



# Πολυτεχνείο Κρήτης

Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

“Επίδραση της φύσης του φορέα και των λειτουργικών παραμέτρων στην παραγωγή υδρογόνου ( $H_2$ ) μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.”

“Effect of the nature of the support and operating parameters for the production of hydrogen ( $H_2$ ) via propane steam reforming reaction.”

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΤΟΥ  
ΜΑΡΜΑΝΙΔΗ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ





# Πολυτεχνείο Κρήτης

Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

“Επίδραση της φύσης του φορέα και των λειτουργικών παραμέτρων στην παραγωγή υδρογόνου ( $H_2$ ) μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.”

“Effect of the nature of the support and operating parameters for the production of hydrogen ( $H_2$ ) via propane steam reforming reaction.”

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΤΟΥ  
ΜΑΡΜΑΝΙΔΗ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ**



## **ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

1. ΠΑΝΑΓΙΩΤΟΠΟΥΛΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ
2. ΓΕΝΤΕΚΑΚΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ
3. ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ ΓΙΑΝΝΗΣ
4. Αναπληρωματικό μέλος: ΞΕΚΟΥΚΟΥΛΩΤΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

Copyright © Μαρμανίδης Κωνσταντίνος, 2020

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

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.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης της φύσης του φορέα και των λειτουργικών παραμέτρων στην παραγωγή υδρογόνου  $H_2$  μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Εξετάστηκαν δύο καταλύτες ροδίου (Rh), με φόρτιση 0.5 wt.% σε φορείς 10 wt.%  $La_2O_3-Al_2O_3$  και 10 wt.%  $Gd_2O_3-Al_2O_3$ . Ανάμεσα στους δύο καταλύτες βέλτιστη συμπεριφορά παρουσίασε ο καταλύτης 0.5%Rh/10% $La_2O_3-Al_2O_3$  καθώς ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (~ 575 °C) επιτυγχάνει υψηλή μετατροπή προπανίου και υψηλή εκλεκτικότητα ως προς  $H_2$ . Ωστόσο σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 450 °C η αντίδραση δεν επηρεάζεται από τη φύση του φορέα με τους δύο καταλύτες να παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Για τους δύο αυτούς καταλύτες εξετάστηκε επίσης η επίδραση του λόγου Steam:C στο εύρος 2.00-7.00 και η επίδραση της ωριαίας ταχύτητας χώρου (Gas Hourly Space Velocity, GHSV) μεταξύ 23100 και 107800  $h^{-1}$  για τον καταλύτη 0.5%Rh/10% $La_2O_3-Al_2O_3$  και μεταξύ 24200 και 112700  $h^{-1}$  για τον καταλύτη 0.5%Rh/10% $Gd_2O_3-Al_2O_3$ . Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι αύξηση του λόγου Steam:C οδηγεί σε μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής του προπανίου προς σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες και για τους δύο καταλύτες που εξετάστηκαν. Η μείωση της ωριαίας ταχύτητας χώρου οδηγεί σε βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς για θερμοκρασίες υψηλότερες από 450 °C. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης η μετατροπή προπανίου παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστη μεταβάλλοντας την ταχύτητα χώρου. Ο καταλύτης 0.5%Rh/10% $La_2O_3-Al_2O_3$  ο οποίος παρουσίασε τη βέλτιστη συμπεριφορά εξετάστηκε υπό πραγματικές συνθήκες αντίδρασης σε μορφή πελλετών και χρησιμοποιώντας ωριαία ταχύτητα χώρου 9000  $h^{-1}$ . Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο καταλύτης αυτός παρουσιάζει εξαιρετική ενεργότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα και επομένως είναι ένας πολλά υποσχόμενος καταλύτης για την παραγωγή  $H_2$  μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.

## ABSTRACT

The aim of this study is the investigation of the effect of the nature of the support and the operational parameters on  $H_2$  hydrogen production through the steam propane reformation reaction. Two rhodium (Rh) catalysts were examined, with a loading of 0.5 wt.% supported on the composite metal oxides 10 wt.%  $La_2O_3-Al_2O_3$  and 10 wt.%  $Gd_2O_3-Al_2O_3$ . Among the two catalysts investigated optimal behavior was exhibited by 0.5%Rh/10% $La_2O_3-Al_2O_3$ , as even at low reaction temperatures ( $\sim 575^\circ C$ ) achieves high propane conversion and high selectivity toward  $H_2$ . However, at temperatures below  $450^\circ C$  the reaction is not affected by the nature of the support, with the two catalysts exhibiting similar behavior. For these two catalysts, the effect of the Steam:C ratio was examined on the range of 2.00-7.00, as well as the effect of the Gas Hourly Space Velocity (GHSV) between 23100 and  $107800 h^{-1}$  for 0.5%Rh/10% $La_2O_3-Al_2O_3$  catalyst and between 24200 and  $112700 h^{-1}$  for 0.5%Rh/10% $Gd_2O_3-Al_2O_3$  catalyst. The results showed that an increase in the Steam:C ratio leads to a shift in the propane conversion curve towards significantly lower temperatures for both catalysts examined. Decreasing GHSV leads to an improvement of catalytic performance for temperatures higher than  $450^\circ C$ . At lower reaction temperatures the propane conversion remains practically unaffected by varying GHSV. The most active 0.5%Rh/10% $La_2O_3-Al_2O_3$  catalyst was examined under realistic reaction conditions in pellet form and using a GHSV of  $9000 h^{-1}$ . The results showed that this catalyst exhibits exceptional activity, selectivity and stability and is therefore a promising catalyst for  $H_2$  production via propane steam reformation reaction.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ολοκληρώνοντας λοιπόν την παρούσα διπλωματική εργασία θα ήθελα να ευχαριστήσω ορισμένους ανθρώπους που βοήθησαν στην υλοποίησή της.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Παναγιωτοπούλου Παρασκευή, η οποία ήταν η επιβλέπουσα καθηγήτρια και για την άριστη συνεργασία που υπήρχε και για την καθοριστική συμβολή της στην υλοποίηση της διπλωματικής μου εργασίας καθώς και για την ανάθεση ενός θέματος πολύ ενδιαφέροντος για μένα, αλλά και για τις γνώσεις που μου παρείχε ως καθηγήτρια μου κατά διάρκεια της φοιτητικής μου σταδιοδρομίας σε σημαντικούς τομείς. Επιπροσθέτως θα ήθελα να ευχαριστήσω την διδακτορική φοιτήτρια Αλίκη Κόκκα για την σημαντική βοήθεια της και τις πολύ καθοδηγητικές συμβουλές της κατά τη διάρκεια εκπόνησης του πειράματος. Τον κ. Γεντεκάκη Ιωάννη και τον κ. Γιαννή Απόστολο καθώς και το αναπληρωματικός μέλος της εξεταστικής επιτροπής κ. Ξεκουκουλωτάκη Νικόλαο, που συμμετείχαν ως μέλη της εξεταστικής επιτροπής, αλλά και για τις γνώσεις που μου παρείχαν ως καθηγητές μου.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου που μου έδωσε όλα τα εφόδια να εξελιχτώ καθώς και για την συμπαράσταση τους όλα αυτά τα χρόνια, αλλά και τους φίλους μου.

Μαρμανίδης Κωνσταντίνος

Χανία, 2021

## Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iii
ABSTRACT .....	iv
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	v
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΥΔΡΟΓΟΝΟ .....	1
1.1 Εισαγωγή .....	1
1.2 Ενεργειακό περιεχόμενο υδρογόνου.....	2
1.3 Παραγωγή υδρογόνου.....	3
1.3.1 Παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα.....	4
1.3.2 Παραγωγή υδρογόνου από τη διάσπαση του νερού .....	7
1.3.3 Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα .....	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Αποθήκευση υδρογόνου.....	14
2.1 Γενικά.....	14
2.2 Μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου .....	15
2.2.1 Αποθήκευση σε δοχεία υψηλής πίεσης .....	15
2.2.2 Αποθήκευση σε υδρίδια μετάλλων .....	15
2.2.3 Αποθήκευση σε κρυογενικές δεξαμενές .....	15
2.2.4 Αποθήκευση σε υπόγειες σπηλιές και πηγάδια ορυχείων.....	16
2.2.5 Αποθήκευση σε νανοσωλήνες άνθρακα.....	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Μεταφορά, διανομή και ασφάλεια υδρογόνου .....	16
3.1 Γενικά.....	16
3.2 Μεταφορά και διανομή υδρογόνου .....	16
3.3 Ασφάλεια υδρογόνου.....	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Κυψελίδες καυσίμου .....	19
4.1 Εισαγωγή .....	20
4.2 Κατασκευαστικά χαρακτηριστικά κυψέλης καυσίμου.....	20
4.3 Αρχή λειτουργίας κυψέλης καυσίμου .....	22
4.4 Τύποι κυψελών καυσίμου .....	23
4.4.1 Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC) .....	23
4.4.2 Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων ( PEMFC).....	24
4.4.3 Κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης (DMFC).....	24
4.4.4 Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC).....	25
4.4.5 Κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC).....	26
4.4.6 Κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC) .....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό.....	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Πειραματικό μέρος.....	33

6.1 Παρασκευή μεικτών οξειδίων.....	33
6.2 Παρασκευή φορέα.....	33
6.3 Παρασκευή καταλύτη σε μορφή πελλετών.....	34
6.4 Παρασκευή καταλυτών .....	34
6.3 Εργαστηριακή διάταξη.....	34
6.4 Πειραματική διαδικασία.....	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Αποτελέσματα .....	40
7.1 Επίδραση της φύσης του φορέα.....	40
7.2 Επίδραση του λόγου Steam:C στην καταλυτική απόδοση .....	41
7.3 Επίδραση της ωριαίας ταχύτητας χώρου (GHSV) στην καταλυτική απόδοση .....	49
7.4 Μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης. ....	56
7.5 Πείραμα μακροχρόνιας σταθερότητας .....	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Συμπεράσματα και θέματα για μελλοντική μελέτη .....	58
8.1 Συμπεράσματα .....	58
8.2 Θέματα για μελλοντική μελέτη .....	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: Βιβλιογραφία .....	60

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Σημείο ανάφλεξης υδρογόνου συγκριτικά με άλλα συμβατικά καύσιμα.....	2
Πίνακας 2: Αριθμός οκτανίων υδρογόνου συγκριτικά με άλλα συμβατικά καύσιμα .....	2
Πίνακας 3: Ενεργειακό περιεχόμενο υδρογόνου συγκριτικά με άλλα συμβατικά καύσιμα ..	3
Πίνακας 4: Τεχνικά χαρακτηριστικά των τριών διαδικασιών ηλεκτρόλυσης.....	9
Πίνακας 5: Σημείο αυτόματης ανάφλεξης καυσίμων .....	18
Πίνακας 6: Καταλύτες, πρόδρομη ένωση μετάλλου και φορείς που χρησιμοποιήθηκαν. ...	34
Πίνακας 7: Πειραματικές συνθήκες για την επίδραση του λόγου $\text{Steam:C}$ .....	38
Πίνακας 8: Πειραματικές συνθήκες για την επίδραση της ταχύτητας χώρου .....	38

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1:Μετατροπή του προπανίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας .....	32
Διάγραμμα 2: Μετατροπή του προπανίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας .....	32
Διάγραμμα 3:Επίδραση της φύσης του φορέα στη μετατροπή του προπανίου.....	40
Διάγραμμα 4:Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες. α) 0.5%Rh/10%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , β) 0.5%Rh/10%Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	40
Διάγραμμα 5:Μετατροπή του προπανίου για διαφορετικούς λόγους Steam:C σε καταλύτη 0.5%Rh/10%Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	42
Διάγραμμα 6:Μετατροπή του προπανίου για διαφορετικούς λόγους Steam:C σε καταλύτη 0.5%Rh/10%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	42
Διάγραμμα 7:Διαγράμματα επίδρασης του λόγου Steam:C στην εκλεκτικότητα των προϊόντων την αντίδρασης για τον καταλύτη 0.5%Rh/10%Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> και λόγους Steam:C α) S/C=2.00, β) S/C=3.27, γ) S/C=7.00 .....	43
Διάγραμμα 8:Διαγράμματα επίδρασης του λόγου Steam:C στην εκλεκτικότητα των προϊόντων την αντίδρασης για τον καταλύτη 0.5%Rh/10%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> και λόγους Steam:C. α) 2.00, β) 3.27, γ) 7.00 .....	45
Διάγραμμα 9:Επίδραση του λόγου Steam:C στη μετατροπή του προπανίου και τις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης σε θερμοκρασίες. α)T=450°C, β)T=500°C, γ)T=550°C για τον καταλύτη 0.5%Rh/10%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	47
Διάγραμμα 10:Επίδραση του λόγου Steam:C στη μετατροπή του προπανίου και τις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης σε θερμοκρασίες α)T=450°C, β)T=500°C, γ)T=550°C για τον καταλύτη 0.5%Rh/10%Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	48
Διάγραμμα 11:Επίδραση του GHSV στην μετατροπή του προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας για καταλύτες α) 0.5%Rh/10%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> και β) 0.5%Rh/10%Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .....	50
Διάγραμμα 12:Επίδραση του GHSV στην εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για τον καταλύτη 0.5%Rh/10%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . α) GHSV=23100 h <sup>-1</sup> , β) GHSV=77000 h <sup>-1</sup> , γ) GHSV=107800 h <sup>-1</sup> .....	51
Διάγραμμα 13:Επίδραση του GHSV στην εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για τον καταλύτη 0.5%Rh/10%Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . α) GHSV=24200 h <sup>-1</sup> , β) GHSV=80500 h <sup>-1</sup> , γ) GHSV=112700 h <sup>-1</sup> .....	52
Διάγραμμα 14:Επίδραση του GHSV στη μετατροπή του προπανίου και τις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης σε θερμοκρασίες 0.5%Rh/10%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . α) T=450°C, β) T=500°C γ) T=550°C .....	54
Διάγραμμα 15:Επίδραση του GHSV στη μετατροπή του προπανίου και τις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης σε θερμοκρασίες για τον καταλύτη 0.5%Rh/10%Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . α)T=450°C, β)T=500°C, γ)T=550°C.....	55
Διάγραμμα 16:Καταλυτική απόδοση του καταλύτη 0.5%Rh/10%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> σε μορφή πελλετών. α) μετατροπή προπανίου, β) εκλεκτικότητες προϊόντων της αντίδρασης. ....	56
Διάγραμμα 17:Επίδραση του χρόνου αντίδρασης στην συμπεριφορά του καταλύτη 0.5%Rh/10%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> υπό μορφή πελλετών .....	57

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. 1: Πειραματικό σύστημα ηλεκτρόλυσης του νερού .....	7
Εικόνα 1. 2:Διάγραμμα ροής θερμοχημικής διαδικασίας διάσπασης του νερού.....	10
Εικόνα 1. 3:Διάγραμμα ροής της φωτόλυσης .....	10
Εικόνα 1. 4:Διάγραμμα ροής πυρόλυσης της βιομάζας .....	11
Εικόνα 1. 5:Διάγραμμα ροής αεριοποίησης της βιομάζας.....	12
Εικόνα 1. 6:Μέθοδος άμεσης βιοφωτόλυσης.....	12
Εικόνα 1. 7:Μέθοδος έμμεσης βιοφωτόλυσης .....	13
Εικόνα 1. 8:Σχηματική απεικόνιση ζύμωσης με φως .....	13
Εικόνα 1. 9:Σχηματική απεικόνιση ζύμωσης απουσίας φωτός .....	14
Εικόνα 4. 1: Κυψέλη καυσίμου .....	20
Εικόνα 4. 2:Κατασκευαστική δομή κυψέλης καυσίμου.....	21
Εικόνα 4. 3:Αλκαλική κυψέλη καυσίμου(AFC) .....	23
Εικόνα 4. 4:Κυψέλη καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων(PEMFC).....	24
Εικόνα 4. 5:Κυψέλη καυσίμου άμεσης μεθανόλης(DMFC) .....	25
Εικόνα 4. 6:Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος(PAFC).....	26
Εικόνα 4. 7:Κυψέλη καυσίμου τηγμένου ανθρακικού άλατος(MCFC) .....	27
Εικόνα 4. 8:Κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου(SOFC).....	27
Εικόνα 5. 1:Διάγραμμα ροής αναμόρφωσης με ατμό .....	29
Εικόνα 6.1:Διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης για την αναμόρφωση του προπανίου με ατμό .....	36



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΥΔΡΟΓΟΝΟ

### 1.1 Εισαγωγή

Η παγκόσμια ζήτηση ενέργειας είναι τεράστια και ως επί το πλείστον η κάλυψη της γίνεται από ορυκτά καύσιμα όπως το φυσικό αέριο, η βενζίνη, το πετρέλαιο, ο λιγνίτης κ.ά., όμως η καύση των συγκεκριμένων ορυκτών καυσίμων είναι η αιτία μερικών πολύ σημαντικών παγκόσμιων επιπτώσεων όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η τρύπα του όζοντος και η όξινη βροχή. Επίσης λόγω της αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού καθώς και της προοδευτικής εκβιομηχάνισης των αναπτυσσόμενων χωρών η παγκόσμια ζήτηση ενέργειας αναμένεται να συνεχίσει να αυξάνεται τις επόμενες δεκαετίες με μια αύξηση κατά 50% περισσότερο συγκριτικά με σήμερα. Ταυτόχρονα όμως έχει αποφασισθεί παγκοσμίως η λήψη μέτρων για τον περιορισμό των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Είναι λοιπόν αναγκαίο να βρεθεί άμεσα μία λύση για την αντιμετώπιση του ενεργειακού προβλήματος. Οι έρευνες αυτές επικεντρώνονται σε νέες πηγές ενέργειας οι οποίες πρέπει να είναι σε θέση να εγγυηθούν ένα αειφόρο και ασφαλές προς το περιβάλλον ενεργειακό σύστημα. Η χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας καθώς και καυσίμων, όπως είναι το υδρογόνο, τα οποία προκαλούν ελάχιστη έως μηδενική ρύπανση στο περιβάλλον αποτελούν μια ελπιδοφόρα λύση στην αντιμετώπιση των παραπάνω προβλημάτων[1][2].

Το υδρογόνο είναι το πιο άφθονο στοιχείο στο σύμπαν και αποτελεί το 75% της κανονικής ύλης κατά μάζα και είναι το τρίτο πιο άφθονο στοιχείο στην επιφάνεια της Γης. Το υδρογόνο υπάρχει σε μορφή αερίου ως το διατομικό μόριο του υδρογόνου και λόγω της υψηλής του αντιδραστικότητας συνδυάζεται με πάρα πολλά στοιχεία. Για παράδειγμα υπάρχει στο νερό και συνεπώς σε κάθε ζωντανό οργανισμό, καθώς επίσης και σε υδρογονάνθρακες αλλά και σε πολλές άλλες φυσικές και τεχνητές ενώσεις. Σήμερα το υδρογόνο χρησιμοποιείται ελάχιστα σε σχέση με την παγκόσμια ζήτηση ενέργειας καθώς καλύπτει μόνο το 2% της κάτι το οποίο αντιστοιχεί σε περίπου 360 εκατομμυρίων τόνων ισοδύναμου πετρελαίου ή στο 10% αυτού[3][2]. Το στοιχείο λοιπόν αυτό πέραν του ότι παράγεται σε σχετικά μικρές ποσότητες σε σχέση με την παγκόσμια ζήτηση ενέργειας το μεγαλύτερο ποσοστό του καταναλώνεται άμεσα ως πρώτη ύλη για τον εξευγενισμό του πετρελαίου και μόνο το 5% αυτού του ποσοστού μπορεί να διατεθεί στην αγορά και να μεταφερθεί σε υγρή ή αέρια μορφή. Το υδρογόνο ωστόσο δεν είναι από μόνο του πηγή ενέργειας αλλά ένας δευτερεύων φορέας ενέργειας. Για το λόγο αυτόν, οποιοδήποτε πλεονέκτημα από τη χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο εξαρτάται από τον τρόπο παραγωγής του, κάτι το οποίο θέτει προκλήσεις. Οι τρέχουσες πλατφόρμες παραγωγής του ως επί το πλείστον βασίζονται σε μεγάλο βαθμό στα ορυκτά καύσιμα. Για να αξιολογηθεί λοιπόν πλήρως το περιβαλλοντικό όφελος του υδρογόνου ως φορέας ενέργειας πρέπει να αναπτυχθούν διαδικασίες χαμηλής κατανάλωσης άνθρακα και χαμηλότερου κόστους για την παραγωγή του από ΑΠΕ.[2]

## 1.2 Ενεργειακό περιεχόμενο υδρογόνου

Το υδρογόνο περιέχει την περισσότερη ενέργεια %w/w από οποιαδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο. Ωστόσο, δεδομένου του ότι είναι το ελαφρύτερο χημικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα έχει πολύ χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα όγκου. Επίσης γνωρίζοντας πως ένα καύσιμο μπορεί να καεί μόνο σε αέρια ή ατμοποιημένη κατάσταση το υδρογόνο μπορεί να φτάσει σε αέρια κατάσταση σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται το σημείο ανάφλεξης του υδρογόνου σε σχέση με άλλα συμβατικά καύσιμα. Το σημείο ανάφλεξης ορίζεται ως το σημείο στο οποίο ένα καύσιμο παράγει αρκετούς ατμούς έτσι ώστε να σχηματίσει φλόγα στην επιφάνεια του αέρα ενώ υπάρχει πηγή ανάφλεξης.[2][4]

Πίνακας 1: Σημείο ανάφλεξης υδρογόνου συγκριτικά με άλλα συμβατικά καύσιμα[2]

ΚΑΥΣΙΜΟ	ΣΗΜΕΙΟ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ(°C)
Υδρογόνο	-231
Μεθάνιο	-188
Προπάνιο	-104
Βενζίνη	-45
Μεθανόλη	11
Αιθανόλη(70%)	17
Κηροζίνη	36
Καύσιμο αεροπλάνων	60
Ντίζελ	62
Βιοντίζελ	130

Ένας ακόμη τρόπος αξιολόγησης ενός καυσίμου είναι ο αριθμός οκτανίων του. Υψηλά επίπεδα οκτανίου περιγράφουν μια ικανότητα αποφυγής ανεπιθύμητων αυτόματων αναφλέξεων στους θαλάμους καύσης.

Πίνακας 2: Αριθμός οκτανίων υδρογόνου συγκριτικά με άλλα συμβατικά καύσιμα[2]

ΚΑΥΣΙΜΟ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΟΚΤΑΝΙΩΝ
Υδρογόνο	>130
Μεθάνιο	125
Αιθάνιο	108
Προπάνιο	105
Οκτάνιο	100
Βενζίνη	87
Ντίζελ	30

Επίσης όσον αφορά την ενεργειακή περιεκτικότητα ανά μονάδα μάζας του υδρογόνου είναι  $143 \text{ MJ Kg}^{-1}$ , ποσοστό που είναι περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο από τα καύσιμα που έχουν ως βάση τους υγρούς υδρογονάνθρακες.

Πίνακας 3: Ενεργειακό περιεχόμενο υδρογόνου συγκριτικά με άλλα συμβατικά καύσιμα[2]

ΚΑΥΣΙΜΟ	ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΝΑ ΜΟΝΑΔΑ ΜΑΖΑΣ(MJ Kg <sup>-1</sup> )	ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΝΑ ΛΙΤΡΟ (MJ l <sup>-1</sup> )
Υδρογόνο(υγρό)	143	10,1
Υδρογόνο(συμπιεσμένο,700 bar)	143	5,6
Υδρογόνο(ατμοσφαιρική πίεση)	143	0,0107
Μεθάνιο(ατμοσφαιρική πίεση)	55,6	0,0378
Φυσικό αέριο(υγρό)	53,6	22,2
Φυσικό αέριο(συμπιεσμένο,250 bar)	53,6	0,0364
LPG προπάνιο	49,6	25,3
LPG βουτάνιο	49,1	27,7
βενζίνη	46,4	34,2
Βιοντίζελ	42,2	33
ντίζελ	45,4	34,6

Συμπερασματικά λοιπόν το υδρογόνο που κατά την καύση του έχει μηδενικές εκπομπές ρύπων μπορεί να θεωρηθεί ως το καύσιμο με το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο σε σχέση με τα γνωστά συμβατικά καύσιμα. Οι τρόποι παραγωγής του υδρογόνου παρουσιάζονται αναλυτικά στην επόμενη ενότητα.

### 1.3 Παραγωγή υδρογόνου

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από αρκετές πηγές και με διάφορους τρόπους με κάποιες από αυτές να είναι περιβαλλοντικά πιο βιώσιμες από κάποιες άλλες, οι βασικότερες πηγές είναι από:

- Από ορυκτούς πόρους(π.χ. φυσικό αέριο, υδροποιημένο αέριου του πετρελαίου λιγνίτης ,πετρέλαιο κ.ά.)
- από ανανεώσιμους πόρους βιομάζας
- από το νερό.[5][6]

Επίσης οι μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου μπορούν να διαχωριστούν στις εξής κατηγορίες:

- θερμοχημικές
- ηλεκτρολυτικές
- φωτολυτικές[6]

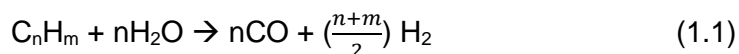
### 1.3.1 Παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα

1. Αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό (Steam reforming ,SR)
2. Μερική οξείδωση(Partial Oxidation, POX)
3. Αυτόθερμη αναμόρφωση(Auto Thermal Reforming, ATR)
4. Αεριοποίηση του άνθρακα
5. Αναμόρφωση υδρογονανθράκων με CO<sub>2</sub> (Dry Reforming , DR)
6. Θερμική διάσπαση υδρογονανθράκων(Thermal Decomposition,TDM)- Πυρόλυση

#### **1.Αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό(SR)**

Η αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως από τις βιομηχανίες καθώς είναι η πιο οικονομική μέθοδος.[7] Η διαδικασία αυτή για να επιτευχθεί απαιτεί την παρουσία καταλύτη ( όπως Ni,Rh) περίπου στους 700-820 °C και πίεση έως 3,5 MPa. Με την αποδοτικότητα της μεθόδου να φτάνει το 74-85%. [8][9]

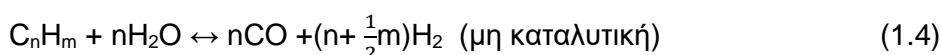
Οι κύριες αντιδράσεις αυτής της μεθόδου είναι οι παρακάτω:



## **2.Μερική οξείδωση (POX)**

Η μέθοδος της μερικής οξείδωσης περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση των υδρογονανθράκων με ατμό ή οξυγόνο και τη μετατροπή τους σε υδρογόνο και οξείδια του άνθρακα(CO,CO<sub>2</sub>).Η μερική οξείδωση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε καταλυτικά είτε μη καταλυτικά, η καταλυτική διαδικασία πραγματοποιείται στους 950 °C και λειτουργεί με πρώτη ύλη κυρίως το μεθάνιο, ενώ η μη καταλυτική πραγματοποιείται περίπου στους 1300-1500°C και σε πίεση 30-100 bar και μπορεί να λειτουργήσει με πρώτη ύλη διάφορους υδρογονάνθρακες όπως το μεθάνιο, βαρέως τύπου ελαίων και άνθρακα.[10][9]

Οι αντιδράσεις είναι οι εξής[9]:



Η μέθοδος POX χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή υδρογόνου από βαρύτερες πρώτες ύλες όπως από απομεινάρια βαρέων ελαίων και άνθρακα και έχει απόδοση περίπου 60-75%. [4], [9]

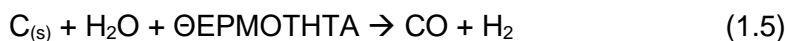
## **3.Αυτόθερμη αναμόρφωση(ATR)**

Η αυτόθερμη αναμόρφωση είναι μία διαδικασία που συνδυάζει τη μερική οξείδωση(η ATR παράγει μεγαλύτερη ποσότητα υδρογόνου από την POX) και την αναμόρφωση με ατμό, όπου και οι δύο αυτές διαδικασίες πραγματοποιούνται σε κοινό αντιδραστήρα σε θερμοκρασία περίπου 850°C.Η θερμότητα από την POX ικανοποιεί την ανάγκη της ενδόθερμης αναμόρφωσης με ατμό για εξωτερική πηγή θερμότητας, απλοποιώντας το σύστημα και μειώνοντας έτσι το χρόνο εκκίνησης, δηλαδή συνδυάζονται τα πλεονέκτημα της POX(παραγωγή θερμότητας) και της SR(υψηλή παραγωγή υδρογόνου).Σημαντικό προτέρημα αυτής της διαδικασίας είναι ο μικρός χρόνος εκκίνησης και παύσης. Για την ομαλή λειτουργία της ATR πρέπει να υπάρχει συνεχώς σωστή αναλογία ατμού προς άνθρακα και οξυγόνου προς καύσιμο έτσι ώστε να αποτρέπεται ο σχηματισμός παραπροϊόντων άνθρακα, η διαδικασία αυτή έχει αποτελεσματικότητα περίπου 60-75% αν χρησιμοποιεί ως καύσιμο το μεθάνιο.[4]

## **4.Αεριοποίηση του άνθρακα**

Η αεριοποίηση του άνθρακα είναι η πιο παλιά μέθοδος παραγωγής υδρογόνου και χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη ανθρακούχα υλικά με υψηλό μοριακό βάρος όπως κλάσματα πετρελαίου και στερεά. Σε αυτήν τη διεργασία ο στερεός άνθρακας μετατρέπεται σε ένα αέριο μίγμα που αποτελείται από H<sub>2</sub>,CO,CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>.Η διαδικασία είναι εξαιρετικά ενδόθερμη και πραγματοποιείται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 1000°C και σε πίεση περίπου 30MPa.Η αναλογία των προϊόντων αυτών εξαρτάται από την αναλογία των αντιδρώντων και τις συνθήκες μέσα στον αντιδραστήρα.[11]

Η κύρια αντίδραση είναι η εξής[10]:



Στη συνέχεια το CO μετατρέπεται περαιτέρω σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub> μέσω της αντίδρασης:



Η διεργασία αυτή έχει το μειονέκτημα ότι χρειάζεται καθαρισμός του H<sub>2</sub> καθώς και της μεγάλης απαίτησης σε οξυγόνο.[10]

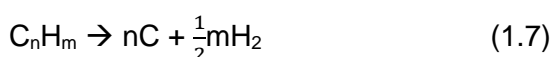
### **5.Αναμόρφωση υδρογονανθράκων με CO<sub>2</sub>**

Κατά τη διεργασία της αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων με CO<sub>2</sub> παράγεται ένα αέριο σύνθεσης πλούσιο σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα. Η αντίδραση χρησιμοποιεί το CO<sub>2</sub> ως αντιδρών, το οποίο αποτελεί αέριο του θερμοκηπίου και γι' αυτό είναι αρκετά οικονομική. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση της αναμόρφωσης του μεθανίου με CO<sub>2</sub>, η οποία μπορεί να μετατρέψει ταυτόχρονα τα δύο βασικά αέρια του θερμοκηπίου. Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει δύο βασικά μειονεκτήματα, το ένα είναι η υψηλή απαίτηση σε ενέργεια αφού οι αντιδράσεις είναι ενδόθερμες και το δεύτερο είναι η υψηλή εναπόθεση σε άνθρακα πάνω στα μέταλλα κάτι το οποίο μπορεί να προκαλέσει απενεργοποίηση του καταλύτη.[12]

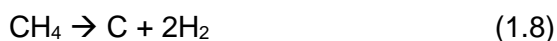
### **6.Θερμική διάσπαση υδρογονανθράκων(TDM)-Πυρόλυση**

Σε αυτήν τη διεργασία ο υδρογονάνθρακας θερμαίνεται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες( ενδεικτικά για το CH<sub>4</sub> μεγαλύτερη των 980°C), χωρίς νερό και οξυγόνο και έτσι ο υδρογονάνθρακας διασπάται κυρίως σε άνθρακα και υδρογόνο. [9]

Η γενική αντίδραση της πυρόλυσης είναι η εξής [9]:



Η αντίδραση με το μεθάνιο ως καύσιμο είναι η εξής [9]:



Με τη μέθοδο αυτή δεδομένου ότι δεν υπάρχει νερό ή αέρας έχουμε ελάχιστες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, ακυρώνοντας έτσι την ανάγκη για δευτερεύοντες αντιδραστήρες καθώς παράγονται μικρές ποσότητες CO<sub>2</sub> και ο άνθρακας που παράγεται αποτελεί ένα προϊόν το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κάποια άλλη εφαρμογή(π.χ. στην κατασκευή ελαστικών).

