



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ**

**“Μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό σε υποστηριγμένους καταλύτες Rh και Ru”**

**“Propane steam reforming reaction over supported Rh and Ru catalysts”**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΤΗΣ**

**ΦΛΩΡΟΥ ΑΛΕΞΑΝΔΡΑΣ**

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



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ**

**“Μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό σε υποστηριγμένους καταλύτες Rh και Ru”**

**“Propane steam reforming reaction over supported Rh and Ru catalysts”**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΤΗΣ**

**ΦΛΩΡΟΥ ΑΛΕΞΑΝΔΡΑΣ**

---

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

---

1. ΠΑΝΑΓΙΩΤΟΠΟΥΛΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ (Επιβλέπουσα)
2. ΓΕΝΤΕΚΑΚΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ
3. ΒΕΝΙΕΡΗ ΔΑΝΑΗ

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το ενδιαφέρον για το υδρογόνο ( $H_2$ ) ως πιθανό φορέα ενέργειας έχει αυξηθεί σημαντικά τις τελευταίες δεκαετίες ως αποτέλεσμα της ραγδαίας ανάπτυξης της τεχνολογίας των στοιχείων καυσίμου, τα οποία αποτελούν μια φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο για την καταναμεμημένη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, τόσο για κινητές όσο και για σταθερές εφαρμογές. Το  $H_2$  αποτελεί καύσιμο των κυψελών τύπου PEM και μπορεί να παραχθεί μέσω της αναμόρφωσης με ατμό διαφόρων ενώσεων, όπως του υδροποιημένου αερίου πετρελαίου (LPG). Το LPG αποτελεί μείγμα κυρίως προπανίου ( $C_3H_8$ ) και βουτανίου ( $C_4H_{10}$ ), σε συστάσεις που ποικίλουν ανάλογα με την πηγή προέλευσής τους, και μπορεί να ληφθεί εύκολα ακολουθώντας ευρέως γνωστές μεθόδους για τη μεταφορά και αποθήκευσή του. Κύριο αντικείμενο της παρούσας μελέτης αποτελεί η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η βελτιστοποίηση καταλυτικών υλικών, αλλά και η αξιολόγησή τους για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Οι βέλτιστοι καταλύτες που αναπτύχθηκαν μελετήθηκαν και ως προς τη συμπεριφορά τους παρουσία βουτανίου στο ρεύμα τροφοδοσίας σε συγκεντρώσεις παρόμοιες με αυτές που συναντώνται στο πραγματικό μείγμα LPG. Εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης ( $400-800^\circ C$ ) του φορέα ( $Al_2O_3$ ) στην ενεργότητα καταλυτών Rh, καθώς και η επίδραση της ενίσχυσης καταλυτών Ru/ $TiO_2$  με μικρή ποσότητα αλκαλίου (K, Na, Cs, Li). Παράλληλα μελετήθηκε η επίδραση της χρήσης μικτών οξειδίων ως φορείς (10% $Gd_2O_3-TiO_2$ , 10% $Y_2O_3-TiO_2$ , 10% $La_2O_3-TiO_2$ , 10% $CeO_2-TiO_2$  και 10% $La_2O_3-Al_2O_3$ , 10% $Sm_2O_3-Al_2O_3$ , 10% $Y_2O_3-Al_2O_3$ , 10% $TiO_2-Al_2O_3$ ,  $Gd_2O_3-Al_2O_3$ ), καθώς και η επίδραση της περιεκτικότητας του  $Gd_2O_3$  (0 wt.%, 5 wt.%, 10 wt.%, 20 wt.%) στην ενεργότητα καταλυτών Rh. Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση των διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων στη συμπεριφορά του καταλύτη 0.5%Rh/ $TiO_2$ , σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης. Συγκεκριμένα, διερευνήθηκε η επίδραση του λόγου ατμού προς άνθρακα ( $H_2O/C$ ), της ωριαίας ταχύτητας χώρου (Gas Hourly Space Velocity, GHSV), καθώς και του χρόνου αντίδρασης πραγματοποιώντας μακροχρόνια πειράματα καταλυτικής σταθερότητας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η πύρωση του φορέα  $Al_2O_3$  οδηγεί σε βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς. Βέλτιστα αποτελέσματα έδειξε ο καταλύτης Rh που είχε υποστηριχθεί σε φορέα  $Al_2O_3$  πυρωμένο στους  $600^\circ C$ . Η προσθήκη μικρής ποσότητας αλκαλίου στον καταλύτη Ru/ $TiO_2$  οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης σε σχέση με το μη ενισχυμένο δείγμα, με εξαίρεση την περίπτωση ενίσχυσης με Na. Βέλτιστα αποτελέσματα προέκυψαν για τον καταλύτη που είχε ενισχυθεί με Li. Η εναπόθεση  $La_2O_3$  και  $Ce_2O_3$  σε φορέα  $TiO_2$ , βελτιώνει την ενεργότητα του Rh, σε αντίθεση με την εναπόθεση  $Gd_2O_3$  ή  $Y_2O_3$  που οδηγεί σε χειρότερα αποτελέσματα. Η καταλυτική συμπεριφορά του Rh αυξάνεται σημαντικά όταν διασπείρεται σε φορείς διαφόρων μικτών οξειδίων 10% $M_xO_y-Al_2O_3$ , με τους φορείς  $Gd_2O_3-Al_2O_3$  και  $La_2O_3-Al_2O_3$  να εμφανίζονται οι πλέον κατάλληλοι για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Αύξηση της φόρτισης του  $Gd_2O_3$  στον φορέα  $Al_2O_3$  δεν μπορεί να βελτιώσει περαιτέρω την καταλυτική συμπεριφορά. Τέλος, όσον αφορά τις λειτουργικές παραμέτρους αντίδρασης, η απόδοση του καταλύτη Rh/ $TiO_2$  ενισχύεται με μείωση του GHSV και αύξηση του λόγου  $H_2O/C$ . Η μείωση του GHSV δεν επηρεάζει σημαντικά τις εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης. Ο καταλύτης αποκρίνεται άριστα σε απότομες αλλαγές του λόγου  $H_2O/C$  σε σταθερή θερμοκρασία χωρίς να χάνει μέρος της ενεργότητας και της εκλεκτικότητας του ως προς την παραγωγή  $H_2$  μετά από διαδοχικές αλλαγές της σύστασης του αντιδρώντος μείγματος. Τέλος, ο καταλύτης Rh/ $TiO_2$  εμφανίζει εξαιρετική σταθερότητα στη θερμοκρασία των  $500^\circ C$  και  $550^\circ C$ , σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης και

επομένως είναι ένας πολλά υποσχόμενος καταλύτης για την παραγωγή  $H_2$  μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης του LPG με ατμό.

## ABSTRACT

Interest in hydrogen ( $H_2$ ) as a potential energy carrier has increased significantly in recent decades as a result of the rapid development of fuel cell technology, which is an environmentally friendly method for distributed electricity generation, both for mobile and stable applications.  $H_2$  is the fuel of the PEM-fuel cells and can be produced via steam reforming of various compounds, such as liquefied petroleum gas (LPG). LPG is a mixture of mainly propane ( $C_3H_8$ ) and butane ( $C_4H_{10}$ ), in concentrations that vary according to their source, and can be easily obtained following widely established methods for its transport and storage. The main object of this study is the synthesis, characterization and optimization of catalytic materials and their evaluation for the propane steam reforming reaction. The optimal catalysts developed were also studied for their catalytic performance in the presence of butane in the gas stream at concentrations similar to those found in the actual LPG mixture. The effect of the calcination temperature (400-800 °C) of the carrier ( $Al_2O_3$ ) on the activity of Rh catalysts, as well as the effect of the promotion of Ru/ $TiO_2$  catalysts with a small amount of alkali (K, Na, Cs, Li) was examined. The effect of composite metal oxides (10% $Gd_2O_3$ - $TiO_2$ , 10% $Y_2O_3$ - $TiO_2$ , 10% $La_2O_3$ - $TiO_2$ , 10% $CeO_2$ - $TiO_2$  and 10% $La_2O_3$ - $Al_2O_3$ , 10% $Sm_2O_3$ - $Al_2O_3$ , 10% $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$ , 10% $TiO_2$ - $Al_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ - $Al_2O_3$ ) as carriers as well as the effect of the  $Gd_2O_3$  content (0 wt.%, 5 wt.%, 10 wt.%, 20 wt.%) on the activity of Rh catalysts were also studied and discussed. Finally, the effect of the various operating parameters on the catalytic performance of 0.5%Rh/ $TiO_2$  under realistic reaction conditions was investigated in the present study. In particular, the effect of the steam to carbon ratio ( $H_2O/C$ ), the gas hourly space velocity, and the reaction time by conducting long-term catalytic stability experiments was investigated. Results showed that the calcination of the  $Al_2O_3$  carrier leads to an improvement in catalytic performance. Optimal results were obtained for Rh catalyst supported on  $Al_2O_3$  carrier calcined at 600 °C. The addition of a small amount of alkali on Rh/ $TiO_2$  catalysts leads to an increase of the reaction rate compared to the unpromoted sample, with the exception of Na addition. Highest activity was obtained over the Li-promoted Ru/ $TiO_2$  catalyst. The deposition of  $La_2O_3$  and  $Ce_2O_3$  to a  $TiO_2$  carrier improves the activity of Rh, contrary to the deposition of  $Gd_2O_3$  or  $Y_2O_3$  leading to lower catalytic activity. The performance of Rh is significantly increased when dispersed on carriers of various composite metal oxides (10% $M_xO_y$ - $Al_2O_3$ ), with  $Gd_2O_3$ - $Al_2O_3$  and  $La_2O_3$ - $Al_2O_3$  carriers being the most suitable for the propane steam reforming reaction. An increase of the  $Gd_2O_3$  content on the  $Al_2O_3$  surface cannot improve catalytic behavior. Regarding the effect of operating reaction conditions, it was found that the efficiency of Rh/ $TiO_2$  catalyst is enhanced by decreasing GHSV and/or increasing the  $H_2O/C$  ratio. The variation of GHSV does not affect significantly the selectivity toward reaction products. The catalyst exhibits excellent response in abrupt changes of  $H_2O/C$  ratio at constant temperature, without being deactivated or leading to a decrease of  $H_2$  selectivity following successive changes of feed composition. Finally, Rh/ $TiO_2$  catalyst exhibits excellent stability at 500 and 550 °C under realistic reaction conditions and is therefore a promising catalyst for  $H_2$  production through the reaction of LPG steam reforming.

## Ευχαριστίες

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

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτεως την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, η οποία ήταν και η επιβλέπουσα της διπλωματικής μου εργασίας και είχα την τιμή να συνεργαστώ μαζί της. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, για την προθυμία τους να συμμετέχουν στη διαδικασία αξιολόγησης της διπλωματικής μου εργασίας, τον Καθηγητή Ιωάννη Γεντεκάκη και την Καθηγήτρια Βενιέρη Δανάη.

Ιδιαίτερα σημαντική ήταν η βοήθεια και η υπομονή, καθ' όλη τη διάρκεια του πειραματικού μέρους, της υποψήφιας διδάκτορος Αλίκης Κόκκα, την οποία και θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους γονείς μου, την αδερφή μου, αλλά και τους φίλους μου, για όλη την στήριξη και συμπαράσταση που μου παρείχαν σε όλη τη διάρκεια της φοιτητικής μου πορείας.

## Περιεχόμενα

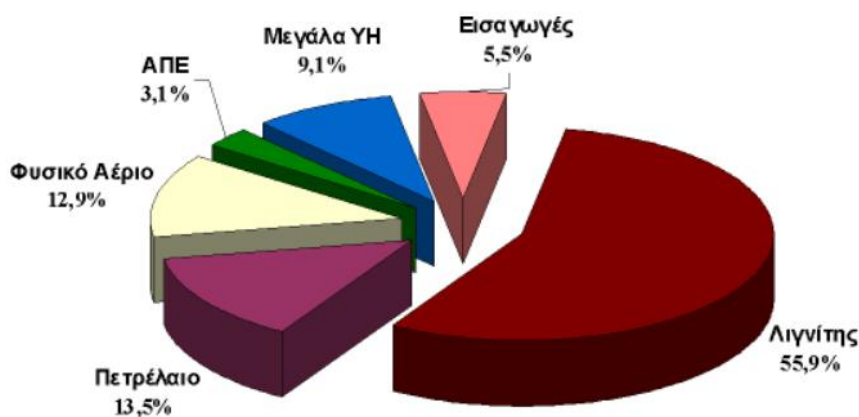
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Εισαγωγή.....	1
1.1 Υδρογόνο ως καύσιμο .....	2
1.2 Παραγωγή υδρογόνου.....	3
1.2.1 Παραγωγή υδρογόνου μέσω ορυκτών καυσίμων .....	4
1.2.2 Παραγωγή υδρογόνου από άνθρακα/λιγνίτη .....	6
1.2.3 Παραγωγή υδρογόνου από τη διάσπαση του νερού .....	7
1.2.4 Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα.....	9
1.3 Αποθήκευση υδρογόνου .....	11
1.3.1 Αποθήκευση υδρογόνου ως υγρό σε κρυογενικές δεξαμενές .....	11
1.3.2 Αποθήκευση υδρογόνου ως συμπιεσμένο αέριο .....	12
1.3.3 Αποθήκευση υδρογόνου ως στερεό .....	12
1.4 Μεταφορά και διανομή υδρογόνου .....	12
1.5 Προβλήματα στη χρήση υδρογόνου .....	13
1.6 Κυψελίδες καυσίμου .....	14
1.6.1 Αρχή λειτουργίας .....	14
1.6.2 Σύγκριση κυψελίδων καυσίμου έναντι άλλων μεθόδων .....	15
1.6.3 Μορφολογικά χαρακτηριστικά .....	15
1.6.4 Τύποι κυψελών καυσίμου .....	17
1.6.5 Εφαρμογές κυψελίδων καυσίμου.....	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό .....	21
2.1 Εισαγωγή.....	21
2.2 Αντίδραση της αναμόρφωσης του προπανίου .....	23
2.3 Αντίδραση της αναμόρφωσης του LPG .....	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Πειραματικό μέρος.....	26
3.1 Παρασκευή φορέων και καταλυτών .....	26
3.2 Παρασκευή φορέων .....	27
3.2.1 Παρασκευή των ενισχυμένων με αλκάλια φορέων $\text{TiO}_2$ .....	27
3.2.2 Παρασκευή μικτών οξειδίων – Μέθοδος υγρού εμποτισμού .....	28
3.2.3 Κατεργασία φορέων σε διάφορες θερμοκρασίες πύρωσης .....	28
3.3.1 Παρασκευή καταλυτών σε μορφή σκόνης .....	29
3.3.2 Παρασκευή καταλυτών σε μορφή πελλετών .....	29
3.4 Χαρακτηρισμός καταλυτών .....	29
3.5 Πειραματική διάταξη.....	31
3.6 Πειραματική διαδικασία.....	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Αποτελέσματα.....	35



