η εκλεκτικότητα ως προς το CH₄ και για τον καταλύτη Re φαίνεται να έχει αντίστροφη συμπεριφορά από αυτή του H₂, καθώς αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας από 6% σε 13%, λόγω των αντιδράσεων μεθανοποίησης των CO και CO₂. Η εκλεκτικότητα ως προς το CO₂ παρουσιάζει μικρή άνοδο με μείωση της θερμοκρασίας. Τέλος ο καταλύτης Re εμφάνισε μεγαλύτερες εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα διάσπασης σε σχέση με το Ir.

Συγκρίνοντας τους 4 καταλύτες, βέλτιστη συμπεριφορά παρουσιάζει ο καταλύτης Rh ο οποίος είναι ήδη ενεργός από τους 400°C και οδηγεί σε πλήρη μετατροπή προπανίου από τους 590°C. Ακολουθούν οι καταλύτες Ru και Ir με ενδιάμεση συμπεριφορά, καθώς καθίστανται ενεργοί από τους 650°C. Ο καταλύτης Re είναι

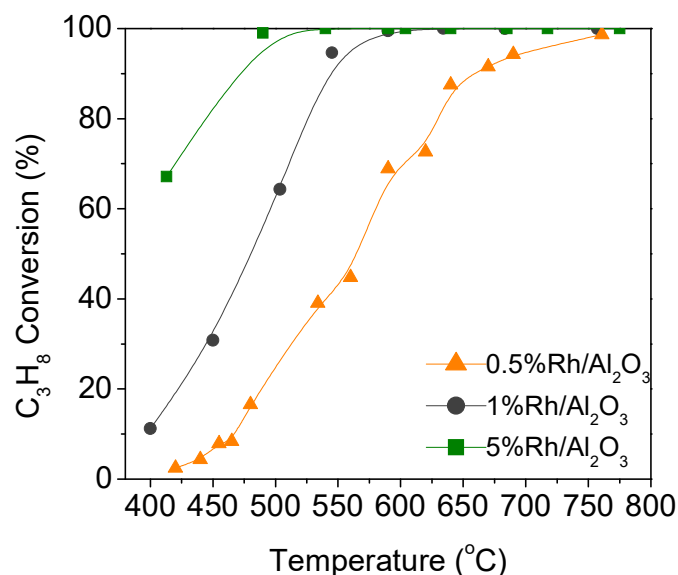
ανενεργός αφού απαιτούνται θερμοκρασίες υψηλότερες από 750°C για την επίτευξη μετατροπής C_3H_8 μεγαλύτερη του 70%. Όσον αφορά τη σύγκριση των εκλεκτικότητων οι καταλύτες που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη εκλεκτικότητα ως προς το H_2 είναι το Rh και το Ir οι οποίοι σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 700°C αγγίζουν το 100%. Ακολουθεί με μικρή διαφορά η εκλεκτικότητα ως προς το H_2 για το Ru που έφτασε το 97% και ο καταλύτης Re παρουσίασε σε αυτές τις θερμοκρασίες εκλεκτικότητα ως προς το H_2 86%. Η χαμηλότερη εκλεκτικότητα που παρουσίασε ο καταλύτης Re ήταν αναμενόμενη καθώς, δεν παρουσίασε πλήρη μετατροπή προπανίου, ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες (<500°C) οι καταλύτες Rh, Ir και Ru εμφανίζουν μείωση της S_{H_2} με αύξηση της θερμοκρασίας λόγω των αντιδράσεων μεθανοποίησης του CO και CO₂, ενώ σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 700°C η S_{H_2} αυξάνεται ξανά λόγω των αντιδράσεων αναμόρφωσης του CH₄ και C₃H₈ ή/και της RWGS. Σε αντίθεση με τον καταλύτη Re του οποίου η εκλεκτικότητα ως προς H_2 μειώνεται προοδευτικά με αύξηση της θερμοκρασίας. Η εμφάνιση $S_{C_2H_4}$ και $S_{C_2H_6}$ στους καταλύτες Ir, Re, που ήταν και οι λιγότερο ενεργοί πιθανόν να οφείλεται σε αντιδράσεις διάσπασης του C₃H₈ και υδρογόνωσης του C₂H₄.

Τα παραπάνω αποτελέσματα συμφωνούν με τα συμπεράσματα προηγούμενων ερευνών, όπως εκείνων που δημοσιεύτηκαν από τους Kolb et. al [21], οι οποίοι εξέτασαν το Rh, το Pt και το Ni και κατέληξε ότι το Rh είναι πιο ενεργό και εκλεκτικό συγκριτικά με τα άλλα δύο μέταλλα. Ακόμη μια έρευνα των Gandhi et.al [45] στην οποία μελετήθηκε η καταλυτική συμπεριφορά διάφορων μετάλλων μέσω της αναμόρφωσης με ατμό αναφέρει ότι η σειρά ενεργότητάς τους για την παραγωγή υδρογόνου είναι η εξής: Ni~ Re< Ru< Pt< Ir~ Rh. Από τις μελέτες αυτές έχει προκύψει ότι οι καταλύτες Rh και Ru υποστηριγμένοι σε Al₂O₃ είναι γενικά πιο ενεργοί και εκλεκτικοί για την παραγωγή H_2 μέσω της αναμόρφωσης προπανίου με ατμό σε σχέση με τους καταλύτες Re. Ειδικά ο καταλύτης Rh βρέθηκε ότι οδηγεί σε πλήρη μετατροπή προπανίου ήδη από τους 550 °C [21], το οποίο συμφωνεί με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

4.3 Επίδραση φόρτισης μετάλλου

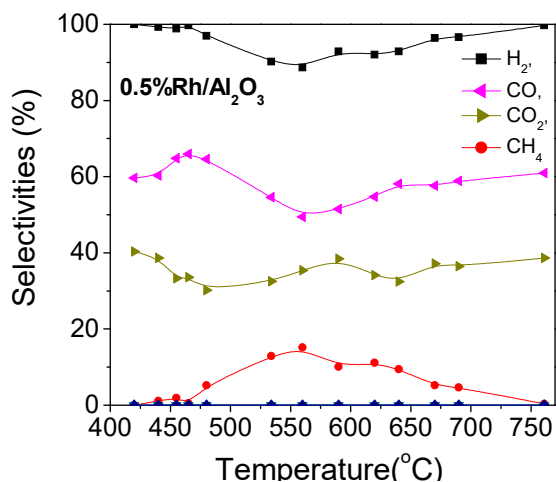
4.3.1 Επίδραση της φόρτισης σε Rh

Η επίδραση της φόρτισης του καταλύτη σε μέταλλο μελετήθηκε σε καταλύτες Rh υποστηριγμένους σε φορέα Al_2O_3 μεταβάλλοντας την περιεκτικότητα σε Rh από 0.5 έως 5.0 wt.%. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 4.9, στο οποίο παρουσιάζεται η μετατροπή του προπανίου (%) συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης.

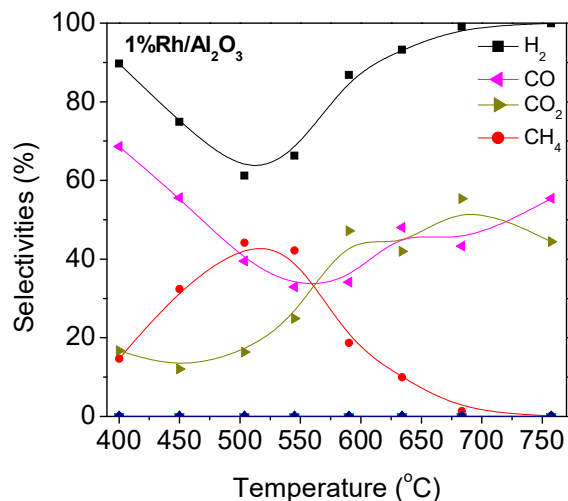


Σχήμα 4.9: Μετατροπή του C_3H_8 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 0,5-5.0 %Rh/ Al_2O_3 .

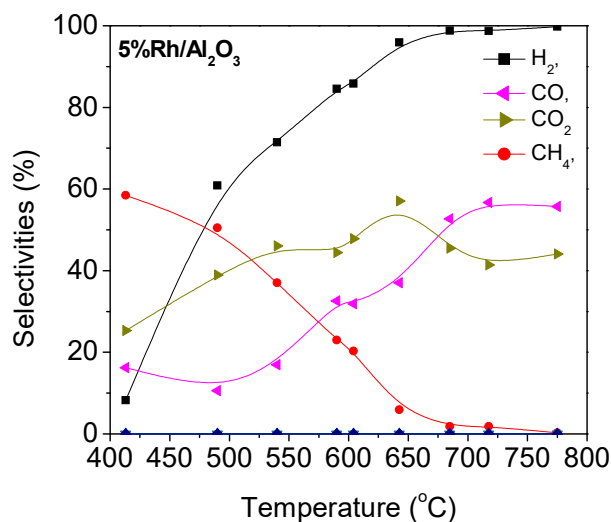
Τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.9 δείχνουν ότι αύξηση της περιεκτικότητας του Rh από 0.5 σε 5.0 wt.% οδηγεί σε μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής του C_3H_8 προς σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ο καταλύτης με φόρτιση 1 wt.% παρουσίασε πολύ καλά αποτελέσματα δείχνοντας ότι είναι αρκετά ενεργός ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες, καθώς η μετατροπή του C_3H_8 άρχισε να μειώνεται σημαντικά σε θερμοκρασίες μικρότερες των 500°C φτάνοντας στο 11% στους 400°C . Όσον αφορά τον καταλύτη 0.5%Rh/ Al_2O_3 παρατηρείται ότι ενεργοποιείται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 420°C ενώ απαιτούνται θερμοκρασίες υψηλότερες από 750°C για την επίτευξη πλήρους μετατροπής.



Σχήμα 4.10: Εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0,5%Rh/Al₂O₃



Σχήμα 4.11: Εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 1%Rh/Al₂O₃.