Παρά το γεγονός ότι η διεργασία έχει σχεδόν μηδενικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, θεωρείται πολύ δαπανηρή διότι η θερμοκρασία λειτουργίας της είναι πολύ υψηλή κάτι το οποίο σημαίνει περαιτέρω κατανάλωση ενέργειας, άρα αυξημένο κόστος λειτουργίας.[9]

### 1.3.2 Παραγωγή υδρογόνου από τη διάσπαση του νερού

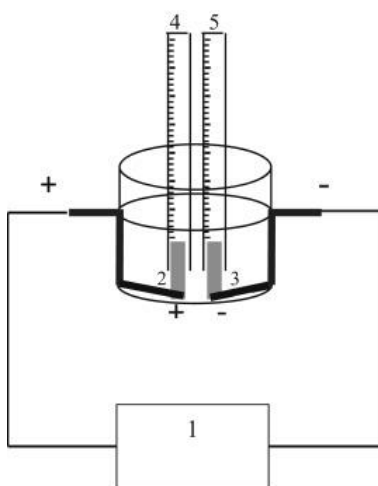
Η παραγωγή υδρογόνου από το νερό αποτελεί μία μέθοδο που έχει μελετηθεί εκτενώς με τις έρευνες να επικεντρώνονται στην βελτιστοποίησή της με σκοπό τη μείωση του κόστους της.. Η διάσπαση του νερού μπορεί να ταξινομηθεί στις εξής κατηγορίες:

- Ηλεκτρόλυση
- Θερμική διάσπαση-Θερμόλυση
- Φωτοηλεκτρόλυση-Φωτόλυση

#### 1. )Ηλεκτρόλυση του νερού

Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι μια απλή διαδικασία η οποία οδηγεί σε διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο παρέχοντας του ηλεκτρικό ρεύμα. Το υδρογόνο που παράγεται είναι πολύ υψηλής ποιότητας ενώ το παραγόμενο οξυγόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για άλλες βιομηχανικές χρήσεις. Εντούτοις όμως αυτή η διεργασία είναι πολύ ακριβή για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, λόγω της απαιτούμενης ηλεκτρικής ενέργειας. Αξίζει να σημειωθεί ότι, μόλις το 5% τις παγκόσμιας παραγωγής υδρογόνου παράγεται από ηλεκτρόλυση. Ωστόσο λόγω του ότι τα τελευταία χρόνια υπάρχει αύξηση στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ΑΠΕ το κόστος αυτής της διεργασίας αναμένεται να μειωθεί.[13]

Ένα απλό σύστημα ηλεκτρόλυσης αποτελείται από έναν ηλεκτρολύτη και δύο ηλεκτρόδια που συνδέονται με τροφοδοτικό σε καθορισμένη τάση. Τα ηλεκτρόδια παράγουν αέριο οξυγόνο στο αρνητικό ηλεκτρόδιο και αέριο οξυγόνο στο άλλο ηλεκτρόδιο.[13]

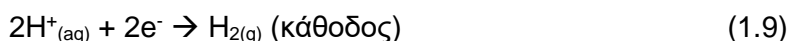


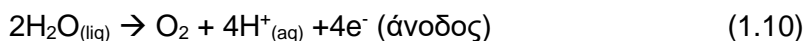
Εικόνα 1. 1: Πειραματικό σύστημα ηλεκτρόλυσης του νερού [13]

1 → παροχή ενέργειας ,2→άνοδος,3→κάθοδος

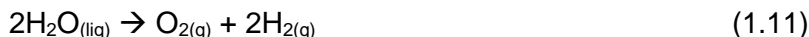
4→σωλήνας συλλογής οξυγόνου,5→σωλήνας εισαγωγής υδρογόνου

Κατά την ηλεκτρόλυση σπάει ο χημικός δεσμός του υδρογόνου και του οξυγόνου, όπου στην κάθοδο τα ιόντα υδρογόνου(πρωτόνια) ανάγονται σε υδρογόνο, ενώ στην άνοδο το νερό οξειδώνεται σε οξυγόνο και πρωτόνια, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις[14]:





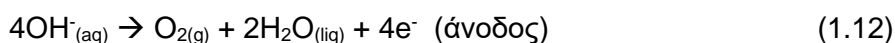
Οι οποίες δίνουν την συνολική αντίδραση ηλεκτρόλυση:



Υπάρχουν τρεις τεχνολογίες για την ηλεκτρόλυση του νερού οι οποίες είναι η αλκαλική ηλεκτρόλυση, η διαδικασία μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων(PEM) και οι κυψέλες ηλεκτρολύσεως στερεού οξειδίου(SOEC).[9][14].

Στην αλκαλική ηλεκτρόλυση έχουμε ως ηλεκτρολύτη κυρίως KOH 25-30%wt ή NaOH ή NaCl και έχουμε μεταφορά ιόντων OH<sup>-</sup>. [14]

Στην αλκαλική ηλεκτρόλυση όπως και στην SOEC εισάγεται νερό στην κάθοδο όπου χωρίζεται σε H<sub>2</sub> (το οποίο διαχωρίζεται από το νερό σε μια εξωτερική μονάδα διαχωρισμού) και ιόντα υδροξειδίου(OH<sup>-</sup>) τα οποία στη συνέχεια μέσω υδατικού ηλεκτρολύτη οδηγούνται στην άνοδο για να σχηματίσουν O<sub>2</sub>, οι μετατροπές που πραγματοποιούνται και στις δύο πλευρές κάθε μεμονωμένου συστήματος είναι οι εξής[9]:



Η αλκαλική ηλεκτρόλυση είναι κατάλληλη για σταθερές εγκαταστάσεις που διεξάγονται σε πιέσεις έως 30 bar, με την αποδοτικότητα της διεργασίας να φτάνει περίπου το 50-65% [10], [14].

Στην διαδικασία της ανταλλαγής μεμβράνης πρωτονίων(PEM) ο ηλεκτρολύτης εισάγεται στο νερό στην άνοδο όπου χωρίζεται σε πρωτόνια(ιόντα υδρογόνου H<sup>+</sup>) τα οποία στην συνέχεια μετακινούνται μέσω της μεμβράνης στην κάθοδο και σχηματίζουν H<sub>2</sub> και O<sub>2</sub>. [9]

Οι αντιδράσεις για την PEM είναι οι εξής:



Η διεργασία PEM είναι κατάλληλη τόσο για σταθερές όσο και για κινητές εφαρμογές. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της PEM από την αλκαλική ηλεκτρόλυση είναι το μεγάλο εύρος δυναμικοτήτων της, η ασφάλεια λόγω της απουσίας ηλεκτρολύτη KOH καθώς και η πιο συνεκτική κατασκευή λόγω των υψηλότερων πυκνοτήτων ισχύος που είναι δυνατό να επιτευχθούν σε υψηλότερες πιέσεις λειτουργίας χωρίς περαιτέρω συμπίεση. Η διαδικασία PEM έχει αποδοτικότητα περίπου 50-75%[9][4][14].

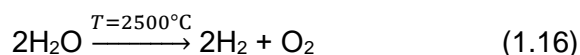
Παρακάτω παρουσιάζεται ένας συγκριτικός πίνακας για τις τρεις αυτές μεθόδους:

Πίνακας 4: Τεχνικά χαρακτηριστικά των τριών διαδικασιών ηλεκτρόλυσης[7]

		<u>Αλκαλική ηλεκτρόλυση</u>	<u>PEM</u>	<u>SOEC</u>
Θερμοκρασία κελιών	°C	60-80	50-80	900-1000
Πίεση κελιών	bar	<30	<30	<30
Πυκνότητα	A/cm <sup>2</sup>	0.2-0.4	0.6-2.0	0.3-1.0
Τάση κελιών	V	1.8-2.4	1.8-2.2	0.95-1.3
Απόδοση τάσης	%	62-82	67-82	81-86
Κατανάλωση ενέργειας συστήματος	kWh/Nm <sup>3</sup>	4.5-7.0	4.5-7.5	2.5-3.5
Παραγωγή υδρογόνου	Nm <sup>3</sup> /hr	<760	<30	-
Διάρκεια ζωής	hr	<90000	<20000	<40000
Διάρκεια ζωής συστήματος	yr	20-30	10-20	-

## 2. )Θερμική διάσπαση του νερού-Θερμόλυση

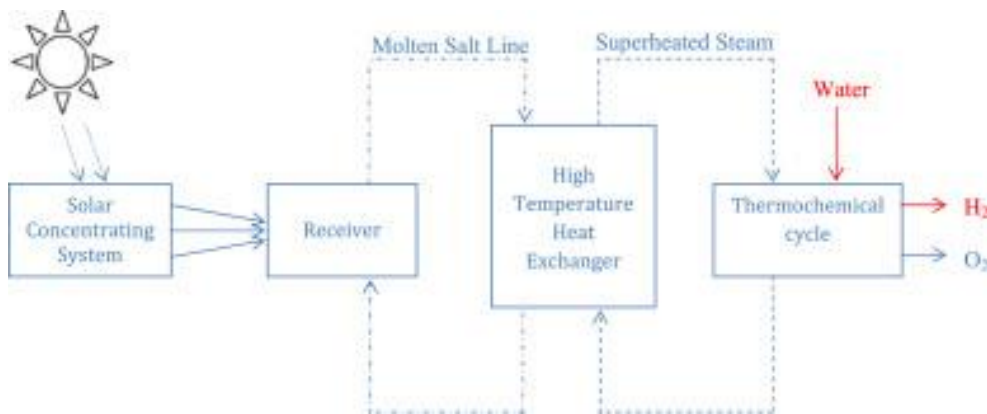
Η θερμική διάσπαση του νερού είναι σχετικά μια απλή διαδικασία, στην οποία λίγο περισσότερο από το 4% του νερού διασπάται και το υπόλοιπο μπορεί να ανακυκλωθεί. Κατά τη μέθοδο αυτή το νερό θερμαίνεται σε θερμοκρασία περίπου 2500°C έως ότου αποσυντεθεί σε υδρογόνο και οξυγόνο σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:[9] [15]



Ένας αντιδραστήρας θερμόλυσης λοιπόν πρέπει να είναι κατασκευασμένος από πολύ ανθεκτικά και πυρίμαχα υλικά ικανά να αντέξουν ένα χημικά ενεργό περιβάλλον και κατά συνέπεια τις πολύ υψηλές απαιτούμενες θερμοκρασίες[15].

Σημαντικό μειονέκτημα αυτής της διεργασίας είναι η μεγάλη κατανάλωση ενέργειας για την επίτευξη των υψηλών θερμοκρασιών. Βέβαια για το συγκεκριμένο πρόβλημα έχουν προταθεί αρκετές λύσεις, όπως:

- Θερμοχημικοί κύκλοι
- Χρήση καταλυτών
- ΑΠΕ για την παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας που καταναλώνεται

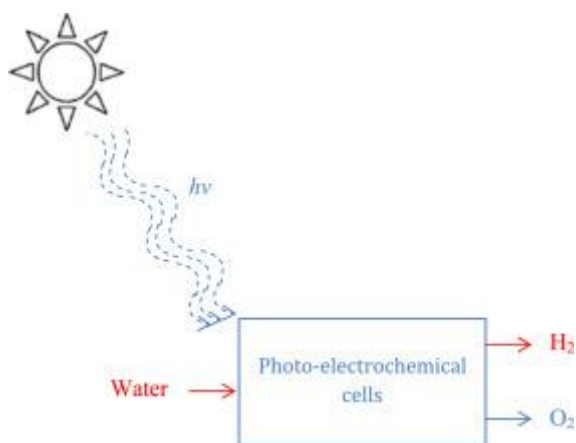


Εικόνα 1. 2: Διάγραμμα ροής θερμοχημικής διαδικασίας διάσπασης του νερού[9]

### 3. ) Φωτοηλεκτρόλυση-Φωτόλυση

Ένα σύστημα φωτόλυσης χρησιμοποιεί υλικά ημιαγωγών παρόμοια με αυτά των φωτοβολταϊκών, δηλαδή συλλέγει την ηλιακή ενέργεια μέσω φωτο-καταλυτών με την οποία διεγείρει τους ημιαγωγούς που βρίσκονται σε υγρή φάση και μετατρέπεται σε χημική ενέργεια προκειμένου να διασπαστεί το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο.[4]

Βέβαια πάνω σε αυτή τη διαδικασία γίνονται ακόμα πολλές μελέτες για την εύρεση του κατάλληλου φωτο-καταλύτη με τον οποίο μπορούμε να έχουμε την βέλτιστη φασματική ευαισθησία του καταλύτη στο ηλιακό φως, με στόχο η απόδοση να είναι μεγαλύτερη του 16% της μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε υδρογόνο και κόστος παραγωγής υδρογόνου 2€/kg[4], [16].



Εικόνα 1. 3: Διάγραμμα ροής της φωτόλυσης[9]

### 1.3.3 Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα

Η παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη μέθοδο. Η βιομάζα είναι από τις άφθονες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Είναι μία οργανική ύλη(απόβλητα, κατάλοιπα γεωργικών δραστηριοτήτων, απόβλητα ζώων κ.ά.),αποτελεί δηλαδή μία βιώσιμη και άμεσα διαθέσιμη πηγή ενέργειας και συνεισφέρει στο 12% της παγκόσμιας ζήτησης ενέργειας κατά μέσο όρο, ενώ σε πολλές χώρες αυτό το νούμερο φτάνει έως και το 50%.Η βιομάζα επιπλέον δεν συνεισφέρει στα αέρια του θερμοκηπίου καθώς ούτε και στην όξινη βροχή. Οι μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα διαχωρίζονται στις εξής γενικές κατηγορίες[17], [18]:

1. Θερμοχημικές διεργασίες
  - Πυρόλυση της βιομάζας
  - Αεριοποίηση της βιομάζας
2. Βιολογικές διεργασίες
  - Βιοφωτόλυση
  - Ζύμωση βιομάζας

#### 1)Θερμοχημικές διεργασίες

Η πυρόλυση της βιομάζας πραγματοποιείται στο εύρος των θερμοκρασιών 350-550°C και πιέσεων 0,1-0,5 MPa απουσία αέρα, είναι μία διαδικασία που έχει ως σκοπό την αποσύνθεση της οργανικής ύλης, με τα προϊόντα της να αποτελούνται από στερεά(άνθρακας),υγρά(βιο-πετρέλαιο) και αέρια όπως  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  και  $CH_4$ [18][19].

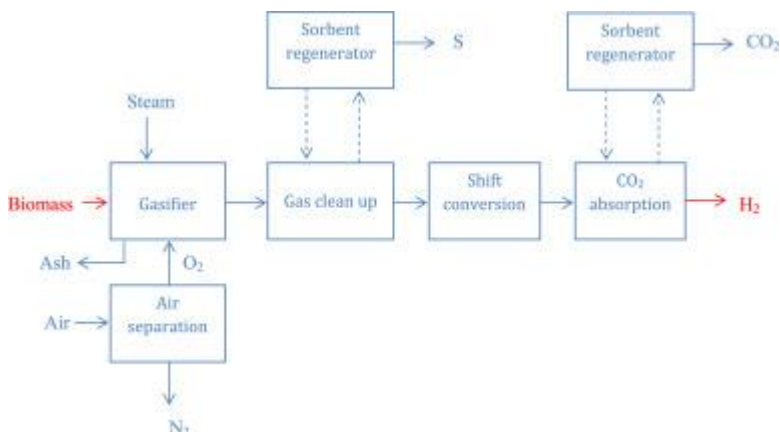


Εικόνα 1. 4:Διάγραμμα ροής πυρόλυσης της βιομάζας[9]

Η αεριοποίηση της βιομάζας επιτυγχάνεται σε θερμοκρασίες περίπου 600-1000°C και πίεση 2,5MPa. Η εφαρμογή της μεθόδου με χρήση βιομάζας με περιεκτικότητα υγρασίας μικρότερη του 30% παρουσία αέρα αποτελεί μία πιο ώριμη τεχνολογία σε σχέση με την πυρόλυση και έχει ως στόχο την μετατροπή της βιομάζας σε αέριο καύσιμο. Επιπλέον, αποτελεί μία πιο οικονομική και αποδοτική διεργασία με απόδοση παραγωγής υδρογόνου έως 30%.Στην διαδικασία της αεριοποίησης έχει αποδειχθεί πως με την αύξηση της θερμοκρασίας έχουμε και αύξηση στην παραγωγή υδρογόνου, καθώς επίσης ότι με μείωση του μεγέθους των σωματιδίων της βιομάζας έχουμε αύξηση της απόδοσης μειώνοντας ταυτόχρονα και την εναπόθεση άνθρακα και πίσσας που είναι το κυριότερο πρόβλημα αυτής της διεργασίας[20][17].

Η διαδικασία της αεριοποίησης της βιομάζας περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:

Βιομάζα + θερμότητα + ατμός  $\rightarrow$   $H_2 + CO + CO_2 + CH_4$  + υδρογονάνθρακες + άνθρακας(1.17)

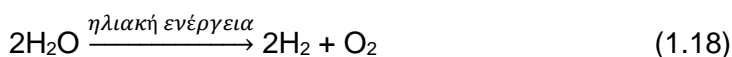


Εικόνα 1. 5:Διάγραμμα ροής αεριοποίησης της βιομάζας[9]

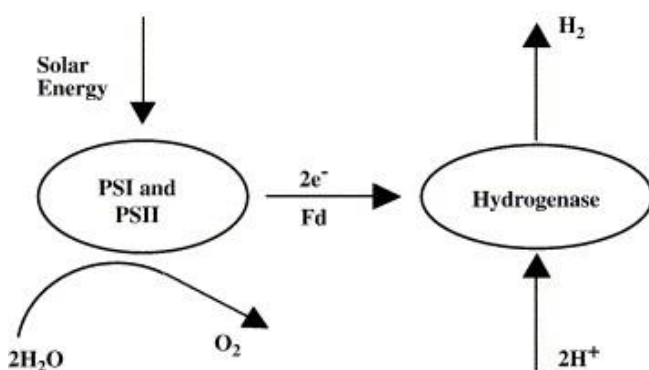
### **Βιολογικές διεργασίες $\rightarrow$ Βιοφωτόλυση και Ζύμωση βιομάζας**

Η βιοφωτόλυση διακρίνεται σε άμεση και έμμεση βιοφωτόλυση.

Η άμεση βιοφωτόλυση είναι μία βιολογική διεργασία που χρησιμοποιεί φωτοσυνθετικά μικροφύκη, για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική με τη μορφή υδρογόνου.



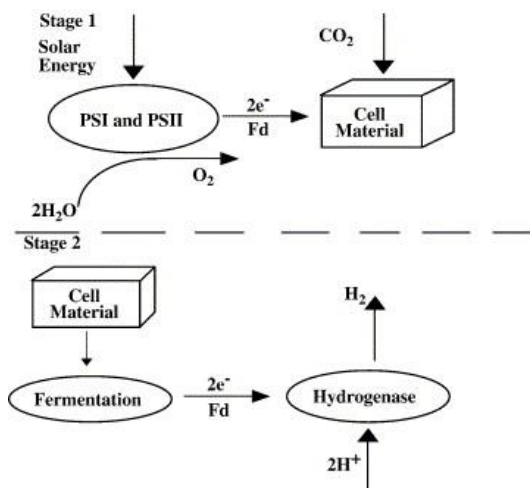
Η διαδικασία αυτή έχει δύο φωτοσυνθετικά συστήματα, το πρώτο(PSI, Photosystem I) αφορά την μείωση του  $CO_2$  και το δεύτερο(PSII, Photosystem II) τον διαχωρισμό του νερού και του οξυγόνου[17].



Εικόνα 1. 6:Μέθοδος άμεσης βιοφωτόλυσης[17]

Η έμμεση βιοφωτόλυση περιλαμβάνει τέσσερα στάδια, αρχικά παραγωγή βιομάζας με φωτοσύνθεση, έπειτα συγκέντρωση βιομάζας, εν συνεχεία αερόβια ζύμωση απουσία φωτός και τέλος μετατροπή οξικών σε υδρογόνο[17].

Στην έμμεση βιοφωτόλυση τα κυανοβακτήρια χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υδρογόνου μέσω των ακόλουθων αντιδράσεων[17]:

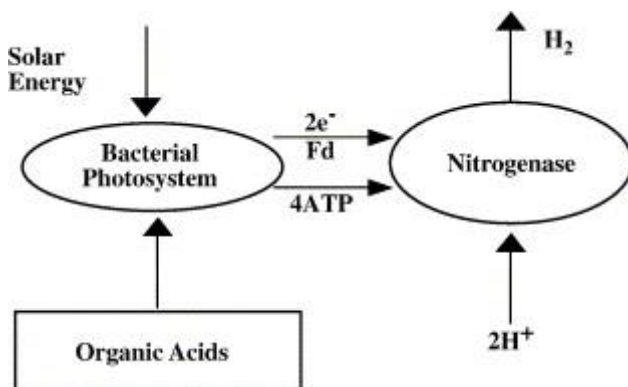


Εικόνα 1. 7:Μέθοδος έμμεσης βιοφωτόλυσης[17]

Τα πλεονεκτήματα της βιοφωτόλυσης είναι η ικανότητα παραγωγής υδρογόνου από νερό σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος. Ωστόσο η μέθοδος αυτή δεν έχει αναπτυχθεί πλήρως για εμπορική χρήση αλλά μόνο για εργαστηριακή[7].

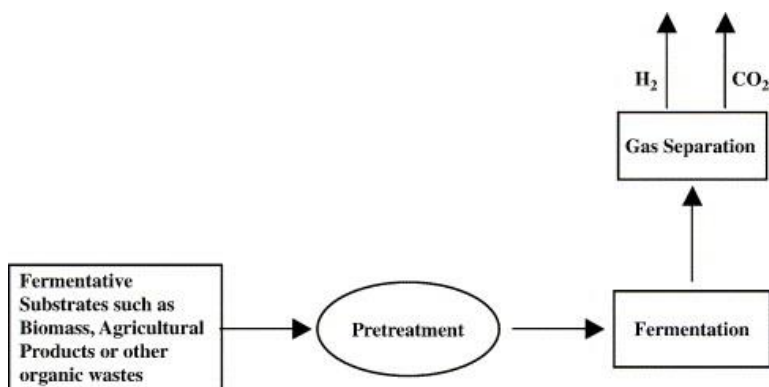
Η ζύμωση της βιομάζας μπορεί να γίνει είτε παρουσία είτε απουσία φωτός και οδηγεί στην παραγωγή υδρογόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες περίπου 30-80°C.

Στη ζύμωση της βιομάζας με φως τα φωτοσυνθετικά βακτήρια παράγουν υδρογόνο μέσω της νιτρογενάσης τους χρησιμοποιώντας ηλιακή ενέργεια και οργανικά οξέα ή βιομάζα. Δηλαδή τα οργανικά οξέα μετατρέπονται σε H<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub> με φωτοσύνθεση λόγω της παρουσίας αναερόβιων βακτηρίων. Ωστόσο αυτή η διεργασία έχει αρκετά προβλήματα που πρέπει να επιλυθούν πριν την εφαρμογή της, όπως η χρήση ενζύμου νιτρογενάσης με υψηλή ζήτηση ενέργειας, η χαμηλή απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας και η ζήτηση περίπλοκων φωτοαντιδραστήρων[17], [21].



Εικόνα 1. 8:Σχηματική απεικόνιση ζύμωσης με φως[17]

Η ζύμωση της βιομάζας είτε απουσία είτε παρουσία φωτός αποτελεί μία αναερόβια διεργασία που οδηγεί στην παραγωγή εκτός από  $H_2$  και  $CO_2$  και άλλων αερίων όπως  $CH_4$  ή  $H_2S$  μαζί με πτητικά λιπαρά οξέα και αλκοόλες ανάλογα με τη διαδικασία και το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε[17], [21].



Εικόνα 1. 9:Σχηματική απεικόνιση ζύμωσης απουσίας φωτός[17]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Αποθήκευση υδρογόνου

### 2.1 Γενικά

Σήμερα σχεδόν όλη η ποσότητα του υδρογόνου που παράγεται παγκοσμίως καταναλώνεται κοντά στις εγκαταστάσεις παραγωγής του. Η αποθήκευση του υδρογόνου αποτελεί βασικό παράγοντα για την εισαγωγή του υδρογόνου στην ευρεία παραγωγή του ως καυσίμου ενέργειας για την κάλυψη της παγκόσμιας ζήτησης ενέργειας και της αντικατάστασης των ορυκτών καυσίμων από αυτό. Το μείζον πρόβλημα αποθήκευσης του υδρογόνου είναι ο μεγάλος όγκος που καταλαμβάνει. Συγκεκριμένα αν συγκρίνουμε το υδρογόνο με την βενζίνη, το υδρογόνο αποθηκεύει 2,5 φορές περισσότερή ενέργεια ανά μονάδα μάζας από την βενζίνη, αλλά όμως χρειάζεται περίπου 4 φορές περισσότερο χώρο για την ισοδύναμη ποσότητα ενέργειας. Για παράδειγμα μια δεξαμενή 15 γαλονιών που αποθηκεύει 90kg βενζίνης έχει ισοδύναμη ενεργειακή απόδοση με μια δεξαμενή 60 γαλονιών που αποθηκεύει 15kg υδρογόνου. Επομένως για την πρακτική χρήση και αποθήκευσή του πρέπει να αυξηθεί η πυκνότητα του είτε μέσω της αύξησης της πίεσης του είτε της μείωσης της θερμοκρασίας του[22].

Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί με τους εξής τρόπους:

- Αποθήκευση σε κυλινδρικά δοχεία αερίου υψηλής πίεσης (συμπιεσμένο αέριο)
- Αποθήκευση σε υδρίδια μετάλλων

- Αποθήκευση σε κρυογενικές δεξαμενές (υγρό υδρογόνο)
- Αποθήκευση σε υπόγειες σπηλιές και πηγάδια ορυχείων
- Αποθήκευση σε νανασωλήνες άνθρακα

## **2.2 Μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου**

### **2.2.1 Αποθήκευση σε δοχεία υψηλής πίεσης**

Η αποθήκευση του υδρογόνου στην αέρια φάση σε δοχεία υψηλής πίεσης είναι το πιο συνηθισμένο σύστημα αποθήκευσης του υδρογόνου από τους περισσότερους κατασκευαστές, με μέγιστη πίεση εντός των δοχείων 20 MPa και δοχεία περίπου 50L. Σήμερα είναι υπό ανάπτυξη δοχεία που να μπορούν να αντέξουν και πιέσεις έως 80MPa, αυτές οι φιάλες αποτελούνται από πολλαπλά στρώματα οι οποίες είναι κατασκευασμένες από κράματα χαλκού, αλουμινίου, άνθρακα ή λιγνίτη. Αυτός ο τύπος αποθήκευσης απαιτεί ενέργεια συμπίεσης περίπου 4kcal/mol  $H_2$ . Κύριο μειονέκτημα αυτής της διαδικασίας αποτελούν οι ακραίες συνθήκες επεξεργασίας του υδρογόνου όπως η χαμηλή πυκνότητα αποθήκευσής του, διότι σε περίπτωση ατυχήματος το αέριο υδρογόνο μπορεί να διαφύγει από την φιάλη μέσω της βαλβίδας. Αυτό είναι εξαιρετικά επικίνδυνο, γιατί υπό αυτές τις συνθήκες το υδρογόνο είναι πολύ εκρηκτικό και επικίνδυνο[2], [23], [24][25].

### **2.2.2 Αποθήκευση σε υδρίδια μετάλλων**

Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί σε υλικά με υψηλή χωρητικότητα αποθήκευσης όπως τα μεταλλικά υδρίδια τα οποία λειτουργούν σαν “σφουγγάρι” για την απορρόφηση του υδρογόνου. Τα υδρίδια είναι μεταλλικά κράματα (όπως κράματα ενώσεων Mg, Na, Li, Ni, Ti). Τα μέταλλα αυτά δημιουργούν ένα χημικό δεσμό με το υδρογόνο σύμφωνα με το διατομικό πλέγμα τους. Στην μέθοδο αυτή το υδρογόνο εισέρχεται στα μεταλλικά υδρίδια σε μειωμένη θερμοκρασία και απελευθερώνεται από αυτά με την θέρμανση τους. Ανάμεσα στα πλεονεκτήματα αυτής της διαδικασίας συγκαταλέγεται η ικανότητα προσκόλλησης του υδρογόνου στα υδρίδια σε χαμηλές πιέσεις ή ατμοσφαιρική πίεση και απελευθέρωσής του σε συνθήκες υψηλής πίεσης. Επίσης το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί στα υδρίδια σε μεγάλες ποσότητες και να σταθεροποιηθεί σε κανονική θερμοκρασία και πίεση[24], [26].

### **2.2.3 Αποθήκευση σε κρυογενικές δεξαμενές**

Το υδρογόνο αποθηκεύεται σε κρυογενικές δεξαμενές σε υγρή μορφή σε θερμοκρασία περίπου  $-253^{\circ}C$  και σε ατμοσφαιρική πίεση. Λόγω της εξαιρετικά χαμηλής θερμοκρασίας αποθήκευσης οι δεξαμενές αυτές πρέπει να είναι πολύ καλά μονωμένες για την αποφυγή εισροής θερμότητας μέσα σε αυτές με κίνδυνο την αεριοποίηση του υδρογόνου. Το υδρογόνο στην υγρή μορφή με την οποία και αποθηκεύεται στις κρυογενικές δεξαμενές έχει υψηλότερη ενεργειακή περιεκτικότητα απ’ την μορφή συμπιεσμένου αερίου. Το κύριο πλεονέκτημα της αποθήκευσης υγρού υδρογόνου είναι η υψηλή πυκνότητα του σε χαμηλή πίεση. Ωστόσο η διαδικασία αυτή έχει υψηλό κόστος διότι απαιτεί τη χρήση υγροποιητών αερίου που χρειάζονται 30% περισσότερη ενέργεια. Οι υγροποιητές αυτοί λοιπόν καθιστούν το υγρό υδρογόνο τέσσερις φορές περίπου πιο ακριβό από το υδρογόνο σε μορφή συμπιεσμένου αερίου[27], [28].

#### **2.2.4 Αποθήκευση σε υπόγειες σπηλιές και πηγάδια ορυχείων**

Η συγκεκριμένη μέθοδος αποθήκευσης συμπιεσμένου αερίου υδρογόνου αποτελεί μία ειδική περίπτωση καθώς απευθύνεται μόνο στην αποθήκευση μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου, σε σπηλιές ή πηγάδια τα οποία περιβάλλονται από πορώδη υλικά με διπλά τοιχώματα από χάλυβα ή αλουμίνιο ή από σπήλαια με αλάτι βράχου. Με την μέθοδο αυτή γίνεται οικονομία χώρου αλλά απαιτείται ενέργεια που ισοδυναμεί με το 40% της ενέργειας που περιέχεται στο υδρογόνο. Ένα άλλο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι οι θερμοκρασίες μέσα σε αυτούς τους χώρους αποθήκευσης είναι πολύ σταθερές κάτι που ελαχιστοποιεί τις αυξομειώσεις της πίεσης του υδρογόνου. Ωστόσο αυτή η μέθοδος δεν είναι πολύ διαδεδομένη καθώς υπάρχουν λίγες τέτοιες υπόγειες δεξαμενές που μπορούν να αποθηκεύσουν μεγάλες ποσότητες υδρογόνου[27].

#### **2.2.5 Αποθήκευση σε νανοσωλήνες άνθρακα**

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν υψηλή ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου και αποτελούν μία φυσική διαδικασία αποθήκευσης υδρογόνου η οποία πραγματοποιείται μέσω δυνάμεων Van der Waals που ασκούν τα άτομα του άνθρακα στο υδρογόνο. Για αυτόν το λόγο, η διαδικασία αυτή ονομάζεται και φυσική απορρόφηση. Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να είναι πολυφλοιϊκοί, δηλαδή με έναν κεντρικό σωλήνα που να περιβάλλεται από ένα ή περισσότερα στρώματα γραφίτη ή μονοφλοιϊκοί όπου υπάρχει μόνο ένας σωλήνας χωρίς επιπλέον στρώματα γραφίτη[29].

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Μεταφορά, διανομή και ασφάλεια υδρογόνου**

#### **3.1 Γενικά**

Η διανομή και η ασφάλεια του υδρογόνου είναι δύο από τα σημαντικότερα θέματα προς επίλυση, έτσι ώστε το υδρογόνο να αντικαταστήσει πλήρως την χρήση ορυκτών καυσίμων. Πρέπει να βρεθούν αποτελεσματικοί τρόποι οι οποίοι να συνδυάζουν την διανομή με την ασφάλεια καθώς το υδρογόνο είναι ένα εξαιρετικά εύφλεκτο υλικό, το οποίο κατά τη διανομή του αν υπάρχει κάποια αστοχία μπορεί να προκαλέσει έκρηξη.

#### **3.2 Μεταφορά και διανομή υδρογόνου**

Το υδρογόνο μπορεί να μεταφερθεί τόσο στην υγρή του μορφή όσο και στην αέρια. Το υγροποιημένο υδρογόνο μπορεί να μεταφερθεί με δεξαμενόπλοια, μέσω σιδηροτροχιών, δρόμων ή πλοίων, ενώ το αέριο υδρογόνο μπορεί να μεταφερθεί μέσω αγωγού υψηλής πίεσης. Υπάρχουν ορισμένοι παράγοντες που εξετάζονται ανάλογα με το ποια μέθοδος θα χρησιμοποιηθεί, όπως η ποσότητα που πρέπει να μεταφερθεί, η πυκνότητα, η εφαρμογή και η απόσταση από τον τόπο παραγωγής έως τα σημεία διανομής[30].

Η μεταφορά του υδρογόνου σε μεγάλες ποσότητες ως επί το πλείστον γίνεται μέσω υπόγειων αγωγών (αέριο υδρογόνο) ή με δεξαμενόπλοια (υγρό υδρογόνο). Ας σημειωθεί, ωστόσο ότι η μεταφορά του υδρογόνου σε υγρή μορφή αποτελεί μια πιο ενδεδειγμένη λύση καθώς το υγρό υδρογόνο μεταφέρει μεγαλύτερα ποσά ενέργειας. Μια βιώσιμη μελλοντική λύση που έχει προταθεί είναι η μεταφορά μίγματος φυσικού αερίου και υδρογόνου κάτι που όμως απαιτεί από τον τελικό καταναλωτή να έχει σύστημα διαχωρισμού των δύο αερίων[31].

Για την κατασκευή αγωγών αποκλειστικής μεταφοράς υδρογόνου είναι αναγκαία η χρήση χάλυβα, διότι ο χάλυβας είναι ανθεκτικός ως προς την ευθραυστότητα κατά τη χρήση υδρογόνου υπό πίεση ιδίως για υδρογόνο με ποσοστό καθαρότητας άνω του 99.5%. Επίσης οι αγωγοί μεταφοράς που χρησιμοποιούνται αποκλειστικά για το υδρογόνο απαιτούν μεγαλύτερη διάμετρο και μεγαλύτερη δύναμη συμπίεσης σε σχέση με αυτή του φυσικού αερίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι το κόστος μεταφοράς μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου είναι περίπου 1,5-2 φορές μεγαλύτερο από αυτό του φυσικού αερίου, συνεπώς το κόστος είναι το κύριο μειονέκτημα αυτής της μεθόδου[31].

Επίσης για την μεταφορά του αερίου υδρογόνου μπορούν να χρησιμοποιηθούν εμβολοφόροι συμπιεστές αερίων παρόμοιοι με αυτών του φυσικού αερίου, ενισχύοντας όμως την σφράγιση για την αποφυγή διαρροών υδρογόνου διότι το αέριο υδρογόνο έχει εξαιρετικά χαμηλή πυκνότητα, καθώς και η επιλογή υψηλής αντοχής υλικών για τα μέρη που δέχονται υψηλότερη μηχανική κόπωση[31].

Η διανομή του υδρογόνου αποτελεί σημαντικό κομμάτι για την εδραίωση της χρήσης του υδρογόνου ως μελλοντικό καύσιμο. Για την διανομή του υδρογόνου απαιτείται η σχεδίαση ενός συστήματος, καθώς η διανομή του διαφέρει σημαντικά από την διανομή των συμβατικών καυσίμων που χρησιμοποιούνται σήμερα. Αυτό συμβαίνει, διότι τα περισσότερα καύσιμα μεταφέρονται είτε σε υγρή μορφή (π.χ. πετρέλαιο), κάτι το οποίο για το υδρογόνο θα σήμαινε σημαντικά ποσά ενέργειας για την υγροποίηση του και συνεπώς αυξημένο κόστος, είτε στερεά (π.χ. λιγνίτης), το οποίο είναι αδύνατον για το υδρογόνο ή σε αέρια (π.χ. φυσικό αέριο), σε συνθήκες πίεσης σημαντικά μικρότερες από αυτές που απαιτούνται για τη μεταφορά του υδρογόνου. Σήμερα υπάρχουν δύο σχεδιασμοί για την μελλοντική διανομή του υδρογόνου σε ευρεία κλίμακα. Η πρώτη προσέγγιση είναι η παραγωγή υδρογόνου από μεγάλες μονάδες οι οποίες θα βρίσκονται συνδεδεμένες μεταξύ τους με αγωγούς και το υδρογόνο θα μεταφέρεται σε αέρια μορφή. Ένα μέρος του συστήματος αυτού αποτελούν και τα κέντρα ελέγχου διανομής του όπως είναι τα πρατήρια ανεφοδιασμού οχημάτων και τα ηλεκτρικά εργοστάσια. Η προσέγγιση αυτή χαρακτηρίζεται ως “κεντροποιημένη” επειδή η παραγωγή του υδρογόνου λαμβάνει χώρα μακριά από τις πηγές κατανάλωσής του. Η δεύτερη προσέγγιση σχεδιασμού χαρακτηρίζεται ως “μη κεντροποιημένη”, σύμφωνα με την οποία το υδρογόνο παράγεται απευθείας στα τοπικά σημεία κατανάλωσής του, χωρίς τη μεσολάβηση ενδιάμεσων σταθμών παραγωγής[2].

### 3.3 Ασφάλεια υδρογόνου

Το υδρογόνο δεν είναι ταξικό αλλά είναι εξαιρετικά εύφλεκτο και όπως και κάθε άλλο καύσιμο είναι επικίνδυνο κατά τη μεταφορά και την διανομή του, γι’ αυτό λοιπόν και πρέπει να εξετάζονται και να ελέγχονται οι τομείς που αφορούν τον τρόπο χρήσης,

αποθήκευσης και διανομής του. Επίσης στην υγρή μορφή του η ταχύτητα παραγωγής ατμών είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με οποιοδήποτε άλλο υγρό καύσιμο. Ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα ασφάλειας του υδρογόνου αλλά και οποιοδήποτε άλλου καυσίμου είναι η θερμοκρασία αυτόματης ανάφλεξης (auto-ignition temperature), δηλαδή η θερμοκρασία όπου ένα καύσιμο αναφλέγεται χωρίς κάποια εξωτερική πηγή ανάφλεξης. Η θερμοκρασία ανάφλεξης του υδρογόνου σχετίζεται με την πίεση και τις συγκεντρώσεις του οξυγόνου. Το υδρογόνο έχει την υψηλότερη θερμοκρασία αυτανάφλεξης συγκριτικά με τα άλλα καύσιμα όπως παρουσιάζεται και στον παρακάτω πίνακα[2]:

Πίνακας 5: Σημείο αυτόματης ανάφλεξης καυσίμων[2]

Καύσιμο	Θερμοκρασία αυτόματης ανάφλεξης (°C)
Υδρογόνο	585
Μεθάνιο	540
Προπάνιο	490
Βουτάνιο	405
Μεθανόλη	358
Βενζίνη	246-280
Πετρέλαιο	210

Από το παραπάνω πίνακα παρατηρούμε πως το υδρογόνο έχει την υψηλότερη θερμοκρασία αυτανάφλεξης η οποία είναι σημαντική από άποψη ασφαλείας του συγκεκριμένου καυσίμου[2].

Μειονέκτημα αποτελεί η χαμηλή ηλεκτροαγωγιμότητά του, καθώς σε περιπτώσεις ανάδευσης του μπορεί να δημιουργηθούν ηλεκτροστατικά φορτία ικανά να δημιουργήσουν σπινθήρες. Αυτό σημαίνει ότι όλος ο εξοπλισμός που έρχεται σε επαφή με το υδρογόνο πρέπει να είναι πολύ καλά ηλεκτρικά γειωμένος[2].

Πέρα από την ηλεκτρική γείωση πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή και στα διαφορά σημεία του εξοπλισμού που χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση και την διανομή του καυσίμου όπου υπάρχει κίνδυνος διαρροών. Τέτοια σημεία είναι[32]:

- Σωληνώσεις-Αγωγοί
- Φλαντζωτοί σύνδεσμοι
- Κοχλιωτές συνδέσεις
- Βάνες
- Συνδέσεις γραμμών αποστράγγισης
- Ασφαλιστικά με εκροές στην ατμόσφαιρα
- Βραχίονες φόρτωσης

Σε πολλές περιπτώσεις για να προληφθεί η πιθανότητα ατυχήματος χρησιμοποιούνται αισθητήρες ασφαλείας για τον εντοπισμό διαρροής υδρογόνου διάφορων τύπων ανάλογα με την κάθε περίπτωση, επειδή ορισμένοι αισθητήρες ενδέχεται να μην είναι κατάλληλοι για κάποιες εφαρμογές[33].

Ορισμένοι τύποι αισθητήρων παρουσιάζονται παρακάτω[33] :

- Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες
- Αισθητήρες οξειδίων μετάλλων (MOX)
- Αισθητήρες καυσίμου αερίου τύπου Pellistor
- Αισθητήρες θερμικής αγωγιμότητας
- Οπτικοί αισθητήρες
- Αισθητήρες μεμβρανών και κραμάτων παλλαδίου

Το υδρογόνο βέβαια ανάλογα με τη μορφή στην οποία βρίσκεται (αέρια, υγρή, υπό μορφή υδριδίων) έχει και κάποιους παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν και την επικινδυνότητά του. Οι παράγοντες αυτοί, είναι οι εξής[32]:

- Φυσικές ιδιότητες
- Πίεση
- Χημικές ιδιότητες
- Θερμοκρασία
- Συμβατότητα με υλικά
- Τοξικότητα

Ακόμα βέβαια και στην δυσμενή περίπτωση που έχουμε διαρροή υδρογόνου υπάρχουν και άλλες δύο προϋποθέσεις για την πρόκληση ατυχήματος. Αυτές είναι η ύπαρξη οξυγόνου και η παρουσία φλόγας (στην προκείμενη περίπτωση αν το υδρογόνο ξεπεράσει τους 585°C δεν χρειάζεται εξωτερική πηγή φλόγας, αλλά αναφλέγεται μόνο του). Αν υπάρξουν και οι τρεις αυτοί παράμετροι τότε τα πιθανά σενάρια ατυχήματος είναι τα παρακάτω)[32]:

1. Γλώσσα φωτιάς
2. Φωτιά λίμνης
3. Ανάφλεξη του αερίου νέφους(Flash fire-Deflagration)
4. Έκρηξη αερίου νέφους(UVCE)
5. Φαινόμενο BLEVE(όταν χρησιμοποιείται δεξαμενή αποθήκευσης)

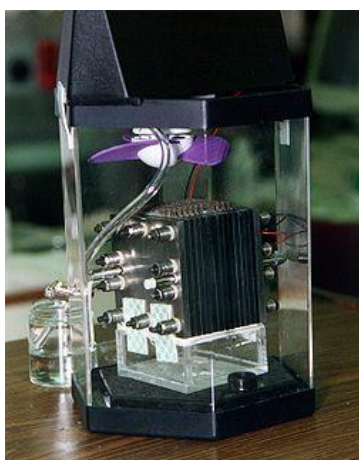
Επομένως, κατά τη χρήση του υδρογόνου πρέπει να λαμβάνονται σοβαρά τα απαραίτητα μέτρα ασφαλείας στις εκάστοτε εγκαταστάσεις και να τηρούνται τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά που υπάρχουν από τις νομοθεσίες για την αποφυγή κάποιου ατυχήματος, αλλά και να υπάρχει η απαραίτητη τεχνογνωσία για την αντιμετώπιση ενός τέτοιου προβλήματος.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Κυψελίδες καυσίμου

#### 4.1 Εισαγωγή

Οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές συσκευές οι οποίες μετατρέπουν την χημική ενέργεια ενός καυσίμου σε ηλεκτρική (η παραγόμενη αυτή ενέργεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για κίνηση οχημάτων, ηλεκτρικά δίκτυα και συσκευές κ.ά.). Τα βασικά δομικά στοιχεία μια κυψέλης καυσίμου είναι ο ηλεκτρολύτης, τα ηλεκτρόδια, το στρώμα διάχυσης αερίων και οι διπολικές πλάκες[32].

Μία κυψέλη καυσίμου πολλές φορές παρομοιάζεται με έναν συσσωρευτή καθώς και τα δύο περιέχουν ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος) όπου τα χωρίζει ο ηλεκτρολύτης. Η διαφορά τους είναι η συνεχής παροχή ηλεκτρικής ενέργειας. Διότι ένας συσσωρευτής χρειάζεται επαναφόρτιση ή αντικατάσταση όταν καταναλωθεί το ενεργειακό του απόθεμα, ενώ μία κυψέλη καυσίμου παρέχει συνεχώς ενέργεια. Στην περίπτωση που οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούν υδρογόνο, τα προϊόντα τους είναι νερό και θερμότητα, χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό μέσο αέριο οξυγόνο ή αέρα[34].

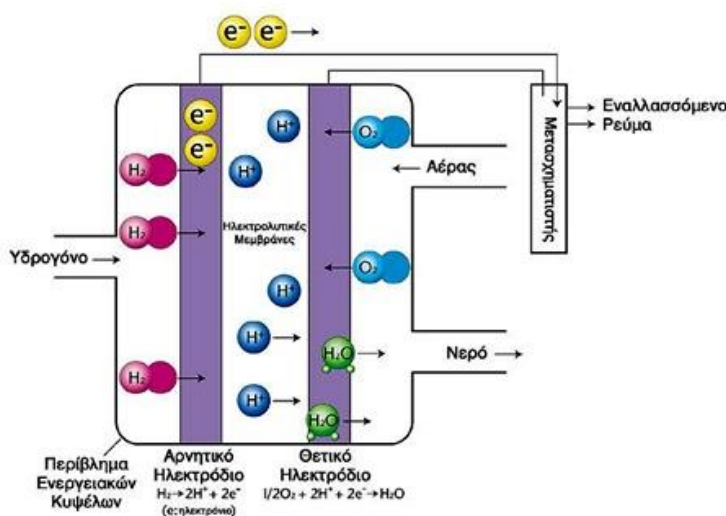


Εικόνα 4. 1: Κυψέλη καυσίμου[35]

#### 4.2 Κατασκευαστικά χαρακτηριστικά κυψέλης καυσίμου

Όπως προαναφέρθηκε τα βασικά στοιχεία μιας κυψέλης καυσίμου είναι ο ηλεκτρολύτης, τα ηλεκτρόδια, το στρώμα διάχυσης αερίων και οι διπολικές πλάκες.

Παρακάτω παρουσιάζονται πιο αναλυτικά τα βασικά δομικά στοιχεία μιας κυψέλης καυσίμου:



Εικόνα 4. 2:Κατασκευαστική δομή κυψέλης καυσίμου[36]

## Ηλεκτρολύτης

Ο ηλεκτρολύτης έχει ως βασική του λειτουργία να επιτρέπει την κίνηση των ιόντων στο εσωτερικό του. Πέρα όμως από αυτήν την λειτουργία ο ηλεκτρολύτης λειτουργεί ως διαχωριστική επιφάνεια για να μην επιτρέπει την ανάμειξη ανάμεσα στο οξειδωτικό και στο καύσιμο έτσι ώστε να αποφεύγεται η απευθείας αντίδρασή τους. Ένας ηλεκτρολύτης επίσης διαθέτει μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα και παράλληλα εμποδίζει την διέλευση ηλεκτρονίων έτσι ώστε να μην υπάρχουν απώλειες και η κυψέλη να έχει ομαλή λειτουργία.[31], [34]

## Ηλεκτρόδια

Τα ηλεκτρόδια είναι η επιφάνεια πάνω στην οποία πραγματοποιείται η ηλεκτροχημική αντίδραση καθώς τα άτομα του καυσίμου και του αέρα αποδεδμεύονται στα ηλεκτρόδια. Από τα ηλεκτρόδια επίσης τα προϊόντα της αντίδρασης οδηγούνται στην έξοδο της κυψέλης καυσίμου. Τα ηλεκτρόδια επίσης παρέχουν και την ηλεκτρική σύνδεση με το φορτίο. Για τους παραπάνω λόγους τα ηλεκτρόδια κατασκευάζονται από πορώδη αγωγίμα υλικά[31].

Σε κάθε κυψέλη καυσίμου υπάρχουν δύο ηλεκτρόδια ένα αρνητικό και ένα θετικό ηλεκτρόδιο, όπου το αρνητικό είναι η άνοδος (άγει τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από τα μόρια του υδρογόνου έτσι ώστε αυτά να οδηγηθούν στο εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα) και το θετικό η κάθοδος (άγει τα ηλεκτρόνια που επιστρέφουν από την άνοδο, έτσι ώστε να μπορούν να ξαναενωθούν με τα ιόντα υδρογόνου και οξυγόνου για τον σχηματισμό νερού).[34]

## Στρώμα διάχυσης αερίων

Το στρώμα διάχυσης αερίων μπορεί αποτελεί μέρος του ηλεκτροδίου ή να είναι ένα ξεχωριστό στρώμα, η βασική λειτουργία του είναι η διάχυση, δηλαδή η ισοκατανομή των αερίων πάνω στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Πέρα όμως από αυτήν την λειτουργία

δημιουργεί ηλεκτρική σύνδεση ανάμεσα στον καταλύτη και την διπολική πλάκα καθώς επίσης απομακρύνει και το παραγόμενο νερό από την επιφάνεια του ηλεκτρολύτη.[34]

### **Διπολικές πλάκες**

Οι διπολικές πλάκες χρησιμοποιούνται για τη σύνδεση πολλών κυψελίδων καυσίμου, δηλαδή οι πλάκες αυτές συνδέουν την επιφάνεια της καθόδου μιας κυψέλης με την επιφάνεια της ανόδου της επόμενης κυψέλης, τροφοδοτώντας ταυτόχρονα με οξυγόνο την κάθοδο και με καύσιμο την άνοδο.[34]

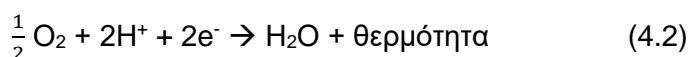
### **4.3 Αρχή λειτουργίας κυψέλης καυσίμου**

Η βασική αρχή λειτουργίας της μπορεί να παρομοιαστεί με το αντίθετο της ηλεκτρόλυσης. Συγκεκριμένα, με την ηλεκτρόλυση γίνεται η διάσπαση του νερού σε οξυγόνο και υδρογόνο όταν ρέει ηλεκτρικό ρεύμα, ενώ στις κυψέλες καυσίμου το υδρογόνο και το οξυγόνο ενώνονται δημιουργώντας ηλεκτρικό ρεύμα. Επίσης η λειτουργία της κυψέλης καυσίμου μοιάζει με αυτήν μιας μπαταρίας, δηλαδή αποτελείται από ηλεκτρόδια και έναν ηλεκτρολύτη παράγοντας έτσι ηλεκτρική ενέργεια. Ωστόσο, μια μπαταρία αποθηκεύει ενέργειας ενώ μια κυψέλη καυσίμου παράγει ενέργεια όσο της παρέχεται καύσιμο (υδρογόνο) και οξειδωτικό (οξυγόνο).[34], [37]

Αρχικά παρέχεται καύσιμο υδρογόνο στο αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) και υδρογόνο διασπάται στην επιφάνεια του καταλύτη απελευθερώνοντας κατιόντα υδρογόνου (πρωτόνια) και ηλεκτρόνια με τη μέθοδο της οξείδωσης. Ο καταλύτης είναι συνήθως πλατίνα (Pt) και χρησιμοποιείται για την επιτάχυνση της διαδικασίας, διότι επειδή η όλη διαδικασία είναι φυσική και οι αντιδράσεις αργές πέφτει και η απόδοση της κυψέλης και έτσι για την επιτάχυνση των αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια χρησιμοποιούμε καταλύτη.