4.1 Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης του φορέα στην ενεργότητα καταλυτών Rh για την αντίδραση της αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. ....	35
4.2. Επίδραση της ενίσχυσης φορέα $\text{TiO}_2$ με αλκάλια στην ενεργότητα καταλυτών Ru για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. ....	40
4.3. Επίδραση της χρήσης μικτών οξειδίων ως φορείς στην ενεργότητα καταλυτών Rh για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. ....	45
4.3.1. Επίδραση της χρήσης μικτών οξειδίων $\text{M}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ στην ενεργότητα καταλύτη Rh. ....	46
4.3.2 Επίδραση της χρήσης μικτών οξειδίων $\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ στην ενεργότητα καταλύτη Rh. ....	49
4.4 Επίδραση της περιεκτικότητας του $\text{Gd}_2\text{O}_3$ στον φορέα $\text{Al}_2\text{O}_3$ στην ενεργότητα καταλυτών Rh. ....	53
4.5 Επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στη συμπεριφορά καταλύτη σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης. ....	56
4.5.1. Επίδραση της δυναμικής απόκρισης καταλύτη 0.5%Rh/ $\text{TiO}_2$ σε απότομες αλλαγές του λόγου ατμού προς άνθρακα. ....	56
4.5.2. Επίδραση της ωριαίας ταχύτητας χώρου στην καταλυτική απόδοση. ....	58
4.5.3 Μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης του LPG με ατμό σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης. ....	61
4.5.4 Πειράματα μακροχρόνιας σταθερότητας. ....	63
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Συμπεράσματα. ....	64
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα. ....	66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. Βιβλιογραφία. ....	67

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Εισαγωγή

Η αυξημένη χρήση ενέργειας αποτελεί ένα γενικό οδηγό για τη βελτίωση της ποιότητας ζωής σε όλες τις κοινωνίες. Ωστόσο, η παρούσα εξάρτηση της παραγωγής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα προκαλεί σαφώς ποικίλα περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως η ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου που οδηγεί στην υπερθέρμανση του πλανήτη, μέσω των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα και η πρόκληση της όξινης βροχής και του φωτοχημικού νέφους, λόγω των οξειδίων του αζώτου. Επιπρόσθετα, κατά την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με χρήση ορυκτών καυσίμων εκλύονται μεγάλα ποσά θερμότητας προκαλώντας θερμική ρύπανση του περιβάλλοντος. Επιπλέον, η επεξεργασία και η διάθεση των ραδιενεργών αποβλήτων κατά την παραγωγή ηλεκτρισμού σε πυρηνικά εργοστάσια παραμένει ένα δισεπίλυτο πρόβλημα με προφανείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Ανάλογες είναι και οι επιπτώσεις που προκαλούνται στην ανθρώπινη υγεία. Εκτός από τους αέριους ρύπους τα μικροσκοπικά σωματίδια που απελευθερώνονται από την καύση ορυκτών καυσίμων ευθύνονται για πολλά και σοβαρά προβλήματα της δημόσιας υγείας. Στόχος, λοιπόν, είναι η εύρεση πιο αποτελεσματικών τρόπων παραγωγής, αποθήκευσης και χρήσης ενέργειας, με μηδενικές εκπομπές ρύπων και κατ' επέκταση μηδαμινές επιπτώσεις στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Το υδρογόνο ως φορέας ενέργειας αποτελεί μία εναλλακτική και πολλά υποσχόμενη λύση προς αυτή την κατεύθυνση. [1],[4]



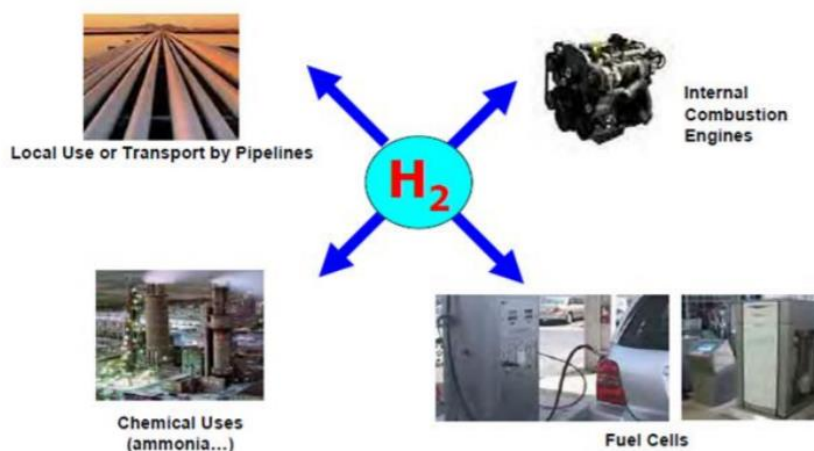
Σχήμα 1. 1 Ενεργειακές πηγές

## 1.1 Υδρογόνο ως καύσιμο

Το υδρογόνο είναι ένα αμέταλλο χημικό στοιχείο με ατομική μάζα 1,00794(7) amu, το οποίο αποτελεί το ελαφρύτερο στοιχείο του περιοδικού πίνακα. Είναι άχρωμο, άοσμο, μη τοξικό και πολύ εύφλεκτο διατομικό αέριο και παράλληλα το απλούστερο στοιχείο του σύμπαντος. Σαν στοιχείο αποτελεί περισσότερο από το 90% των ατόμων του σύμπαντος και το 75% της μάζας του. Μπορεί να χαρακτηριστεί σαν το απόλυτο καύσιμο, διότι έχει την υψηλότερη αναλογία ενέργειας προς βάρος από όλα τα καύσιμα. Συγκεκριμένα, 1kg υδρογόνου κατά την καύση παράγει 119.972 kJ και περιέχει την ίδια ποσότητα ενέργειας με 2.1 kg φυσικού αερίου ή 2.8 kg βενζίνης. Γενικά, δε συναντάται ελεύθερο στη φύση στη στοιχειακή του μορφή, αλλά μπορεί να αποσπαστεί από διάφορους υδρογονάνθρακες με αναμόρφωση ή αεριοποίηση και από το νερό με ηλεκτρόλυση. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί απ' ευθείας σε μηχανές εσωτερικής καύσης ή ως καύσιμο σε στοιχεία ή κυψέλες καυσίμου, όπου παράγεται ενέργεια μέσω ηλεκτροχημικής αντίδρασης, καθώς επίσης αποτελεί καύσιμο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οικιακές και βιομηχανικές εφαρμογές θέρμανσης. Ακόμη, στα πλεονεκτήματα που μπορούμε να εντοπίσουμε στη χρήση του υδρογόνου περιλαμβάνεται το γεγονός ότι κατά την καύση του με οξυγόνο παράγεται μόνο νερό και θερμότητα, ενώ με ατμοσφαιρικό αέρα παράγονται και μερικά οξείδια του αζώτου, σε αμελητέα ποσότητα. Η αντίδραση καύσης του υδρογόνου είναι η παρακάτω:



Στον αέρα καίγεται σε συγκεντρώσεις 4-75% κ.ο, σε αντίθεση με το μεθάνιο και το προπάνιο που καίγονται μεταξύ 5.3-15% κ.ο και 2.1-9.5% κ.ο αντίστοιχα. Η μέγιστη θερμοκρασία καύσης του είναι 2318 °C, όταν καίγεται στον αέρα, ενώ σε ατμόσφαιρα οξυγόνου φτάνει τους 3000 °C. Ο συντελεστής διάχυσης του υδρογόνου είναι 0.61 cm<sup>3</sup>/sec, 4 φορές μεγαλύτερος από αυτόν του μεθανίου. Επομένως, το υδρογόνο αναμιγνύεται με τον αέρα πολύ γρηγορότερα από ότι το μεθάνιο ή η απλή βενζίνη, και αυτό αποτελεί πλεονέκτημα σε ανοικτούς χώρους, αλλά μειονέκτημα σε εσωτερικούς χώρους με κακό εξαερισμό. [1],[2],[3]



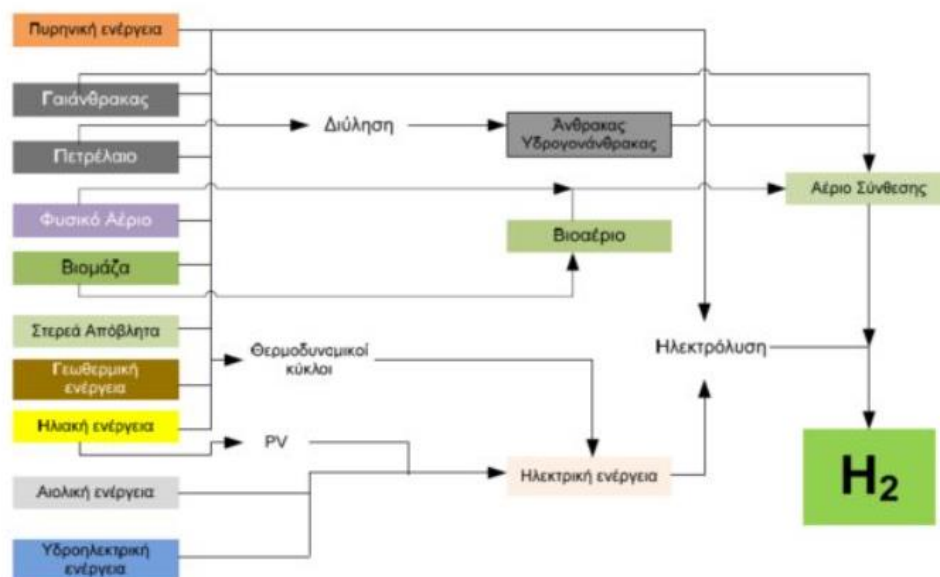
Σχήμα 1. 2 Χρήσεις υδρογόνου

## 1.2 Παραγωγή υδρογόνου

Το υδρογόνο αποτελεί έναν υψηλής ποιότητας δευτερεύων ενεργειακό φορέα και δεν πρέπει να θεωρείται ως πρωτογενής πηγή ενέργειας. Επομένως, πρέπει να παραχθεί από μία άλλη πρώτη ύλη. Σε αυτές τις πρώτες ύλες συμπεριλαμβάνονται τα διάφορα ορυκτά καύσιμα και οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, με χρήση διαφορετικών τεχνολογιών ανά περίπτωση:

- Ορυκτά καύσιμα (αναμόρφωση του φυσικού αερίου, αεριοποίηση άνθρακα)
- Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (διεργασίες αξιοποίησης της βιομάζας, βιολογική παραγωγή, διάσπαση του νερού σε υψηλή θερμοκρασία)
- Ηλεκτρόλυση του νερού

Αυτή τη στιγμή, το υδρογόνο παράγεται κατά μεγάλο μέρος από ορυκτά καύσιμα χωρίς να γίνεται δέσμευση και αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα (Carbon Capture and Storage, CCS), 48% από φυσικό αέριο/υδρογονάνθρακες, 30% από τα απαέρια πετροχημικών/χημικών διεργασιών, 18% από τον άνθρακα και το υπόλοιπο από την ηλεκτρόλυση.[1]

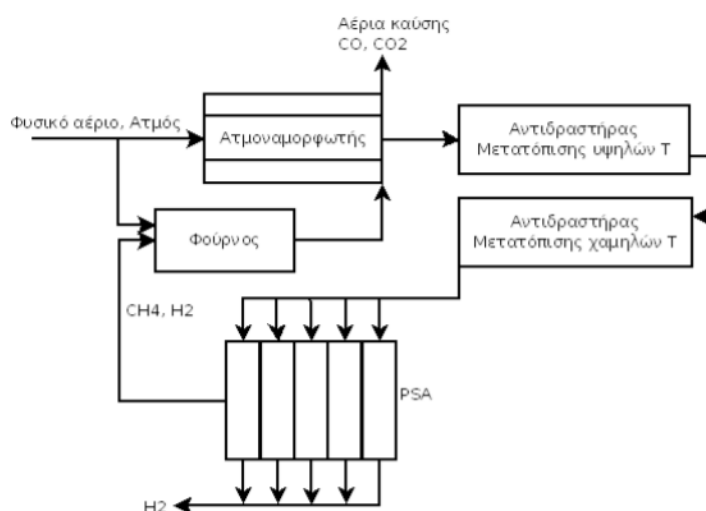


Σχήμα 1.3 Παραγωγή υδρογόνου

### 1.2.1 Παραγωγή υδρογόνου μέσω ορυκτών καυσίμων

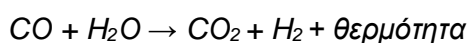
Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από τα περισσότερα ορυκτά καύσιμα, όπως το κάρβουνο, το φυσικό αέριο ή το πετρέλαιο. Στις θερμοχημικές διεργασίες παραγωγής υδρογόνου εντάσσεται η αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό (Steam Methane Reforming, SMR), η μερική οξείδωση υδρογονανθράκων (Preferential Oxidation, POX) και η αυτόθερμη αναμόρφωση (Autothermal Reforming, ATR).

- Αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό



Σχήμα 1.4 Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό

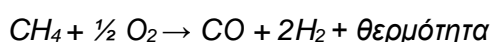
Η αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό είναι η σημαντικότερη διεργασία παραγωγής υδρογόνου παγκοσμίως (περίπου το 48% του υδρογόνου παράγεται με SMR). Κατά τη διεργασία υπάρχει απαίτηση σε υψηλές συνθήκες θερμοκρασιών (700-850 °C) και πιέσεων (3-25 bar). Η αντίδραση είναι ενδόθερμη και οδηγεί στην παραγωγή αερίου σύνθεσης (μίγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα). Το προϊόν της αντίδρασης περιέχει περίπου 12% CO, το οποίο μπορεί να μετατραπεί στη συνέχεια σε CO<sub>2</sub> και περίσσεια H<sub>2</sub> μέσω της αντίδρασης μετατόπισης του CO, με ατμό. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό δίνονται παρακάτω:



Η αναμόρφωση με ατμό τόσο του μεθανίου όσο και των περισσότερων υδρογονανθράκων πραγματοποιείται μόνο με τους κατάλληλους καταλύτες, οι οποίοι είναι συνήθως μέταλλα της VIII ομάδας, όπως είναι το Ni, που φαίνεται να είναι και το πιο αποτελεσματικό. Προκειμένου να ληφθεί καθαρό υδρογόνο, το αέριο θα πρέπει να προσφέρει αποδόσεις μετατροπής ενέργειας μεταξύ 65-75% για μικρές αποκεντρωμένες μονάδες και έως 85% για μεγάλα συστήματα παραγωγής υδρογόνου. Σε περίπτωση που ο ατμός, που βρίσκεται σε περίσσεια, επαναχρησιμοποιηθεί, η συνολική απόδοση μπορεί να είναι υψηλότερη.[1],[4]

- Μερική οξείδωση

Η μερική οξείδωση (POX) αποτελεί μία ακόμη σημαντική τεχνική στην παραγωγή υδρογόνου. Η μέθοδος έχει ως στόχο τη θερμική μετατροπή του μεθανίου και άλλων βαρέων υδρογονανθράκων, όπως υπολείμματα ατμοσφαιρικής απόσταξης του αργού πετρελαίου, αλλά και των αλκοολών. Κατά τη διεργασία πραγματοποιείται καύση υδρογονανθράκων με μειωμένη πρόσβαση σε οξυγόνο και σε μερικές περιπτώσεις με πρόσθετο ατμό. Η διεργασία διακρίνεται σε μη καταλυτική μερική οξείδωση (POX) και σε καταλυτική μερική οξείδωση (CPO). Η αντίδραση με πρώτη ύλη το μεθάνιο περιγράφεται ως εξής:



Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι δέχεται ως τροφοδοσία οποιοδήποτε υδρογονάνθρακα μπορεί να συμπιεστεί ή να αντληθεί, ενώ αντίθετα η ανάγκη για παροχή καθαρού οξυγόνου αποτελεί και το βασικό μειονέκτημα, καθώς αυξάνεται το επενδυτικό κόστος σε εγκαταστάσεις και λειτουργικά έξοδα.[1],[4]

- Αυτόθερμη αναμόρφωση

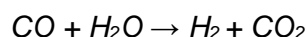
Η αυτόθερμη αναμόρφωση (ATR) συνδυάζει τη μερική οξείδωση και την αναμόρφωση με ατμό, οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε κοινό αντιδραστήρα. Το όνομα προκύπτει από την εναλλαγή θερμότητας μεταξύ της ενδόθερμης αναμόρφωσης με ατμό και της εξώθερμης μερικής οξείδωσης. Η ολική αντίδραση είναι εξώθερμη έχοντας ως αποτέλεσμα υψηλές θερμοκρασίες εξόδου (950-1100 °C), ενώ ταυτόχρονα και η πίεση λαμβάνει επίσης υψηλές τιμές. Με βάση τον πρώτο μηχανισμό της διαδοχικής καύσης του μεθανίου, το CH<sub>4</sub> αρχικά οξειδώνεται προς σχηματισμό CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O και παράγεται αέριο σύνθεσης από την περαιτέρω διεργασία αναμόρφωσης του υδρογονάνθρακα. Ο δεύτερος μηχανισμός έχει ως βάση την άμεση μερική οξείδωση του CH<sub>4</sub> προς παραγωγή CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O, μέσω των παράλληλων αντιδράσεων καύσης ή από την περαιτέρω οξείδωση των CO και H<sub>2</sub>. Τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι το απλό σύστημα, η ελαχιστοποίηση των θερμικών αναγκών και η χρήση ποικίλων πρώτων υλών.[1],[4]

Τεχνολογία	SMR	ATR ή POX
Οφέλη	Υψηλή απόδοση	Μικρότερο μέγεθος
	Εκπομπές	Υψηλό κόστος για μικρές μονάδες
	Υψηλό κόστος για μεγάλες μονάδες	Απλό σύστημα
Προκλήσεις	Πολυπλοκότητα συστήματος	Χαμηλότερη απόδοση
	Ευαίσθητη στη ποιότητα του φυσικού αερίου	Καθαρισμός H <sub>2</sub>
		Εκπομπές

Πίνακας 1. Σύγκριση των τεχνολογιών παραγωγής υδρογόνου από φυσικό αέριο

### 1.2.2 Παραγωγή υδρογόνου από άνθρακα/λιγνίτη

Ο άνθρακας μπορεί να αεριοποιηθεί για να παραχθεί υδρογόνο, μέσω ποικίλων διεργασιών αεριοποίησης (π.χ. σταθερής κλίνης, ρευστοστερεάς κλίνης). Κατά τη μέθοδο αυτή ο άνθρακας μετατρέπεται μερικά ή ολοκληρωτικά σε αέρια προϊόντα, με μία σειρά από ελεγχόμενες αντιδράσεις. Οι αντιδράσεις αυτές λαμβάνουν χώρα σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Κατά τη διεργασία ο στερεός άνθρακας μετατρέπεται προς σχηματισμό μονοξειδίου του άνθρακα, διοξειδίου του άνθρακα, υδρογόνου, μεθανίου και άλλων αερίων. Η αναλογία αυτών εξαρτάται από την αναλογία των αντιδρώντων και τις συνθήκες μέσα στον αντιδραστήρα. Αποτελεί ενδόθερμη αντίδραση και απαιτείται επιπλέον θερμότητα, όπως και στην περίπτωση της αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό. Στις παρακάτω αντιδράσεις παρουσιάζεται η μετατροπή του άνθρακα σε αέριο σύνθεσης:



Η παραγωγή υδρογόνου από τον άνθρακα είναι εμπορικά ώριμη, αλλά είναι περισσότερο πολύπλοκη σε σχέση με τη μέθοδο SMR, ενώ για τις περισσότερες εφαρμογές απαιτείται ο τελικός καθαρισμός του H<sub>2</sub>. [1],[4]

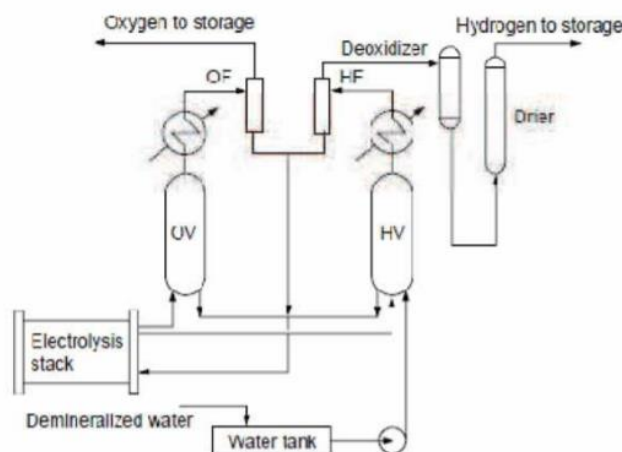
### 1.2.3 Παραγωγή υδρογόνου από τη διάσπαση του νερού

- Ηλεκτρόλυση του νερού

Μία ακόμη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου αποτελεί η ηλεκτρόλυση του νερού, μία διεργασία ηλεκτροχημικής φύσεως, κατά την οποία χρησιμοποιώντας ηλεκτρική ενέργεια επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός του νερού στα συστατικά του, δηλαδή σε υδρογόνο και οξυγόνο. Περίπου το 4% της παραγωγής υδρογόνου παγκοσμίως πραγματοποιείται με τη συγκεκριμένη μέθοδο. Αυτή η διεργασία είναι ήδη οικονομικά αποδοτική για την παραγωγή υπερ-καθαρού υδρογόνου σε μικρές ποσότητες, ωστόσο εξακολουθεί να παραμένει ακριβή για εφαρμογές μεγαλύτερης κλίμακας, λόγω της απαιτούμενης ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία κοστίζει αυτή την περίοδο τρεις έως πέντε φορές περισσότερο έναντι των αντίστοιχων πρώτων υλών ορυκτών καυσίμων. Η καθαρή αντίδραση για την παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου με ηλεκτρόλυση του νερού δίνεται από την παρακάτω αντίδραση:



Υπάρχουν δύο τύποι ηλεκτρόλυσης, η αλκαλική ηλεκτρόλυση και η ηλεκτρόλυση σε ηλεκτρολύτες πολυμερικής μεμβράνης (Polymer Electrolyte Membrane, PEM). Οι αλκαλικές συσκευές ηλεκτρόλυσης χρησιμοποιούν ένα διάλυμα KOH ως ηλεκτρολύτη και αποτελεί την πιο κατάλληλη μέθοδο για σταθερές εφαρμογές που διεξάγονται σε πιέσεις μέχρι 25 bar. Συνήθως οι εμπορικές διατάξεις ηλεκτρόλυσης αποτελούνται από ένα πλήθος ηλεκτρολυτικών κυψελών σε μορφή συστοιχίας. Από την άλλη, στην αρχή της ηλεκτρόλυσης που βασίζεται σε κυψέλες τύπου PEM, ο ηλεκτρολύτης είναι μία οργανική πολυμερική μεμβράνη, ενώ οι συσκευές ηλεκτρόλυσης μπορούν να σχεδιαστούν για να λειτουργούν σε πιέσεις μέχρι αρκετές εκατοντάδες bar. Επίσης είναι κατάλληλες για σταθερές αλλά και για κινητές εφαρμογές. [1],[4]



Σχήμα 1. 5 Απλοποιημένο διάγραμμα ενός συστήματος αλκαλικής ηλεκτρόλυσης του νερού.

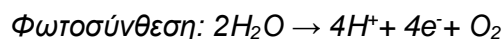


- Φωτό-ηλεκτρόλυση (φωτόλυση)

Η φωτό-ηλεκτρόλυση αποτελεί μία διαδικασία που συνδυάζει την ταυτόχρονη/διαδοχική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από φωτοβολταϊκά και υδρογόνου από μία συσκευή ηλεκτρόλυσης. Η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας γίνεται με τη χρήση φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων (Photo-Electrochemical Cells, PEC). Τα στοιχεία συνδυάζονται με καταλύτες και δρουν ως ηλεκτρολύτες, όπου διαχωρίζουν κατευθείαν το υδρογόνο και το οξυγόνο στην επιφάνειά τους. Το πλεονέκτημα των συστημάτων αυτών είναι ότι μειώνουν το κόστος των ηλεκτρολυτών και αυξάνουν την απόδοση. Από δοκιμές που έγιναν με κελιά πυριτικής βάσης έδειξαν απόδοση 7.8% του φυσικού φωτός του ήλιου. Οι στόχοι προκειμένου να εισχωρήσουν στην αγορά συστήματα PEC είναι να επιτευχθεί απόδοση 10% στην μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε υδρογόνο, να έχουν μία μέση διάρκεια ζωής περίπου 10 έτη και το κόστος παραγωγής του υδρογόνου να ανέρχεται περίπου στα 2 €/kg.[1],[4]

- Φωτό-Βιολογική παραγωγή υδρογόνου

Η φωτό-βιολογική παραγωγή του υδρογόνου βασίζεται στη φωτοσύνθεση και την παραγωγή του υδρογόνου που καταλύεται από υδρογενάσες, όπως είναι η πράσινη άλγη και τα κυανοβακτήρια.



Σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου, μέσω της πράσινης άλγης παράγεται ένα ένζυμο, η υδρογενάση. Το ένζυμο αυτό, μέσω της διεργασίας της φωτόλυσης παράγει υδρογόνο από τη διάσπαση του νερού. Είναι απαραίτητο οι συνθήκες να είναι εξαιρετικά ελεγχόμενες, λόγω της δράσης της υδρογενάσης χωρίς την παρουσία φωτός και της ευαισθησίας του στην παρουσία οξυγόνου που παράγεται κατά τη φωτοσύνθεση. Θεωρητικά η άλγη μπορεί να παράγει οξυγόνο με απόδοση πάνω από 25%, ωστόσο απαιτείται περαιτέρω έρευνα ώστε να αποτελέσει μία βιώσιμη λύση για την ανανεώσιμη παραγωγή υδρογόνου.[1],[4]

- Θερμοχημική διάσπαση του νερού

Η διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου προκύπτει από μία σειρά θερμικών και χημικών αντιδράσεων σε υψηλές θερμοκρασίες, που υπερβαίνουν τους 2500 °C. Σε αυτή τη θερμοκρασία επιτυγχάνεται διάσπαση στο 10% του νερού, ενώ το υπόλοιπο 90% μπορεί να ανακυκλωθεί. Ένα κεντρικό πρόβλημα της μεθόδου είναι η αποφυγή επανένωσης των αερίων μετά τη διάσπαση, ενώ και ο παράγοντας απόδοσης είναι αβέβαιος. Τέλος, υπάρχει σημαντική απαίτηση σε ποσότητες θερμότητας, σε χαμηλό κόστος, από ηλιακή ή πυρηνική ενέργεια και σε υλικά με ανθεκτικότητα στη διάβρωση.[1],[4]

#### 1.2.4 Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα

Ως βιομάζα ορίζεται το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων από τις γεωργικές καλλιέργειες, συμπεριλαμβανομένων φυτικών και ζωικών ουσιών, τις δασοκομικές και τις συναφείς βιομηχανικές δραστηριότητες, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών αποβλήτων και αστικών λυμάτων και απορριμμάτων. Σήμερα μόνο το 1/7 της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας καλύπτεται από τη βιομάζα και αφορά κυρίως τις παραδοσιακές χρήσεις της (π.χ. καυσόξυλα). Οι πρώτες ύλες της βιομάζας μπορούν να μετατραπούν σε προηγμένα βιοκαύσιμα μέσω θερμοχημικών διεργασιών, όπως η καύση, η πυρόλυση, η ταχεία πυρόλυση και η αεριοποίηση, αλλά και μέσω βιολογικών διεργασιών, όπως η άμεση και έμμεση βιοφωτόλυση, η βιολογική αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου, η φωτοζύμωση και η ζύμωση απουσίας φωτός. Η βιομάζα μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί και για την παραγωγή υδρογόνου, χωρίς ωστόσο να απαιτούνται σημαντικές τεχνολογικές προκλήσεις και μεταβολές. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η βιομάζα είναι ανανεώσιμη και καταναλώνει το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα, η συνεισφορά της σε εκπομπές CO<sub>2</sub> είναι πολύ μικρή σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα. [1],[4],[5]

- Παραγωγή υδρογόνου μέσω καύσης της βιομάζας

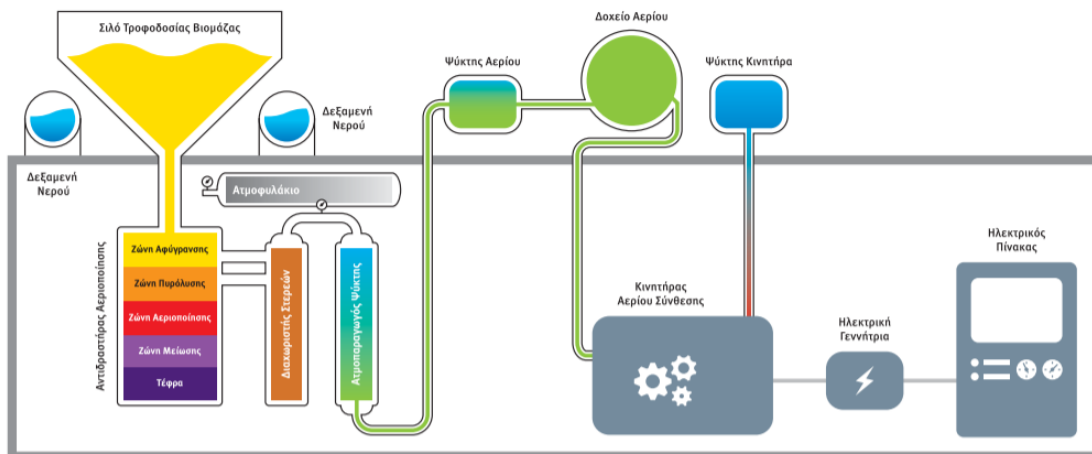
Η καύση της βιομάζας αποτελεί την πλέον διαδεδομένη μετατροπή της σε θερμική και ηλεκτρική ενέργεια και αφορά το 90% της ενέργειας από βιομάζα παγκοσμίως. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψη τη χαμηλή ενεργειακή απόδοση (10-30%) και τα προϊόντα της διεργασίας, τα οποία αποτελούν αέριους ρύπους, προκύπτει το συμπέρασμα ότι δεν μπορεί να θεωρηθεί ως η πιο κατάλληλη διεργασία για τη βιώσιμη παραγωγή υδρογόνου. [6]

- Παραγωγή υδρογόνου μέσω ζύμωσης της βιομάζας

Η ζύμωση της βιομάζας αποτελεί μία διεργασία που πραγματοποιείται απουσία αέρα και φωτός, για την παραγωγή υδρογόνου. Μπορεί, επίσης, να χρησιμοποιηθεί μεγάλη ποικιλία υδατανθράκων και βιομάζα, όπως ρίζες φυτών ζωοτροφές ή παραπροϊόντα παραγωγής σιταριού. Η ποσότητα του παραγόμενου υδρογόνου εξαρτάται από το pH (5-6), τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (Hydraulic Retention Time, HRT) και τη μερική πίεση του αερίου. [1],[5]

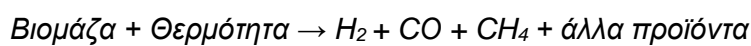
- Αεριοποίηση και πυρόλυση βιομάζας

Η αεριοποίηση της βιομάζας αποτελεί μία διεργασία μετατροπής μίας ανθρακούχας ένωσης σε ένα αέριο προϊόν, το οποίο ονομάζεται αέριο σύνθεσης (synthesis gas), μέσω της μερικής οξειδωσης, σε υψηλές θερμοκρασίες. Το αέριο προϊόν αποτελείται από υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα, άζωτο, μεθάνιο, υδρατμούς και μερικούς υδρογονάνθρακες. Το οξειδωτικό μέσο που χρησιμοποιείται για τη μετατροπή του στερεού πρωτογενούς υλικού μπορεί να είναι οξυγόνο ή ατμός σε ελεγχόμενες ποσότητες. [1],[5]

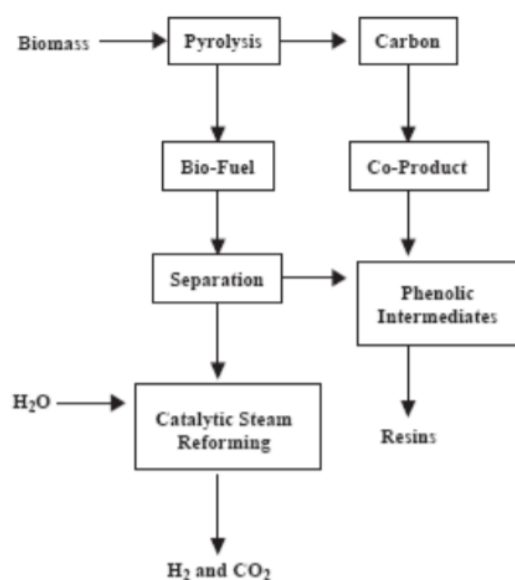
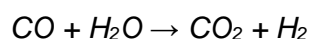
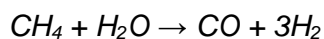


Σχήμα 1.6 Διάγραμμα αεριοποίησης της βιομάζας

Η πυρόλυση αφορά στη θερμική διάσπαση που πραγματοποιείται απουσία οξυγόνου. Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί απ' ευθείας μέσω της ταχείας πυρόλυσης, υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και επαρκούς χρόνου παραμονής. Η αρχική αντίδραση περιγράφεται παρακάτω:



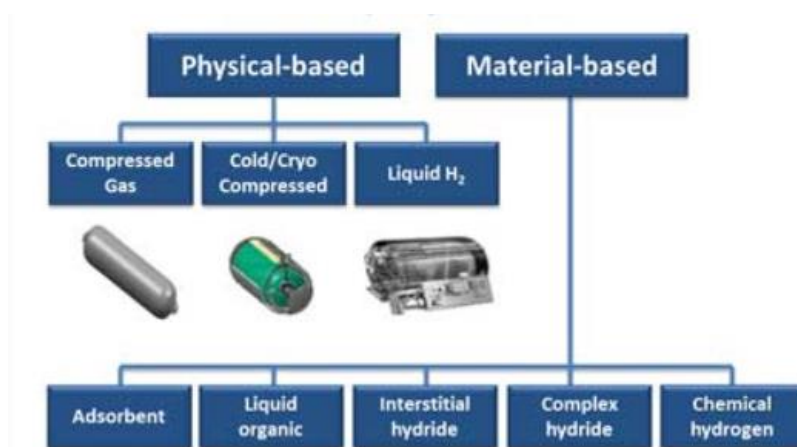
Έπειτα οι ατμοί του μεθανίου και άλλων υδρογονανθράκων μπορούν να οδηγηθούν σε αναμόρφωση με ατμό για περαιτέρω παραγωγή υδρογόνου, ενώ για ακόμη μεγαλύτερη παραγωγή υδρογόνου χρησιμοποιείται η μέθοδος Water Gas Shift, με βάση το παραγόμενο μονοξείδιο του άνθρακα. Οι αντιδράσεις περιγράφονται παρακάτω:



Σχήμα 1.7 Πυρόλυση βιομάζας για παραγωγή υδρογόνου

### 1.3 Αποθήκευση υδρογόνου

Η τεχνολογία αποθήκευσης υδρογόνου θεωρείται ως μία από τις πιο κρίσιμες προκλήσεις από τεχνολογική άποψη, στην αποδοτική χρήση του υδρογόνου ως ενεργειακό φορέα. Το υδρογόνο περιέχει περισσότερη ενέργεια κατά βάρος από κάθε άλλη ουσία. Ωστόσο, επειδή είναι το πιο ελαφρύ χημικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα έχει και πολύ χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα όγκου. Η οικονομία του υδρογόνου απαιτεί δύο τύπους συστημάτων αποθήκευσης, έναν για τις στατικές εφαρμογές και έναν για κινητές (π.χ. οχήματα). Ορισμένες μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου είναι η αποθήκευση υδρογόνου ως υγρό σε κρυογενικές δεξαμενές, αποθήκευση ως συμπιεσμένο αέριο και αποθήκευση ως στερεό. [7]



Σχήμα 1.8 Μέθοδοι αποθήκευσης του υδρογόνου.

#### 1.3.1 Αποθήκευση υδρογόνου ως υγρό σε κρυογενικές δεξαμενές

Η αποθήκευση υγρού υδρογόνου (Liquid Hydrogen,  $\text{LH}_2$ ) αποτελεί μία εμπορικά διαθέσιμη τεχνολογία. Σε κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης το υδρογόνο μπορεί να μετατραπεί από αέριο σε υγρό κι έτσι μπορεί να αποθηκευτεί σε κρυογενικές δεξαμενές-δοχεία (cryogenic-vessels-containers) σε ατμοσφαιρική πίεση. Οι δεξαμενές αυτές έχουν τη δυνατότητα να διατηρούν τη θερμοκρασία σταθερή, στους  $253^\circ\text{C}$ . Ακόμη, είναι απαραίτητο να υπάρχει μία μόνωση στις δεξαμενές αυτές, προκειμένου να μην προκύπτουν περαιτέρω μετατροπές στη μορφή του υδρογόνου, δηλαδή να μην επιστρέφει το υδρογόνο στην αέρια φάση. Αυτό επιτυγχάνεται με το να μη μεταφέρεται κανένα άλλο είδος θερμότητας από το εξωτερικό περιβάλλον στο εσωτερικό των δεξαμενών. Δεξαμενές  $\text{LH}_2$  μπορούν να πληρωθούν σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα και είναι πολύ πιο ασφαλείς σε κρυογενικές θερμοκρασίες από ότι οι υψηλής πίεσης δεξαμενές υδρογόνου. Το κύριο μειονέκτημα αυτής της μεθόδου αποθήκευσης είναι η υψηλή κατανάλωση ενέργειας που σχετίζεται με τις διαδικασίες ρευστοποίησης και τη συνεχή « εξάτμιση » κατά την αποθήκευση, καθώς επίσης δεν είναι οικονομική σε χαμηλούς ρυθμούς παραγωγής, λόγω του υψηλού κόστους κεφαλαίου του υγροποιητή. [7]