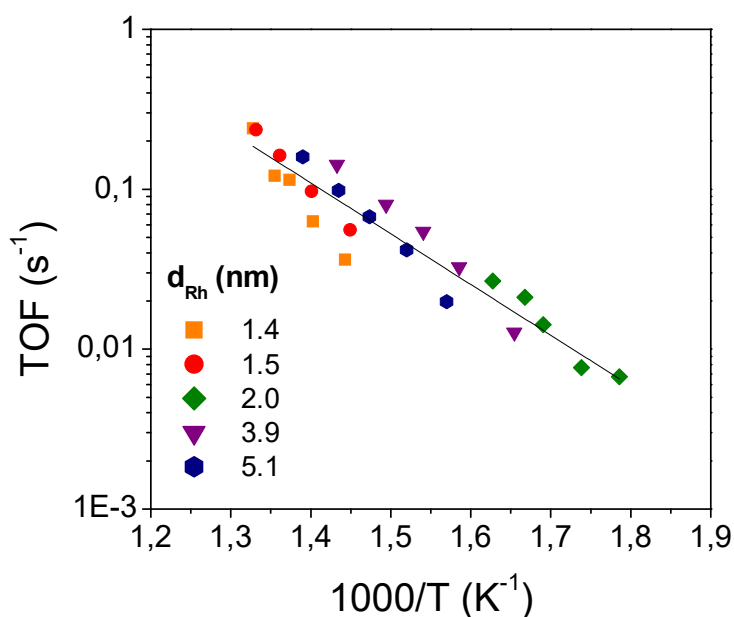


Σχήμα 4.12: Εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 5%Rh/Al₂O₃.

Από τα διαγράμματα των εκλεκτικοτήτων ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης των καταλυτών Rh με μεταλλική φόρτιση από 0.5 σε 5.0 wt.%, παρατηρείται ότι τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης είναι τα H₂, CO, CO₂ και CH₄. Καθώς αυξάνεται η φόρτιση σε μέταλλο ευνοούνται οι αντιδράσεις μεθανοποίησης των CO και CO₂ σε χαμηλές θερμοκρασίες, καθώς παρατηρείται αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς το CH₄ και μείωση της εκλεκτικότητας ως προς το H₂. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η παραγωγή μεθανίου καταστέλλεται πιθανόν λόγω κατανάλωσης του, μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης του CH₄ με ατμό οδηγώντας στη παραγωγή CO και H₂. Η τελευταία αντίδραση φαίνεται ότι ευνοείται με αύξηση της περιεκτικότητας σε μέταλλο.

4.3.2 Επίδραση της φόρτισης του καταλύτη και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του Rh

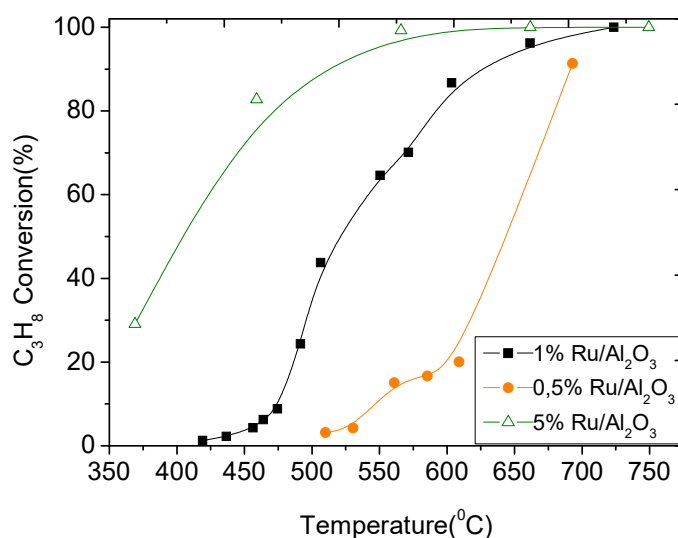
Η επίδραση του μεγέθους κρυσταλλιτών Rh στην καταλυτική ενεργότητα μελετήθηκε σε καταλύτες Rh/ γ -Al₂O₃ με διαφορετικές φορτίσεις και μεγέθη κρυσταλλιτών, υπό διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης, όπου η μετατροπή του προπανίου διατηρήθηκε κάτω από 10-15%. Οι συχνότητες αναστροφής της μετατροπής του προπανίου υπολογίσθηκαν χρησιμοποιώντας τις τιμές της διασποράς του Rh που προέκυψαν από τις μετρήσεις εκλεκτικής χημειορόφησης με H₂ και παρουσιάζονται στο διάγραμμα τύπου Arrhenius του Σχήματος 4.13. Επειδή το μέγεθος των σωματιδίων του Rh σε αυτούς τους καταλύτες δεν μεταβάλλεται σημαντικά (1.4-2.0 nm), παρασκευάστηκαν επιπλέον δύο καταλύτες με φόρτιση 5%Rh, οι οποίοι πριν το στάδιο της αναγωγής πυρώθηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα το μέγεθος των σωματιδίων του Rh να αυξηθεί σε 5.1 nm. Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης μετρήθηκε και για αυτούς τους καταλύτες και τα αποτελέσματα συμπεριλαμβάνονται στο Σχήμα 4.13. Παρατηρείται ότι ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης δεν εξαρτάται από τη φόρτιση ή το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του Rh τουλάχιστον στο εύρος 1.4- 5.1 nm και υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες.



Σχήμα 4.13: Επίδραση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του Rh στη συχνότητα αναστροφής του C₃H₈ σε καταλύτες 0,5 -5.0%Rh/Al₂O₃.

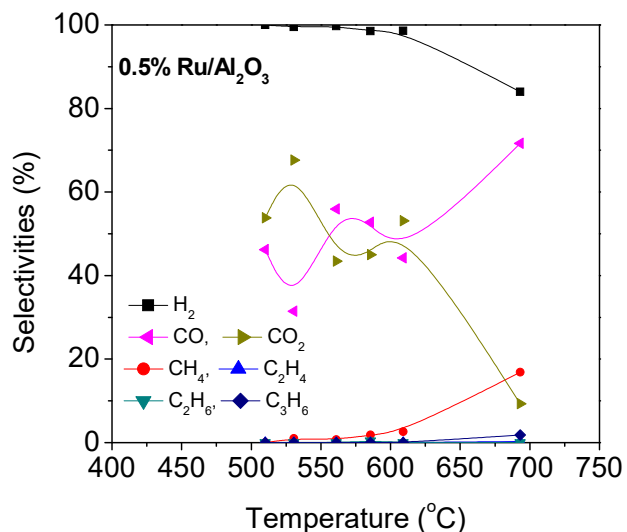
4.3.3 Επίδραση της φόρτισης σε Ru

Η επίδραση της φόρτισης του καταλύτη σε μέταλλο μελετήθηκε και σε καταλύτες Ru υποστηριγμένους σε φορέα Al_2O_3 μεταβάλλοντας την περιεκτικότητα σε Ru από 0,5 σε 5.0 wt.%. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 4.14, στο οποίο παρουσιάζεται η μετατροπή του προπανίου (%) συναρτήσει της θερμοκρασίας της αντίδρασης.

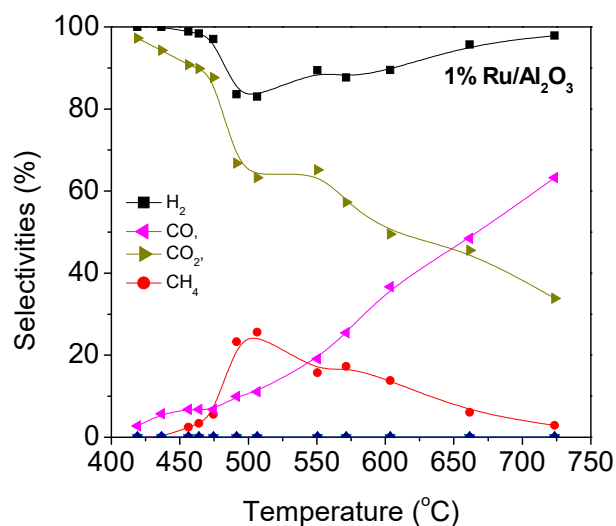


Σχήμα 4.14: Μετατροπή του C_3H_8 συναρτήσει της θερμοκρασίας της αντίδρασης για τους καταλύτες 0,5-5.0%Ru/ Al_2O_3 .

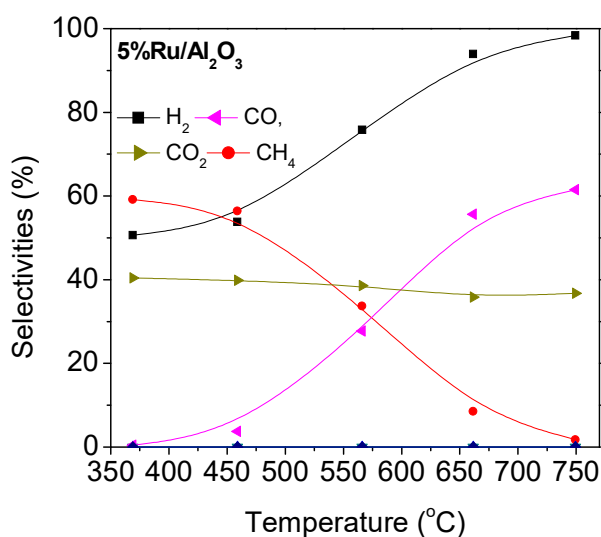
Η αύξηση της περιεκτικότητας του καταλύτη σε Ru από 0.5 σε 5.0 wt.% οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς. Ιδιαίτερα για φόρτιση ίση με 5.0 wt.% η μετατροπή του προπανίου γίνεται πλήρης ήδη από την θερμοκρασία των 560°C ενώ στην ίδια θερμοκρασία ο καταλύτης 0.5%Ru/ Al_2O_3 εμφανίζει μετατροπή ίση με 15%. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αύξηση της μετατροπής του C_3H_8 σε δεδομένη θερμοκρασία με αύξηση της περιεκτικότητας σε Ru είναι σημαντικά μεγαλύτερη (Σχήμα 4.14) σε σχέση με εκείνη που συζητήθηκε παραπάνω μεταβάλλοντας την περιεκτικότητα σε Rh (Σχήμα 4.9).