Τα ηλεκτρόνια αυτά μέσω ηλεκτρικού κυκλώματος μεταφέρονται προς το θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) παράγοντας ηλεκτρισμό, στην κάθοδο ο ατμοσφαιρικός αέρας δίνει το απαραίτητο οξυγόνο για την αντίδραση της αναγωγής. Τα πρωτόνια μέσω του ηλεκτρολύτη περνάνε στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, όπου μαζί με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και το οξυγόνο που παρέχεται στην κάθοδο αντιδρούν, με αποτέλεσμα την παραγωγή θερμότητας και νερού ως παραπροϊόντα της μεταξύ τους αντίδρασης.[34], [37]



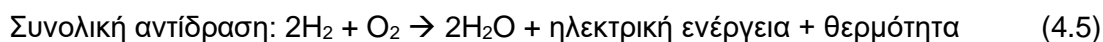
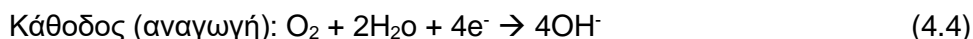
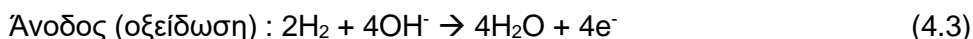
#### 4.4 Τύποι κυψελών καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου διαχωρίζονται με βάση κάποιους παράγοντες, οι κυριότεροι από αυτούς είναι το είδος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται και η θερμοκρασία λειτουργίας τους. Κάθε τύπος κυψέλης χρησιμοποιείται σε διαφορετικούς τομείς. Οι τύποι κυψελών καυσίμου είναι οι εξής:

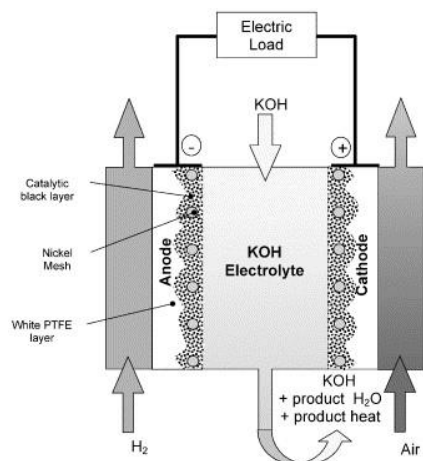
1. Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου ( Alkaline Fuel Cells, AFC)
2. Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC)
3. Κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cells, DMFC)
4. Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC)
5. Κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC)
6. Κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC)

##### 4.4.1 Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC)

Η AFC αποτελεί την πρώτη τεχνολογία κυψέλης καυσίμου που επιτεύχθηκε η παράγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από υδρογόνο και χρησιμοποιήθηκε αρχικά σε διαστημικές εφαρμογές. Σε αυτού του είδους κυψέλες χρησιμοποιείται συνήθως ως καταλύτης υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου. Από τις χημικές αντιδράσεις της παράγονται ως παραπροϊόντα νερό και θερμότητα, η θερμότητα απομακρύνεται μέσω ανακύκλωσης του ηλεκτρολύτη και χρήση του ως ψυκτικό και αντίστοιχα το νερό απομακρύνεται με εξάτμιση. Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι παρακάτω[38]:



Στην κάθοδο το οξυγόνο ( $\text{O}_2$ ) αντιδρά με τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από την άνοδο και σε συνδυασμό με το νερό σχηματίζονται ανιόντα υδροξυλίου ( $\text{OH}^-$ ). Τα ανιόντα αυτά μέσα από τον ηλεκτρολύτη πηγαίνουν από την κάθοδο στην άνοδο, αντιδρώντας με το αέριο υδρογόνο, παράγοντας ενέργεια και νερό.[37]



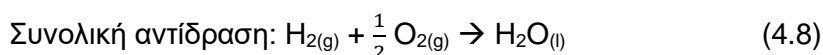
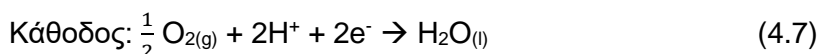
Εικόνα 4. 3:Αλκαλική κυψέλη καυσίμου(AFC)[38]

Γενικά οι AFC λειτουργούν στο θερμοκρασιακό εύρος 60-90°C, αλλά οι πιο εξελιγμένες τεχνολογίες AFC μπορούν να λειτουργήσουν σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες 23-70°C. Η απόδοση των AFC είναι περίπου 60% και πυκνότητα ισχύος έως 1kW/m<sup>3</sup>, με κόστος λειτουργίας 60-220€/kW .[39][38][40]

#### 4.4.2 Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων ( PEMFC)

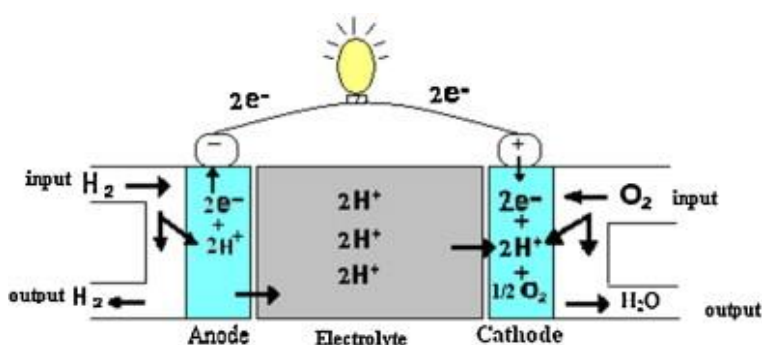
Οι PEMFC χρησιμοποιούνται κυρίως σε κλάδους μεταφοράς, όπως λεωφορεία κι αυτοκίνητα, διότι είναι ελαφριά και συμπαγή συστήματα με γρήγορη εκκίνηση. Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται και σε φορητούς υπολογιστές καθώς και για παραγωγή οικιακής ενέργειας όπως και σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Σε αυτού του είδους κυψέλες ο καταλύτης είναι μία στερεή πολυμερή μεμβράνη (τύπου τεφλόν), η οποία είναι συνήθως κατασκευασμένη από πλατίνα και το καύσιμο είναι το υδρογόνο[41][39].

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στις PEMFC είναι οι παρακάτω[39]:



Στην άνοδο το υδρογόνο διασπάται στο ηλεκτρόδιο σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια, τα πρωτόνια μέσω της μεμβράνης περνούν στην κάθοδο ενώ τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω εξωτερικού κυκλώματος προς την κάθοδο, όπου στην κάθοδο το οξυγόνο μαζί με τα πρωτόνια από την άνοδο και με τα ηλεκτρόνια σχηματίζουν νερό.[37]

Οι PEMFC λειτουργούν στο θερμοκρασιακό εύρος 50-100°C, η απόδοση του κυμαίνεται από 40-50% και η πυκνότητα ισχύος μεταξύ 3,8-6,5 kW/m<sup>3</sup>, με λειτουργικό κόστος περίπου 200€/kW.[40]



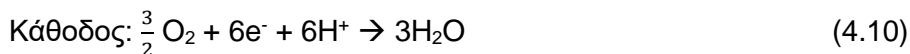
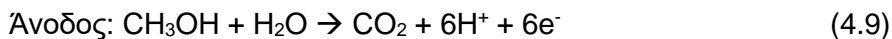
Εικόνα 4. 4:Κυψέλη καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων(PEMFC)[39]

#### 4.4.3 Κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης (DMFC)

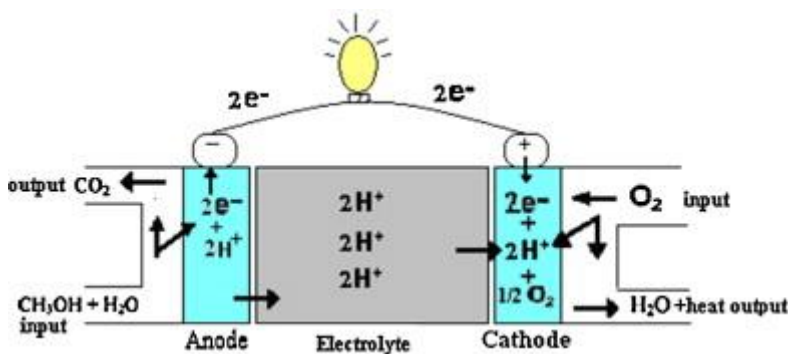
Οι DMFC είναι μία καινούρια τεχνολογία και είναι κατάλληλη για φορητές συσκευές όπως κινητά τηλέφωνα και υπολογιστές, διότι έχουν χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας και

μεγάλη διάρκειας ζωής. Οι DMFC όπως και οι PEMFC χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων, ο οποίος είναι κατασκευασμένος συνήθως από λευκόχρυσο. Ως καύσιμο οι DMFC χρησιμοποιούν μεθανόλη σε υγρή ή αέρια μορφή.[39][37]

Οι χημικές αντιδράσεις των DMFC είναι οι παρακάτω[39]:



Στην άνοδο η μεθανόλη διασπάται και δίνει  $\text{CO}_2$ , ηλεκτρόνια και πρωτόνια. Στην κάθοδο το οξυγόνο ενώνεται με τα πρωτόνια της ανόδου και τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από εξωτερικό κύκλωμα και παράγεται νερό.

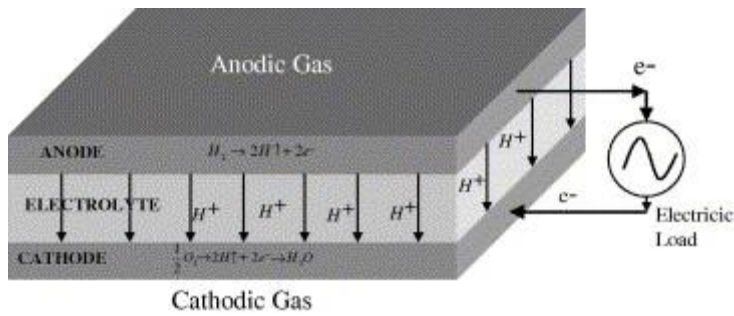


Εικόνα 4. 5:Κυψέλη καυσίμου άμεσης μεθανόλης(DMFC)[39]

Οι DMFC λειτουργούν σε θερμοκρασίες λειτουργίας από 60-200°C, με απόδοση περίπου 40% και πυκνότητα ισχύος 0,6kW/m<sup>3</sup>. Το κόστος λειτουργίας είναι περίπου 200€/kW.[40]

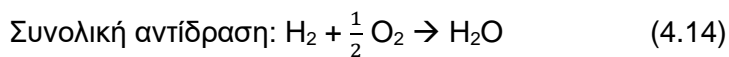
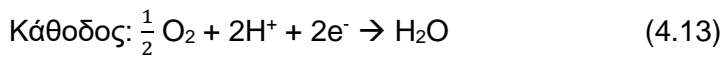
#### 4.4.4 Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC)

Οι PAFC είναι οι πιο διαδεδομένοι τύπου κυψέλες παγκοσμίως, καθώς έχουν δοκιμαστεί να παράγουν τεράστια ποσά ενέργειας για μεγάλες εγκαταστάσεις (ο μεγαλύτερος σταθμός παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας PAFC 11MW έχει κατασκευαστεί στην Ιαπωνία ο οποίος είχε πάνω από 230.000 ώρες λειτουργίας). Στις PAFC ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται φωσφορικό οξύ ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) και ως καύσιμο υδρογόνο.[42]



Εικόνα 4. 6:Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος(PAFC)[42]

Οι χημικές αντιδράσεις των PAFC είναι οι παρακάτω[42]:

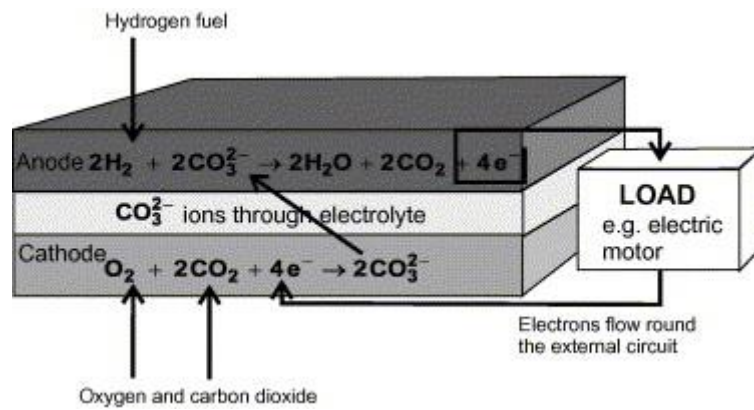


Στην άνοδο το υδρογόνο διασπάται στο ηλεκτρόδιο σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια, τα πρωτόνια μέσω της μεμβράνης περνούν στην κάθοδο ενώ τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω εξωτερικού κυκλώματος προς την κάθοδο, όπου στην κάθοδο το οξυγόνο μαζί με τα πρωτόνια από την άνοδο και με τα ηλεκτρόνια σχηματίζουν νερό.[42]

Η θερμοκρασία λειτουργίας των PAFC κυμαίνεται από 150-200°C, με ηλεκτρική απόδοση περίπου 40% και συνολική απόδοση με συμπαραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού 87% και πυκνότητα ισχύος 0,8-1,9kW/m<sup>3</sup>. Το κόστος λειτουργίας είναι περίπου 900€/kW.[42]

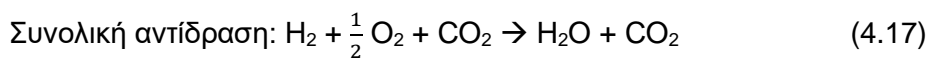
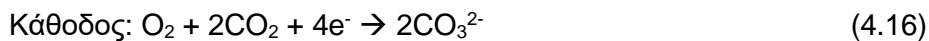
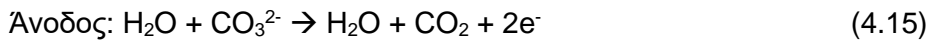
#### 4.4.5 Κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC)

Οι MCFC χρησιμοποιούνται σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, σε βιομηχανίες και σε στρατιωτικές εγκαταστάσεις, είναι δηλαδή κυψέλες που παράγουν αρκετά μεγάλες ποσότητες ενέργειας (έχει κατασκευαστεί εργοστάσιο παραγωγής έως 1MW και βρίσκεται υπό δοκιμή εργοστάσιο παραγωγής 2MW). Ως ηλεκτρολύτης σε αυτές τις κυψέλες χρησιμοποιείται τηγμένο μείγμα ανθρακικού άλατος (Li/Na, Li/K, Na/K). Ως καύσιμο οι MCFC χρησιμοποιούν υδρογόνο, φυσικό αέριο ή προπάνιο.[39], [40]



Εικόνα 4. 7:Κυψέλη καυσίμου τηγμένου ανθρακικού άλατος(MCFC)[43]

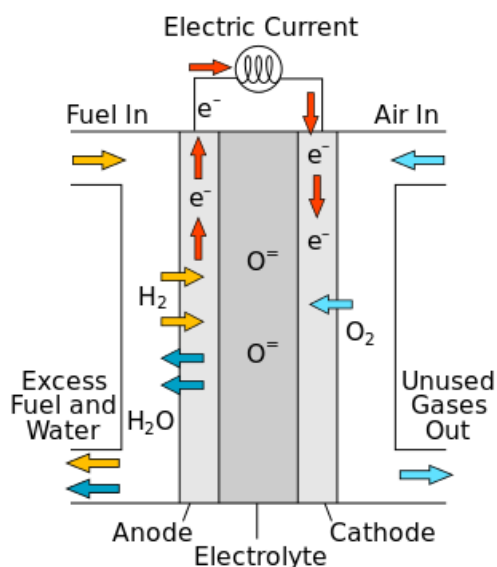
Οι χημικές αντιδράσεις των MCFC είναι οι παρακάτω[40]:



Οι MCFC λειτουργούν σε θερμοκρασίες 600-700°C, με ηλεκτρική απόδοση 50-60% και πυκνότητα ισχύος 1,5-2,6 kW/m<sup>3</sup>. Το κόστος λειτουργίας των MCFC είναι περίπου 900€/kW.[40]

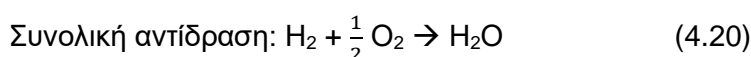
#### 4.4.6 Κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC)

Οι SOFC είναι κυψέλες οι οποίες χρησιμοποιούνται συνήθως για εφαρμογές μεγάλης ισχύος (εκατοντάδες MW) και έχουν χαμηλές εκπομπές αέριων ρύπων. Ως καταλύτη οι SOFC χρησιμοποιούν ένα στερεό κεραμικό υλικό κράματος οξειδίου του ζirkονίου ( $\text{Zr}_2\text{O}_2$ ) με υτρία ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).[39], [44]



Εικόνα 4. 8:Κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου(SOFC)[45]

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε κυψέλες καυσίμου SOFC είναι οι παρακάτω:



Οι SOFC λειτουργούν σε θερμοκρασίες 800-1000°C, με ηλεκτρική απόδοση 50-60% και μαζί με συμπαραγωγή θερμότητας η απόδοση φτάνει μέχρι και 70-80%, με πυκνότητα ισχύος 0,1-1,5kW/m<sup>3</sup>. Το κόστος λειτουργίας των MCFC είναι περίπου 1500€/kW.[40], [44]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό

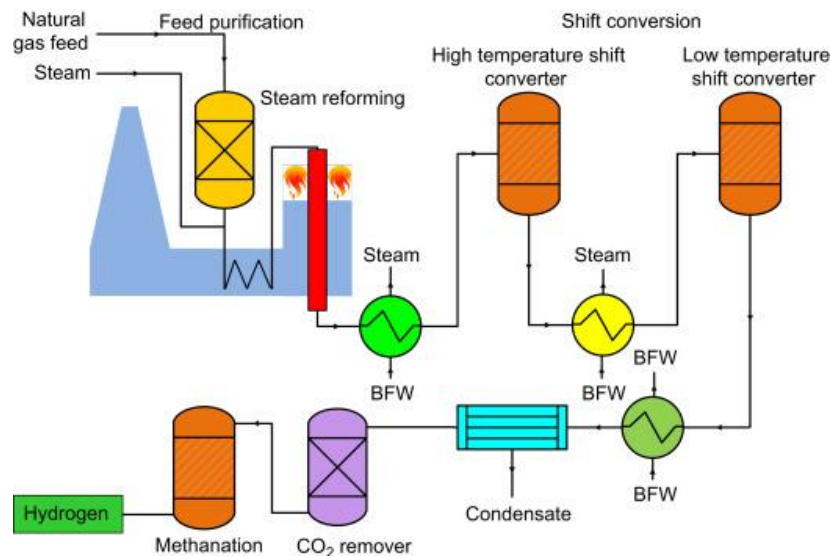
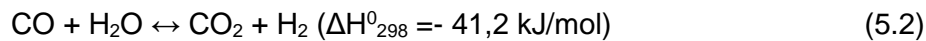
Το μεγαλύτερο ποσοστό (περίπου 50%) της παγκόσμιας παραγωγής υδρογόνου βασίζεται στην αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό κάποιου υδρογονάνθρακα (συνήθως μεθανίου).[46] Η μέθοδος αναμόρφωσης με ατμό (steam reforming, SR) περιλαμβάνει την καταλυτική μετατροπή του υδρογονάνθρακα και του ατμού σε υδρογόνο και οξείδια του άνθρακα. Ως πρώτη ύλη η οποία υπόκειται σε αναμόρφωση συνήθως χρησιμοποιούνται μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο, μεθανόλη, ακετόνη, νάφθα και διάφοροι άλλοι υδρογονάνθρακες. Σε πολλές περιπτώσεις η πρώτη ύλη περιέχει οργανικές ενώσεις θείου, γι' αυτό λοιπόν πριν το στάδιο της αναμόρφωσης προηγείται το στάδιο της αποθείωσης για την αποφυγή της δηλητηρίασης του καταλύτη. Η δηλητηρίαση του καταλύτη έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης του με αποτέλεσμα η αντίδραση αναμόρφωσης να πραγματοποιείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, έτσι ώστε η απόδοση της αντίδρασης συνολικά να παραμείνει στα ίδια επίπεδα (περισσότερη ενέργεια συνεπάγεται αυξημένο κόστος λειτουργίας).[9]

Ένα σύστημα παραγωγής υδρογόνου μέσω αναμόρφωσης με ατμό αποτελείται από τον αναμορφωτή του καυσίμου, έναν αντιδραστήρα μετατόπισης του CO με ατμό (WGS). Ο ρόλος του αντιδραστήρα WGS είναι ο καθαρισμός του αέριου ρεύματος από CO και η επιπλέον παραγωγή υδρογόνου. Η μέγιστη μετατροπή CO σε έναν αντιδραστήρα WGS περιορίζεται από τη θερμοδυναμική της αντίδρασης και γι' αυτό πρέπει ο καταλύτης να είναι πολύ δραστήσιος σε χαμηλές θερμοκρασίες και συγκεκριμένα στο εύρος 200-280°C [47][48].

Η αντίδραση αναμόρφωσης είναι οι εξής[47]:



Η αντίδραση WGS:



Εικόνα 5. 1: Διάγραμμα ροής αναμόρφωσης με ατμό[47]

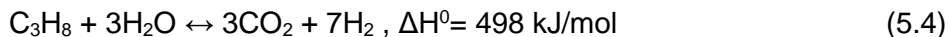
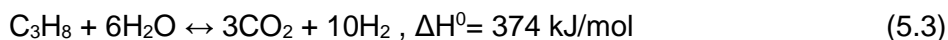
Η αντίδραση αναμόρφωσης επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους, οι κυριότερες από αυτές είναι η θερμοκρασία, η πίεση, ο λόγο ατμού προς άνθρακα ( steam:carbon, S/C) και ο χρόνος παραμονής εντός του αντιδραστήρα.[47]

### Αντίδραση αναμόρφωσης του προπάνιου με ατμό

Το προπάνιο μεταξύ άλλων υδρογονανθράκων έχει το πλεονέκτημα ότι αποτελεί συστατικό του υγροποιημένου αερίου του πετρελαίου (LPG), το οποίο είναι ένα μείγμα υδρογονανθράκων αποτελούμενο κυρίως από προπάνιο ( $C_3H_8$ ) και βουτανίο ( $C_4H_{10}$ ). Έχει παρατηρηθεί ότι το LPG είναι το πιο φιλικό προς το περιβάλλον καύσιμο, επειδή περιέχει χαμηλή αναλογία άνθρακα-υδρογόνου, δεν είναι τοξικό καθώς ούτε και διαβρωτικό [49]. Η μέθοδος αναμόρφωσης του LPG αποτελεί μια ικανή μέθοδο παραγωγής υδρογόνου και παρουσιάζει ενδιαφέρον διότι είναι φθηνό και δεν απενεργοποιεί τον καταλύτη λόγω της εναπόθεσης άνθρακα τόσο εύκολα όσο άλλοι υδρογονάνθρακες. Επιπλέον το προπάνιο είναι ένα καύσιμο το οποίο παράγεται σε μεγάλες ποσότητες από τη διύλιση του φυσικού αερίου και του αργού πετρελαίου[50].

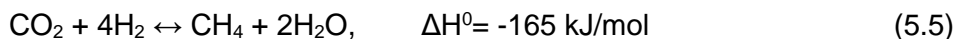
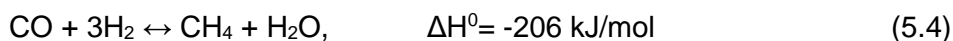
Οι αντιδράσεις αναμόρφωσης του προπάνιου με ατμό είναι ισχυρά ενδόθερμες με υψηλή απόδοση σε υδρογόνο, ειδικά σε θερμοκρασίες άνω των 700°C[51].

Οι αντιδράσεις αναμόρφωσης του προπάνιου με ατμό είναι οι παρακάτω:

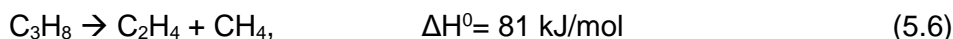


Ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης και τον καταλύτη η αναμόρφωση του προπάνιου για αύξηση της απόδοσης του υδρογόνου μπορεί να πραγματοποιείται ταυτόχρονα με την WGS[51].

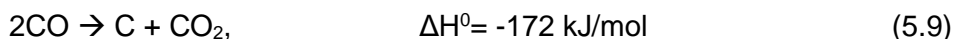
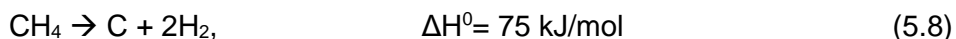
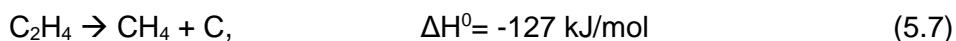
Το προπάνιο επίσης μπορεί να μετατραπεί σε μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) και αιθυλένιο ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) μέσω των αντιδράσεων της μεθανιοποίησης του  $\text{CO}$  και του  $\text{CO}_2$ . Το μεθάνιο και το αιθυλένιο βέβαια διασπώνται περαιτέρω παράγοντας άνθρακα, ο οποίος μπορεί να προκαλέσει απενεργοποίηση του καταλύτη[51].



Το προπάνιο επίσης μπορεί να διασπαστεί παράγοντας αιθυλένιο και μεθάνιο[51]:



Το μεθάνιο και το αιθυλένιο είναι δυνατόν να διασπαστούν περαιτέρω παράγοντας άνθρακα, ο οποίος μπορεί να προκαλέσει απενεργοποίηση του καταλύτη[51].



Στην αντίδραση της αναμόρφωσης για την υψηλότερη, ταχύτερη παραγωγή υδρογόνου καθώς και για την μείωση της θερμοκρασίας της αντίδρασης χρησιμοποιούνται καταλύτες. Ωστόσο οι καταλύτες αυτοί είναι πολύ πιθανόν να δηλητηριαστούν και κατ' επέκταση να μειωθεί η απόδοση τους ή και να απενεργοποιηθούν πλήρως. Οι κυριότερες αιτίες δηλητηρίασης των καταλυτών είναι λόγω της εναπόθεσης πάνω σε αυτούς θείου και άνθρακα, η οποία μπορεί να αποφευχθεί προσθέτοντας οξυγόνο στο αέριο ρεύμα. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή παρουσιάζει μειωμένη απόδοση παραγωγής υδρογόνου δεδομένου ότι το οξυγόνο μπορεί να προκαλέσει οξείδωση του παραγόμενου  $\text{H}_2$ . [47][51]

Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι καταλύτες για την παραγωγή υδρογόνου μέσω αναμόρφωσης του προπάνιου με ατμό είναι οι καταλύτες νικελίου ( $\text{Ni}$ ), λόγω του ότι αγγίζουν υψηλά επίπεδα μετατροπής προπάνιου, ενώ το κόστος τους είναι χαμηλό[51]. Τελευταίες μελέτες επικεντρώνονται στην αντικατάσταση των καταλυτών  $\text{Ni}$  με ευγενή μέταλλα όπως ρόδιο ( $\text{Rh}$ ), λευκόχρυσο ( $\text{Pt}$ ) και ρουθίνιο ( $\text{Ru}$ ), τα οποία έχει βρεθεί ότι βελτιώνουν τη διάρκεια ζωής των καταλυτών και δείχνουν υψηλή δραστηριότητα και εκλεκτικότητα στην παραγωγή υδρογόνου. Έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί σε καταλύτες ευγενών μετάλλων υποστηριγμένων σε αλούμινα ή μαγνήσια έδειξαν ότι το

(ρόδιο) Rh και το ρουθήνιο (Ru) να είναι τα πιο αποτελεσματικά μέταλλα με την καταλυτική ενεργότητα να είναι σχεδόν μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη σε σχέση με το λευκόχρυσο (Pt), το παλλάδιο (Pd) και το νικέλιο (Ni), ενώ οι καταλύτες ρηνίου (Re) και κοβαλτίου (Co) παρουσιάζουν σημαντικά χαμηλότερη ενεργότητα. [52]

Για μίγμα προπανίου και προπενίου με συγκέντρωση 1500ppm και θερμοκρασία 450 °C δοκιμάστηκαν διάφορα ευγενή μέταλλα με την έρευνα να δείχνει ως πιο αποδοτικά το ρόδιο και το ιρίδιο (Ir), εν συνεχεία το λευκόχρυσο (Pt), το κοβάλτιο (Co), το ρουθήνιο (Ru) και τέλος το νικέλιο (Ni) και το ρήνιο(Re). Ωστόσο το νικέλιο και ο λευκόχρυσος είναι περισσότερο δραστικοί σε χαμηλές συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων[52].

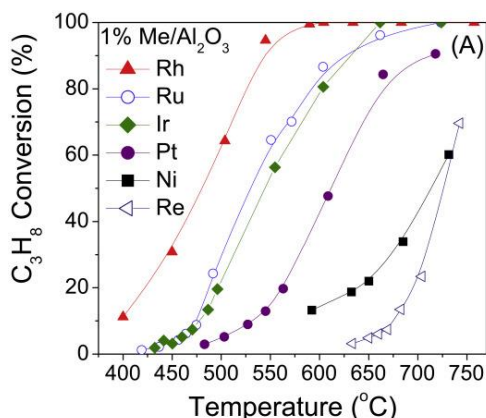
Μία άλλη μελέτη επικεντρώθηκε στην αναμόρφωση προπανίου με αναλογία ατμού προς άνθρακα 8 και θερμοκρασία 450 °C με φορέα CeO<sub>2</sub> (ceria) 12%. Τα αποτελέσματα έδειξαν αποτελεσματικότεροι καταλύτες κατά σειρά με πιο αποδοτικό τον Rh/Pt/ CeO<sub>2</sub> ήταν οι ακόλουθοι: Rh/Pt/ CeO<sub>2</sub>, Rh/Pt, Rh/ CeO<sub>2</sub>, Rh, Pt/ CeO<sub>2</sub>, Pt[52].