### 1.3.2 Αποθήκευση υδρογόνου ως συμπιεσμένο αέριο

Η αποθήκευση του υδρογόνου ως συμπιεσμένο αέριο είναι η απλούστερη, η πιο διαδεδομένη και αποτελεσματική μέθοδος αποθήκευσης. Αποτελεί μέθοδο με λιγότερη ενέργεια, χαμηλό κόστος και γρήγορους κύκλους φόρτισης, εκφόρτισης σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Οι αποθήκες υδρογόνου είναι συνήθως κυλινδρικής μορφής κατασκευασμένες από υψηλής αντοχής υλικά, αλλά και, πιο σπάνια, δεξαμενές χαμηλής πίεσης. Τα κύρια μειονεκτήματα σχετίζονται με τις χαμηλές ογκομετρικές και σταθμικές πυκνότητες, συγκρινόμενες με διαφορετικές μεθόδους αποθήκευσης, καθώς επίσης το αποθηκευμένο υδρογόνο σε συμπιεσμένη κατάσταση είναι πιο πτητικό και σε περίπτωση κρούσης του χώρου αποθήκευσης υπάρχει περίπτωση ταχείας εκκένωσης εκρηκτικού αερίου.[1]

### 1.3.3 Αποθήκευση υδρογόνου ως στερεό

Μία εναλλακτική λύση αποθήκευσης υδρογόνου αποτελεί η αποθήκευσή του σε προηγμένα στερεά υλικά, τα οποία λειτουργούν ως μικροδεξαμενές αποθήκευσης του υδρογόνου σε ατομική ή μοριακή μορφή. Η παραπάνω μέθοδος αναφέρεται ως μέθοδος αποθήκευσης στερεού υδρογόνου, καθώς το υδρογόνο αποτελεί μέρος του στερεού υλικού μέσω φυσικοχημικών δεσμών. Υπάρχουν δύο θεμελιώδεις μηχανισμοί αποθήκευσης, η απορρόφηση και η προσρόφηση. Σε απλά κρυσταλλικά μεταλλικά υδρίδια η απορρόφηση λαμβάνει χώρα με την ενσωμάτωση του υδρογόνου στις ενδότερες θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος, ενώ η προσρόφηση λαμβάνει χώρα μέσα από την αλληλεπίδραση των μορίων του υδρογόνου με τα τοιχώματα των πόρων του προσροφητικού υλικού. Η αποθήκευση του στερεού υδρογόνου παρέχει σημαντικά πλεονεκτήματα σχετικά με την ασφάλεια, καθώς απαιτούνται πιο ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας σε σχέση με τις μεθόδους συμπιεσμένου και υγροποιημένου υδρογόνου. [8]

## 1.4 Μεταφορά και διανομή υδρογόνου

Η μεταφορά του υδρογόνου μπορεί να επιτευχθεί μέσω υπογείων αγωγών, για σύνδεση της μεταξύ της παραγωγής και των γύρω χώρων χρήσης ή για πιο εκτεταμένα δίκτυα, για το αέριο υδρογόνο, ή με δεξαμενόπλοια, για το υγρό υδρογόνο. Για την κατασκευή των αγωγών υδρογόνου, είναι αναγκαία η χρήση του χάλυβα που είναι ανθεκτικός ως προς την ευθραυστότητα κατά τη χρήση υδρογόνου υπό πίεση, ιδίως για το καθαρό υδρογόνο. Εμβολοφόροι συμπιεστές αερίου που χρησιμοποιούνται για το φυσικό αέριο μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για το υδρογόνο, χωρίς σημαντικές τροποποιήσεις στο σχεδιασμό. Η διανομή του υδρογόνου παίζει ξεχωριστό ρόλο στην ανάπτυξη και εδραίωση της «Οικονομίας του υδρογόνου». Τα περισσότερα συμβατικά ορυκτά καύσιμα, με εξαίρεση το φυσικό αέριο, μεταφέρονται αποκλειστικά σε υγρή ή στερεά μορφή.[1],[8]

## 1.5 Προβλήματα στη χρήση υδρογόνου

Όσων αφορά τα μειονεκτήματα του υδρογόνου έναντι των υπόλοιπων συμβατικών πηγών ενέργειας, τα περισσότερα από αυτά έχουν να κάνουν με τη σχετικά πρόσφατη στροφή της έρευνας προς την αξιοποίηση του υδρογόνου ως καύσιμο, με αποτέλεσμα να μην έχουν ακόμη εξελιχθεί σε μεγάλο βαθμό οι κατάλληλες τεχνικές.

Το μεγαλύτερο πρόβλημα που αντιμετωπίζει σήμερα το υδρογόνο σαν βιομηχανικό προϊόν και σαν καύσιμο είναι αυτό της ασφαλούς και αποτελεσματικής αποθήκευσής του. Το υδρογόνο είναι ένα στοιχείο αρκετά ελαφρύ, στην αέρια κατάστασή του, οπότε η συμπίεση μεγάλης ποσότητάς του σε πολύ μικρού μεγέθους δεξαμενές είναι αρκετά δύσκολη, εξαιτίας των υψηλών πιέσεων που χρειάζονται. Επιπρόσθετα, οι ακραίες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που απαιτούνται για την αέρια ή υγρή αποθήκευσή του, συνεπάγονται και την κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας για την επίτευξή τους, με αποτέλεσμα η αποθήκευση του να είναι δαπανηρή μέθοδος.

Ένα άλλο σημαντικό πρόβλημα αποτελεί το γεγονός ότι το παγκόσμιο δίκτυο διανομής υδρογόνου δεν υφίσταται προς το παρόν, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μαζική κλίμακα και από όλες τις χώρες του κόσμου. Ακόμη, το κόστος ανεφοδιασμού του υδρογόνου σε παγκόσμιο επίπεδο παραμένει αρκετά υψηλό. Αυξημένο είναι το κόστος και των διάφορων ενεργειακών διατάξεων που χρησιμοποιούνται για την αξιοποίησή του σαν καύσιμο ( των κυψελών καυσίμου και των MEK υδρογόνου).

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι η φλόγα του υδρογόνου δεν είναι εύκολα ορατή, γεγονός το οποίο είναι επικίνδυνο καθώς μπορεί να μην εντοπιστεί εύκολα από ανθρώπους που βρίσκονται κοντά. Αυτό διορθώνεται με προσθήκη άλλων χημικών ουσιών, οι οποίες ενισχύουν τη φωτεινότητα. Ακόμη, υπάρχει ο κίνδυνος διαρροής αυξημένης διάρκειας και η βίαια έκρηξη ενός ζέοντος υγρού, το οποίο μπορεί να μετατραπεί σε ατμό κατά την εκτόνωση. Συμπερασματικά, το υδρογόνο είναι σε μεγάλο βαθμό επικίνδυνο, όπως και το φυσικό αέριο ή η βενζίνη.[3]

## 1.6 Κυψελίδες καυσίμου

### 1.6.1 Αρχή λειτουργίας

Οι κυψέλες καυσίμου θεωρούνται ως η βέλτιστη τεχνολογία μετατροπής ενέργειας για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης σε παραγόμενη ισχύ, χρησιμοποιώντας το υδρογόνο ως καύσιμο. Οι σημερινές κυψέλες καυσίμου επιτυγχάνουν αποδόσεις της τάξης των 40-55% ως προς την κατώτερη θερμογόνο δύναμη ανεξάρτητα από το μέγεθός τους, ενώ οι υβριδικοί κύκλοι αεριοστροβίλων- κυψελών καυσίμου είναι δυνατό να υπερβούν το 70% με βάση τη θερμογόνο δύναμη (Lower Heating Value, LHV).

Από ιστορικής άποψης, το 1839 ο Sir William Grove ανέπτυξε την πρώτη κυψέλη καυσίμου στην Αγγλία. Ο Grove πίστευε ότι αφού είναι εφικτό να διαχωριστεί το νερό στα συστατικά του (υδρογόνο και οξυγόνο) με τη βοήθεια της ηλεκτρικής ενέργειας (ηλεκτρόλυση), τότε και η αντίστροφη διαδικασία είναι επίσης εφικτή. Για να δοκιμάσει αυτή τη θεωρία, τοποθέτησε δύο λωρίδες πλατίνας σε χωριστές και σφραγισμένες φιάλες. Η μια περιείχε υδρογόνο και η άλλη οξυγόνο, ενώ καθώς αυτές βρίσκονταν βυθισμένες σε αραιό θειικό οξύ, ηλεκτρικό ρεύμα άρχισε να ρέει ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια και να παράγεται νερό. Για να αυξηθεί η ηλεκτρική τάση που παράγεται, ο Grove συνέδεσε αρκετές από αυτές τις συσκευές στη σειρά, έτσι ώστε να κατασκευάσει αυτό που εκείνος ονόμασε «μπαταρία αερίων». Έπειτα, οι χημικοί Ludwig Mond και Charles Langer το 1889 επινόησαν τον όρο «κυψελίδα καυσίμου», καθώς προσπαθούσαν να κατασκευάσουν την πρώτη συγκεκριμένη συσκευή χρησιμοποιώντας ατμοσφαιρικό αέρα και βιομηχανικά αέρια του άνθρακα. Ακολούθησαν αρκετές τροποποιήσεις, προκειμένου η νέα αυτή τεχνολογία να είναι εμπορικά διαθέσιμη.

Οι κυψέλες καυσίμου προσφέρουν ηλεκτρική ενέργεια χωρίς εκπομπή ρύπων, με υψηλό βαθμό απόδοσης και μεγάλη βιωσιμότητα. Μπορούν να καλύψουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, από την ηλεκτροδότηση ενός σπιτιού έως τα συστήματα ηλεκτροκίνησης, όπως η εφαρμογή σε ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα. Αποτελούν ηλεκτροχημικές διατάξεις που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια των καυσίμων άμεσα σε ηλεκτρική, παρακάμπτοντας τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς που διέπουν τις συμβατικές θερμικές μηχανές. Αποτελούνται από τον ηλεκτρολύτη, ο οποίος βρίσκεται σε άμεση επαφή με δύο πορώδη ηλεκτρόδια. Όλοι οι τύποι κυψελών καυσίμου συνδυάζουν το υδρογόνο και το οξυγόνο για να παράγουν ηλεκτρικό συνεχές ρεύμα, νερό και θερμότητα. [3],[11]

## 1.6.2 Σύγκριση κυψελίδων καυσίμου έναντι άλλων μεθόδων

### 1.6.2.1 Πλεονεκτήματα έναντι των μηχανών εσωτερικής καύσης

- Αποτελούν πιο καθαρή πηγή ενέργειας. Οι κυψέλες καυσίμου παράγουν μόνο ηλεκτρική ενέργεια, θερμότητα και νερό. Ωστόσο, το υδρογόνο δεν υπάρχει μόνο του στη φύση, οπότε θα πρέπει να παραχθεί. Η επικρατέστερη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου αυτή τη στιγμή είναι η αναμόρφωση του φυσικού αερίου. Ακόμη και στην περίπτωση αυτή, που το υδρογόνο παράγεται από ορυκτό καύσιμο, η ρύπανση που προκαλείται είναι αρκετά μικρότερη σε σύγκριση με τις μηχανές που λειτουργού με ορυκτά καύσιμα. [12]
- Έχουν μεγαλύτερη απόδοση. Οι κυψέλες καυσίμου δε λειτουργούν σε θερμοδυναμικό κύκλο, άρα δεν έχουν το αντίστοιχο αυστηρό όριο για την απόδοση, αλλά ισχύει για αυτές το όριο απόδοσης της χημικής αντίδρασης, το οποίο είναι όμως υψηλότερο. [12]
- Η συντήρησή τους είναι πιο εύκολη.
- Λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.
- Ανταποκρίνονται πιο γρήγορα στις μεταβολές του φορτίου.
- Ευνοούν την κατανομημένη μορφή ενέργειας. [12]

### 1.6.2.2 Πλεονεκτήματα έναντι των μπαταριών

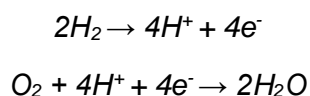
- Οι κυψέλες καυσίμου παράγουν ενέργεια όσο τροφοδοτούνται με υδρογόνο και οξυγόνο. Αντίθετα, οι μπαταρίες χρειάζονται φόρτιση.
- Τα συστήματα κυψελών καυσίμου είναι ελαφρύτερα σε σχέση με τα αντίστοιχα συστήματα με μπαταρίες.
- Οι κυψέλες υδρογόνου είναι πιο αξιόπιστες, χρειάζονται λιγότερο τακτικά συντήρηση και έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής.