Σχήμα 4.15: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0,5%Ru/Al₂O₃.



Σχήμα 4.16: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 1%Rh/Al₂O₃.



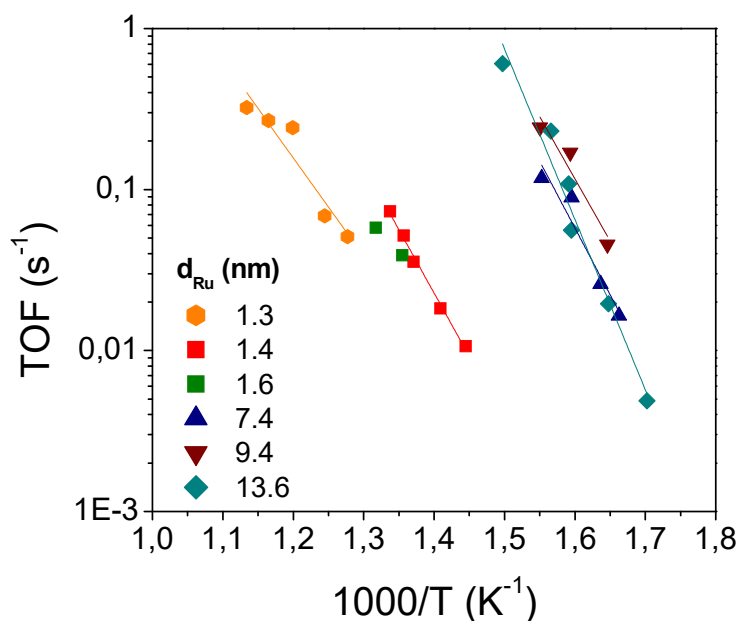
Σχήμα 4.17: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 5%Rh/Al₂O₃.

Όσον αφορά την κατανομή των προϊόντων για τους καταλύτες 0.5-5 wt.%,Ru , παρατηρείται ότι τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης είναι τα H₂, CO, CO₂ και CH₄. Καθώς αυξάνεται η φόρτιση σε Ru ευνοείται η αντίδραση της μεθανοποίησης του CO₂, καθώς παρατηρείται αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς το CH₄ και μείωση της εκλεκτικότητας ως προς το H₂. Η βασική διαφορά που παρατηρείται σε σχέση με τους καταλύτες Rh είναι ότι στους καταλύτες Ru με φόρτιση μεγαλύτερη από 1 wt.% η εκλεκτικότητα ως προς CO σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι σημαντικά μικρότερη (σχεδόν ίση με το μηδέν σε χαμηλές θερμοκρασίες), γεγονός που φανερώνει ότι λαμβάνει χώρα κυρίως η μεθανοποίηση του CO₂ και όχι του CO. Η αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς CO που παρατηρείται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία υποδεικνύει ότι πραγματοποιείται παράλληλα και η RWGS. Για τον καταλύτη 0.5

wt.%,Ru παρατηρήθηκε επίσης παραγωγή μικρών ιχνών C_2H_4 , C_2H_6 και C_3H_6 , τα οποία οφείλονται στις αντιδράσεις διάσπασης του C_3H_8 και υδρογόνωσης του παραγόμενου C_2H_4 , καθώς και στην αντίδραση αφυδρογόνωσης του C_3H_8 .

4.3.4 Επίδραση της φόρτισης του καταλύτη και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του Ru

Η επίδραση του μεγέθους κρυσταλλιτών Ru στην καταλυτική ενεργότητα μελετήθηκε στην επιφάνεια καταλυτών Ru/ γ - Al_2O_3 με διαφορετικές φορτίσεις και μεγέθη κρυσταλλιτών, υπό διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης, όπου η μετατροπή του προπανίου διατηρήθηκε κάτω από 15-10%. Οι συχνότητες αναστροφής της μετατροπής του προπανίου υπολογίσθηκαν χρησιμοποιώντας τις τιμές της διασποράς του Ru που προέκυψαν από τις μετρήσεις της εκλεκτικής χημειορόφησης H_2 και παρουσιάζονται στο διάγραμμα Arrhenius του Σχήματος 4.18. Για την εκτενέστερη μελέτη της επίδρασης του μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου παρασκευάστηκαν επιπλέον τρεις καταλύτες με φόρτιση 5%Ru, οι οποίοι πριν το στάδιο της αναγωγής πυρώθηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες. Με τον τρόπο αυτό επιτεύχθηκε αύξηση των σωματιδίων του Ru έως 13.6 nm. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.18, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του Ru επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική ενεργότητα, καθώς η συχνότητα αναστροφής του προπανίου αυξάνεται περίπου κατά 3 τάξεις μεγέθους με αύξηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του Ru από 1.3 σε 13.6 nm.

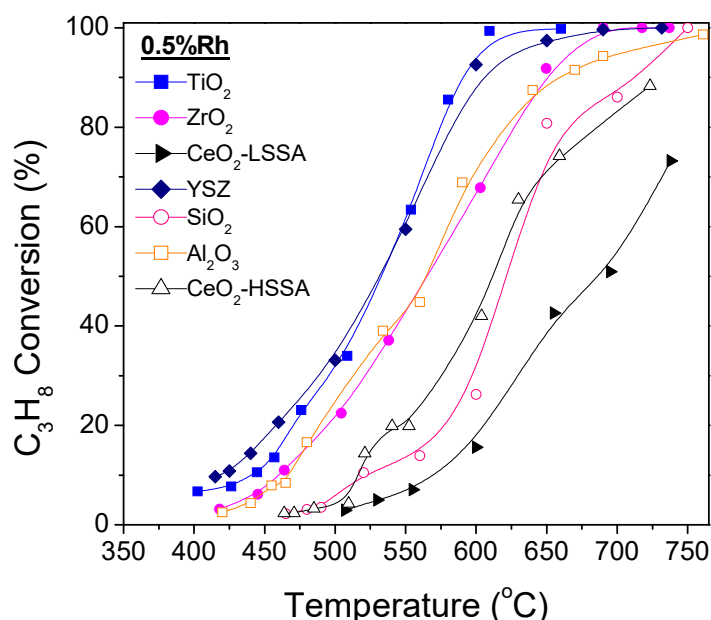


Σχήμα 4.18: Επίδραση του μέσου μεγέθους των σωματιδίων του Ru στη συχνότητα αναστροφής του C_3H_8 σε καταλύτες 0.5-5.0%Ru/ Al_2O_3

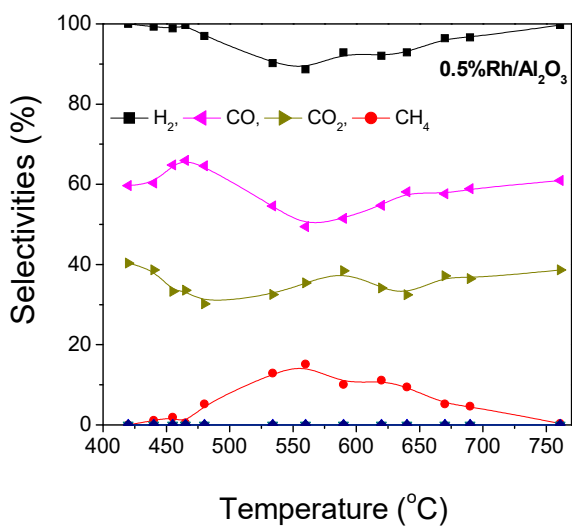
Από τα παραπάνω αποτελέσματα προέκυψε ότι ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης δεν εξαρτάται από τη φόρτιση ή το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του Rh τουλάχιστον στο εύρος 1.4-5.1 nm και υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες. Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με προηγούμενη εργασία [23], στην οποία βρέθηκε ότι ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης είναι ανεξάρτητος από το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του ροδίου σε υψηλές θερμοκρασίες και ελαφρώς εξαρτώμενος σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο άλλες έρευνες αναφέρουν ότι, τα αποτελέσματα για την επίδραση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του Rh στον ρυθμό της αντίδρασης είναι συχνά αντιφατικά και φαίνεται να υπάρχει σημαντική εξάρτηση από τις πειραματικές συνθήκες που επικρατούν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων (π.χ θερμοκρασία αντίδρασης, πίεση, μεθανοποίηση του CO ή του CO₂, σύσταση τροφοδοσίας). Σημαντική αναφορά γίνεται και στις πρωτογενείς αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες, συμπεριλαμβανομένων των αντιδράσεων μετατόπισης του CO με ατμό (WGS) και υδρογόνωσης του CO/CO₂, καθώς η παρατηρούμενη επίδραση του μέσου μεγέθους των σωματιδίων στην καταλυτική ενεργότητα πιθανό να σχετίζεται με την διεξαγωγή τους. Ας σημειωθεί ότι η αντίδραση WGS δεν εξαρτάται από τη μεταλλική φόρτιση ή το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου [30]. Από την άλλη πλευρά, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του Ru επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική ενεργότητα, καθώς η συχνότητα αναστροφής του προπανίου έχει βρεθεί ότι αυξάνεται περίπου κατά 3 τάξεις μεγέθους με αύξηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του Ru από 1.3 σε 13.6 nm [30,31]. Τα παραπάνω αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με πολλές έρευνες [30,31,32] και μπορούν να εξηγηθούν, λαμβάνοντας υπόψη ότι ο ρυθμός των αντιδράσεων της υδρογόνωσης αυξάνεται δραστικά, με αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του ρουθηνίου, ενώ ο ρυθμός της αντίδρασης WGS παραμένει ανεπηρέαστος με την μεταβολή αυτής της παραμέτρου.