Ωστόσο έρευνα που πραγματοποιήθηκε σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (~400 °C), με υψηλή συγκέντρωση προπανίου στην τροφοδοσία και χρησιμοποιώντας ως φορείς Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (αλούμινα) και CeO<sub>2</sub> (ceria), έδειξαν χαμηλή δραστηριότητα του ροδίου (Rh) σε σύγκριση με τον λευκόχρυσο (Pt) και πιο συγκεκριμένα η σειρά ενεργότητας ήταν η ακόλουθη[52]:

Pt/ CeO<sub>2</sub> > Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Rh/ CeO<sub>2</sub> > Pd/ CeO<sub>2</sub>, Pd/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Rh/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

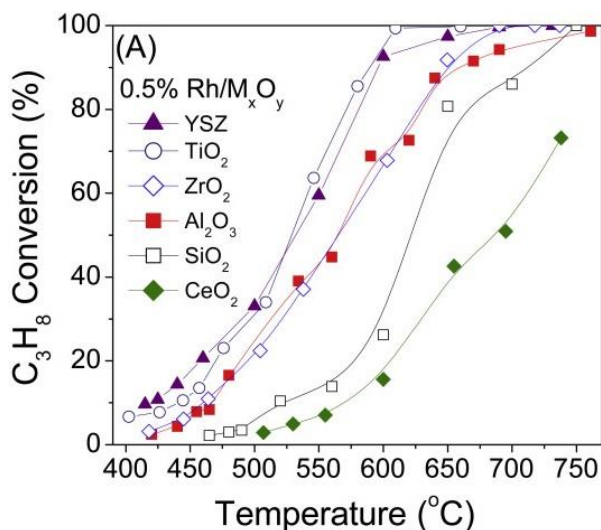
Μία ανάλυση που έγινε σχετικά με την μεταλλική φόρτιση έδειξε πως αύξηση αυτής μετατοπίζει αρκετά τη καμπύλη μετατροπής του προπανίου προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης, για τους καταλύτες Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Ru/TiO<sub>2</sub> το TOF (Turn Over Frequency, τα μόρια του προπανίου που μετατρέπονται ανά επιφανειακό άτομο μετάλλου ανά δευτερόλεπτο) αυξάνεται κατά τέσσερις και κατά πέντε τάξεις μεγέθους, αντίστοιχα, αυξάνοντας το μέγεθος των σωματιδίων του Ru στις περιοχές 1.3-13.6 nm και 0.9-4.2nm, αντίστοιχα. Ωστόσο για καταλύτες ροδίου υποστηριγμένων σε φορέα αλούμινα (Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) το TOF έδειξε πως δεν επηρεάζεται αισθητά αν μεταβληθεί το μέγεθος των σωματιδίων του Rh μεταξύ 1.4-5.1 nm[51].

Μελέτη σχετικά με την επίδραση της φύσης του μετάλλου στην καταλυτική ενεργότητα έδειξε ότι, για μεταλλικούς καταλύτες υποστηριζόμενους σε φορέα αλούμινα (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) της ίδιας φόρτισης μετάλλου (1 wt%), ο καταλύτης Rh ενεργοποιείται σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, στους 400 °C, οδηγώντας σε πλήρη μετατροπή του προπανίου ήδη από τους 590 °C. Οι καταλύτες ιριδίου (Ir) και ρουθενίου (Ru) έδειξαν να ενεργοποιούνται πάνω από τους 450 °C, με τη μετατροπή να φθάνει στο 100% στους 600 °C και 720 °C αντίστοιχα. Η καμπύλη μετατροπής του λευκοχρύσου (Pt) μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ οι καταλύτες νικελίου(Ni) και ρηνίου (Re) ξεκίνησαν να δίνουν μετρήσιμες μετατροπές μετά τους 600-650 °C, ενώ θερμοκρασίες από 750°C απαιτούνται προκειμένου η μετατροπή να υπερβεί το 70%[51].



Διάγραμμα 1: Μετατροπή του προπανίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας[51]

Τέλος έρευνα σχετικά με την επίδραση της φύσης του φορέα σε μεταλλικό καταλύτη Rh (0.5 w.t%), έδειξε πως οι καταλύτες Rh/TiO<sub>2</sub> και Rh/YSZ πιο δραστικοί σε σχέση με τους καταλύτες Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Rh/ZrO<sub>2</sub>, διότι εμφανίζουν μετρήσιμες μετατροπές προπανίου σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 400 °C με την μετατροπή του προπανίου να αγγίζει το 100% στους 610 °C για το Rh/TiO<sub>2</sub> και στους 680 °C Rh/YSZ. Οι καταλύτες Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Rh/ZrO<sub>2</sub> ενεργοποιούνται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 430 °C, παρουσιάζοντας παρόμοια συμπεριφορά μέχρι τους 650°C. Ωστόσο, ο καταλύτης Rh/ZrO<sub>2</sub> δείχνει να είναι ελαφρώς πιο αποτελεσματικός από τον καταλύτη Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, διότι είναι σε θέση να επιτύχει πλήρη μετατροπή προπανίου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (~690 °C). Τέλος οι καταλύτες με τη χαμηλότερη δραστικότητα φαίνεται να είναι Rh/CeO<sub>2</sub> και Rh/SiO<sub>2</sub> με τις καμπύλες μετατροπής τους να μετατοπίζονται σε σημαντικά υψηλότερες θερμοκρασίες.[51]



Διάγραμμα 2: Μετατροπή του προπανίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας[51]

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Πειραματικό μέρος**

### **6.1 Παρασκευή μεικτών οξειδίων**

Κατά την παρασκευή των μεικτών οξειδίων 10%  $Gd_2O_3-Al_2O_3$  και 10%  $La_2O_3-Al_2O_3$  ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

Προζυγισμένη ποσότητα  $Al_2O_3$  σε μορφή σκόνης προστίθεται σε υδατικό διάλυμα κατάλληλης περιεκτικότητας της πρόδρομης ένωσης του οξειδίου του μετάλλου ( $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) υπό συνεχή ανάδευση. Το αιώρημα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 20 min. Έπειτα η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται στους 50 °C και παραμένει για 20 min. Στη συνέχεια η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται στους 70 °C όπου και παραμένει σε αυτή μέχρι να εξατμιστεί το νερό. Ακολουθεί ξήρανση του υλικού στους 80 °C για 12h και πύρωση στους 600 °C για 3h.

### **6.2 Παρασκευή φορέα**

Για την παρασκευή του φορέα 10%  $La_2O_3-Al_2O_3$  σε δομημένη μορφή και συγκεκριμένα σε μορφή πελλετών ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

Οι πελλέτες του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  εμποτίστηκαν σε υδατικό διάλυμα  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και το δείγμα τοποθετήθηκε σε συσκευή rotary evaporator όπου βρισκόταν υπό συνεχή ανάδευση και θέρμανση υπό κενό μέχρι την πλήρη απομάκρυνση του νερού. Έπειτα ακολούθησε ξήρανση στους  $100^\circ\text{C}$  για 24 h και πύρωση του υλικού στους  $600^\circ\text{C}$  για 3h.

### 6.3 Παρασκευή καταλύτη σε μορφή πελλετών

Για την παρασκευή του καταλύτη  $0.5\%\text{Rh}/10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  σε μορφή πελλετών ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

Ο φορέας  $10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  σε μορφή πελλετών εμποτίστηκε σε υδατικό διάλυμα  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  και το δείγμα τοποθετήθηκε σε συσκευή rotary evaporator όπου βρισκόταν υπό συνεχή ανάδευση και θέρμανση υπό κενό μέχρι την πλήρη απομάκρυνση του νερού. Ακολούθησε ξήρανση στους  $100^\circ\text{C}$  για 24 h και αναγωγή του καταλύτη στους  $300^\circ\text{C}$  για 2h υπό ροή  $\text{H}_2$ .

### 6.4 Παρασκευή καταλυτών

Η παρασκευή των καταλυτών έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, χρησιμοποιώντας σαν πρόδρομη ένωση του ροδίου (Rh) το άλας  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  και σαν φορείς τα μεικτά οξειδία  $10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  και  $10\%\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  σε μορφή σκόνης. Η φόρτιση σε Rh ήταν ίση με 0.5 wt.%. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Αρχικά κατάλληλη ποσότητα φορέα προστίθεται σε υδατικό διάλυμα  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  υπό συνεχή ανάδευση. Το δείγμα παραμένει υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 20 min, στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται στους  $50^\circ\text{C}$  και παραμένει για άλλα 20 min και τέλος αυξάνεται στους  $70^\circ\text{C}$  όπου και παραμένει μέχρι να εξατμιστεί το νερό. Στη συνέχεια ακολουθεί ξήρανση στους  $80^\circ\text{C}$  για 12h και τέλος αναγωγή με υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ) στους  $300^\circ\text{C}$  για 2h προκειμένου ο καταλύτης να είναι σε μεταλλική μορφή.

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο, η πρόδρομη ένωση μετάλλου καθώς και οι φορείς που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 6:Καταλύτες, πρόδρομη ένωση μετάλλου και φορείς που χρησιμοποιήθηκαν.

Καταλύτης	Πρόδρομη ένωση μετάλλου	Φορέας
0.5% Rh/ 10% $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$	10% $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$
0.5% Rh/ 10% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$	10% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

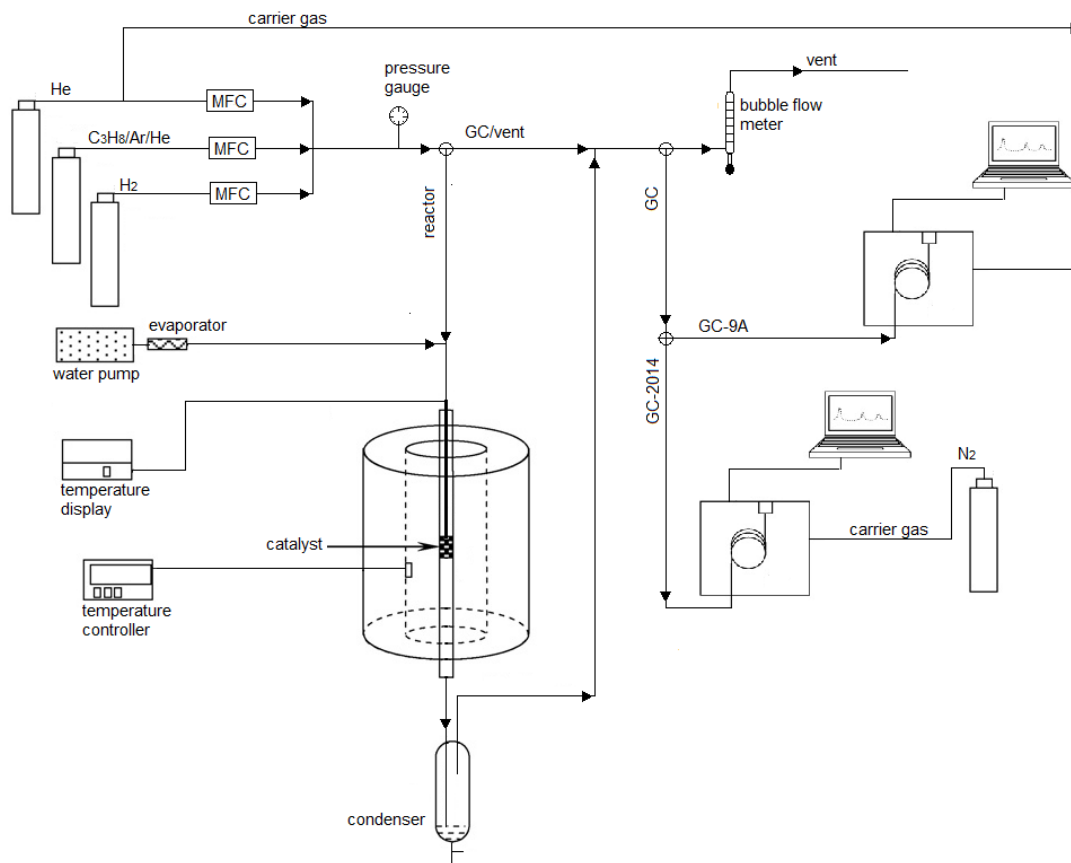
### 6.3 Εργαστηριακή διάταξη

Η πειραματική διάταξη αποτελούνταν από τα εξής μέρη: το σύστημα ροής των αερίων, τον αντιδραστήρα και το σύστημα ανάλυσης.

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν τρεις φιάλες αερίων. Η πρώτη αποτελούνταν από μείγμα αερίων προπανίου ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), αργού (Ar) και ηλίου (He) σε αναλογία 30:1:69 αντίστοιχα, η δεύτερη περιείχε 100% He και η τρίτη 100% υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ). Οι παροχές των αερίων

( $F_{C_3H_8/Ar/He}$ ,  $F_{He}$  και  $F_{H_2}$ ) ελέγχονται μέσω μετρητών ροής μάζας (M+Winstruments). Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε είναι ένας κυλινδρικός σωλήνας, ο οποίος έχει μήκος 45 cm και διάμετρο 6 mm. Στο κέντρο του έχει μία διαστολή μήκους 4 cm και διαμέτρου 1.3 cm στην οποία συγκρατείται ο καταλύτης σε ένα λεπτό στρώμα υαλοβάμβακα. Ο αντιδραστήρας είναι από γυαλί quartz το οποίο είναι ανθεκτικό στις υψηλές θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιείται η αντίδραση. Για την επίτευξη των υψηλών θερμοκρασιών ο αντιδραστήρας τοποθετείται μέσα σε ηλεκτρικό φούρνο (thermansys, RCT-BW-1200). Μέσα στον αντιδραστήρα τοποθετείται ένα θερμοστοιχείο το οποίο μετράει κάθε στιγμή τη θερμοκρασία της καταλυτικής κλίνης. Η παροχή του νερού γίνεται με τη χρήση αντλίας (LD Class Pump, TELEDYNE SSI). Το νερό κατευθύνεται από την αντλία προς τον εξατμιστή όπου μετατρέπεται σε υδρατμούς. Ο εξατμιστής και οι σωληνώσεις μέχρι την είσοδο στον αντιδραστήρα θερμαίνονται στους 180°C για την αποφυγή της συμπύκνωσης του ατμού. Οι υδρατμοί αναμειγνύονται με το μείγμα προπανίου ( $C_3H_8/Ar/He$ ) και το ήλιο ( $He$ ) και οδηγούνται στον αντιδραστήρα όπου έρχονται σε επαφή με τον καταλύτη και πραγματοποιείται η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Η έξοδος του αντιδραστήρα είναι συνδεδεμένη με έναν συμπυκνωτή, ο οποίος βρίσκεται μέσα σε παγόλουτρο, έτσι ώστε να μπορεί να συμπυκνωθεί ο υδρατμός που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα. Η έξοδος του συμπυκνωτή είναι συνδεδεμένη με δύο αέριους χρωματογράφους, τους GC-9A (Shimadzu) και GC-2014 (Shimadzu). Ο GC-9A λειτουργεί με φέρον αέριο το ήλιο ( $He$ ) και περιλαμβάνει δύο στήλες, την porapak και την carboxen. Η porapak έχει δυνατότητα ανίχνευσης και διαχωρισμού των αερίων  $Ar$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$  και  $C_3H_8$ , ενώ η στήλη carboxen ανιχνεύει τα  $Ar$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  και  $CO_2$ . Ο χρωματογράφος GC-2014 λειτουργεί με φέρον αέριο το άζωτο ( $N_2$ ) και στήλη carboxen και χρησιμοποιείται για την ανίχνευση του υδρογόνου ( $H_2$ ).

Στην εικόνα 6.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης που περιγράφηκε προηγουμένως:



Εικόνα 6. 1: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης για την αναμόρφωση του προπανίου με ατμό

#### 6.4 Πειραματική διαδικασία

Σε ένα τυπικό πείραμα, 150mg καταλύτη τοποθετούνται στον αντιδραστήρα και πραγματοποιείται αναγωγή του καταλύτη σε θερμοκρασία 300 °C για 1h με 50% H<sub>2</sub>/He (90cc/min). Ο καταλύτης στη συνέχεια θερμαίνεται στους 750 °C υπό ροή He. Όταν η θερμοκρασία της κλίνης σταθεροποιηθεί στους 750 °C εισάγεται το μίγμα της αντίδρασης, το οποίο αποτελείται από 4.5% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 0.15% Ar και 44.1% H<sub>2</sub>O σε He. Η συνολική ροή του μίγματος είναι 250 cc/min και η πίεση ίση με την ατμοσφαιρική. Όταν η θερμοκρασία της κλίνης σταθεροποιηθεί λαμβάνονται οι πρώτες μετρήσεις στον χρωματογράφο GC-9A στις στήλες porapak και carboxen και στη συνέχεια στον χρωματογράφο GC-2014 στη στήλη carboxen. Στη συνέχεια ακολουθεί σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας κατά 60 °C. Σε κάθε θερμοκρασία λαμβάνονται μετρήσεις στους αέριους χρωματογράφους μέχρι η μετατροπή του προπανίου να είναι χαμηλότερη από 10%.

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.

$$X_{C_3H_8}(\%) = \frac{[Carbon]_{total}}{[Carbon]_{total} + [C_3H_8]_{out}} \cdot 100 \quad (6.1)$$

Η συγκέντρωση του ολικού άνθρακα υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$[\text{total carbon}]_{\text{products}} = \frac{[CO] + [CO_2] + [CH_4]}{3} + \frac{2 \cdot ([C_2H_4] + [C_2H_6])}{3} + [C_3H_6] \quad (6.2)$$

Η εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα για τις ανθρακούχες ενώσεις υπολογίζεται, ως ο λόγος της συγκέντρωσης της ένωσης αυτής προς την συγκέντρωση του ολικού άνθρακα πολλαπλασιασμένο με τον αντίστοιχο συντελεστή.

Μονοξείδιο του άνθρακα: 
$$S_{CO}(\%) = \frac{[CO]}{3 \cdot [\text{total carbon}]} \cdot 100 \quad (6.3)$$

Διοξείδιο του άνθρακα: 
$$S_{CO_2}(\%) = \frac{[CO_2]}{3 \cdot [\text{total carbon}]} \cdot 100 \quad (6.4)$$

Μεθάνιο: 
$$S_{CH_4}(\%) = \frac{[CH_4]}{3 \cdot [\text{total carbon}]} \cdot 100 \quad (6.5)$$

Αιθάνιο: 
$$S_{C_2H_6}(\%) = \frac{[C_2H_6] \cdot 2}{3 \cdot [\text{total carbon}]} \cdot 100 \quad (6.6)$$

Αιθυλένιο: 
$$S_{C_2H_4}(\%) = \frac{[C_2H_4] \cdot 2}{3 \cdot [\text{total carbon}]} \cdot 100 \quad (6.7)$$

Και τέλος η εκλεκτικότητα ως προς το υδρογόνο υπολογίζεται, ως ο λόγος της συγκέντρωσης του υδρογόνου προς όλες τις ενώσεις που περιέχουν υδρογόνο πολλαπλασιασμένες με τον αντίστοιχο συντελεστή.

$$S_{H_2}(\%) = \frac{[H_2]}{[H_2] + \frac{4}{2} \cdot ([CH_4] + [C_2H_4]) + \frac{6}{2} \cdot ([C_2H_6] + [C_3H_6])} \cdot 100 \quad (6.8)$$

Για την μελέτη της επίδρασης των λειτουργικών συνθηκών, δηλαδή του λόγου ατμού προς άνθρακα (Steam:C) και της ωριαίας ταχύτητας χώρου (Gas Hourly Space Velocity, GHSV), στην καταλυτική συμπεριφορά έγιναν αλλαγές τόσο στις παροχές των αερίων όσο και στη μάζα του καταλύτη. Πιο συγκεκριμένα, οι διαφορετικοί λόγοι Steam:C επιτεύχθηκαν μεταβάλλοντας τις παροχές των αντιδρώντων, ενώ οι διαφορετικές ταχύτητες χώρου επιτεύχθηκαν μεταβάλλοντας τη συνολική ροή του αντιδρώντος ή/ και τη μάζα του καταλύτη.

Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται οι συνθήκες των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για τους διαφορετικούς λόγους Steam:C

Πίνακας 7: Πειραματικές συνθήκες για την επίδραση του λόγου Steam:C

Πειραματικές συνθήκες			
Steam: C	2.00	3.27	7.00
Σύσταση τροφοδοσίας	6.1% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 36.8% H <sub>2</sub> O 0.20% Ar 56.9% He	4.5% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 44.1% H <sub>2</sub> O 0.15% Ar 51.3% He	2.1% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 44.1% H <sub>2</sub> O 0.07% Ar 53.7% He
Παροχή H <sub>2</sub> O (mL/min)	0.0678	0.0814	0.0814
Παροχή He (cc/min)	107.3	102.5	122.5
Παροχή C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /Ar/He (cc/min)	51.2	37.5	17.5
Συνολική παροχή (cc/min)	250		
Μάζα καταλύτη (g)	0.15		

Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται οι συνθήκες των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για τις διαφορετικές ταχύτητες χώρου.

Πίνακας 8: Πειραματικές συνθήκες για την επίδραση της ταχύτητας χώρου

Πειραματικές συνθήκες				
Καταλύτης	GHSV (h <sup>-1</sup> )			
0.5%Rh/10%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23100	77000	107800	9000 (pellets)
0.5%Rh/10%Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24200	80500	112700	-
Steam: C	3.27			

<b>Σύσταση τροφοδοσίας</b>	4.5% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 44.1% H <sub>2</sub> O 0.15% Ar 51.3% He			
<b>Παροχή H<sub>2</sub>O (mL/min)</b>	0.0325	0.0814	0.114	0.0814
<b>Παροχή He (cc/min)</b>	40.9	102.5	143.2	102.5
<b>Παροχή C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/Ar/He (cc/min)</b>	15.0	37.5	52.4	37.5
<b>Συνολική παροχή (cc/min)</b>	100	250	350	250
<b>Μάζα καταλύτη (g)</b>	0.2	0.15	0.15	1.5865

Η ωριαία ταχύτητα χώρου (GHSV) υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\text{GHSV (h}^{-1}\text{)} = \frac{F_{\text{tot}}\left(\frac{\text{cc}}{\text{min}}\right) \cdot \frac{60 \text{ min}}{\text{h}} \cdot \rho\left(\frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}\right)}{W_{\text{catalyst}} \text{ (g)}} \quad (6.10)$$

Όπου:

$F_{\text{tot}}$ (cm<sup>3</sup>/min): η συνολική παροχή του αντιδρώντος μίγματος.

$\rho$ (g/cm<sup>3</sup>): η πυκνότητα του κάθε καταλύτη και

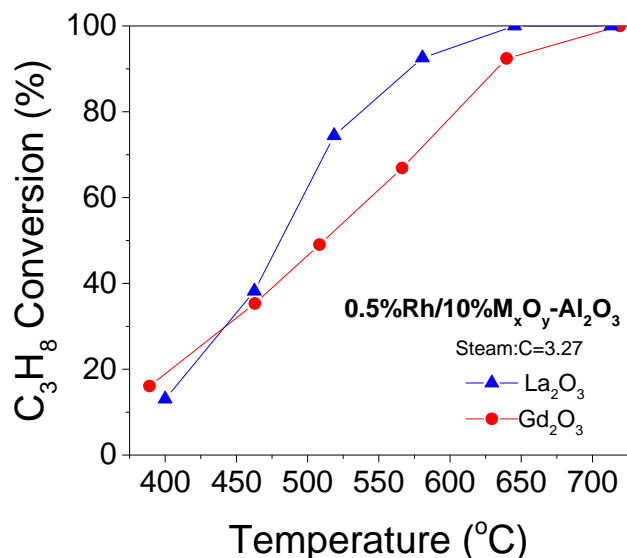
$W_{\text{cat}}$ (g): η μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα

Αξίζει να σημειωθεί ότι πραγματοποιήθηκαν επιπλέον πειράματα με τον καταλύτη 0.5%Rh/10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε μορφή πελλετών. Οι συνθήκες αντίδρασης για το πείραμα αυτό παρουσιάζονται στην τελευταία στήλη του Πίνακα 8.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Αποτελέσματα

### 7.1 Επίδραση της φύσης του φορέα

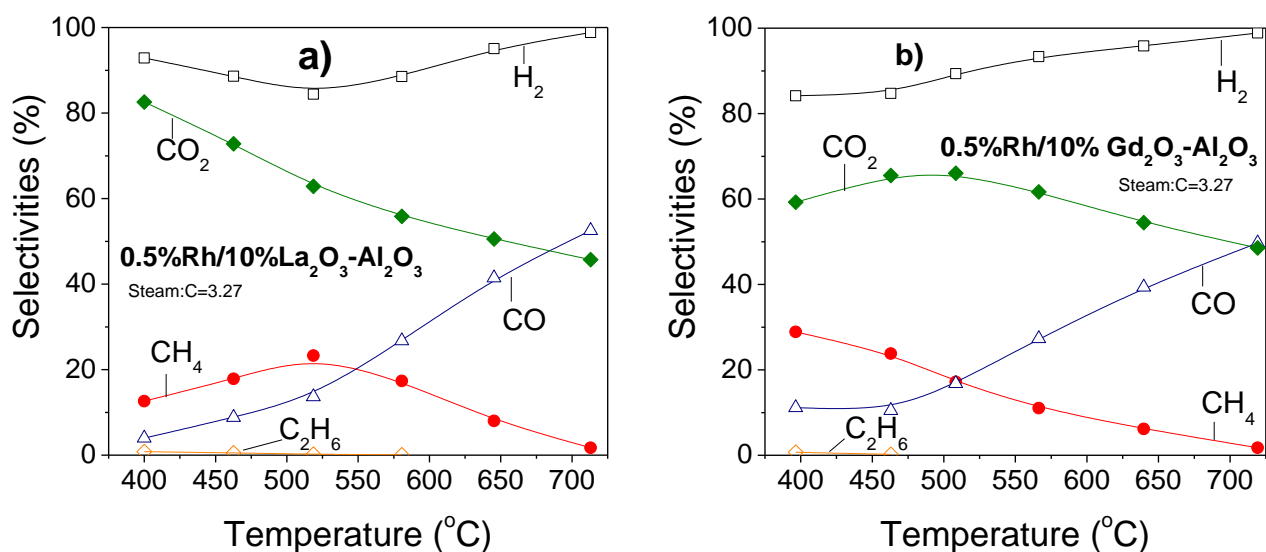
Η επίδραση της φύσης του φορέα εξετάστηκε για τον μεταλλικό καταλύτη Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένο στους φορείς 10 wt.%  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  και 10 wt.%  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  για  $\text{Steam:C}=3.27$  (Πίνακας 7). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 3.



Διάγραμμα 3: Επίδραση της φύσης του φορέα στη μετατροπή του προπανίου

Παρατηρείται ότι ο καταλύτης  $0.5\%\text{Rh}/10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  παρουσιάζει υψηλότερη μετατροπή προπανίου σε σχέση με τον καταλύτη  $0.5\%\text{Rh}/10\%\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  σε θερμοκρασίες υψηλότερες από  $450^\circ\text{C}$ , οδηγώντας σε πλήρη μετατροπή προπανίου ήδη από τους  $650^\circ\text{C}$ . Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες οι δύο καταλύτες παρουσιάζουν συγκρίσιμη συμπεριφορά.

Στη συνέχεια στα Διαγράμματα 4a και 4b παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για τους δύο καταλύτες.



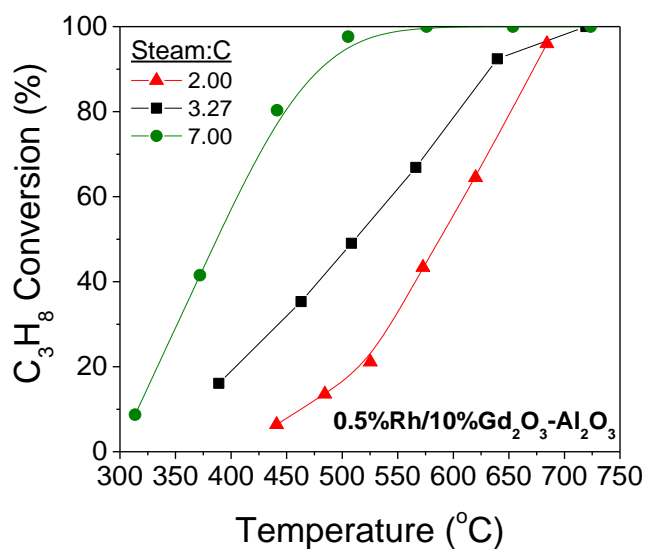
Διάγραμμα 4: Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες. α)  $0.5\%\text{Rh}/10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , β)  $0.5\%\text{Rh}/10\%\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Παρατηρείται ότι ο καταλύτης Rh που έχει υποστηριχθεί σε φορέα  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  παρουσιάζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε  $\text{H}_2$  σε χαμηλές θερμοκρασίες ( $<475^\circ\text{C}$ ) σε σχέση με τον καταλύτη που έχει υποστηριχθεί σε φορέα  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Το ίδιο ισχύει και για την εκλεκτικότητα ως προς  $\text{CO}_2$ , η οποία μειώνεται προοδευτικά με την αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός που συνοδεύεται από αύξηση των εκλεκτικοτήτων ως προς  $\text{CO}$  και  $\text{CH}_4$ . Η ανίχνευση  $\text{CO}_2$  οφείλεται στις αντιδράσεις αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό και μετατόπισης του  $\text{CO}$  με ατμό (WGS) οι οποίες φαίνεται ότι ευνοούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες για τον καταλύτη  $0.5\%\text{Rh}/10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Η αύξηση των  $S_{\text{CH}_4}$  και  $S_{\text{CO}}$  με αύξηση της θερμοκρασίας εις βάρος των  $S_{\text{CO}_2}$  και  $S_{\text{H}_2}$  υποδεικνύει ότι λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις μεθανοποίησης του  $\text{CO}_2$  και αντίστροφης μετατόπισης του  $\text{CO}$  με ατμό (RWGS). Ωστόσο η εκλεκτικότητα ως προς  $\text{CH}_4$  αρχίζει να μειώνεται πάνω από τους  $550^\circ\text{C}$  για τον καταλύτη  $0.5\%\text{Rh}/10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  πιθανόν λόγω της αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό που ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες συνεισφέροντας στην παραγωγή  $\text{CO}$  και  $\text{H}_2$ . Η έναρξη της τελευταίας αντίδρασης φαίνεται ότι πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες για τον καταλύτη  $0.5\%\text{Rh}/10\%\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ίχνη αιθανίου παρατηρήθηκαν και για τους δύο καταλύτες σε θερμοκρασίες μικρότερες από τους  $550^\circ\text{C}$  πιθανόν λόγω της αντίδρασης διάσπασης του προπανίου και της επακόλουθης υδρογόνωσης του παραγόμενου αιθυλενίου.