## 1.6.3 Μορφολογικά χαρακτηριστικά

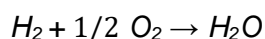
Ως προς τη δομή, μία κυψελίδα καυσίμου αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, ένα θετικό (κάθοδος) και ένα αρνητικό (άνοδος), τα οποία χωρίζονται από έναν ηλεκτρολύτη. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται ένα ειδικευμένο πολυμερές, το οποίο επιτρέπει τη διέλευση ιόντων, αλλά και αποτρέπει τη διέλευση ηλεκτρονίων. Το υδρογόνο εισέρχεται στην κυψελίδα με τη μορφή υδρογονανθράκων ή ως μίγμα άλλων αερίων, όπως  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ . Η περιοχή, στην οποία εισέρχεται αρχικά αποτελεί την άνοδο, όπου τα ηλεκτρόνια του κυκλώματος απελευθερώνονται και κυκλοφορούν στο εξωτερικό σύστημα, με αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα του υδρογόνου περνούν μέσω του ηλεκτρολύτη και κατευθύνονται προς την κάθοδο. Στην περιοχή αυτή επιτυγχάνεται ένωση με τα υπάρχοντα ελεύθερα ηλεκτρόνια, καθώς επίσης και αντίδραση με το οξυγόνο, από την επαρκή τροφοδοσία



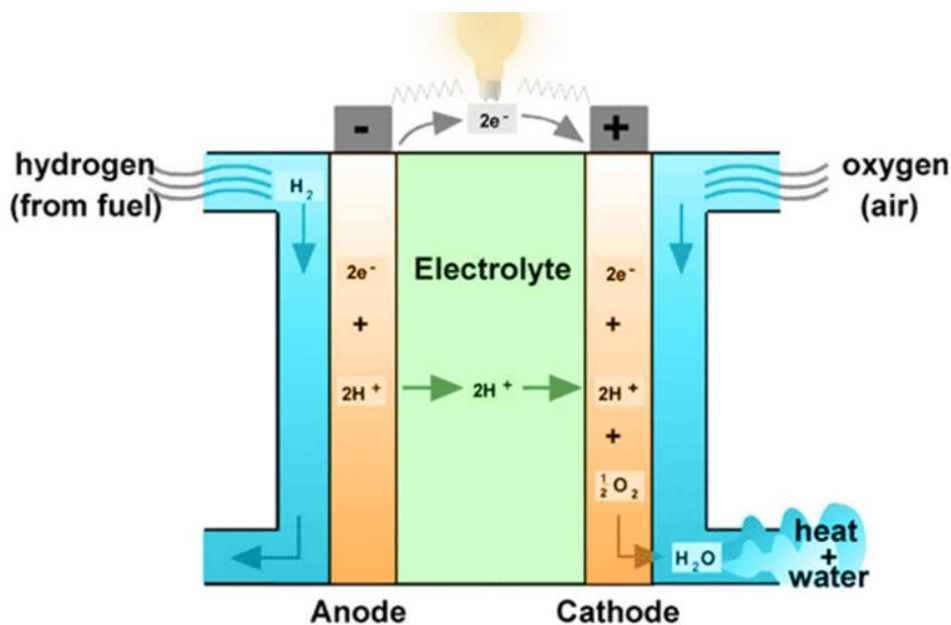
αέρα. Έτσι, η παραγόμενη ποσότητα νερού και η θερμότητα, αποτελούν το τελικό προϊόν των δύο ημιαντιδράσεων. Η τελική αντίδραση προκύπτει από το άθροισμα των δύο ημιαντιδράσεων, της ανόδου και της καθόδου, οι οποίες περιγράφονται ακολούθως:



Η συνολική χημική αντίδραση στο εσωτερικό της κυψελίδας είναι η αντίδραση της καύσης του υδρογόνου η οποία παρουσιάζεται παρακάτω:



Αξίζει να αναφερθεί ότι ο ηλεκτρολύτης είναι κάποιο στερεό οξείδιο, συνήθως, σταθεροποιημένο οξείδιο του ζirkονίου, το οποίο επιτρέπει στην κυψελίδα να λειτουργεί σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας (900-1000 °C). Η θέση του στο εσωτερικό της κυψελίδας, δηλαδή μεταξύ του ανοδικού και του καθοδικού μέρους, λειτουργεί και σαν ηλεκτρονιακός μονωτής. Τέλος, αποτελεί εκείνο το μέρος που επιτρέπει τη χρήση καυσίμων καθώς επίσης περιορίζει τη διάβρωση.[3],[11]



Σχήμα 1.9 Αρχή λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου

#### 1.6.4 Τύποι κυψελών καυσίμου

Ο διαχωρισμός των κυψελίδων καυσίμου πραγματοποιείται με βάση τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται, τη θερμοκρασία λειτουργίας τους, τους καταλύτες, την καθαρότητα των αντιδρώντων, αλλά και τις επιμέρους χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται. Οι κύριοι τύποι κυψελών καυσίμου είναι οι εξής:

##### 1. Αλκαλική κυψέλη καυσίμου (Alkaline Fuel Cell-AFC)

Το κυριότερο πλεονέκτημα των κυψελών καυσίμου AFCs είναι η ταχεία κινητική των αντιδράσεων, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλότερων δυναμικών και άρα υψηλότερων αποδόσεων σε σχέση με άλλους τύπους κυψελών. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται αποτελείται από πυκνό διάλυμα KOH (85 wt%) , στις υψηλών θερμοκρασιών κυψέλες καυσίμου AFCs, ή από αραιό διάλυμα KOH (35-50 wt%), στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ένας περιορισμός που μπαίνει στη χρήση αυτών των κυψελίδων αποτελεί η απαραίτητη χρήση καθαρού O<sub>2</sub> και H<sub>2</sub> ως καύσιμα, εφόσον ο ηλεκτρολύτης αντιδράει και με μικρή ποσότητα CO γεγονός που προκαλεί μείωση στην απόδοση, λόγω της οξείδωσης που προκύπτει. Μειονέκτημα αποτελεί και το αρκετά υψηλό λειτουργικό κόστος, αλλά και η ευαισθησία με την πάροδο του χρόνου.[3],[12]

##### 2. Κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής προϊόντων (Proton Exchange Membrane- PEMFC)

Μία χαρακτηριστική διάταξη κυψέλης τύπου PEM περιλαμβάνει την πολυμερική μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων, στις αντίθετες πλευρές της οποίας έχουν εναποτεθεί δύο πορώδη ηλεκτροκαταλυτικά στρώματα (ηλεκτρόδια). Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται το περφλουροσουλφονικό οξύ, σε θερμοκρασίες 60-80 °C. Σε κάθε τύπο κυψέλης καυσίμου πραγματοποιείται μία οξειδοαναγωγή στα ηλεκτρόδια της. Στην άνοδο της κυψέλης οξειδώνεται το υδρογόνο, ενώ στην κάθοδο πραγματοποιείται αναγωγή του οξυγόνου. Στην άνοδο το εισερχόμενο υδρογόνο υπό την επίδραση ενός καταλύτη (λευκόχρυσος), οξειδώνεται και διασπάται σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Το μεταφέρον ιόν οδηγείται από την άνοδο στην κάθοδο, μέσω του ηλεκτρολύτη, ο οποίος είναι αγωγίμος μόνο για τα πρωτόνια. Τα ηλεκτρόνια που προκύπτουν από την οξείδωση διασχίζουν το εξωτερικό κύκλωμα, παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα και καταλήγουν στην κάθοδο. Εκεί τα ηλεκτρόνια αντιδρούν με το εισερχόμενο οξυγόνο (αναγωγή), αλλά και με τα πρωτόνια που καταφθάνουν από την άνοδο. Από τη χημική αντίδραση στην κάθοδο παράγεται νερό, το οποίο στη συνέχεια εξάγεται από την κυψέλη ή χρησιμοποιείται εκ νέου για την αντίδραση των αέριων αντιδρώντων. Η απόδοση της κυψελίδας ενδέχεται να μειωθεί στην περίπτωση που εισέλθει μονοξείδιο του άνθρακα, αφού έτσι προκαλείται δηλητηρίαση του καταλύτη και άρα απενεργοποίηση των δραστικών μετάλλων. Η χρήση της συγκεκριμένης τεχνολογίας έγκειται κυρίως στον τομέα της αυτοκίνησης, αλλά και στην μικρής κλίμακας παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.[3]

Συνοπτικά τα κύρια δομικά στοιχεία της κυψέλης καυσίμου τύπου PEM είναι :

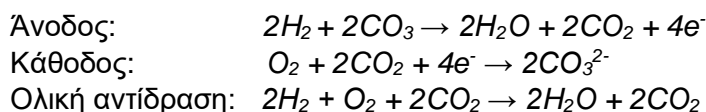
- Η μεμβράνη ανταλλαγής προϊόντων (Proton Exchange Membrane PEM)
- Τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου
- Το στρώμα διάχυσης αερίων (Gas Diffusion Layer- GDL)
- Η πλάκα ροής αερίων και η διπολική πλάκα
- Η συστοιχία κυψελών καυσίμου

### 3. Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cell- PAFC)

Ο ηλεκτρολύτης στις κυψέλες καυσίμου τύπου PAFC αποτελείται από ένα πυκνό διάλυμα φωσφορικού οξέος σε θερμοκρασίες μέχρι 220 °C. Η απόδοσή τους κυμαίνεται σε αρκετά υψηλά επίπεδα, ενώ έχουν εισέλθει στην παγκόσμια αγορά σε σταθμούς βάσης με ισχύ της τάξεως των 200kW. Ωστόσο, η απόδοσή του μπορεί να μειωθεί στην περίπτωση που υπάρχουν χαμηλές θερμοκρασίες, κατά τις οποίες το φωσφορικό οξύ γίνεται κακός αγωγός και το διοξείδιο του άνθρακα που σχηματίζεται πάνω στον καταλύτη δηλητηριάζει την άνοδο. Μειονέκτημα αυτού του τύπου κυψελίδων αποτελεί το υψηλό κόστος του καταλύτη, δηλαδή του λευκόχρυσου, καθώς και ο μεγάλος όγκος τους.[3],[12]

### 4. Κυψέλη καυσίμου τηγμένου άνθρακα (Molten Carbonate Fuel Cell- MCFC)

Οι κυψέλες καυσίμου MCFCs τηγμένων ανθρακικών αλάτων μπορούν να λειτουργούν αποτελεσματικά σε θερμοκρασίες 600-700 °C και με μίγματα καυσίμων που περιέχουν CO<sub>2</sub>, δηλαδή με μίγματα που προέρχονται είτε από την αναμόρφωση υδρογονανθράκων, είτε από την αεριοποίηση άνθρακα/λιγνίτη και της βιομάζας. Ο ηλεκτρολύτης αποτελεί ένα συνδυασμό αλκαλικών ανθρακικών αλάτων , που διατηρούνται σε μία κεραμική μήτρα από LiAlO<sub>2</sub>. Για την επίτευξη μεγάλης αγωγιμότητας απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες, ωστόσο αυτές μπορεί να λειτουργήσουν αρνητικά για την κυψελίδα, καθώς σε θερμοκρασίες άνω των 650 °C παρατηρείται αύξηση των απωλειών του ηλεκτρολύτη. Οι απώλειες αυτές οφείλονται στην εξάτμιση του ηλεκτρολύτη και στην έντονη διάβρωση των υλικών.[3],[12] Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που περιγράφουν τις MCFC κυψέλες παρουσιάζονται παρακάτω:



## 5. Κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cell- SOFC)

Το οξείδιο του ζirkονίου σταθεροποιημένο με 8-9% οξείδιο του υτρίου (Yttria Stabilized Zirconia- YSZ) είναι ο πιο συνήθης στερεός ηλεκτρολύτης για κυψέλες καυσίμου τύπου SOFC, καθώς παρουσιάζει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα σε ένα ευρύ φάσμα μερικών πιέσεων οξυγόνου και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες ( 900-1000 °C). Οι αποδόσεις που επιτυγχάνονται, για την μετατροπή ενέργειας φτάνουν έως και το 70% , ενώ ταυτόχρονα υπάρχει δυνατότητα χρήσης μεγάλου εύρους καυσίμων. Ο σχεδιασμός τους είναι αρκετά απλός και μπορεί να πάρει σωληνοειδή ή επίπεδη μορφή. Η χρήση τους έγκειται κυρίως σε εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και σε φορητές μονάδες ως βοηθητική πηγή σε οχήματα.[3],[12]

## 6. Κυψέλη καυσίμου μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cells, DMFC)

Στις κυψελίδες μεθανόλης, ως ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται πολυμερικά υλικά και αγωγοί υδρογόνου, σε ένα εύρος θερμοκρασιών 60-130°C. Ως καύσιμο χρησιμοποιούνται ορισμένες αλκοόλες (μεθανόλη, βιομεθανόλη, αιθανόλη). Η αλκοόλη εισέρχεται στην κυψελίδα και αναμορφώνεται στην άνοδό της, οπότε αποφεύγεται η δύσκολη μεταφορά του υδρογόνου, που αποτελεί και το πιο σοβαρό πρόβλημα στην αξιοποίησή του. Οι χαμηλές θερμοκρασίες που επικρατούν στις κυψέλες DMFC, ευνοούν τη χρήση τους σε περιπτώσεις που αφορούν κινητά τηλέφωνα ή φορητούς υπολογιστές. Ωστόσο, σημαντικό πρόβλημα αποτελούν τα μικρά ποσοστά απόδοσης, καθώς πολλές φορές το καύσιμο μεταφέρεται από την άνοδο στην κάθοδο χωρίς την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.[12]

### 1.6.5 Εφαρμογές κυψελίδων καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου παρέχουν τη δυνατότητα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, λόγω των χαρακτηριστικών λειτουργίας, αλλά και των μορφολογικών τους χαρακτηριστικών. Οι κατασκευαστικές εταιρίες των κυψελών καυσίμου επικεντρώνουν το ενδιαφέρον τους για εφαρμογές των τεχνολογιών που αναπτύσσονται στα ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Τα καινοτόμα αυτοκίνητα αποτελούν ένα μεγάλο κίνητρο για την ανάπτυξη τεχνολογιών κυψελών καυσίμου, αφού τα συμβατικά συμβάλουν σημαντικά στη ρύπανση της ατμόσφαιρας. Εκτός από τα μικρά επιβατικά αυτοκίνητα, τα συστήματα αυτά χρησιμοποιούνται και σε επαγγελματικά οχήματα, σε αστικά λεωφορεία, αλλά και σε μικρές φορητές συσκευές, όπου μπορούν να αντικαταστήσουν τη μπαταρία. Πολλά συστήματα κυψελών έχουν κατασκευαστεί για στατικές εφαρμογές, όπως σε μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Οι κύριες εφαρμογές σε αυτή την περίπτωση είναι ως πηγή παραγωγής ηλεκτρισμού αντικαθιστώντας το δίκτυο σε απομακρυσμένες περιοχές. Ακόμη, λειτουργούν ως πηγή συνδεδεμένη παράλληλα με το δίκτυο, λειτουργώντας είτε σαν σταθμός βάσης, είτε καλύπτοντας τις αιχμές ζήτησης. Τέλος, μπορούν να συνδυαστούν με άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως οι ανεμογεννήτριες και τα φωτοβολταϊκά, προς παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε περιόδους που οι άλλες πηγές δεν καλύπτουν τη ζήτηση, αλλά και μπορούν να αποτελέσουν εφεδρικά συστήματα τροφοδοσίας, στις περιπτώσεις που το δίκτυο αδυνατεί να παρέχει ενέργεια λόγω βλάβης.[3],[12]