4.4 Επίδραση της φύσης του φορέα

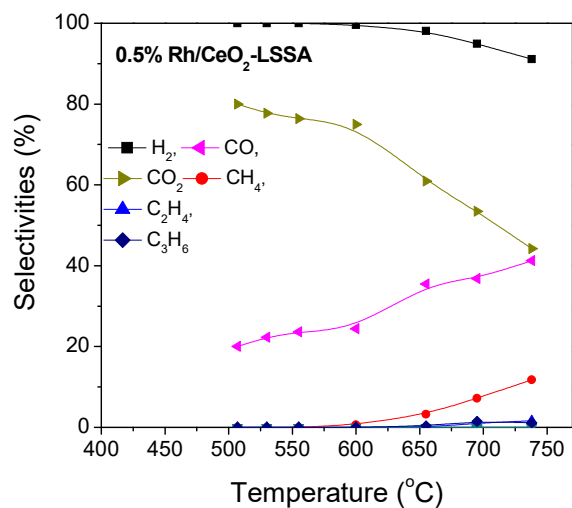
Η επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά μελετήθηκε σε καταλύτες Rh 0.5 wt.% υποστηριγμένων στα εμπορικά διαθέσιμα οξείδια μετάλλων TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 -LSSA, CeO_2 -HSSA, YSZ, SiO_2 και Al_2O_3 . Όσον αφορά τη σίρια, εξετάστηκαν δύο διαφορετικά δείγματα που χαρακτηρίζονται από διαφορετική ειδική επιφάνεια (LSSA-Low Specific Surface Area και HSSA-High Specific Surface Area), προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση αυτής της παραμέτρου στη καταλυτική συμπεριφορά. Τα αποτελέσματα της μετατροπής του C_3H_8 συναρτήσει της θερμοκρασίας της αντίδρασης παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.19 και έδειξαν ότι η φύση του φορέα επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική ενεργότητα. Αναλυτικότερα, όταν το Rh διασπείρεται σε φορέα YSZ και TiO_2 , ενεργοποιείται περίπου στους 400 °C και φτάνει σε πλήρη μετατροπή του προπανίου περίπου στους 570 °C. Ακολουθούν οι καταλύτες Rh υποστηριγμένοι στους φορείς ZrO_2 και Al_2O_3 και με ενδιάμεση συμπεριφορά, καθώς καθίστανται ενεργοί σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 430°C και οδηγούν σε υψηλές μετατροπές πάνω από τους 650°C. Οι καταλύτες Rh που διασπείρονται στους φορείς SiO_2 , CeO_2 -LSSA και CeO_2 -HSSA είναι λιγότεροι ενεργοί σε θερμοκρασίες πρακτικού ενδιαφέροντος. Ας σημειωθεί ότι αύξηση της ειδικής επιφάνειας του CeO_2 οδηγεί σε μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής του προπανίου προς χαμηλότερες θερμοκρασίες.



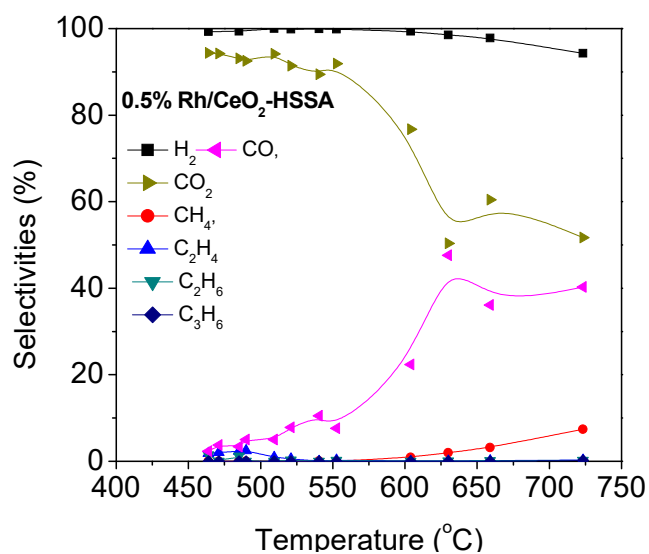
Σχήμα 4.19: Επίδραση της φύσης του φορέα στη μετατροπή του C_3H_8 συναρτήσει της θερμοκρασίας της αντίδρασης.



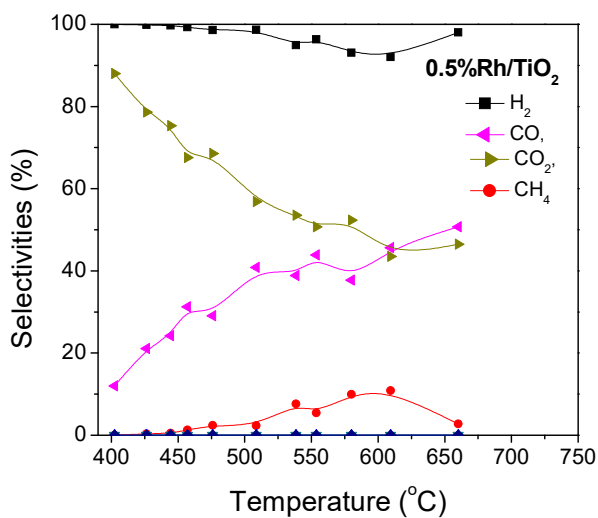
Σχήμα 4.20: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.5%Rh/Al₂O₃.



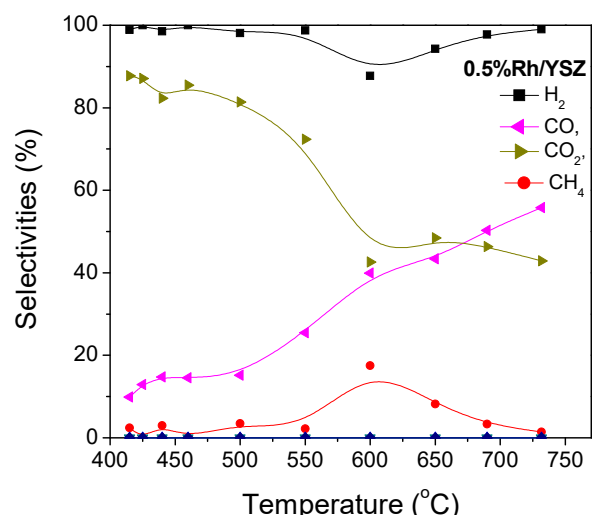
Σχήμα 4.21: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.5%Rh/CeO₂-LSSA



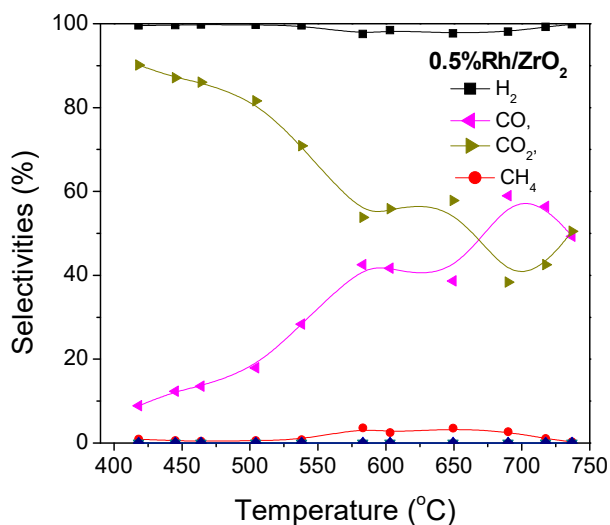
Σχήμα 4.22: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.5%Rh/CeO₂-HSSA



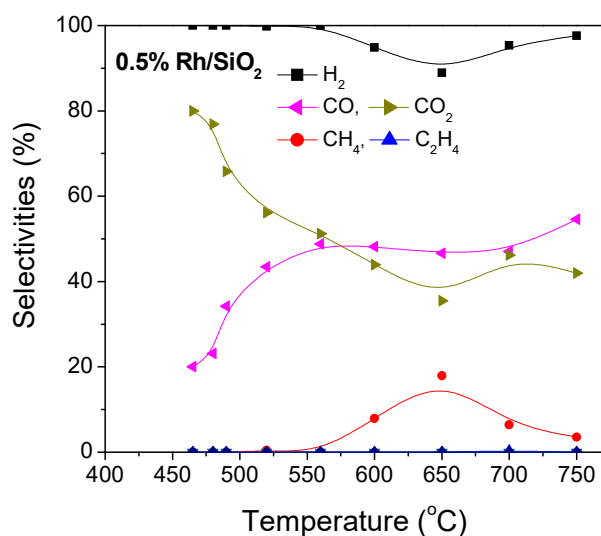
Σχήμα 4.23: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.5%Rh/TiO₂.



Σχήμα 4.24: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.5%Rh/YSZ.



Σχήμα 4.25: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.5%Rh/ZrO₂.



Σχήμα 4.26: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.5%Rh/SiO₂.