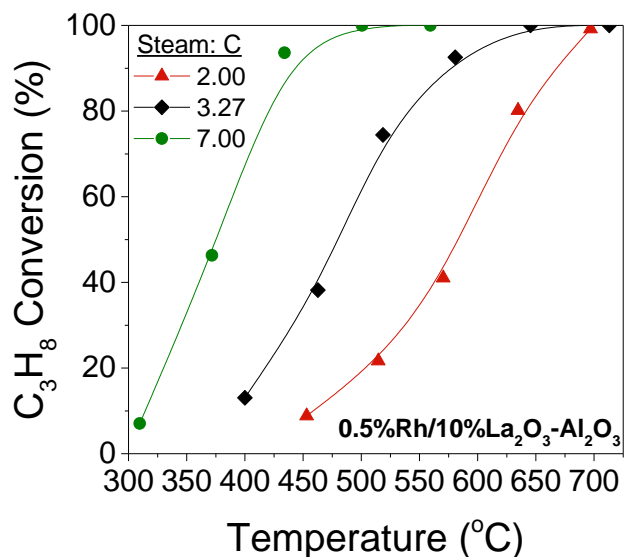
Προηγούμενη μελέτη σε καταλύτες Rh υποστηριγμένους σε φορείς  $\text{YSZ}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  και  $\text{CeO}_2$  έδειξε πως ο φορέας επηρεάζει σημαντικά τη καταλυτική συμπεριφορά [51]. Πιο συγκεκριμένα ο καταλύτης  $0.5\%\text{Rh}/\text{TiO}_2$  που αποδείχθηκε ως ο πιο αποτελεσματικός στη μετατροπή του προπανίου, εμφάνισε υψηλή μετατροπή προπανίου (70%) σε θερμοκρασία  $575^\circ\text{C}$ , ενώ ο καταλύτης  $0.5\%\text{Rh}/\text{CeO}_2$  εμφάνισε παρόμοια μετατροπή προπανίου στους  $740^\circ\text{C}$ . Επίσης ο καταλύτης  $0.5\%\text{Rh}/\text{TiO}_2$  παρουσίασε υψηλότερη εκλεκτικότητα ως προς  $\text{H}_2$  και  $\text{CO}_2$  κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, καθώς και μικρότερη παραγωγή  $\text{CH}_4$  σε σχέση με τον καταλύτη  $0.5\%\text{Rh}/\text{CeO}_2$ , ενώ δεν παρήγαγε παραπροϊόντα όπως  $\text{C}_2\text{H}_4$  και  $\text{C}_3\text{H}_6$ . [51]

## 7.2 Επίδραση του λόγου $\text{Steam}:\text{C}$ στην καταλυτική απόδοση

Η επίδραση του λόγου  $\text{Steam}:\text{C}$  στην καταλυτική συμπεριφορά εξετάστηκε για την αναμόρφωση του προπανίου με ατμό στους καταλύτες στους  $0.5\%\text{Rh}/10\%\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  και  $0.5\%\text{Rh}/10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  για λόγους  $\text{Steam}:\text{C}$  2.00, 3.27 και 7.00 με σταθερή ταχύτητα χώρου (GHSV) ίση με  $80500\text{h}^{-1}$  και  $77000\text{h}^{-1}$  αντίστοιχα. Η σύσταση της τροφοδοσίας για κάθε λόγο  $\text{Steam}:\text{C}$  που εξετάστηκε και για κάθε καταλύτη αναφέρονται στον Πίνακα 7. Τα αποτελέσματα και για τους δύο καταλύτες παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 5 και 6 αντίστοιχα.

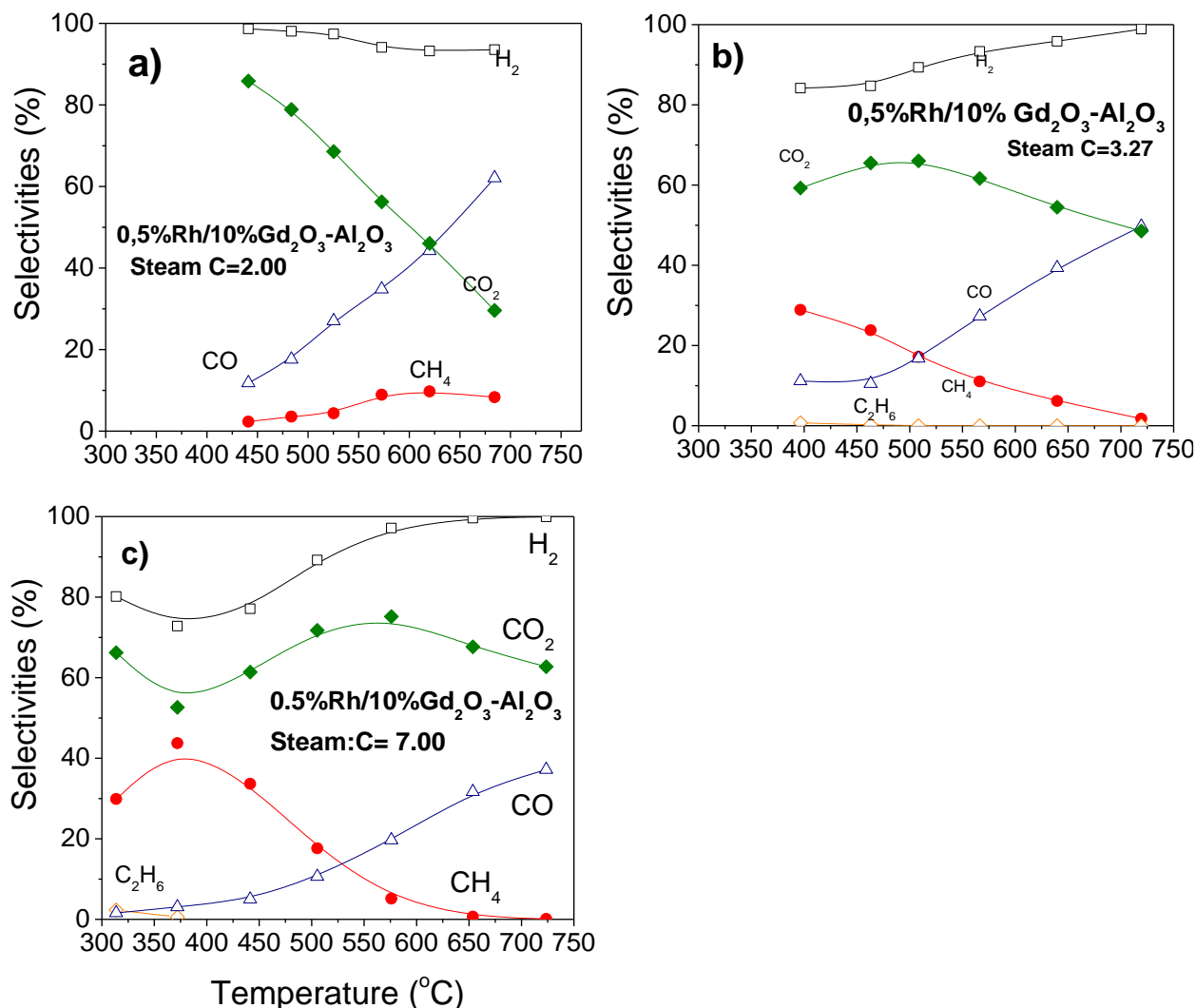


Διάγραμμα 5: Μετατροπή του προπανίου για διαφορετικούς λόγους Steam:C σε καταλύτη  $0.5\%Rh/10\%Gd_2O_3-Al_2O_3$



Διάγραμμα 6: Μετατροπή του προπανίου για διαφορετικούς λόγους Steam:C σε καταλύτη  $0.5\%Rh/10\%La_2O_3-Al_2O_3$

Και στα δύο διαγράμματα παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται ο λόγος Steam:C η καμπύλη μετατροπής του προπανίου μετατοπίζεται προς σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες. Στην περίπτωση του καταλύτη  $0.5\%Rh/10\%Gd_2O_3-Al_2O_3$  η καμπύλη μετατροπής μετατοπίζεται κατά περίπου  $200^{\circ}C$ , ενώ στην περίπτωση του καταλύτη  $0.5\%Rh/10\%La_2O_3-Al_2O_3$  κατά περίπου  $215^{\circ}C$  με αύξηση του λόγου Steam:C από 2.00 σε 7.00. Οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για κάθε λόγο Steam:C που εξετάστηκε για του καταλύτες  $0.5\%Rh/10\%Gd_2O_3-Al_2O_3$  και  $0.5\%Rh/10\%La_2O_3-Al_2O_3$  παρουσιάζονται στα διαγράμματα 7 και 8 αντίστοιχα.



Διάγραμμα 7: Διαγράμματα επίδρασης του λόγου Steam:C στην εκλεκτικότητα των προϊόντων την αντίδρασης για τον καταλύτη 0.5%Rh/10%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και λόγους Steam:C a) S/C=2.00, b) S/C=3.27, c) S/C=7.00

Για τον καταλύτη 0.5Rh/10%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, παρατηρείται ότι και για τους τρεις λόγους Steam:C τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης είναι το υδρογόνο (H<sub>2</sub>), το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), ενώ ίχνη αιθανίου (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) ανιχνεύθηκαν σε χαμηλές θερμοκρασίες για λόγους Steam:C=3.27 και 7.00.

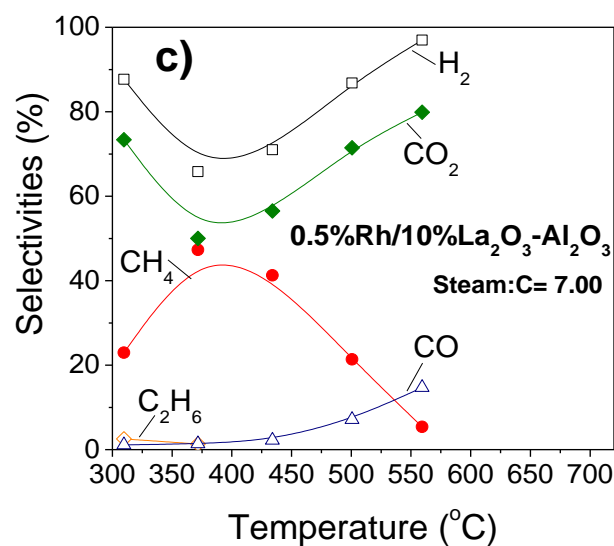
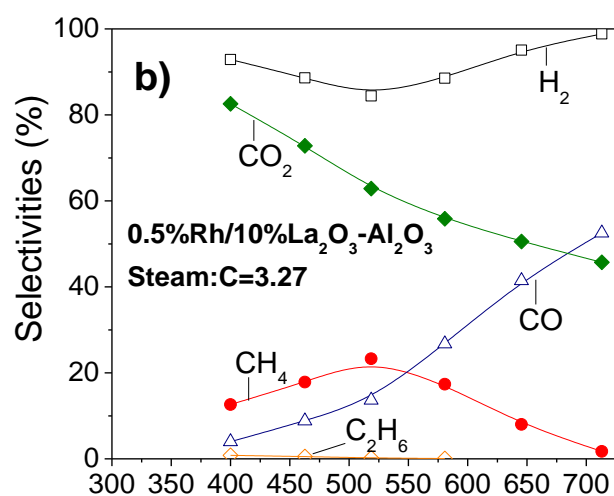
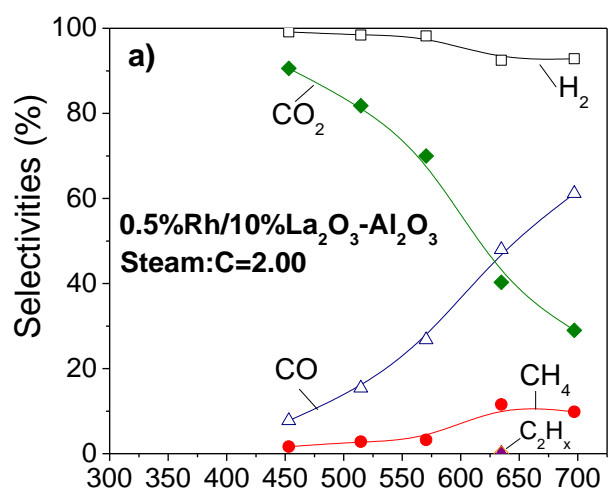
Για λόγο Steam:C=2.00 (Διάγραμμα 7a) η εκλεκτικότητα ως προς H<sub>2</sub> 100 σε 97% με αύξηση της θερμοκρασίας από 440 σε 680 °C, γεγονός που συνοδεύεται από προοδευτική μείωση της εκλεκτικότητας ως προς CO<sub>2</sub> από 85 σε 30% και παραγωγή CH<sub>4</sub>. Αυτό φανερώνει ότι σε αυτές τις θερμοκρασίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub>. Η εκλεκτικότητα ως προς CO αυξάνεται σημαντικά από 10 σε 60% με αύξηση της θερμοκρασίας από 440 έως 680 °C γεγονός που φανερώνει ότι

πραγματοποιείται παράλληλα και η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (RWGS).

Αύξηση του λόγου Steam:C σε 3.27 οδηγεί στα ίδια προϊόντα αντίδρασης αλλά σε σημαντικές διαφορές όσον αφορά στην κατανομή τους με τη θερμοκρασία και τις τιμές των εκλεκτικοτήτων (Διάγραμμα 7b). Συγκεκριμένα, η εκλεκτικότητα ως προς  $H_2$  αυξάνεται προοδευτικά από 83 σε 100% με αύξηση της θερμοκρασίας από 390 σε 725 °C αντίστοιχα, ενώ η εκλεκτικότητα ως προς  $CO_2$  παρουσιάζει μικρή αύξηση μέχρι τους 500°C και εν συνεχεία μειώνεται σταδιακά φτάνοντας το 50% στους 725 °C. Η διακύμανση αυτή της  $S_{CO_2}$  φανερώνει ότι κάτω τους 500 °C λαμβάνει χώρα η αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό, η οποία αντιστρέφεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες λόγω θερμοδυναμικών περιορισμών. Η διεξαγωγή της RWGS πάνω από τους 500 °C επιβεβαιώνεται από τη σταδιακή αύξηση της  $S_{CO}$  σε όλο το θερμοκρασιακό διάστημα που εξετάστηκε. Η ανίχνευση  $CH_4$  φανερώνει ότι διεξάγεται σε κάποιο βαθμό η αντίδραση μεθανοποίησης του  $CO_2$  ή/και του CO. Ωστόσο, η σταδιακή μείωση της εκλεκτικότητας ως προς  $CH_4$  φανερώνει ότι αυτό καταναλώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας πιθανόν λόγω της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό συμβάλλοντας στην παραγωγή  $H_2$  και CO.

Η κατανομή των προϊόντων με τη θερμοκρασία για λόγο Steam:C=7.00 (Διάγραμμα 7c) δείχνει ότι κάτω από τους 400 °C οι  $S_{H_2}$  και  $S_{CO_2}$  μειώνονται από 80 σε 72% και από 66 σε 52%, αντίστοιχα με αύξηση της θερμοκρασίας ενώ παράλληλα η  $S_{CH_4}$  αυξάνεται από 30 σε 44%, υποδηλώνοντας ότι το  $H_2$  αλληλεπιδρά με το  $CO_2$  παράγοντας  $CH_4$ . Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 400 °C το μεθάνιο καταναλώνεται λόγω της αναμόρφωσής του ατμό ενώ παράγεται  $H_2$ ,  $CO_2$  και CO λόγω της τελευταίας αντίδρασης αλλά και των αντιδράσεων αναμόρφωσης του προπανίου και RWGS.

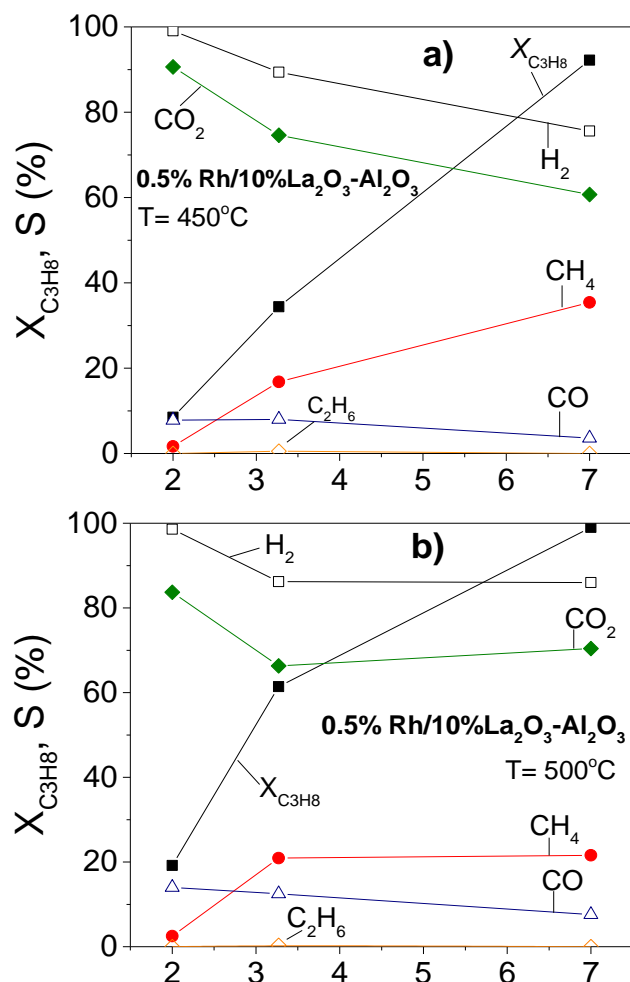
Ας σημειωθεί ότι οι τιμές της εκλεκτικότητας ως προς  $CO_2$  είναι γενικά υψηλότερες για υψηλότερους λόγους Steam:C υποδεικνύοντας ότι οι αντιδράσεις που οδηγούν στην παραγωγή  $CO_2$  (WGS, αναμόρφωση του προπανίου με ατμό) ευνοούνται σε σχέση με τις αντιδράσεις που οδηγούν στην κατανάλωσή του (υδρογόνωση  $CO_2$ ). Υψηλότεροι λόγοι Steam:C οδηγούν γενικά και σε αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς  $CH_4$  σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης γεγονός που φανερώνει ότι ευνοούνται οι αντιδράσεις μεθανοποίησης των CO ή/και  $CO_2$ . Ας σημειωθεί ότι εκτός από τις τελευταίες αντιδράσεις, η παραγωγή μεθανίου μπορεί να γίνει και μέσω της υδρογόνωσης ειδών  $CH_x$  που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη κατά τη διασπαστική ρόφηση του προπανίου. Τα ίχνη  $C_2H_6$  που ανιχνεύτηκαν δείχνουν ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης και για υψηλούς λόγους Steam:C πιθανόν να πραγματοποιείται η διάσπαση του προπανίου προς παραγωγή αιθυλενίου το οποίο υδρογονώνεται περαιτέρω σε αιθάνιο.

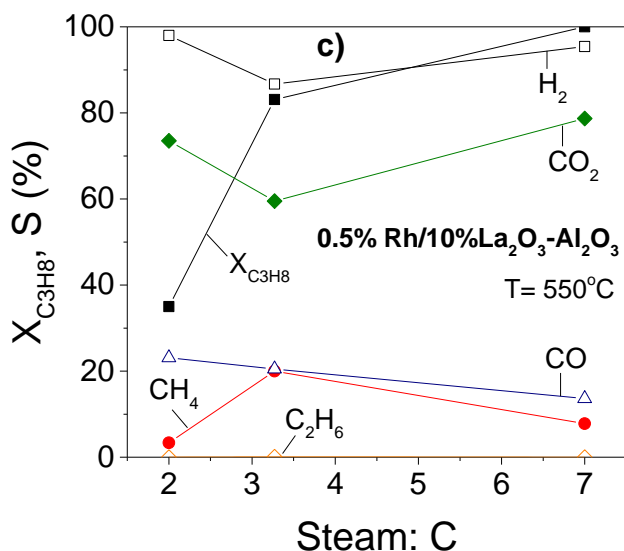


Διάγραμμα 8: Διαγράμματα επίδρασης του λόγου Steam:C στην εκλεκτικότητα των προϊόντων την αντίδρασης για τον καταλύτη 0.5%Rh/10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και λόγους Steam:C. a) 2.00, b) 3.27, c) 7.00

Η κατανομή των προϊόντων για τον καταλύτη 0.5%Rh/10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Διάγραμμα 8) και διάφορες τιμές του λόγου Steam:C είναι ποιοτικά όμοια με αυτή που συζητήθηκε παραπάνω για τον καταλύτη 0.5%Rh/10%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Η βασική διαφορά που παρατηρείται είναι η ανίχνευση παραπροϊόντων C<sub>2</sub>H<sub>x</sub> ακόμα και για λόγο Steam:C=2.00.

Η επίδραση του λόγου Steam:C στην καταλυτική συμπεριφορά φαίνεται καλύτερα στα συγκεντρωτικά Διαγράμματα 9 και 10 για τους δύο καταλύτες που εξετάστηκαν. Τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνονται καλύτερα στα Διαγράμματα 9a,9b και 9c στα οποία παρουσιάζεται η επίδραση του λόγου Steam:C στη μετατροπή του προπανίου και την κατανομή των προϊόντων για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης.

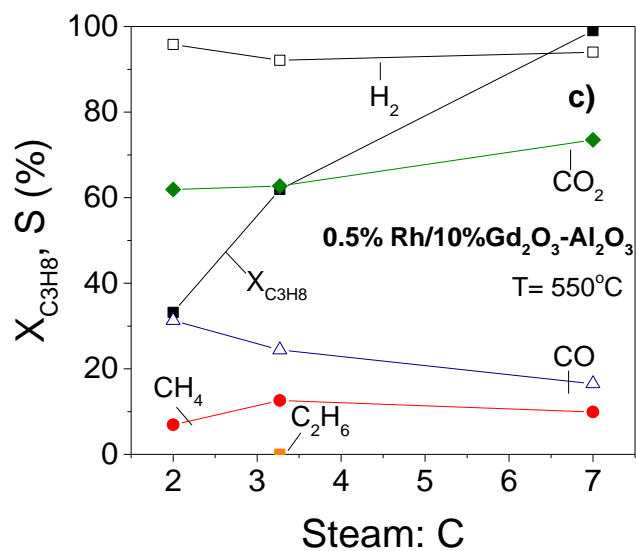
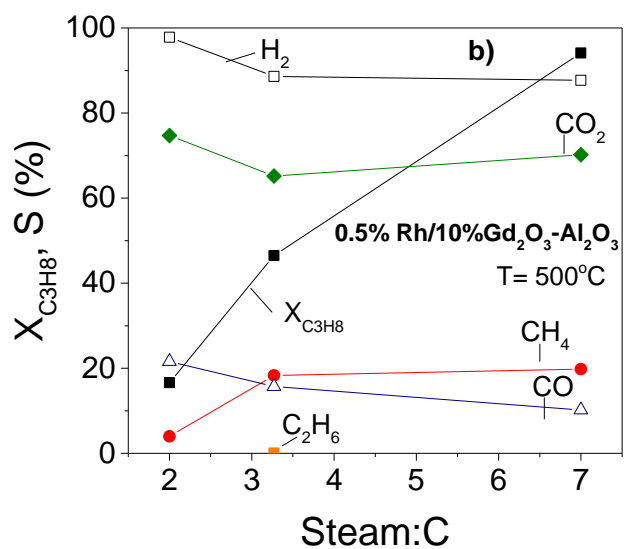
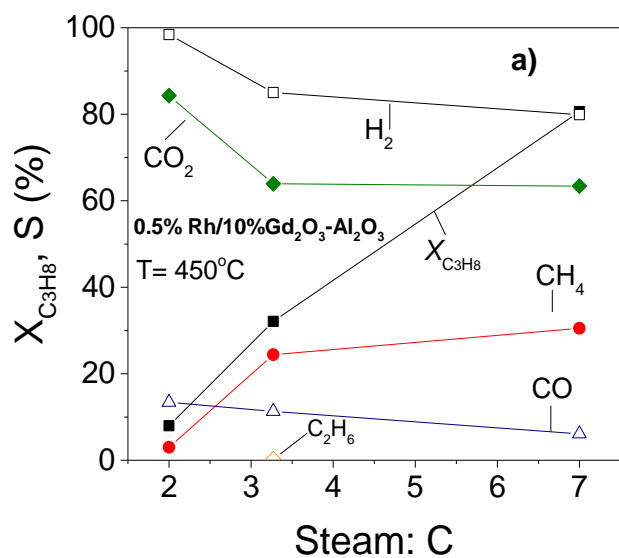




Διάγραμμα 9: Επίδραση του λόγου Steam:C στη μετατροπή του προπανίου και τις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης σε θερμοκρασίες. α) T=450°C, β) T=500°C, γ) T=550°C για τον καταλύτη 0.5%Rh/10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Όπως φαίνεται σε όλες τις περιπτώσεις η μετατροπή του προπανίου αυξάνεται σημαντικά με αύξηση της περιεκτικότητας του ατμού στην τροφοδοσία. Υψηλότερη αύξηση παρατηρείται στη χαμηλότερη θερμοκρασία που εξετάστηκε, όπου η  $X_{C_3H_8}$  αυξάνεται από 9 σε 92% με αύξηση του Steam:C από 2.00 σε 7.00. Οι  $S_{H_2}$  και  $S_{CO_2}$  μειώνονται προοδευτικά με αύξηση του Steam:C στους 450 °C γεγονός που συνοδεύεται από αύξηση της  $S_{CH_4}$  και μείωση της  $S_{CO}$ . Αυτό φανερώνει ότι παρουσία περίσσειας νερού παρεμποδίζεται η αντιστροφή της WGS (δηλ. η θερμοδυναμική ευνοεί την WGS) με αποτέλεσμα η αλληλεπίδραση του CO<sub>2</sub> με το H<sub>2</sub> να ευνοεί την παραγωγή CH<sub>4</sub> σε σχέση με την παραγωγή CO. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στους 500 °C. Ωστόσο, στους 550 °C η εκλεκτικότητα ως προς CO<sub>2</sub> αυξάνεται για υψηλές περιεκτικότητες ατμού ενώ αυτή ως προς CH<sub>4</sub> μειώνεται πιθανόν γιατί η υψηλή περιεκτικότητα ατμού ευνοεί τις αντιδράσεις αναμόρφωσης του προπανίου και μεθανίου που λαμβάνουν χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες.

Στα διαγράμματα 10a, 10b και 10c παρουσιάζεται η επίδραση το λόγου Steam:C στη μετατροπή του προπανίου και την κατανομή των προϊόντων της αντίδρασης για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες για τον καταλύτη 0.5Rh/10%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι ποιοτικά όμοια με αυτά που συζητήθηκαν παραπάνω για τον καταλύτη 0.5Rh/10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, φανερώνοντας ότι οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι πρακτικά οι ίδιες.