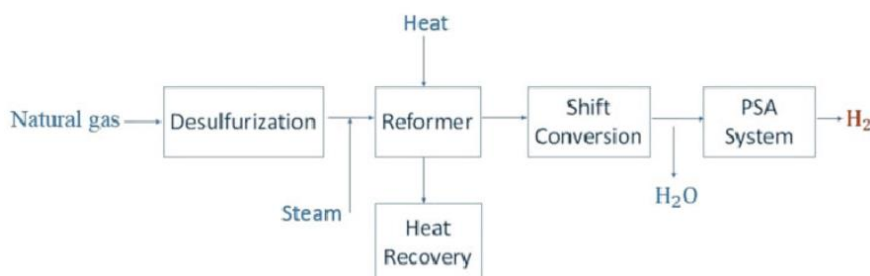
	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
<b>Ηλεκτρολύτης</b>	Υδροξείδιο του καλίου	Πολυμερές	Πολυμερές	Φωσφορικό Οξύ	Μίγμα Ανθρακικών Αλκαλίων	Σταθεροποιημένο ζιρκόνιο
<b>Θερμοκρασία Λειτουργίας (°C)</b>	60-90	70-100	90	150-220	600-700	650-1000
<b>Θερμότητα από Συμπαγωγή Βαθμός Απόδοσης</b>	Καθόλου	Χαμηλής ποιότητας	Καθόλου	Αποδεκτή για πολλές εφαρμογές	Υψηλή	Υψηλή
<b>Καύσιμο</b>	H <sub>2</sub> . Απαραίτητη η απομάκρυνση του CO <sub>2</sub> , από τα αέρια της ανόδου και της καθόδου.	H <sub>2</sub> Αν αυτό προέρχεται από αναμόρφωση, η περιεκτικότητα σε CO να είναι CO<10ppm	Διάλυμα νερού/μεθανόλης	H <sub>2</sub> Και αναμόρφωση από	H <sub>2</sub> , CO, φυσικό αέριο	H <sub>2</sub> , CO, φυσικό αέριο
<b>Ισχύς</b>	Μέχρι 20kW	Μέχρι 250kW	<10kW	>50kW	>1MW	>200kW
<b>Εφαρμογές</b>	Μικρές μονάδες. Χρήση σε διαστημικές εφαρμογές.	Οικιακή και εμπορική παραγωγή Συστήματα κίνησης οχημάτων	Φορητές συσκευές	Εμπορική παραγωγή. Μεγάλα οχήματα (λεωφορεία)	Εμπορική και βιομηχανική παραγωγή. Μονάδες μεγάλης ισχύος (MW)	Οικιακή, εμπορική και βιομηχανική παραγωγή (μεγάλη ισχύς).
<b>Χρόνος Εκκίνησης (h)</b>	<0.1 [5]	<0.1	<0.2	1-4	>10	5-10

Πίνακας 1. Ιδιότητες κυψελών καυσίμου

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό

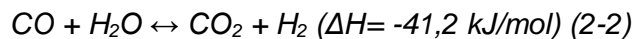
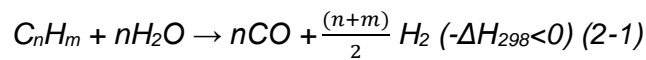
### 2.1 Εισαγωγή

Το ενδιαφέρον για το υδρογόνο, ως πιθανό φορέα ενέργειας, έχει αυξηθεί σε μεγάλο βαθμό τις τελευταίες δεκαετίες, ως αποτέλεσμα της μεγάλης τεχνολογικής ανάπτυξης των στοιχείων καυσίμου. Το υδρογόνο αποτελεί το καύσιμο των κυψελών τύπου PEM και μπορεί να παραχθεί μέσω της διαδικασίας της αναμόρφωσης με ατμό διαφόρων ενώσεων (steam reforming), όπως είναι το φυσικό αέριο, η αιθανόλη, η μεθανόλη, το υγροποιημένο αέριο πετρελαίου (Liquefied Petroleum Gas- LPG), η βενζίνη, καθώς και άλλα παράγωγα του πετρελαίου. Κατά τη διαδικασία της αναμόρφωσης παράγεται υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα, λόγω της χημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται μεταξύ του υδρογονάνθρακα που εισάγεται και του ατμού. Το αέριο σύνθεσης (syngas) παράγεται σε υψηλές θερμοκρασίες, εντός αντιδραστήρα και με την παρουσία κατάλληλου καταλύτη. Όλες αυτές οι αντιδράσεις είναι ενδόθερμες. Τα προϊόντα αυτής της αντίδρασης, εκτός από το αέριο σύνθεσης, μπορούν να είναι αμμωνία, μεθανόλη και διάφορες οξο-αλκοόλες. Το LPG παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, με ενδιάμεσο σχηματισμό υδρογόνου, και αφορά κυρίως απομακρυσμένες περιοχές που αντιμετωπίζουν προβλήματα με τα υπάρχοντα ηλεκτρικά δίκτυα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην αναμόρφωση με ατμό παρουσιάζουν, επίσης, το μεθάνιο, το προπάνιο και το βουτάνιο. Πολλές φορές το μείγμα αναμόρφωσης περιέχει ενώσεις βασισμένες στο θείο, οι οποίες ωστόσο απομακρύνονται πριν τη χρήση, καθώς είναι πιθανό να δηλητηριάσουν τον καταλύτη.[13],[14]

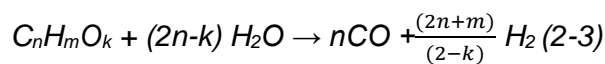


Σχήμα 2. 1 Διάγραμμα ροής παραγωγής υδρογόνου μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης

Συνεπώς, το πρώτο απαραίτητο βήμα, πριν ξεκινήσει η διεργασία της αναμόρφωσης, είναι η απομάκρυνση των θειούχων ενώσεων από τον υδρογονάνθρακα που πρόκειται να αναμορφωθεί. Μία από τις διάφορες τεχνικές αποθείωσης είναι η μετατροπή οποιασδήποτε θειούχας πρόσμειξης σε υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ) με τη βοήθεια κατάλυτη υδροαποθείωσης (συνήθως κοβαλτίου- μολυβδαινίου). Αυτό επιτυγχάνεται εύκολα με προσρόφηση σε οξειδίο του ψευδαργύρου. Το μείγμα του υδρογονάνθρακα, χωρίς πλέον τις θειούχες ενώσεις, εισέρχεται στον αντιδραστήρα, ρέοντας από την κορυφή προς τα κάτω, θερμαίνεται και στη συνέχεια το μείγμα υδρογονάνθρακα- ατμού υπόκεινται στις αντιδράσεις που περιγράφονται παρακάτω[19]:



Στην περίπτωση που η οργανική ένωση που πρόκειται να αναμορφωθεί περιέχει οξυγόνο, η χημική αντίδραση της αναμόρφωσης διαμορφώνεται ως εξής:

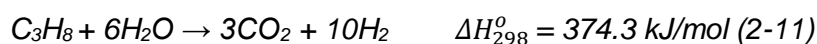
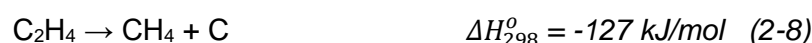


Η αντίδραση της αναμόρφωσης χαρακτηρίζεται ως μία ενδόθερμη διεργασία, καθώς απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες για την παραγωγή του υδρογόνου και πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Αρχικά, το μείγμα του υδρογονάνθρακα έρχεται σε επαφή με τον ατμό και στη συνέχεια με τον κατάλληλο καταλύτη προς παραγωγή υδρογόνου ( $H_2$ ), μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και διοξειδίου του άνθρακα ( $CO_2$ ). Σε χαμηλές θερμοκρασίες πραγματοποιείται αντίδραση μεταξύ του μονοξειδίου του άνθρακα και του ατμού κι έτσι παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα. Συμβαίνει δηλαδή αντίδραση μετατόπισης.

Για την επίτευξη υψηλής παραγωγής υδρογόνου και για την ταχύτερη πραγματοποίηση της αντίδρασης, είναι απαραίτητο να γίνει σωστή επιλογή καταλύτη. Το μεγαλύτερο μέρος των καταλυτών χαρακτηρίζονται από ευαισθησία στη δηλητηρίαση και απαιτούν συγκεκριμένες διεργασίες για τη χρησιμοποίησή τους. Στόχος της έρευνας είναι η εύρεση συγκεκριμένων καταλυτών με μεγάλη σταθερότητα και μικρές απαιτήσεις σε ενέργεια, προκειμένου να παραχθεί υδρογόνο σε ποσοστό κοντά στο 100%. Καλύτερα αποτελέσματα, που αφορούν κυρίως την μετατροπή, την εκλεκτικότητα, τη σταθερότητα και το ενεργειακό κόστος που απαιτείται για τη μετατροπή, έχουν εντοπιστεί έχοντας χρησιμοποιήσει διάφορους συνδυασμούς μετάλλων-φορέων, αντί για τους κλασικούς καταλύτες. Οι καταλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί σε μεγάλο βαθμό και έχουν φέρει τα κατάλληλα αποτελέσματα είναι κυρίως οι καταλύτες νικελίου, υποστηριγμένοι πολλές φορές σε οξείδια του αλουμινίου και του μαγνησίου. Η αντίδραση της αναμόρφωσης υδρογονανθράκων με καταλύτες νικελίου πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 750-1450 °C. Αρκετά υψηλές αποδόσεις, χωρίς τη μείωση όμως του απαιτούμενου κόστους, έχουν παρατηρηθεί και σε καταλύτες βασισμένους σε ευγενή μέταλλα, όπως το ρόδιο (Rh), το παλλάδιο (Pd) και ο λευκόχρυσος (Pt). Ωστόσο υπάρχουν διάφορες λειτουργικές παράμετροι που επηρεάζουν την αντίδραση της αναμόρφωσης και την καταλυτική συμπεριφορά. Αυτές είναι η θερμοκρασία, η πίεση, ο λόγος ατμού/άνθρακα ( $H_2O/C$ ), το χρησιμοποιούμενο καύσιμο, τα χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα και ο χρόνος παραμονής μέσα σε αυτόν. Η ενεργότητα, η απόδοση του καταλύτη αλλά και τα συνολικά αποτελέσματα μπορούν επίσης να επηρεαστούν από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του καταλύτη, δηλαδή από τη σύστασή του, τη διασπορά, αλλά και από την τάση του να απενεργοποιείται σε συνθήκες αντίδρασης.[15],[16],[20]

## 2.2 Αντίδραση της αναμόρφωσης του προπανίου

Η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό είναι ισχυρά ενδόθερμη αντίδραση, με αποτέλεσμα μέγιστες αποδόσεις υδρογόνου να είναι εφικτές σε υψηλές θερμοκρασίες (>700°C). Εκτός από την αντίδραση της αναμόρφωσης λαμβάνουν χώρα και επιπλέον αντιδράσεις, όπως είναι η αντίδραση μεθανοποίησης των CO/CO<sub>2</sub> και οι αντιδράσεις διάσπασης του προπανίου (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) προς παραγωγή μεθανίου (CH<sub>4</sub>), αιθυλενίου (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) και προπενίου (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>). Στη συνέχεια, οι παραγόμενες αυτές ενώσεις υπόκεινται σε περαιτέρω διάσπαση και παράγεται άνθρακας, ο οποίος εναποτίθεται στην επιφάνεια του καταλύτη προκαλώντας τη σταδιακή απενεργοποίηση του καταλύτη. Οι αντιδράσεις παρουσιάζονται παρακάτω:



Οι αντιδράσεις μεθανοποίησης του CO (2-5) και CO<sub>2</sub> (2-6) είναι ισχυρά εξώθερμες αντιδράσεις και πραγματοποιούνται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (450°C<).