Παρατηρείται ότι για τους καταλύτες Rh, τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης είναι τα H₂, CO₂, CO ενώ παράγονται και μικρές ποσότητες CH₄. Η φύση του φορέα επηρεάζει σημαντικά τόσο τη μετατροπή του C₃H₈ όσο και την εκλεκτικότητα προς τα προϊόντα της αντίδρασης, με τον καταλύτη Rh/TiO₂ να παρουσιάζει την υψηλότερη μετατροπή C₃H₈ και την υψηλότερη απόδοση προς H₂. Ακολουθούν οι καταλύτες Rh/YSZ, Rh/SiO₂ και Rh/ZrO₂ ενώ οι καταλύτες Rh/CeO₂-LSSA και Rh/CeO₂-HSSA

είναι οι λιγότεροι αποδοτικοί. Οι καταλύτες Rh/Al₂O₃ και Rh/SiO₂ παρουσιάζουν ενδιάμεση συμπεριφορά. Η εκλεκτικότητα ως προς CH₄ σε όλες τις περιπτώσεις είναι πολύ χαμηλή. Η μείωση του S_{CH₄} σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε συνδυασμό με την αντίστοιχη αύξηση των S_{CO} και S_{H₂} οφείλεται στην εμφάνιση της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό. Ο καταλύτης Rh/Al₂O₃, παρουσιάζει υψηλότερες εκλεκτικότητες ως προς CO και CO₂ σε ολόκληρο το εύρος της θερμοκρασίας που εξετάστηκε. Αυτό είναι πιο πιθανό να σχετίζεται με την αντίδραση WGS αυτού του καταλύτη σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.[30]

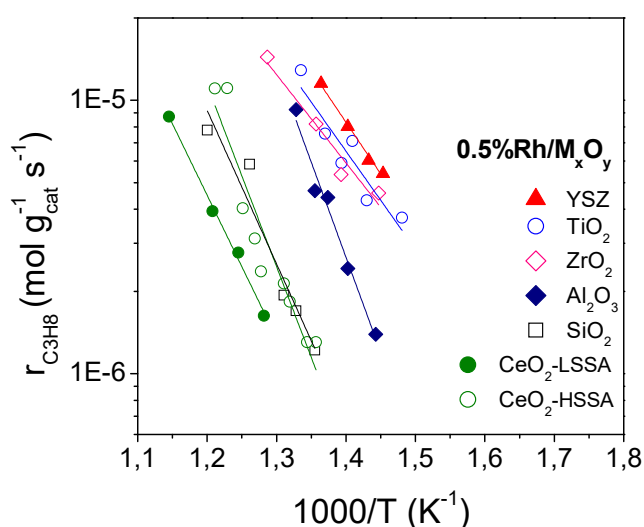
Τα αποτελέσματα που προκύπτουν δείχνουν ξεκάθαρα ότι η καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα του Rh για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του φορέα, με τους καταλύτες Rh /YSZ και Rh /TiO₂ να εμφανίζουν τη βέλτιστη απόδοση. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το μέγεθος των κρυσταλλινών του ροδίου κυμαίνεται στο στενό εύρος των 1,0-1,5 nm για αυτό το σύνολο καταλυτών και, επομένως, η κατάταξη των καταλυτών που παρατηρήθηκε, αποδίδεται αποκλειστικά στην επίδραση του φορέα. Εκτός αυτού, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο ειδικός ρυθμός αντίδρασης είναι πρακτικά ανεξάρτητος από το μέγεθος των κρυσταλλινών Rh. Η ισχυρή επίδραση του φορέα στη αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό έχει αναφερθεί προηγουμένως από διάφορες ερευνητικές ομάδες. Για παράδειγμα, οι Alphonse et al. [25] διαπίστωσαν ότι η μετατροπή προπανίου ήταν πάνω από τρεις φορές υψηλότερη όταν το Rh υποστηρίζεται σε TiO₂ ή CeO₂-ZrO₂ σε σύγκριση με την Al₂O₃. Αυτό το αποτέλεσμα αποδόθηκε στην υψηλή κινητικότητα οξυγόνου που χαρακτηρίζει τους φορείς TiO₂ και CeO₂-ZrO₂, οι οποίοι ήταν σε θέση να οξειδώσουν τα ενδιάμεσα παραγόμενα είδη που περιείχαν άνθρακα χρησιμοποιώντας το πλεγματικό οξυγόνο του φορέα. Από την άλλη πλευρά, ο φορέας Al₂O₃ είναι πολύ όξινος και χαρακτηρίζεται από χαμηλή ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου. Επομένως, η μεταφορά οξυγόνου από τον φορέα δεν διευκολύνεται με αποτέλεσμα την παραγωγή διαφορετικού αριθμού και ανθρακούχων ενώσεων, και συνεπώς χαμηλότερη δραστηριότητα του καταλύτη. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, αυτό οφείλεται στην σημαντικά υψηλότερη αναλογία CO/CO₂ που παρατηρήθηκε για τον καταλύτη ροδίου υποστηριγμένο σε Al₂O₃, το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης. Οι Li et al. [24] ανέφεραν ότι η μετατροπή προπανίου στους 500 °C που αυξάνεται από 56% σε 100%, εξαρτάται από τη φύση του φορέα, ακολουθώντας την παρακάτω σειρά Rh/CeO₂<Rh/Al₂O₃<Rh/20%CeO₂-Al₂O₃. Η βέλτιστη δραστηριότητα του Rh/20%CeO₂-Al₂O₃ αποδίδεται στη δημιουργία μεγάλης διεπιφάνειας CeO₂-Al₂O₃, η οποία οδηγεί σε καλά διεσπαρμένους καταλύτες Rh. Επιπλέον, οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του Rh και του φορέα στον οποίο διασπείρεται ενισχύουν την αναγωγιμότητα και του CeO₂ και του οξειδίου του ροδίου, οδηγώντας σε υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα. Ομοίως οι Yu et al. [46] δημοσίευσαν ότι οι αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα που προκλήθηκαν κατά την αναγωγή του υδρογόνου ήταν ισχυρότερες για τον καταλύτη Rh/TiO₂, ο οποίος καταλύει την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό πολύ πιο αποτελεσματικά από το συμβατικό Rh/Al₂O₃, σε συμφωνία με αυτά που προέκυψαν στην παρούσα μελέτη. Ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου και φορέα βρέθηκε επίσης ότι

προλαμβάνουν τη σύντηξη των κρυσταλλιτών του μετάλλου, βελτιώνοντας έτσι την καταλυτική δραστηριότητα και την ανθεκτικότητα στην εναπόθεση άνθρακα των υποστηριγμένων καταλυτών Ir και Rh [25,47].

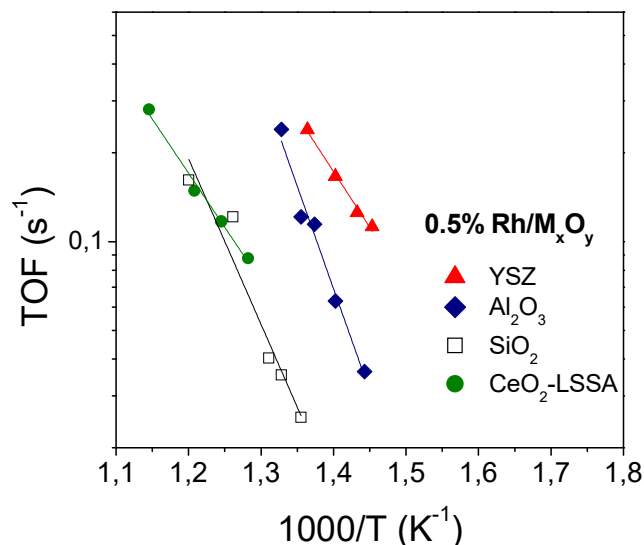
4.4.1 Επίδραση της φύσης του φορέα στη συχνότητα αναστροφής (TOF) του προπανίου για καταλύτες Rh μεταλλικής φόρτισης 0.5 wt. %.

Στα παρακάτω διαγράμματα τύπου Arrhenius 4.27 και 4.28, παρουσιάζεται ο εγγενής ρυθμός ανά γραμμάριο καταλύτη και ανά επιφανειακό άτομο μετάλλου, αντίστοιχα σε καταλύτες Rh υποστηριγμένους σε εμπορικούς φορείς. Όσον αφορά τον ρυθμό της αντίδρασης ανά γραμμάριο καταλύτη (Σχήμα 4.27) παρατηρείται ότι η σειρά ενεργότητας είναι ίδια με αυτήν που συζητήθηκε παραπάνω (Σχήμα 4.19), και συγκεκριμένα $\text{YSZ} > \text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{CeO}_2$.

Για τη συχνότητα αναστροφής, TOF, έχει πραγματοποιηθεί χαρακτηρισμός μόνο για τους καταλύτες Rh που είναι υποστηριγμένοι στους εμπορικούς φορείς CeO_2 -LSSA, Al_2O_3 , SiO_2 και YSZ (Πίνακας 2.2). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.28, ο ειδικός ρυθμός της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του φορέα, με τον καταλύτη Rh/YSZ, να εμφανίζεται κατά περίπου μία τάξη μεγέθους πιο ενεργός σε σχέση με τους καταλύτες Rh/ SiO_2 και Rh/ CeO_2 .



Σχήμα 4.27: Επίδραση της φύσης του φορέα στον ρυθμό της αντίδρασης ανά γραμμάριο καταλύτη για την αντίδραση αναμόρφωσης του C_3H_8 με ατμό σε καταλύτες 0.5%Rh/ M_xO_y

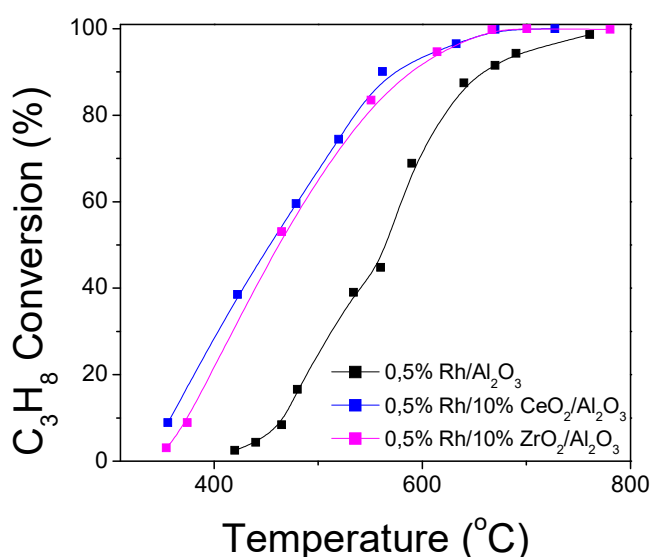


Σχήμα 4.28: Επίδραση της φύσης του φορέα στη συχνότητα αναστροφής του C_3H_8 σε καταλύτες 0.5%Rh/ M_xO_y

4.5 Επίδραση της χρήσης μεικτών οξειδίων ως φορείς.