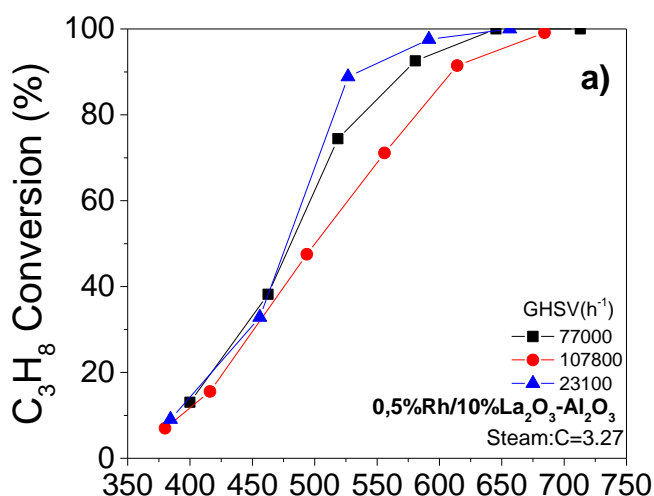


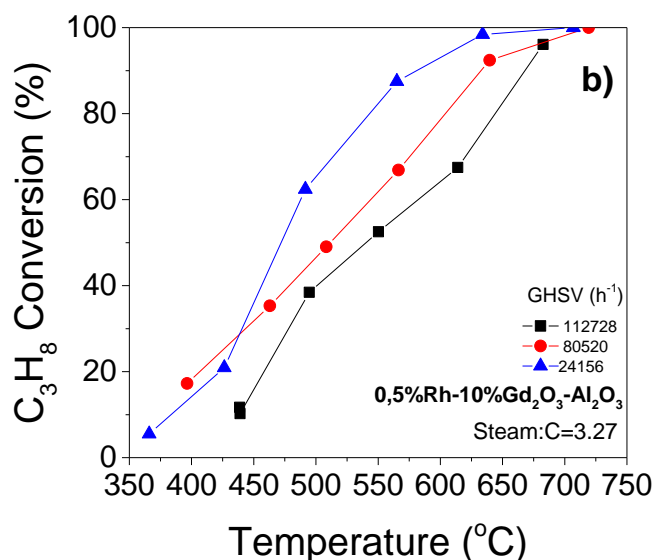
Διάγραμμα 10: Επίδραση του λόγου Steam:C στη μετατροπή του προπανίου και τις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης σε θερμοκρασίες α) T=450°C, β) T=500°C, γ) T=550°C για τον καταλύτη 0.5%Rh/10%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Αντίστοιχη μελέτη σχετικά με την επίδραση του λόγου Steam:C στην καταλυτική συμπεριφορά έχει πραγματοποιηθεί στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης για τον καταλύτη 0.5%Rh/TiO<sub>2</sub> και λόγους Steam:C 2.00, 3.25 και 7.00 [53]. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης έδειξαν ότι με αύξηση του λόγου Steam:C στην τροφοδοσία, η καμπύλη μετατροπής του προπανίου μετατοπίζεται προς σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης όσον αφορά τα προϊόντα της αντίδρασης, αύξηση του Steam:C οδήγησε σε αύξηση στην εκλεκτικότητα ως προς  $\text{H}_2$ , καθώς επίσης και διακυμάνσεις στην εκλεκτικότητα ως προς CO<sub>2</sub> ανάλογες με αυτές που παρατηρήθηκαν και στους καταλύτες της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Τέλος, παρατηρήθηκε πως με την αύξηση του λόγου Steam:C η εμφάνιση του μεθανίου μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Διαγραμμάτων 7 και 8. [53]

### 7.3 Επίδραση της ωριαίας ταχύτητας χώρου (GHSV) στην καταλυτική απόδοση

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της ταχύτητας χώρου, GHSV, στην καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση της αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό, πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τρεις διαφορετικές τιμές GHSV για τους καταλύτες 0.5%Rh/10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 0.5%Rh/10%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χρησιμοποιώντας αναλογία Steam:C=3.27 και σύσταση τροφοδοσίας 4.5% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 44.1% H<sub>2</sub>, 0.15% Ar και 51.3% He. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 11a και 11b.



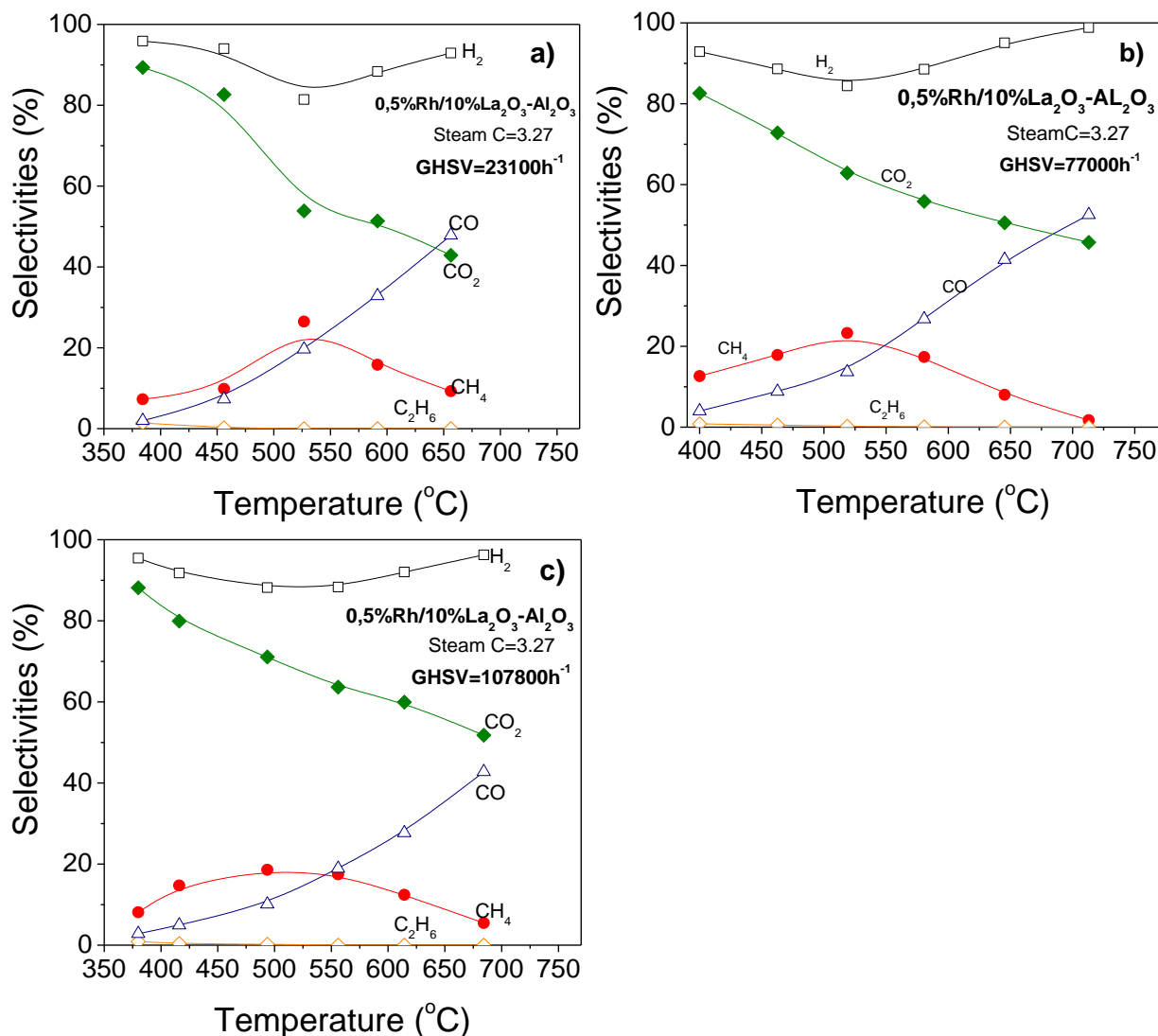


Διάγραμμα 11: Επίδραση του GHSV στην μετατροπή του προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας για καταλύτες α) 0.5%Rh/10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και β) 0.5%Rh/10%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Από τα διαγράμματα παρατηρείται πως η καμπύλη μετατροπής του προπανίου μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες (κατά ~50°C) καθώς μειώνεται η GHSV. Αυτό προφανώς οφείλεται στον υψηλότερο χρόνο παραμονής που επιτυγχάνεται με τη μείωση της GHSV. Αξιοσημείωτο είναι πως οι καταλύτες 0.5Rh/10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και ο 0.5Rh/10%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> επιτυγχάνουν σχεδόν πλήρη μετατροπή προπανίου ακόμα και στους 600°C για τη μικρότερη τιμή του GHSV, αλλά και μία μετατροπή της τάξεως του 80-90% στο θερμοκρασιακό εύρος των 525-550°C. Ωστόσο παρατηρείται πως για θερμοκρασίες χαμηλότερες των 450 °C η μείωση του GHSV δεν παίζει σημαντικό ρόλο (κάτι που ισχύει κυρίως για τον καταλύτη 0.5Rh/10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ) καθώς όπως φαίνεται και στο σχήμα η μετατροπή του προπανίου κάτω από τους 450 °C είναι σχεδόν ίση για όλες τις τιμές της GHSV.

Παρόμοια μελέτη που διεξήχθη για καταλύτη 0.5%Rh/TiO<sub>2</sub>, με λόγο S/C=3.25 και τιμές GHSV= 16800h<sup>-1</sup>, 33500 h<sup>-1</sup>, 55900 h<sup>-1</sup> και 78200 h<sup>-1</sup>, έδειξε παρόμοια αποτελέσματα. Δηλαδή πως η καμπύλη μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες (~65°C) με μείωση της GHSV, αλλά και για θερμοκρασίες κάτω των 480°C η μετατροπή του προπανίου είναι σχεδόν ίδια ανεξαρτήτου της GHSV.[53]

Στα Διαγράμματα 12a,12b και 12c που αφορούν τον καταλύτη 0.5%Rh/10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> καθώς και στα Διαγράμματα 13a,13b και 13c που αφορούν τον καταλύτη 0.5%Rh/10%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, αντίστοιχα, παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα τις αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τις διάφορες τιμές του GHSV που χρησιμοποιήθηκαν.

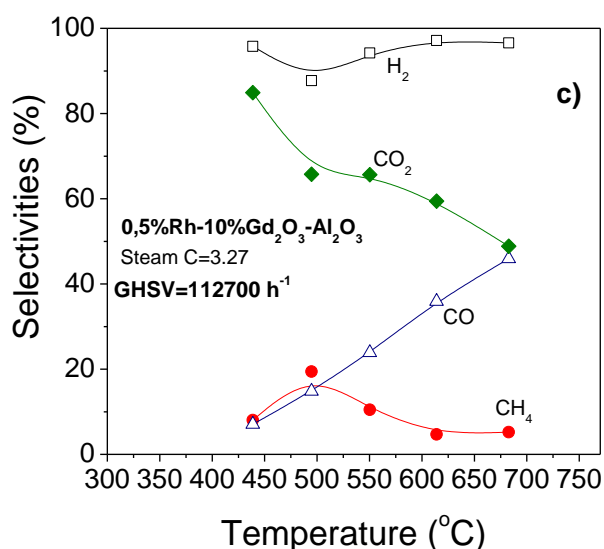
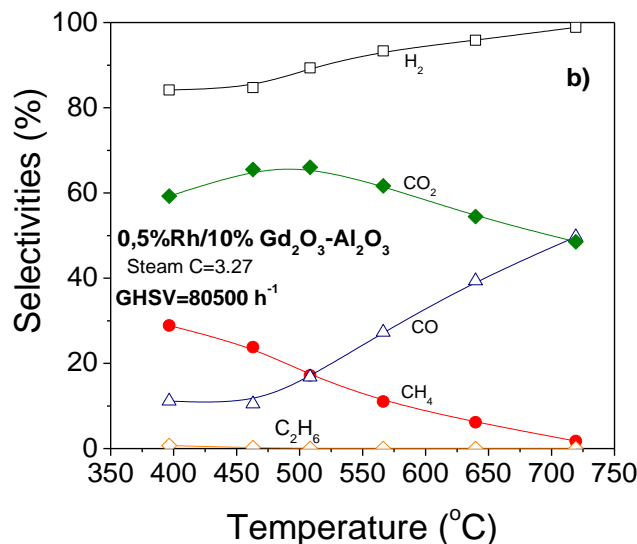
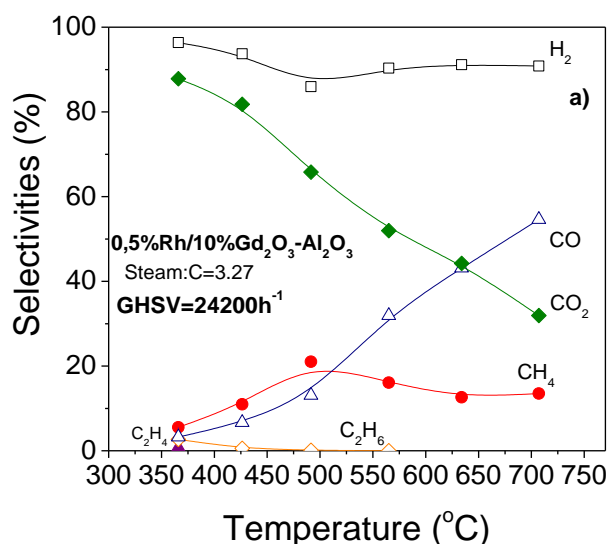


Διάγραμμα 12: Επίδραση του GHSV στην εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για τον καταλύτη 0.5%Rh/10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. a) GHSV=23100 h<sup>-1</sup>, b) GHSV=77000 h<sup>-1</sup>, c) GHSV=107800 h<sup>-1</sup>

Για τον καταλύτη 0.5%Rh/10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρατηρείται πως και για τις τρεις τιμές GHSV τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης είναι το H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO και το CH<sub>4</sub>, ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες και για τις τρεις τιμές του GHSV ανιχνεύθηκε μικρή ποσότητα αιθανίου.

Η κατανομή των προϊόντων με τη θερμοκρασία για GHSV=23100h<sup>-1</sup> (Διάγραμμα 12a) δείχνει ότι με αύξηση της θερμοκρασίας από 375°C σε 525 °C οι S<sub>H2</sub> μειώνεται από 98 σε 82% με ταυτόχρονη μείωση του CO<sub>2</sub>, γεγονός που συνοδεύεται από παραγωγή CH<sub>4</sub> (από 9 σε 22%), υποδηλώνοντας ότι το H<sub>2</sub> αλληλεπιδρά με το CO<sub>2</sub> παράγοντας CH<sub>4</sub>. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (> 525°C) το μεθάνιο καταναλώνεται λόγω της αναμόρφωσης του με ατμό ενώ παράγεται H<sub>2</sub> και CO λόγω της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου και της RWGS. Η παραγωγή του CO<sub>2</sub> μειώνεται προοδευτικά καθώς τη διάρκεια της αντίδρασης πιθανόν λόγω θερμοδυναμικών περιορισμών.

Παρατηρούμε πως και για τις τιμές GHSV= 77000h<sup>-1</sup> (Διάγραμμα 12b) και 107800h<sup>-1</sup> (Διάγραμμα 12c) η συμπεριφορά της κατανομής των προϊόντων της αντίδρασης είναι παρόμοια με αυτήν που αναφέρθηκε προηγουμένως.



Διάγραμμα 13: Επίδραση του GHSV στην εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για τον καταλύτη 0.5%Rh/10%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. a) GHSV=24200 h<sup>-1</sup>, b) GHSV=80500 h<sup>-1</sup>, c) GHSV=112700 h<sup>-1</sup>

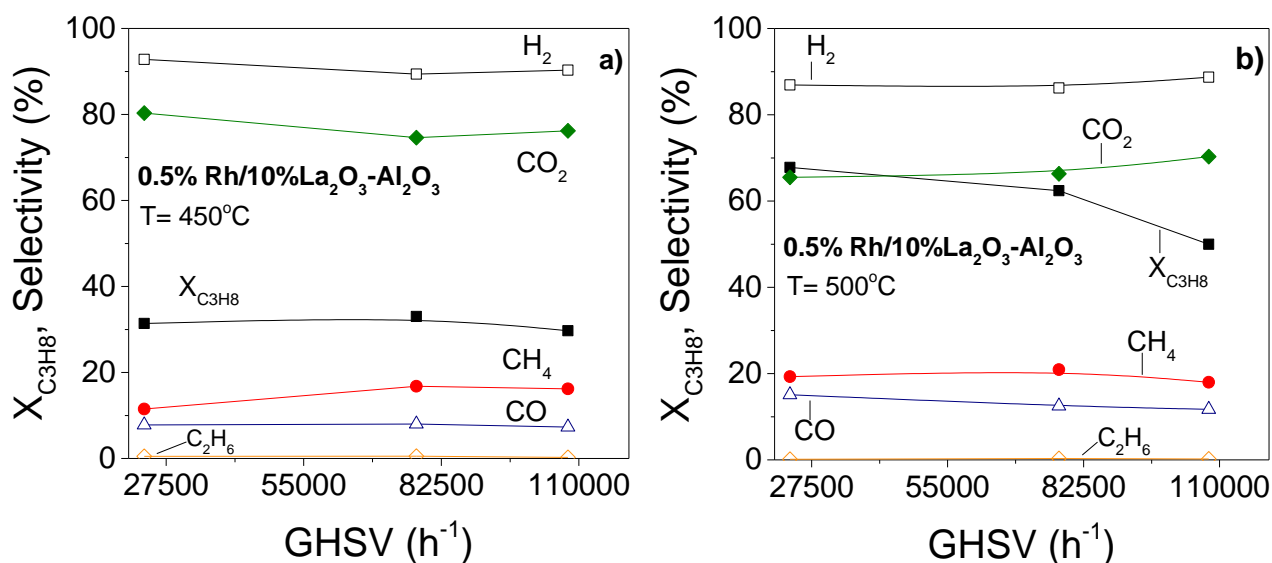
Για τον καταλύτη 0.5%Rh/10%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρατηρείται πως και για τις τρεις τιμές GHSV τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης είναι το H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO και το CH<sub>4</sub>, ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες για τις δύο χαμηλότερες τιμές (Διαγράμματα 13a και 13b) GHSV ανιχνεύθηκε μικρή ποσότητα αιθανίου.

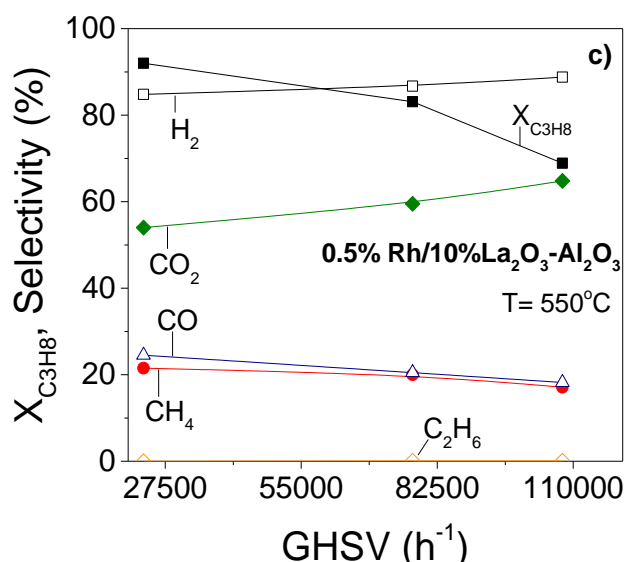
Η κατανομή των προϊόντων με τη θερμοκρασία για GHSV=24200h<sup>-1</sup> (Διάγραμμα 13a) δείχνει ότι με αύξηση της θερμοκρασίας από 360°C σε 490 °C οι  $S_{H_2}$  μειώνεται από 98 σε 85% με ταυτόχρονη μείωση του CO<sub>2</sub>, γεγονός που συνοδεύεται από παραγωγή CH<sub>4</sub> (από 7 σε 20%), υποδηλώνοντας ότι το H<sub>2</sub> αλληλεπιδρά με το CO<sub>2</sub> παράγοντας CH<sub>4</sub>. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (> 490°C) το μεθάνιο καταναλώνεται λόγω της αναμόρφωσης του με ατμό ενώ παράγεται H<sub>2</sub> και CO λόγω της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου και της RWGS. Η παραγωγή του CO<sub>2</sub> μειώνεται προοδευτικά καθώς τη διάρκεια της αντίδρασης από 88 σε 30% πιθανόν λόγω θερμοδυναμικών περιορισμών.

Αύξηση του GHSV σε  $80500\text{h}^{-1}$  (Διάγραμμα 13b) οδηγεί στα ίδια προϊόντα αντίδρασης αλλά με σημαντικές διαφορές όσον αφορά την κατανομή τους με τη θερμοκρασία και τις τιμές των εκλεκτικοτήτων. Συγκεκριμένα η  $S_{H_2}$  αυξάνεται προοδευτικά από 82 σε 100% με αύξηση της θερμοκρασίας από 390 σε  $725\text{ }^\circ\text{C}$  αντίστοιχα, ενώ η  $S_{CO_2}$  παρουσιάζει μικρή αύξηση μέχρι τους  $510\text{ }^\circ\text{C}$  και εν συνεχεία μειώνεται σταδιακά φτάνοντας στο 48% στους  $725\text{ }^\circ\text{C}$ . Η διακύμανση αυτή της  $S_{CO_2}$  φανερώνει ότι κάτω από τους  $510\text{ }^\circ\text{C}$  λαμβάνει χώρα η αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό, η οποία αντιστρέφεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες λόγω θερμοδυναμικών περιορισμών. Η διεξαγωγή της RWGS πάνω από τους  $510\text{ }^\circ\text{C}$  επιβεβαιώνεται από τη σταδιακή αύξηση της  $S_{CO}$  σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε. Η ανίχνευση του  $CH_4$  φανερώνει ότι διεξάγεται σε κάποιο βαθμό η αντίδραση μεθανοποίησης του  $CO_2$  και του CO. Ωστόσο η σταδιακή μείωση της  $S_{CH_4}$  δείχνει πως καταναλώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας πιθανόν λόγω της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό συμβάλλοντας στην παραγωγή  $H_2$  και CO.

Η κατανομή των προϊόντων για  $GHSV=112700\text{ h}^{-1}$  (Διάγραμμα 13c) ακολουθεί παρόμοια συμπεριφορά με αυτήν της τιμής  $GHSV=24200\text{ h}^{-1}$  (Διάγραμμα 13a).

Τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνονται καλύτερα στα συγκεντρωτικά Διαγράμματα 14a, 14b και 14c, στα οποία παρουσιάζεται η επίδραση του GHSV στην καταλυτική συμπεριφορά στους  $450, 500$  και  $500\text{ }^\circ\text{C}$  για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό για τον καταλύτη  $0.5\%\text{Rh}/10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

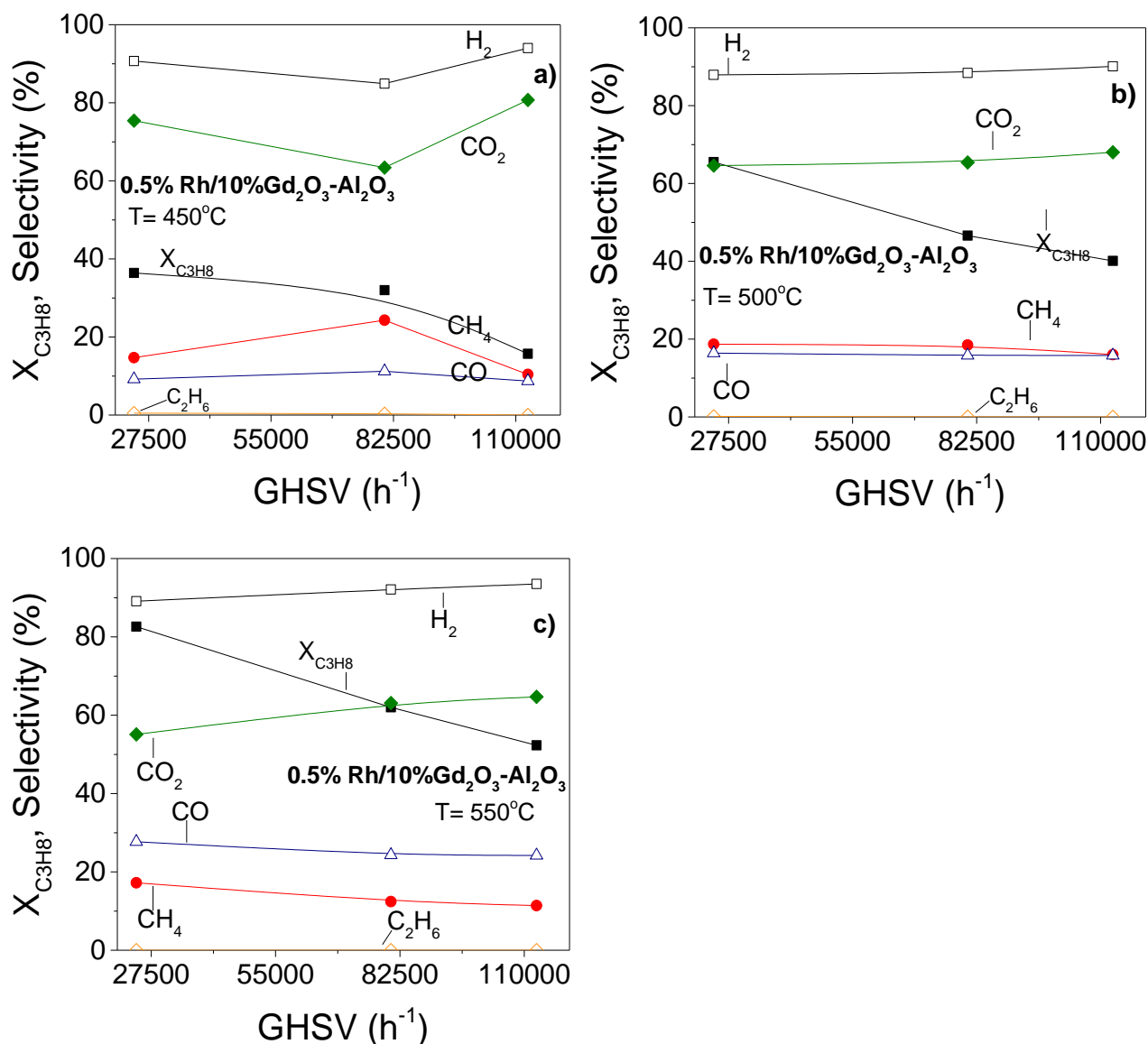




Διάγραμμα 14: Επίδραση του GHSV στη μετατροπή του προπανίου και τις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης σε θερμοκρασίες 0.5%Rh/10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. a) T=450°C, b) T=500°C c) T=550°C

Όπως φαίνεται σε όλες τις περιπτώσεις η μετατροπή του προπανίου μειώνεται σημαντικά με αύξηση του GHSV, με εξαίρεση ότι σε θερμοκρασία 450 °C (Διάγραμμα 14a) η μετατροπή του προπανίου (~30%) δεν επηρεάζεται σημαντικά πιθανόν λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας που επικρατεί, το ίδιο ισχύει και για τις εκλεκτικότητες των προϊόντων. Υψηλότερη μείωση παρατηρείται στην υψηλότερη θερμοκρασία που εξετάστηκε, όπου η X<sub>C3H8</sub> μειώνεται από 92 σε 68% με αύξηση του GHSV από 23100 h<sup>-1</sup> σε 107800 h<sup>-1</sup>. Εν συνεχεία σε θερμοκρασία 500°C η μετατροπή του προπανίου μειώνεται από 68% σε 50% με την αύξηση του GHSV από 23100h<sup>-1</sup>σε 107800h<sup>-1</sup>, αντίστοιχα, γεγονός που συνοδεύεται από μικρή αύξηση των S<sub>CO2</sub> και S<sub>H2</sub> από 65% σε 70% και από 88% σε 90%, αντίστοιχα. Η αύξηση της παραγωγής H<sub>2</sub> με αυξανόμενο GHSV συνοδεύεται από μια μικρή μείωση του S<sub>CH4</sub> (λόγω της καταστολής μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub> και CO και ενίσχυσης της αναμόρφωσης του CH<sub>4</sub> με ατμό). Τέλος το αιθάνιο ανιχνεύτηκε σε ελάχιστες ποσότητες. Παρόμοια συμπεράσματα με αυτά για θερμοκρασία 500°C, λαμβάνονται και για τη θερμοκρασία των 550 °C (Διάγραμμα 14c).

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα 15a,15b και 15c τα οποία δείχνουν την επίδραση του GHSV στην καταλυτική συμπεριφορά στους 450, 500 και 550 °C για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό για τον καταλύτη 0.5%Rh/10%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Διάγραμμα 15: Επίδραση του GHSV στη μετατροπή του προπανίου και τις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης σε θερμοκρασίες για τον καταλύτη 0.5%Rh/10%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. a) T=450°C, b) T=500°C, c) T=550°C

Παρατηρείται ότι σε θερμοκρασία 450 °C (Διάγραμμα 15a) η αύξηση της ωριαίας ταχύτητας χώρου από 24200 h<sup>-1</sup> σε 112700 h<sup>-1</sup> οδηγεί σε ελάττωση της μετατροπής του προπανίου από 38 σε 18% σε αντίθεση με τον καταλύτη 0.5%Rh/10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Διάγραμμα 14a), όπου στην ίδια θερμοκρασία (450 °C) η μετατροπή παρέμεινε στα ίδια επίπεδα με αύξηση του GHSV. Εν συνεχεία παρατηρείται πως με αύξηση του GHSV από 24200 h<sup>-1</sup> σε 80500 h<sup>-1</sup> υπάρχει ταυτόχρονη μείωση των  $S_{H_2}$  και  $S_{CO_2}$  και παράλληλα αύξηση του  $S_{CH_4}$ , κάτι το οποίο υποδηλώνει ότι υπό αυτές τις συνθήκες ευνοείται η αντίδραση μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub>. Στη συνέχεια αύξηση με την αύξηση του GHSV από 80500 h<sup>-1</sup> σε 112700 h<sup>-1</sup> παρατηρείται αύξηση των  $S_{H_2}$  και  $S_{CO_2}$  με ταυτόχρονη μείωση του  $S_{CH_4}$  κάτι το οποίο υποδηλώνει πως ευνοείται η WGS που παράγει τόσο H<sub>2</sub> όσο και CO<sub>2</sub>. Οι εκλεκτικότητες ως προς CO και C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> παραμένουν αμετάβλητες με αύξηση της ταχύτητας χώρου στους 450 °C, γεγονός που δείχνει ότι οι αντιδράσεις που οδηγούν στην παραγωγή αυτών των προϊόντων δεν επηρεάζονται από μεταβολές της ταχύτητας χώρου.