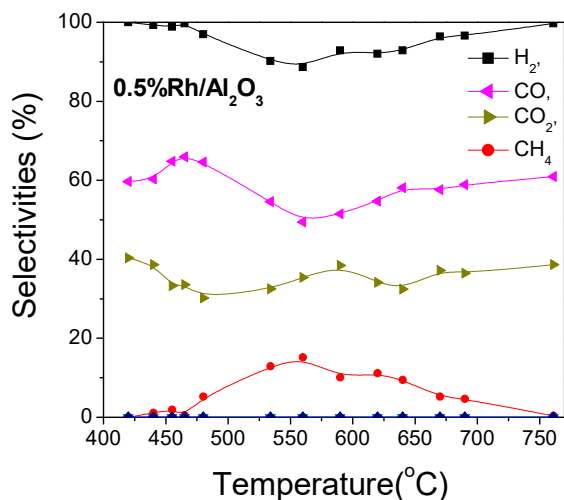
Με σκοπό να εξεταστεί η επίδραση της χρήσης μεικτών οξειδίων ως φορείς παρασκευάστηκαν οξείδια 10%MxOy-Al₂O₃ (όπου MxOy: CeO₂, ZrO₂), και CeO₂-ZrO₂ με τη μέθοδο του υγρού εμπορισμού και τη μέθοδο της συγκαταβύθισης, αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 4.29 φαίνεται η μετατροπή του προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας καταλυτών 0.5%Rh υποστηριγμένων στα μεικτά οξείδια 10%CeO₂-Al₂O₃ και 10%ZrO₂-Al₂O₃ σε σύγκριση με τον καταλύτη 0.5%Rh/Al₂O₃. Παρατηρείται ότι η προσθήκη οξειδίων μετάλλων (10 wt.%) στο φορέα Al₂O₃ οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς του Rh, καθώς η μετατροπή του προπανίου για αυτούς τους καταλύτες σε δεδομένη θερμοκρασία είναι σχεδόν διπλάσια από αυτήν του καταλύτη Rh/Al₂O₃.

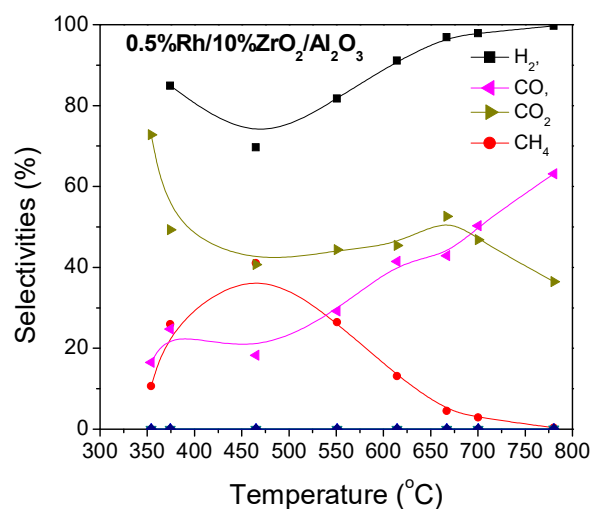


Σχήμα 4.29: Επίδραση των μεικτών οξειδίων σε καταλύτες 0.5%Rh/Al₂O₃ στην μετατροπή του C₃H₈.

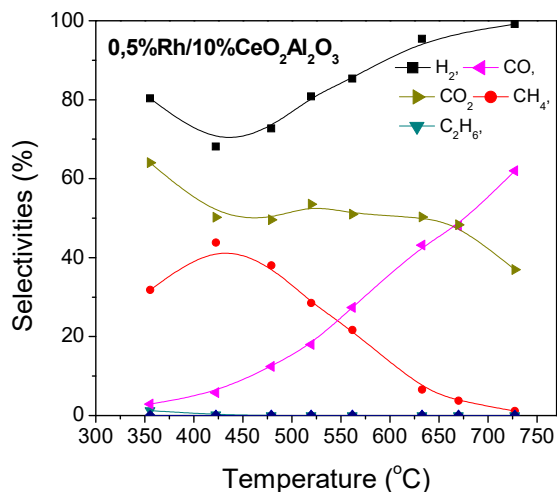
Στα Σχήματα 4.30-4.32 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 0.5%Rh/10%MxOy-Al₂O₃.



Σχήμα 4.30: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη Rh/Al₂O₃.



Σχήμα 4.31: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη Rh10% ZrO₂-Al₂O₃.



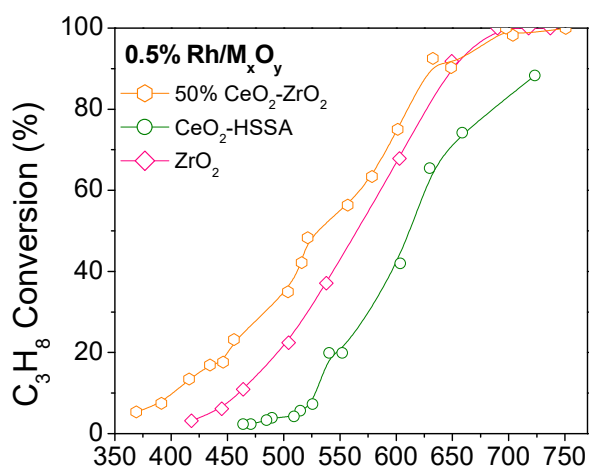
Σχήμα 4.32: : Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη Rh10% CeO₂-Al₂O₃

Τα προϊόντα που ανιχνεύθηκαν σε όλες τις περιπτώσεις ήταν H₂, CH₄, CO, CO₂. Η εκλεκτικότητα ως προς το H₂ δεν εμφανίζει κάποια σημαντική διαφορά στις υψηλές θερμοκρασίες, αλλά παρουσιάζει μείωση σε χαμηλές θερμοκρασίες μεταξύ 400-

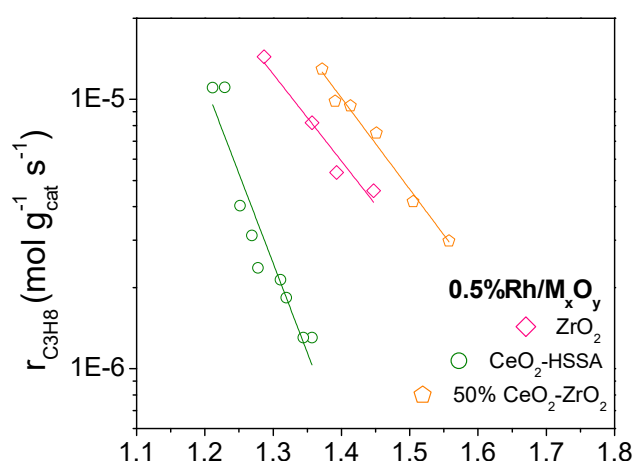
500°C, όπου η εκλεκτικότητα ως προς το CH₄ αυξάνεται με την προσθήκη CeO₂ και ZrO₂ στην επιφάνεια του Al₂O₃. Όσον αφορά τις εκλεκτικότητες ως προς το CO και CO₂ η χρήση των μικτών οξειδίων ως φορείς δείχνει ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες το CO μειώνεται ενώ το CO₂ αυξάνεται. Συμπεραίνεται ότι με την προσθήκη των x% CeO₂ και ZrO₂ ευνοείται η μεθανοποίηση του CO σε χαμηλές θερμοκρασίες και πραγματοποιείται πιθανόν η αντίδραση WGS στην οποία οφείλεται η αύξηση της S_{CO2}. Η τελευταία αντίδραση αντιστρέφεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες λόγω θερμοδυναμικών περιορισμών.

Τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.29 είναι σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες που έδειξαν ότι η ενεργότητα του Rh βελτιώνεται με τη προσθήκη 20 wt.% CeO₂ στην επιφάνεια του Al₂O₃ [7]. Βρέθηκε ότι η προσθήκη 20 wt.% CeO₂ αυξάνει τη διασπορά του μετάλλου και οδηγεί σε εύκολη αναγωγή τόσο του οξειδίου του ροδίου όσο και του CeO₂, ευνοώντας την καταλυτική συμπεριφορά [6]. Αν και τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας είναι προκαταρκτικά και απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση, φαίνεται ότι η χρήση μεικτών οξειδίων ως φορείς μπορεί να βελτιώσει την καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου.

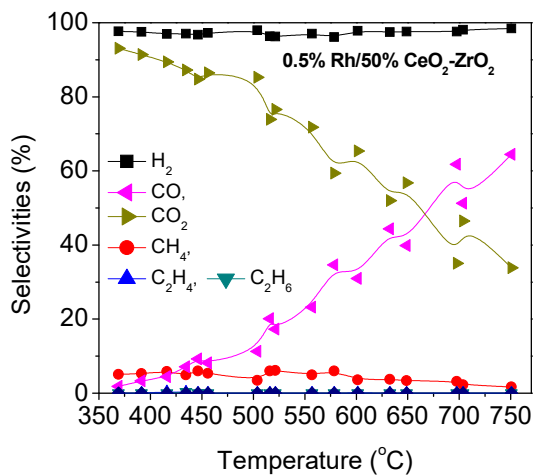
Παράλληλα, με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση της χρήσης μεικτών οξειδίων παρασκευάστηκε και ο φορέας 50% CeO₂-ZrO₂ με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 3. Στο Σχήμα 4.33, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μετατροπής του προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας της αντίδρασης για τους καταλύτες Rh υποστηριγμένων σε εμπορικούς φορείς CeO₂, ZrO₂ καθώς και στον φορέα 50% CeO₂-ZrO₂ που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο καταλύτης Rh υποστηριγμένος στο φορέα 50% CeO₂-ZrO₂ καθίστανται ενεργός από τη θερμοκρασία των 350°C, σε αντίθεση με τους καταλύτες Rh υποστηριγμένους σε CeO₂-HSSA (high specific surface area) και ZrO₂ που ενεργοποιούνται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 450°C. Όσον αφορά τον ρυθμό της αντίδρασης (Σχήμα 4.34) παρατηρείται ότι ακολουθείται η ίδια σειρά με αυτή του (Σχήματος 4.33), 50% CeO₂-ZrO₂ > ZrO₂ > CeO₂-HSSA.