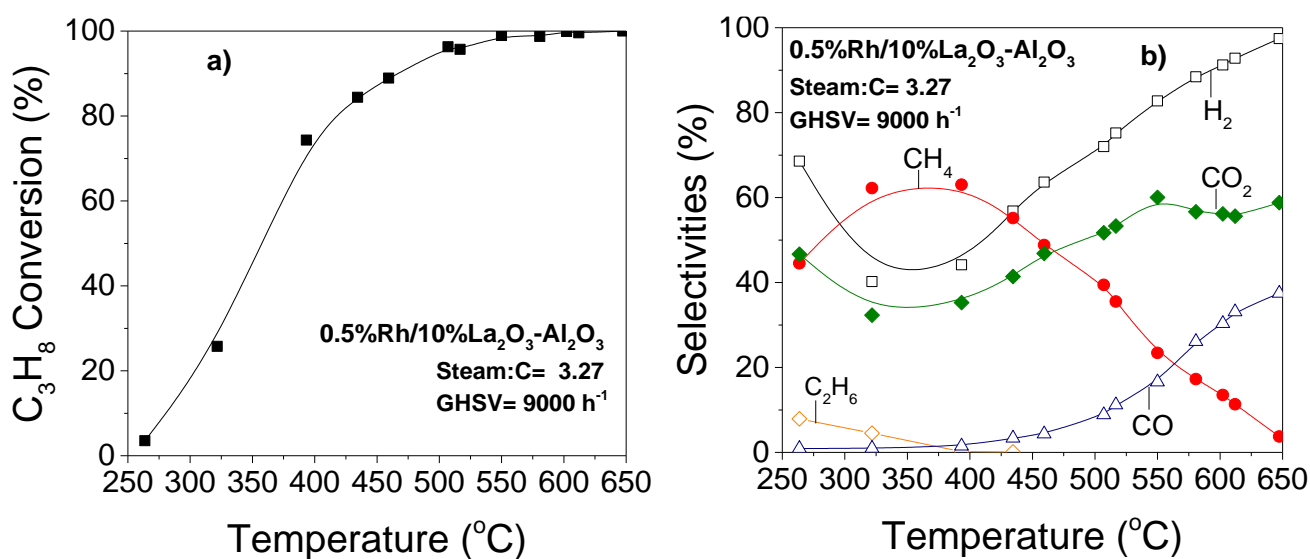
Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούνται στις υψηλότερες θερμοκρασίες με τη διαφορά πως η μετατροπή του προπανίου στους 500 °C (Διάγραμμα 15b) ξεκινάει από 65% σε GHSV=24200 h<sup>-1</sup> και καταλήγει στο 40% με αύξηση του GHSV, ενώ για θερμοκρασία 550°C (Διάγραμμα 15c) και GHSV=24200 h<sup>-1</sup> αρχίζει από 82% και πέφτει στο 50% με αύξηση του GHSV. Ωστόσο, σε αυτές τις δύο θερμοκρασίες δεν παρατηρείται αύξηση στην παραγωγή CH<sub>4</sub>, αλλά σταδιακή αύξηση των S<sub>H<sub>2</sub></sub> και S<sub>CO<sub>2</sub></sub> κατά τη διάρκεια της αύξησης της ωριαίας ταχύτητας χώρου, υποδηλώνοντας πως ευνοείται η WGS. Οι εκλεκτικότητες ως προς CO και C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> παραμένουν αμετάβλητες με αύξηση της ταχύτητας χώρου στους 500 και 550 °C, γεγονός που δείχνει ότι οι αντιδράσεις που οδηγούν στην παραγωγή αυτών των προϊόντων δεν επηρεάζονται από μεταβολές της ταχύτητας χώρου.

Προηγούμενη μελέτη που διεξήχθη για καταλύτη 0.5%Rh/TiO<sub>2</sub>, με λόγο S/C=3.25 και τιμές GHSV= 16800h<sup>-1</sup>, 33500 h<sup>-1</sup>, 55900 h<sup>-1</sup> και 78200 h<sup>-1</sup>, έδειξε πως σε θερμοκρασία 500°C η μετατροπή του προπανίου μειώνεται με σταδιακή αύξηση του GHSV [53]. Ωστόσο σε θερμοκρασία 600 °C φαίνεται πως και η μετατροπή του προπανίου καθώς και τα προϊόντα της αντίδρασης δεν επηρεάζονται σημαντικά από την αύξηση του GHSV.[53]

#### 7.4 Μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης.

Η μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης πραγματοποιήθηκε για τον καταλύτη 0.5%Rh/10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ο οποίος παρουσίασε υψηλότερη ενεργότητα. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκε καταλύτης σε μορφή πελλετών με τον τρόπο που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 6.2. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας:

GHSV=9000h<sup>-1</sup>, Steam:C=3.27 και σύσταση τροφοδοσίας 4.5% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 44.1%H<sub>2</sub>, 0,15%Ar και 51,3%He. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 16a και 16b όπου παρουσιάζονται η μετατροπή του προπανίου και οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης, αντίστοιχα.

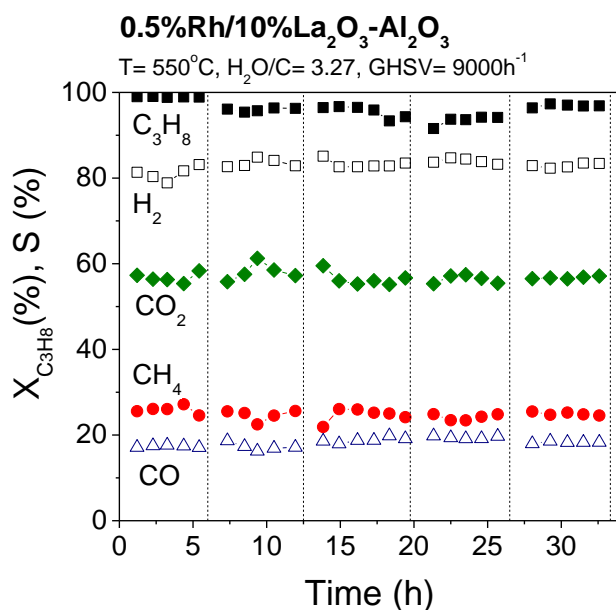


Διάγραμμα 16:Καταλυτική απόδοση του καταλύτη 0.5%Rh/10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε μορφή πελλετών. α) μετατροπή προπανίου, β) εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης.

Παρατηρείται ότι ο καταλύτης ενεργοποιείται πάνω από τους 250 °C και οδηγεί σε υψηλές μετατροπές (>70%) σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 390 °C. Η κατανομή των προϊόντων με τη θερμοκρασία δείχνει ότι κάτω από τους 360 °C οι  $S_{H_2}$  και  $S_{CO_2}$  μειώνονται από 68 σε 43% και από 46 σε 34%, αντίστοιχα με αύξηση της θερμοκρασίας ενώ παράλληλα η  $S_{CH_4}$  αυξάνεται από 44 σε 62%, υποδηλώνοντας ότι το  $H_2$  αλληλεπιδρά με το  $CO_2$  παράγοντας  $CH_4$ . Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 360 °C το  $CH_4$  καταναλώνεται λόγω της αναμόρφωσης του με ατμό ενώ παράγεται  $H_2$ ,  $CO_2$  και  $CO$  λόγω της αναμόρφωσης του μεθανίου ατμό αλλά και των αντιδράσεων αναμόρφωσης του προπανίου και RWGS. Τέλος αιθάνιο ανιχνεύτηκε σε θερμοκρασία 260°C σε ποσοστό 9% αλλά με την αύξηση της θερμοκρασίας μηδενίστηκε στους 400 °C.

## 7.5 Πείραμα μακροχρόνιας σταθερότητας

Για τον καταλύτη 0.5%Rh/10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε μορφή πελλετών πραγματοποιήθηκε πείραμα μακροχρόνιας σταθερότητας στους 550 °C χρησιμοποιώντας GHSV=9000h<sup>-1</sup>, Steam:C=3.27 και σύσταση τροφοδοσίας 4.5% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 44.1% H<sub>2</sub>, 0,15% Ar και 51,3% He. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 17 που ακολουθεί.



Διάγραμμα 17: Επίδραση του χρόνου αντίδρασης στην συμπεριφορά του καταλύτη 0.5%Rh/10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> υπό μορφή πελλετών

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η μετατροπή του προπανίου παραμένει πρακτικά σταθερή για περισσότερες από 30h αντίδρασης, παρουσιάζοντας μικρές διακυμάνσεις μεταξύ 95 και 99%. Επίσης παρατηρείται ότι οι εκλεκτικότητες των προϊόντων παραμένουν σταθερές με μικρές διακυμάνσεις κατά τη διάρκεια του πειράματος. Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι ο καταλύτης 0.5%Rh/10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσιάζει εξαιρετική ενεργότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα υπό πραγματικές συνθήκες αντίδρασης και επομένως είναι ένας πολλά υποσχόμενος καταλύτης για την παραγωγή H<sub>2</sub> μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.

Πείραμα σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης αλλά και μακροχρόνιας σταθερότητας που διεξήχθη σε προηγούμενη εργασία για καταλύτη  $0.5\%Rh/TiO_2$  έδειξε παρόμοια συμπεράσματα όσον αφορά τις εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης, παρουσιάζοντας όμως χαμηλότερη μετατροπή προπανίου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [53]. Συγκεκριμένα ο καταλύτης  $0.5\%Rh/10\%La_2O_3-Al_2O_3$  έδωσε υψηλές μετατροπές προπανίου ( $> 70\%$ ) σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των  $390\text{ }^{\circ}C$ , ενώ ο καταλύτης  $0.5\%Rh/TiO_2$  παρόμοια μετατροπή στους  $450\text{ }^{\circ}C$ . Ωστόσο σε περίοδο 30h ο καταλύτης  $0.5\%Rh/TiO_2$  δεν παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα, παρουσιάζοντας υψηλές διακυμάνσεις στα προϊόντα της αντίδρασης με εξαίρεση το  $CO_2$  που παραμένει σε επίπεδα της τάξεως του  $55\%$ . Πιο συγκεκριμένα το  $S_{H_2}$  από  $82\%$  μειώνεται σε  $70\%$ , το  $S_{CH_4}$  από  $22\%$  αυξάνεται προοδευτικά στο  $40\%$  και το  $S_{CO}$  από  $21\%$  μειώνεται σε  $10\%$ . [53]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Συμπεράσματα και θέματα για μελλοντική μελέτη

### 8.1 Συμπεράσματα

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

- Η φύση του φορέα επηρεάζει σημαντικά τη μετατροπή του προπανίου αλλά και τις εκλεκτικότητες των προϊόντων. Ο καταλύτης  $0.5\%Rh/10\%La_2O_3-Al_2O_3$  επιτυγχάνει υψηλότερη μετατροπή προπανίου από τον καταλύτη  $0.5\%Rh/10\%Gd_2O_3-Al_2O_3$  στο θερμοκρασιακό εύρος των  $400-700\text{ }^{\circ}C$ , καθώς επίσης και υψηλότερες εκλεκτικότητες σε  $H_2$  και  $CO_2$  σε χαμηλές θερμοκρασίες ( $400\text{ }^{\circ}C$ ).
- Αύξηση του λόγου  $Steam:C$  επιφέρει αύξηση της μετατροπής του προπανίου
- Αύξηση του λόγου του  $Steam:C$  οδηγεί σε υψηλότερη παραγωγή  $CO_2$  υποδεικνύοντας ότι οι αντιδράσεις που οδηγούν στην παραγωγή  $CO_2$  (WGS, αναμόρφωση του προπανίου με ατμό) ευνοούνται σε σχέση με τις αντιδράσεις που οδηγούν στην κατανάλωσή του (υδρογόνωση  $CO_2$ ). Υψηλότεροι λόγοι  $Steam:C$  οδηγούν γενικά και σε αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς  $CH_4$  σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης γεγονός που φανερώνει ότι ευνοούνται οι αντιδράσεις μεθανοποίησης των  $CO$  ή/και  $CO_2$
- Οι  $S_{H_2}$  και  $S_{CO_2}$  μειώνονται προοδευτικά με αύξηση του  $Steam:C$  στους  $450\text{ }^{\circ}C$  γεγονός που συνοδεύεται από αύξηση της  $S_{CH_4}$  και μείωση της  $S_{CO}$ . Αυτό φανερώνει ότι παρουσία περίσσειας νερού παρεμποδίζεται η αντιστροφή της WGS (δηλ. η θερμοδυναμική ευνοεί της WGS) με αποτέλεσμα η αλληλεπίδραση του  $CO_2$  με το  $H_2$  να ευνοεί την παραγωγή  $CH_4$  σε σχέση με την παραγωγή  $CO$ . Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στους  $500^{\circ}C$ . Ωστόσο, στους  $550\text{ }^{\circ}C$  η εκλεκτικότητα ως προς  $CO_2$  αυξάνεται για υψηλές περιεκτικότητες ατμού ενώ αυτή ως προς  $CH_4$  μειώνεται πιθανόν γιατί η υψηλή περιεκτικότητα ατμού ευνοεί τις αντιδράσεις αναμόρφωσης του προπανίου και μεθανίου που λαμβάνουν χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Μείωση της ωριαίας ταχύτητας χώρου οδηγεί σε αύξηση της μετατροπής του προπανίου σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης

- Η ωριαία ταχύτητα χώρου σε θερμοκρασίες κάτω των 450 °C δεν επηρεάζει την καταλυτική συμπεριφορά.
- Η αύξηση της παραγωγής  $H_2$  με αυξανόμενο GHSV συνοδεύεται από μια μικρή μείωση του  $CH_4$  λόγω της καταστολής μεθανοποίησης του  $CO_2$  και  $CO$  και ενίσχυσης της αναμόρφωσης του  $CH_4$  με ατμό.
- Αύξηση του GHSV από  $24200h^{-1}$  σε  $80500h^{-1}$  στους 450 °C υπάρχει ταυτόχρονη μείωση των  $S_{H_2}$  και  $S_{CO_2}$  και παράλληλα αύξηση του  $S_{CH_4}$ , κάτι το οποίο υποδηλώνει ότι υπό αυτές τις συνθήκες ευνοείται η αντίδραση μεθανοποίησης του  $CO_2$ . Στη συνέχεια αύξηση με την αύξηση του GHSV από  $80500 h^{-1}$  σε  $112700 h^{-1}$  παρατηρείται αύξηση των  $S_{H_2}$  και  $S_{CO_2}$  με ταυτόχρονη μείωση του  $S_{CH_4}$  κάτι το οποίο υποδηλώνει πως ευνοείται η WGS που παράγει τόσο  $H_2$  όσο και  $CO_2$ .
- Σε θερμοκρασίες άνω των 500°C δεν παρατηρείται αύξηση στην παραγωγή  $CH_4$ , αλλά σταδιακή αύξηση των  $S_{H_2}$  και  $S_{CO_2}$  κατά τη διάρκεια της αύξησης της ωριαίας ταχύτητας χώρου, υποδηλώνοντας πως ευνοείται η WGS. Οι εκλεκτικότητες ως προς  $CO$  και  $C_2H_6$  παραμένουν αμετάβλητες με αύξηση της ταχύτητας χώρου στους 500 και 550 °C, γεγονός που δείχνει ότι οι αντιδράσεις που οδηγούν στην παραγωγή αυτών των προϊόντων δεν επηρεάζονται από μεταβολές της ταχύτητας χώρου
- Ο καταλύτης  $0.5Rh/10\%La_2O_3-Al_2O_3$  σε μορφή πελλετών παρουσιάζει εξαιρετική ενεργότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα υπό πραγματικές συνθήκες αντίδρασης αναμόρφωσης του προπάνιου με ατμό και επομένως θεωρείται κατάλληλος για την παραγωγή  $H_2$  για εφαρμογές κυψελίδων καυσίμου.

## 8.2 Θέματα για μελλοντική μελέτη

- Να μελετηθούν και άλλα μέταλλα όπως είναι το Ru υποστηριγμένο σε φορείς  $La_2O_3-Al_2O_3$  και  $Gd_2O_3-Al_2O_3$ .
- Να μελετηθούν οι καταλύτες  $0.5\%Rh/10\%La_2O_3-Al_2O_3$  και  $0.5\%Rh/10\%Gd_2O_3-Al_2O_3$  για την αναμόρφωση με ατμό με παρουσία προπάνιου και βουτανίου στο μίγμα τροφοδοσίας.
- Να μελετηθεί ο καταλύτης  $0.5\%Rh/10\%La_2O_3-Al_2O_3$  σε μορφή πελλετών με χρήση υψηλότερων λόγων  $Steam:C$  στην τροφοδοσία.
- Να πραγματοποιηθεί μηχανιστική μελέτη της αντίδρασης για την διερεύνηση των επιμέρους βημάτων που λαμβάνουν χώρα και τον προσδιορισμό των ενεργών κέντρων στην καταλυτική επιφάνεια.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: Βιβλιογραφία

- [1] W. Lubitz and W. Tumas, “Hydrogen: An overview,” *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 10. American Chemical Society , pp. 3900–3903, Oct. 2007, doi: 10.1021/cr050200z.
- [2] K. Mazloomi and C. Gomes, “Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 5. Pergamon, pp. 3024–3033, Jun. 01, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.02.028.
- [3] P. P. Edwards, V. L. Kuznetsov, and W. I. F. David, “Hydrogen energy,” *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 365, no. 1853, pp. 1043–1056, Apr. 2007, doi: 10.1098/rsta.2006.1965.
- [4] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, and Y. Wang, “An overview of hydrogen production technologies,” *Catalysis Today*, vol. 139, no. 4. Elsevier, pp. 244–260, Jan. 30, 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2008.08.039.
- [5] L. Barelli, G. Bidini, F. Gallorini, and S. Servili, “Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review,” *Energy*, vol. 33, no. 4. Elsevier Ltd, pp. 554–570, Apr. 01, 2008, doi: 10.1016/j.energy.2007.10.018.
- [6] A. P. Simpson and A. E. Lutz, “Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 18, pp. 4811–4820, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.08.025.
- [7] I. Dincer and C. Acar, “Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 34, pp. 11094–11111, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.035.
- [8] A. E. Lutz, R. W. Bradshaw, J. O. Keller, and D. E. Witmer, “Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, no. 2, pp. 159–167, Feb. 2003, doi: 10.1016/S0360-3199(02)00053-8.

- [9] P. Nikolaidis and A. Poullikkas, "A comparative overview of hydrogen production processes," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 67. Elsevier Ltd, pp. 597–611, Jan. 01, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.09.044.
- [10] Γεώργιος Μαρνέλλος, Ειδικά Κεφάλαια Παραγωγής Ενέργειας Ενότητα 5(α): Παραγωγή Υδρογόνου, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, 2021
- [11] Y. Li, L. Guo, X. Zhang, H. Jin, and Y. Lu, "Hydrogen production from coal gasification in supercritical water with a continuous flowing system," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 7, pp. 3036–3045, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.07.023.
- [12] J. Gao, Z. Hou, H. Lou, and X. Zheng, "Dry (CO<sub>2</sub>) Reforming," in *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*, Elsevier, 2011, pp. 191–221.
- [13] F. ezzahra Chakik, M. Kaddami, and M. Mikou, "Effect of operating parameters on hydrogen production by electrolysis of water," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 40, pp. 25550–25557, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.07.015.
- [14] I. Dincer, "Green methods for hydrogen production," in *International Journal of Hydrogen Energy*, Jan. 2012, vol. 37, no. 2, pp. 1954–1971, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.173.
- [15] S. Z. Baykara, "Experimental solar water thermolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 29, no. 14, pp. 1459–1469, Nov. 2004, doi: 10.1016/j.ijhydene.2004.02.011.
- [16] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, "Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 14, pp. 2664–2672, Sep. 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.09.009.
- [17] M. Ni, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, and K. Sumathy, "An overview of hydrogen production from biomass," *Fuel Processing Technology*, vol. 87, no. 5, pp. 461–472, May 2006, doi: 10.1016/j.fuproc.2005.11.003.
- [18] M. A. Salam, K. Ahmed, N. Akter, T. Hossain, and B. Abdullah, "A review of hydrogen production via biomass gasification and its prospect in Bangladesh," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 32. Elsevier Ltd, pp. 14944–14973, Aug. 09, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.06.043.
- [19] D. Vamvuka, "Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes-An overview," *International Journal of Energy Research*, vol. 35, no. 10, pp. 835–862, Aug. 2011, doi: 10.1002/er.1804.
- [20] A. C. C. Chang, H. F. Chang, F. J. Lin, K. H. Lin, and C. H. Chen, "Biomass gasification for hydrogen production," in *International Journal of Hydrogen Energy*, Oct. 2011, vol. 36, no. 21, pp. 14252–14260, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.05.105.

- [21] R. Łukajtis *et al.*, “Hydrogen production from biomass using dark fermentation,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 91. Elsevier Ltd, pp. 665–694, Aug. 01, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.04.043.
- [22] S. Sharma and S. K. Ghoshal, “Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 43. Elsevier Ltd, pp. 1151–1158, Mar. 01, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2014.11.093.
- [23] A. Züttel, “Hydrogen storage methods,” *Naturwissenschaften*, vol. 91, no. 4. Springer, pp. 157–172, Apr. 17, 2004, doi: 10.1007/s00114-004-0516-x.
- [24] K. Mazloomi and C. Gomes, “Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 5. Pergamon, pp. 3024–3033, Jun. 01, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.02.028.
- [25] I. P. Jain, “Hydrogen the fuel for 21st century,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 17, pp. 7368–7378, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.05.093.
- [26] A. Züttel, “Materials for hydrogen storage,” *Materials Today*, vol. 6, no. 9, pp. 24–33, Sep. 2003, doi: 10.1016/S1369-7021(03)00922-2.
- [27] [https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=GsgUCwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA52&dq=hydrogen+storage+in+cavew+and+mining+wells&ots=8nnwg\\_9Pr5&sig=HvEDH7m0h6-jp1gy9sT4M-yEq9w&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=GsgUCwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA52&dq=hydrogen+storage+in+cavew+and+mining+wells&ots=8nnwg_9Pr5&sig=HvEDH7m0h6-jp1gy9sT4M-yEq9w&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false)
- [28] S. M. Aceves *et al.*, “High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 3, pp. 1219–1226, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.11.069.
- [29] F. Lamari Darkrim, P. Malbrunot, and G. P. Tartaglia, “Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 27, no. 2. Pergamon, pp. 193–202, Feb. 01, 2002, doi: 10.1016/S0360-3199(01)00103-3.
- [30] Βαζάκας Νικόλαος, Μεθοδολογία αξιολόγησης ενεργειακών αλυσίδων υδρογόνου, Διπλωματική εργασία, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2007
- [31] Βέλιος Κωνσταντίνος, Μελέτη κατασκευή και λειτουργία συστήματος παραγωγής υδρογόνου, Διπλωματική εργασία, Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Τεχνολογίας Ηλεκτρονικών Υπολογιστών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα
- [32] Λειβαδιώτης Δ. Λεωνίδας και Παρμαξίδης Σ. Νέστορας, Μέθοδοι Παραγωγής Υδρογόνου-Ασφάλεια χρήσης-Επικινδυνότητα Υδρογόνου, Διπλωματική εργασία, Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών Τμήμα Ηλεκτρολογίας, ΤΕΙ ανατολική Μακεδονίας και Θράκης, Καβάλα, 2011
- [33] W. J. Buttner, M. B. Post, R. Burgess, and C. Rivkin, “An overview of hydrogen safety sensors and requirements,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 3, pp. 2462–2470, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.176.

- [34] ΕΡΙΕΤΤΑ Ι. ΖΟΥΝΤΟΥΡΙΔΟΥ, ΑΝΑΛΥΣΗ - ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΚΑΙ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC) ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ, ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ, ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ , ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ, ΑΘΗΝΑ, 2006
- [35] [https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9A%CF%85%CF%88%CE%AD%CE%BB%CE%B7\\_%CE%BA%CE%B1%CF%85%CF%83%CE%AF%CE%BC%CE%BF%CF%85](https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9A%CF%85%CF%88%CE%AD%CE%BB%CE%B7_%CE%BA%CE%B1%CF%85%CF%83%CE%AF%CE%BC%CE%BF%CF%85)
- [36] <https://vehiclestech.blogspot.com/2011/01/kipseleskausimouidrogonomakrinomellon.html>
- [37] Αθανάσιος Ματθαίου, Πειραματική Μελέτη της Ενεργειακής Απόδοσης των Κυψελών Καυσίμου Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίων, Διπλωματική εργασία, Σχολή Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής, Αθήνα, 2020
- [38] G. F. McLean, T. Niet, S. Prince-Richard, and N. Djilali, "An assessment of alkaline fuel cell technology," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 27, no. 5, pp. 507–526, May 2002, doi: 10.1016/S0360-3199(01)00181-1.
- [39] S. Mekhilef, R. Saidur, and A. Safari, "Comparative study of different fuel cell technologies," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 1. Elsevier Ltd, pp. 981–989, Jan. 01, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2011.09.020.
- [40] A. Kirubakaran, S. Jain, and R. K. Nema, "A review on fuel cell technologies and power electronic interface," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, no. 9. Pergamon, pp. 2430–2440, Dec. 01, 2009, doi: 10.1016/j.rser.2009.04.004.
- [41] J. H. Wee, "Applications of proton exchange membrane fuel cell systems," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, no. 8. Pergamon, pp. 1720–1738, Oct. 01, 2007, doi: 10.1016/j.rser.2006.01.005.
- [42] N. Sammes, R. Bove, and K. Stahl, "Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 8, no. 5, pp. 372–378, Oct. 2004, doi: 10.1016/j.cossms.2005.01.001.
- [43] A. L. Dicks, "Molten carbonate fuel cells," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 8, no. 5, pp. 379–383, Oct. 2004, doi: 10.1016/j.cossms.2004.12.005.
- [44] S. C. Singhal, "Advances in solid oxide fuel cell technology," *Solid State Ionics*, vol. 135, no. 1–4, pp. 305–313, Nov. 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00452-5.
- [45] [https://en.wikipedia.org/wiki/Solid\\_oxide\\_fuel\\_cell](https://en.wikipedia.org/wiki/Solid_oxide_fuel_cell)
- [46] A. Carrara, A. Perdichizzi, and G. Barigozzi, "Simulation of an hydrogen production steam reforming industrial plant for energetic performance prediction," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 8, pp. 3499–3508, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.12.156.

- [47] "Natural Gas Steam Reforming - an overview | ScienceDirect Topics." <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/natural-gas-steam-reforming> (accessed Apr. 13, 2021).
- [48] P. Panagiotopoulou and D. I. Kondarides, "Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water-gas shift reaction," in *Catalysis Today*, Mar. 2006, vol. 112, no. 1–4, pp. 49–52, doi: 10.1016/j.cattod.2005.11.026.
- [49] M. Masi, "Experimental analysis on a spark ignition petrol engine fuelled with LPG (liquefied petroleum gas)," *Energy*, vol. 41, no. 1, pp. 252–260, May 2012, doi: 10.1016/j.energy.2011.05.029.
- [50] X. Wang, N. Wang, J. Zhao, and L. Wang, "Thermodynamic analysis of propane dry and steam reforming for synthesis gas or hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 23, pp. 12800–12807, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.08.132.
- [51] A. Kokka, A. Katsoni, I. v. Yentekakis, and P. Panagiotopoulou, "Hydrogen production via steam reforming of propane over supported metal catalysts," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 29, pp. 14849–14866, May 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.03.194.
- [52] G. Kolb, R. Zapf, V. Hessel, and H. Löwe, "Propane steam reforming in micro-channels-results from catalyst screening and optimisation," *Applied Catalysis A: General*, vol. 277, no. 1–2, pp. 155–166, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2004.09.007.
- [53] A. Kokka, T. Ramantani, and P. Panagiotopoulou, "Effect of operating conditions on the performance of Rh/TiO<sub>2</sub> catalyst for the reaction of LPG steam reforming," *Catalysts*, vol. 11, no. 3, pp. 1–21, Mar. 2021, doi: 10.3390/catal11030374.