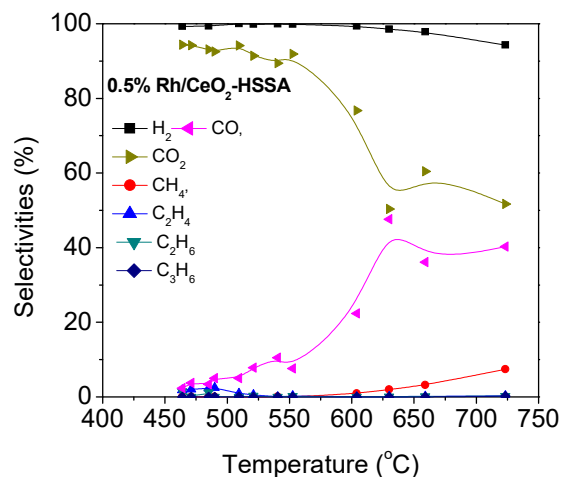
Σχήμα 4.33: Επίδραση των μεικτών οξειδίων σε καταλύτες 0.5%Rh/ MxOy στην μετατροπή του C₃H₈.



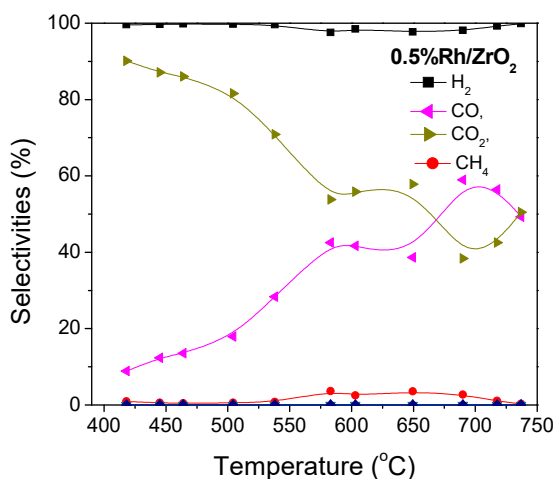
Σχήμα 4.34: Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής C₃H₈ για τους καταλύτες 0.5%Rh/ MxOy



Σχήμα 4.35: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη Rh/50%CeO₂-ZrO₂.



Σχήμα 4.36: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη Rh/CeO₂-HSSA.



Σχήμα 4.37: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη Rh/ZrO₂.

Παρατηρείται ότι για τους καταλύτες Rh, τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης είναι τα H₂, CO₂, CO ενώ παράγονται και μικρές ποσότητες CH₄. Η εκλεκτικότητα ως προς το H₂ δεν παρουσιάζει κάποια σημαντική διακύμανση αλλά παραμένει σταθερή και υψηλή σχεδόν σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος, γεγονός που φανερώνει ότι η αντίδραση μεθανοποίησης δεν λαμβάνει χώρα σε μεγάλο βαθμό. Από τη μεταβολή των εκλεκτικοτήτων ως προς CO και CO₂ φαίνεται ότι η αντίδραση WGS σε χαμηλές θερμοκρασίες καθώς και η αντίστροφη της σε υψηλές θερμοκρασίες ευνοούνται στον καταλύτη 0.5%Rh/50%CeO₂-ZrO₂.

Σύμφωνα με τους Pierre Alphonse, Florence Ansart,[26] τα οξείδια που χρησιμοποιούνται ως φορείς έχουν ισχυρή επίδραση στην καταλυτική ενεργότητα για την αναμόρφωση του προπανίου με ατμό. Βρέθηκε ότι καταλύτες Rh υποστηριγμένοι σε CeO₂-ZrO₂ καθίστανται ενεργοί στη θερμοκρασία των 250°C, στους 350°C τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν είναι 3 φορές καλύτερα ενώ στους 370°C έχει ήδη επιτευχθεί πλήρης μετατροπή προπανίου σε αντίθεση με καταλύτες

Rh υποστηριγμένους σε άλλους φορείς όπως Al_2O_3 ή TiO_2 οι οποίοι παρουσιάζουν εμφανώς χαμηλότερη καταλυτική ενεργότητα. Από τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης προκύπτει ότι ο καταλύτης που έχει την καλύτερη απόδοση είναι αυτός του Rh που διασπείρεται σε $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Από το διάγραμμα Arrhenius φαίνεται ότι ο ρυθμός μετατροπής του προπανίου είναι σημαντικά μεγαλύτερος στην περίπτωση καταλύτη Rh/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, σε σχέση με τους καταλύτες Rh/ CeO_2 και Rh/ ZrO_2 .

5. 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 $Rh > Ru > Ir > Re$.
- ✓ Η μετατροπή του C_3H_8 και η εκλεκτικότητα ως προς H_2 βελτιώνονται σημαντικά με αύξηση της φόρτισης σε μέταλλο από 0.5 σε 5.0 wt.%, καθώς, ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης ανά επιφανειακό άτομο Rh είναι ανεξάρτητος του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του Rh.
- ✓ Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης ανά επιφανειακό άτομο Ru επηρεάζεται σημαντικά από το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του Ru και συγκεκριμένα αυξάνεται κατά 3 τάξεις μεγέθους με αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων του Ru από 1.3 σε 13.6 nm.
- ✓ Υψηλότερη ενεργότητα παρατηρήθηκε για καταλύτες Rh υποστηριγμένους σε YSZ και TiO_2 .
- ✓ Η προσθήκη (10 wt.%) οξειδίων μετάλλων $MxOy$ ($MxOy$: CeO_2 , ZrO_2), στο φορέα Al_2O_3 οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς του Rh.
- ✓ Η εναπόθεση Rh (0.5 wt.%) σε φορέα 50% CeO_2 - ZrO_2 έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας σε σχέση με την περίπτωση που διασπείρεται στους φορείς CeO_2 ή ZrO_2 .
- ✓ Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι κατάλληλος συνδυασμός μετάλλου-φορέα μπορεί να οδηγήσει σε εκλεκτική παραγωγή H_2 μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.

6.Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- ✓ Να εξετασθούν και άλλα μέταλλα, όπως Ni, και Pt υποστηριγμένα σε φορέα Al_2O_3 ως προς την καταλυτική τους ενεργότητα και εκλεκτικότητα για την εν λόγω αντίδραση.
- ✓ Να διερευνηθεί η επίδραση της φόρτισης του καταλύτη σε μέταλλο και σε άλλους συνδυασμούς μετάλλου/φορέα, όπως Ru/ TiO_2 , ή Rh/ CeO_2 .
- ✓ Να μελετηθεί η επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά εξετάζοντας και άλλα μέταλλα εκτός του Rh, όπως το Ru υποστηριγμένο σε οξείδια μετάλλων (TiO_2 , ZrO_2 , MgO) ή σε μεικτά οξείδια μετάλλων (CeO_2 - ZrO_2 , CeO_2 - Al_2O_3 και CeO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3).
- ✓ Να μελετηθεί η χρήση και άλλων μικτών οξειδίων ως φορείς (π.χ. 10 wt.% TiO_2 - Al_2O_3 , Nd_2O_3 - Al_2O_3 , Y_2O_3 - Al_2O_3 κλπ.) καθώς και να διερευνηθεί η επίδραση της περιεκτικότητας του οξειδίου που θα παρουσιάσει τα βέλτιστα αποτελέσματα.

7.Βιβλιογραφία

- [1] Γεώργιος Μαρνέλλος, «Ειδικά κεφάλαια παραγωγής ενέργειας», Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας.
- [2] Μάριος Κουρτελέσης, Πάτρα 2015, Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία: «Μελέτη της αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε καταλύτες Pt και Ni», Πανεπιστήμιο Πατρών.
- [3] Λάμπρου Ευάγγελος, Σιακούλης Ορέστης, Διπλωματική εργασία: «Τεχνολογία και συνδυασμένα συστήματα παραγωγής υδρογόνου», Πανεπιστήμιο Πατρών.
- [4] Χρήστος Βαλιάντζας, Χανιά 2018, Διπλωματική εργασία: «Παραγωγή υδρογόνου μέσω αναμόρφωσης προπανίου σε υποστηριγμένους καταλύτες μετάλλων», Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [5] Σπυρίδων Βουτετάκης, Ευθύμιος Κικκινίδης, Γεώργιος Μαρνέλλος, Λεωνίδας Ντζιαχρήστος, Ιωάννης Παναπακίδης, Θεσσαλονίκη Μάρτιος 2010
«Υπάρχουσες τεχνολογίες και τελικέςχρήσεις του καυσίμου του μέλλοντος - H₂», Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας, Τμήμα Κεντρικής Μακεδονίας.
- [6] Yan Li a , Xiaoxing Wang a , Chao Xie a,b , Chunshan Song, «Influence of ceria and nickel addition to alumina-supported Rh catalyst for propane steam reforming at low temperatures». Applied Catalysis A: 15 April 2009, Pages 213-222.
- [7] Yan Li, Xiaoxing Wang, Chunshan Song, «Spectroscopic characterization and catalytic activity of Rh supported on CeO₂-modified Al₂O₃ for low-temperature steam reforming of propane», Catalysis Today: 1 April 2016, Pages 22-34.
- [8] Σάββας Τσοτουλίδης, Αθανάσιος Σαφάκας, Αθήνα 2010, «Καθαρή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω Κυψελών Καυσίμου – Εφαρμογές».
- [9] Θ. Ραμαντάνη, Β. Ευαγγελίου, Γ. Κορμέντζας, Δ. Ι. Κονταρίδης, Αθήνα 2019, «ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΟΥ ΠΡΟΠΑΝΙΟΥ ΜΕ ΑΤΜΟ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ» Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα.
- [10] Zuhair S.Al., Hassan M., Djama M., Khaleel A. (2017), « Hydrogen Production by steam reforming of commercially available LPG in UAE», Chemical Engineering Communications, 141-148.
- [11] Laosiripojana N., Sutthisripok W., Charojrochkul S., Assabumrungrat S. (2011). Fuel,90:136-141
- [12] Recupero V., Pino L., Vita A., Cipiti F., Cordaro M., Laganá M.Int.J. (2005) «HydrogenEnergy»,963-971.

[13] Malaibari Z.O., Amin A., Croiset E., Epling W. (2014). Int. J. Hydrogen Energy, 39:10061-10073.

[14] Αλέξης Λυκουργιώτης ,Χρήστος Κορδούλης, Πάτρα 2010, «Κατάλυση», Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημείας.

[15] Χατζησυμεών Μαρία, Μεταπτυχιακή διατριβή: «Καταλυτική υδρογόνωση του CO₂ σε υποστηριγμένους καταλύτες Ni και Ru», Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος.

[16] P. Panagiotopoulou^a J. Papavasiliou^{ab} G. Avgouropoulos^b T. Ioannides^b D.I. Kondarides, «Water–gas shift activity of doped Pt/CeO₂ catalysts», Chemical Engineering Journal, 1 November 2007, Pages 16-22.

[17] N. Laosiripojana^a S. Assabumrungrat^b, «Methane steam reforming over Ni/Ce–ZrO₂ catalyst: Influences of Ce–ZrO₂ support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics», Applied Catalysis A: General Issues 1–2, 18 August 2005, Pages 200-211.

[18]<https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/CHEM2081/%CE%9A%CE%B1%CF%84%CE%B1%CE%BB%CF%85%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AC%20%CE%A5%CE%BB%CE%B9%CE%BA%CE%AC%20%20%CE%A0%CE%B1%CF%81%CE%B1%CF%83%CE%BA%CE%B5%CF%85%CE%AE%20%CE%A3%CF%84%CE%B7%CF%81%CE%B9%CE%B3%CE%BC%CE%AD%CE%BD%CF%89%CE%BD%20%CE%9A%CE%B1%CF%84%CE%B1%CE%BB%CF%85%CF%84%CF%8E%CE%BD%20-%20%CE%A7%CE%B1%CF%81%CE%B1%CE%BA%CF%84%CE%B7%CF%81%CE%B9%CF%83%CE%BC%CF%8C%CF%82.pdf>

[19] <https://www.britannica.com/science/catalyst>

[20] Α. Κόκκα και Π. Παναγιωτοπούλου, Αθήνα 2019, «ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΟΥ ΠΡΟΠΑΝΙΟΥ ΜΕ ΑΤΜΟ ΣΕ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ», Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.

[21] Gunther Kolb*, Ralf Zapf, Volker Hessel, Holger Lowe,<< Propane steam reforming in micro-channels—results from catalyst screening and optimization.>>, Applied Catalysis A: General 277 (2004) 155–166.

[22] Jacques Barbier Jr, Daniel Duprez, <<Steam effecys in three-way catalysis.>>, Applied Catalysis B: Environmental 4 (1994) 105-140.

[23] Ralf Zapf, Richard Thiele, Martin Wichert, Martin O'Connell, Athanassios Ziogas, Gunther Kolb, << Application of rhodium nanoparticles for steam reforming of propane in microchannels.>>, Catalysis Communications 41 (2013) 140–145.

- [24] Yan Li, Xiaoxing Wang, Chunshan Song, << Spectroscopic characterization and catalytic activity of Rh supported on CeO₂-modified Al₂O₃ for low-temperature steam reforming of propane.>>, Catalysis Today 263 (2016) 22–34.
- [25] Tengfei Hou, Bo Yu, Shaoyin Zhang, Jianghua Zhang, Dazhi Wang, Tongkuan Xu, Li Cui, Weijie Cai, << Hydrogen production from propane steam reforming over Ir/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalyst.>>, Applied Catalysis B: Environmental 168-169 (2015) 524–530.
- [26] Pierre Alphonse , Florence Ansart, << Catalytic coatings on steel for low-temperature propane prereforming to solid oxide fuel cell (SOFC) application.>>, Journal of Colloid and Interface Science 336 (2009) 658–666.
- [27] Lingzhi Zhang, Xueqin Wang, Bing Tan, Umit S. Ozkan, << Effect of preparation method on structural characteristics and propane steam reforming performance of Ni–Al₂O₃ catalysts.>>, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 297 (2009) 26–34.
- [28] Jeong Yeon Do, No-Kuk Park, Tae Jin Lee, Sang Tae Lee ,Misook Kang ,<< Effective hydrogen productions from propane steam reforming over spinel-structured metal-manganese oxide redox couple catalysts.>>, Int J Energy Res. 2018;42:429–446.
- [29] William C. Chueh Zongping Shao Sossina M. Haile, << Tunability of Propane Conversion over Alumina Supported Pt and Rh Catalysts.>>, December 2007.
- [30] Alike Kokka, Athanasia Katsoni, Ioannis V. Yentekakis, Paraskevi Panagiotopoulou, << Hydrogen production via steam reforming of propane over supported metal catalysts>>,2020
- [31] Paraskevi Panagiotopoulou, Dimitris I.Kondarides, Xenophon. E.Verykios, << Selective methanation of CO over supported Ru catalysts>>, Applied Catalysis B: Environmental, 2009, Pages 470-478.
- [32] Paraskevi Panagiotopoulou, << Hydrogenation of CO₂ over supported noble metal catalysts>>, Applied Catalysis A: General, 2017,Pages: 63-70.
- [33] Alejandro Karelavic, Patricio Ruiz, << CO₂ hydrogenation at low temperature over Rh/γ-Al₂O₃ catalysts: Effect of the metal particle size on catalytic performances and reaction mechanism>>, Applied Catalysis B: Environmental, 2012 Pages:237-249.
- [34] Paraskevi Panagiotopoulou Dimitris I.Kondarides, << Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water–gas shift reaction.>>, Catalysis Today, March 2006, Pages: 49-52.
- [35] N.A.Burton R.V. Padilla A. Rose H. Habibullah, <<Increasing the efficiency of hydrogen production from solar powered water electrolysis>>, Renewable and Sustainable Energy Reviews, January 2021, pages: 110-255.

[36] Mustafa Balat, <<Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems>>, International Journal of Hydrogen Energy August 2008, Pages 4013-4029.

[37] Όλγα Μπερεκετίδου, Μαρία Γούλα <<ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ – ΥΠΑΡΧΟΥΣΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΟΥΣ>>, Τμήμα Τεχνολογιών Αντιρρύπανσης, Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Δυτικής Μακεδονίας, 50100, Κοίλα Κοζάνης, Τμήμα Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Μπακόλα και Σιαλβέρα, 50100, Κοζάνη.

[38] Πλατανιά Σοφία, Διπλωματική εργασία <<Παραγωγή βιο-υδρογόνου από απόβλητα σε Περιοδικό Αναερόβιο Αντιδραστήρα με Ανακλαστήρες (PABR)>>, Αθήνα 2016, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Σχολή Χημικών Μηχανικών Τομέας IV: Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών.

[39] Κωνσταντινίδης Δημήτρης, Πτυχιακή εργασία, <<Παραγωγή υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης νερού από φωτοβολταϊκό. Μελέτη κάλυψης των ενεργειακών αναγκών του κτηρίου του παραρτήματος Χανίων του ΤΕΙ Κρήτης με σύστημα φωτοβολταϊκή γεννήτρια –υδρογόνο- κυψέλες καυσίμου.>>, Χανιά 2005, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης, παράρτημα Χανίων, τμήμα φυσικών πόρων και περιβάλλοντος.

[40] Yang-huan Zhang, Zhi-chao JIA, Ze-ming Yuan, Tai Yang, Yan QI, Dong-liang Zhao, << Development and Application of Hydrogen Storage>>, Journal of Iron and Steel Research, International, September 2015, Pages 757-770.

[41] H. Barthelemy, M.Weber, F. Barbier, <<Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives>>, International Journal of Hydrogen Energy March 2017, Pages 7254-7262.

[42] Βέλιος Κωνσταντίνος, Διπλωματική εργασία, <<ΜΕΛΕΤΗ, ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ>>, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.

[43] Ιωάννης Χ. Ευθυμίου, ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ, << Συστήματα Ηλεκτρόλυσης του Νερού για Παραγωγή Υδρογόνου και Χρήση αυτού σε Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης (PEMFCs): Τρέχουσα Κατάσταση, Προκλήσεις και Προοπτικές>>, Βόλος 2011, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ.

[44] Τριτσάρης Γεώργιος, διπλωματική εργασία, <<Το υδρογόνο ως φορέας ενέργειας>>, Πάτρα 2004, Εργαστήριο νέων πηγών ενέργειας, τμήμα φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών.

[45] H.S. Gandhi, A.G. Piken, H.K. Stepien, M. Shelef, R.G. Delosh, M.E. Heyde <<Evaluation of three-way catalysts. Part II>>, 1977, SAE Technical Papers.

[46] L. Yu, K. Sato, T. Toriyama, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Nagaoka, <<Influence of the crystal structure of titanium oxide on the catalytic activity of Rh/TiO₂ in steam reforming of propane at low temperature>>, Chem A Eur J, 24 (2018), pp. 8742-8746.

[47] Beck D.D., Capehart, T.W. Wong, C., Belton, D.N., << XAFS Characterization of Rh/Al₂O₃ After Treatment in High-Temperature Oxidizing Environments>>, Journal of catalysis, November 1993, Pages 311-324.