Για την αποφυγή της εναπόθεσης άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη μέσω των αντιδράσεων που περιεγράφηκαν παραπάνω ο αναμορφωτής θα πρέπει να λειτουργεί σε υψηλότερες αναλογίες ατμού-άνθρακα από τις στοιχειομετρικά απαιτούμενες. Έτσι προκύπτει ελαχιστοποίηση της παρουσίας μεθανίου στο αέριο σύνθεσης, μεγιστοποίηση της απόδοσης υδρογόνου, αλλά και αποφυγή εναπόθεσης άνθρακα στον καταλύτη. [14]



### 2.3 Αντίδραση της αναμόρφωσης του LPG

Μία αρκετά υποσχόμενη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου αποτελεί η αναμόρφωση του LPG με ατμό. Το LPG αποτελεί μείγμα υδρογονανθράκων, κυρίως του προπανίου ( $C_3H_8$ ) και του βουτανίου ( $C_4H_{10}$ ) σε περιεκτικότητες που εξαρτώνται από την πηγή προέλευσής του. Η αντίδραση είναι ισχυρά ενδόθερμη οδηγώντας σε υψηλές αποδόσεις υδρογόνου σε θερμοκρασίες άνω των 700 °C.[18]



Παράλληλα με τις παραπάνω αντιδράσεις λαμβάνει χώρα υπό συνθήκες αντίδρασης, η αντίδραση Water-Gas Shift με τρόπο που εξαρτάται από τις συνθήκες αντίδρασης και τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη. Η αντίδραση αυτή αποδίδει διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο και αντιστρέφεται σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω θερμοδυναμικών περιορισμών.[18]



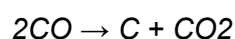
Το LPG μπορεί να μετατραπεί επίσης σε μεθάνιο ( $CH_4$ ), αιθάνιο ( $C_2H_6$ ) και αιθυλένιο ( $C_2H_4$ ), μέσω της αντίδρασης μεθανοποίησης CO ή  $CO_2$  και της διάσπασης των  $C_3H_8$  και  $C_4H_{10}$ , αντίστοιχα.[18]



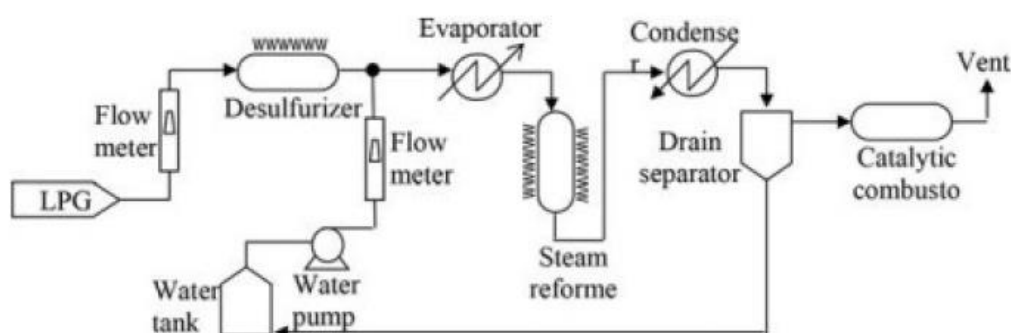
Το μεγαλύτερο μειονέκτημα της διεργασίας της αναμόρφωσης του LPG με ατμό είναι η εναπόθεση άνθρακα λόγω της διάσπασης  $C_2H_6$  (2-21),  $C_2H_4$  (2-8),  $CH_4$  (2-9) και  $CO$  (2-22). Αυτό ενισχύεται από την πιθανή παρουσία περισσότερων υδρογονανθράκων στο αρχικό μείγμα, με αποτέλεσμα την απενεργοποίηση του καταλύτη. Η προσθήκη θείου ή κασσίτερου, σε μικρά ποσοστά έχει αποδειχθεί ότι ελαττώνει την εναπόθεση άνθρακα. Ορισμένα οξείδια ευγενών μετάλλων έχουν την ικανότητα να ενισχύουν την αεριοποίηση του άνθρακα βελτιώνοντας με αυτό τον τρόπο την απόδοση του καταλύτη. [18]



$$\Delta H_{298}^o = 10 \text{ kJ/mol} \quad (2-21)$$



$$\Delta H_{298}^o = -172 \text{ kJ/mol} \quad (2-22)$$



Σχήμα 2. 2 Διάγραμμα ροής της αναμόρφωσης του LPG με ατμό

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Πειραματικό μέρος

### 3.1 Παρασκευή φορέων και καταλυτών

Οι καταλύτες είναι χημικές ουσίες που μεταβάλλουν το ρυθμό μίας χημικής αντίδρασης, κατά κανόνα τον αυξάνουν, χωρίς οι ίδιες να καταναλίσκονται και χωρίς να μεταβάλλουν το σημείο της χημικής ισορροπίας που προβλέπεται από τη χημική θερμοδυναμική κάτω από ορισμένες συνθήκες. Επίσης, με την ταχύτερη παραγωγή προϊόντων συμβάλλουν στην εξοικονόμηση ενέργειας και στη μείωση του απαιτούμενου κόστους. Το 90% των χημικών βιομηχανιών χρησιμοποιεί καταλύτες, καθώς οι εφαρμογές τους αφορούν και περιπτώσεις αντιμετώπισης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, τη βελτίωση της ποιότητας παραδοσιακών καυσίμων και την παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων. Η κατάλυση διακρίνεται σε ομογενή και ετερογενή. Στην πρώτη, ο καταλύτης και τα αντιδρώντα βρίσκονται στην ίδια φάση, συνήθως μέσα σε διαλύματα. Στη δεύτερη, ο καταλύτης είναι συνήθως στερεό σώμα, ενώ τα αντιδρώντα βρίσκονται σε υγρή ή αέρια κατάσταση. Επειδή στην περίπτωση αυτή η αντίδραση διεξάγεται στην επιφάνεια του στερεού, η ετερογενής κατάλυση ονομάζεται και επιφανειακή κατάλυση. Οι καταλύτες μπορεί να είναι οργανικοί ή ανόργανοι. Οι οργανικοί είναι χημικές ενώσεις με πολύπλοκους χημικούς τύπους, ενώ οι ανόργανοι αποτελούνται από ένα μέταλλο (π.χ. Rh, Ru, Pt, Ni, Fe, Co κλπ.) διεσπαρμένο στην επιφάνεια ενός φορέα (π.χ.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Στη συγκεκριμένη μελέτη, της αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό, πραγματοποιήθηκε ετερογενής κατάλυση, καθώς το μείγμα του προπανίου βρίσκεται στην αέρια φάση και έρχεται σε επαφή με τον αντίστοιχο στερεό ανόργανο καταλύτη.

Οι περισσότεροι καταλύτες που παρασκευάστηκαν ήταν σε μορφή σκόνης. Ωστόσο, παρασκευάστηκαν ορισμένοι καταλύτες σε μορφή πελλετών με σκοπό την μελέτη της αντίδρασης σε πραγματικές συνθήκες. Οι φορείς που χρησιμοποιήθηκαν ήταν είτε εμπορικοί, είτε παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού.

## 3.2 Παρασκευή φορέων

### 3.2.1 Παρασκευή των ενισχυμένων με αλκάλια φορέων $\text{TiO}_2$

Αρχικά, αφού ζυγιστεί η απαιτούμενη ποσότητα  $\text{TiO}_2$  (Aeroxide P25), προστίθεται σε υδατικό διάλυμα κατάλληλης περιεκτικότητας της πρόδρομης ένωσης του προωθητή υπό συνεχή ανάδευση. Το αιώρημα αφήνεται υπό συνθήκες συνεχούς ανάδευσης σε θερμοκρασία δωματίου για 20 min, ενώ στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται στους 50 °C, όπου αφήνεται για άλλα 20 min. Μετά το πέρας αυτού του διαστήματος, η θερμοκρασία αυξάνεται στους 70 °C και παραμένει έως ότου εξατμιστεί το νερό. Στη συνέχεια ακολουθεί ξήρανση του υλικού στους 80 °C για 12h και πύρωση στους 600 °C για 3h με βήμα 3°C/min.

Για να γίνει η κατάλληλη σύγκριση, ο μη ενισχυμένος φορέας  $\text{TiO}_2$  υποβλήθηκε στην ίδια κατεργασία.

Πίνακας 3. Πρόδρομες ενώσεις και οι φορείς  $\text{TiO}_2$  που παρασκευάστηκαν.

Φορέας	Πρόδρομη ένωση του προωθητή
0.2% Na- $\text{TiO}_2$	$\text{NaNO}_3$
0.2% Cs- $\text{TiO}_2$	$\text{CsNO}_3$
0.2% Li- $\text{TiO}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$
0.2% K- $\text{TiO}_2$	$\text{KNO}_3$

### 3.2.2 Παρασκευή μικτών οξειδίων – Μέθοδος υγρού εμποτισμού

Συγκεκριμένη ποσότητα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Alfa Products) προστίθεται σε υδατικό διάλυμα κατάλληλης περιεκτικότητας της πρόδρομης ένωσης του οξειδίου του μετάλλου, υπό συνεχή ανάδευση. Το αιώρημα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 20 min, ενώ στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται στους 50 °C και αφήνεται εκεί για ακόμη 20 min. Έπειτα, η θερμοκρασία αυξάνεται στους 70 °C, όπου και αφήνεται μέχρι να εξατμιστεί το νερό. Τέλος, ακολουθεί ξήρανση του υλικού στους 80 °C για 12h και πύρωση στους 600 °C για 3h με βήμα 3°C/min.

Με σκοπό τη σύγκριση έγινε παρασκευή και του μη ενισχυμένου φορέα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  με την αντίστοιχη διαδικασία.

Πίνακας 4. Πρόδρομες ενώσεις και φορείς μικτών οξειδίων που παρασκευάστηκαν.

Φορέας	Πρόδρομη ένωση του οξειδίου του μετάλλου
$\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$
$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

### 3.2.3 Κατεργασία φορέων σε διάφορες θερμοκρασίες πύρωσης

Με σκοπό να εξεταστεί η επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης, ο φορέας  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Alfa Products) πυρώθηκε απευθείας σε υψηλές θερμοκρασίες (400, 600 και 800 °C) για 3h με βήμα 3°C/min.

### 3.3.1 Παρασκευή καταλυτών σε μορφή σκόνης

Στη συγκεκριμένη μελέτη παρασκευάστηκαν μεταλλικοί καταλύτες, Rh και Ru υποστηριγμένοι στους παραπάνω φορείς. Η σύνθεση τους έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας, σαν πρόδρομες ενώσεις, άλατα μετάλλων ( $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_2$ ) και ως φορείς τα οξείδια μετάλλων που περιεγράφηκαν παραπάνω. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η παρακάτω:

Κατάλληλη ποσότητα φορέα προστίθεται σε υδατικό διάλυμα άλατος του μετάλλου υπό συνεχή ανάδευση. Το αιώρημα αφήνεται υπό ανάδευση, σε θερμοκρασία δωματίου για 20 min. Έπειτα, η θερμοκρασία αυξάνεται στους 50 °C για επιπλέον 20 min. Μετά το πέρας αυτού του διαστήματος, η θερμοκρασία αυξάνεται στους 70 °C, όπου και αφήνεται υπό ανάδευση μέχρι να εξατμιστεί το νερό. Τέλος, το υλικό υπόκειται σε ξήρανση στους 80 °C για 12h και σε αναγωγή με 100%  $\text{H}_2$  στους 300 °C για τους καταλύτες Rh και στους 400 °C για τους καταλύτες Ru, για 2h.

### 3.3.2 Παρασκευή καταλυτών σε μορφή πελλετών

Με βάση προηγούμενη μελέτη του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Κατάλυσης, ο καταλύτης 0.5%Rh/TiO<sub>2</sub> παρουσίασε υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.[14],[18] Για τον λόγο αυτό, ο καταλύτης 0.5%Rh/TiO<sub>2</sub> παρασκευάστηκε σε μορφή πελλετών με σκοπό να μελετηθεί σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης. Η διαδικασία σύνθεσης περιλαμβάνει εμποτισμό κατάλληλης ποσότητας TiO<sub>2</sub> (Aerolyst) σε μορφή πελλετών σε υδατικό διάλυμα  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  και το δείγμα τοποθετείται σε συσκευή rotary evaporator, όπου βρίσκεται υπό συνθήκες συνεχούς ανάδευσης και θέρμανσης υπό κενό, μέχρι να γίνει εξάτμιση του νερού. Έπειτα, ακολουθεί ξήρανση στους 80 °C για 12h και αναγωγή του καταλύτη στους 300 °C υπό ροή 100%  $\text{H}_2$  για 2h.

## 3.4 Χαρακτηρισμός καταλυτών

Ο χαρακτηρισμός των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με τις τεχνικές περίθλασης ακτίνων X και εκλεκτικής χημειορόφησης με  $\text{H}_2$ . Στους πίνακες 5 και 6 παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών και συγκεκριμένα η διασπορά των κρυσταλλινών μετάλλου, το μέσο μέγεθός τους, αλλά και το μέγεθος των κρυσταλλινών του φορέα. Παρατηρείται ότι το μέσο μέγεθος των κρυσταλλινών του μετάλλου είναι αντιστρόφως ανάλογο με τη διασπορά τους, δηλαδή με την αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλινών προκύπτει μείωση της διασποράς. Συγκεκριμένα, για τον καταλύτη Rh, ο οποίος είναι ενισχυμένος με διάφορα μικτά οξείδια ( $10\%\text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) η διασπορά κυμαίνεται μεταξύ 31 και 99%, ενώ το μέσο μέγεθος κρυσταλλινών μετάλλου μεταξύ 1-3.5 nm. Επιπλέον, για τον καταλύτη Ru, ο οποίος έχει ενισχυθεί με μικρή ποσότητα αλκαλίου, υποστηριγμένος σε φορέα TiO<sub>2</sub> παρατηρείται ότι η διασπορά του μετάλλου είναι μεταξύ περίπου 34 και 54%, ενώ το μέσο μέγεθος κρυσταλλινών μετάλλου μεταξύ

1.8 και 2.8 nm. Επίσης, για τη συγκεκριμένη σειρά καταλυτών, το μέγεθος κρυσταλλιτών του φορέα  $\text{TiO}_2$  κυμαίνεται μεταξύ 23-29 nm.

Πίνακας 5. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υποστηριγμένων καταλυτών  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

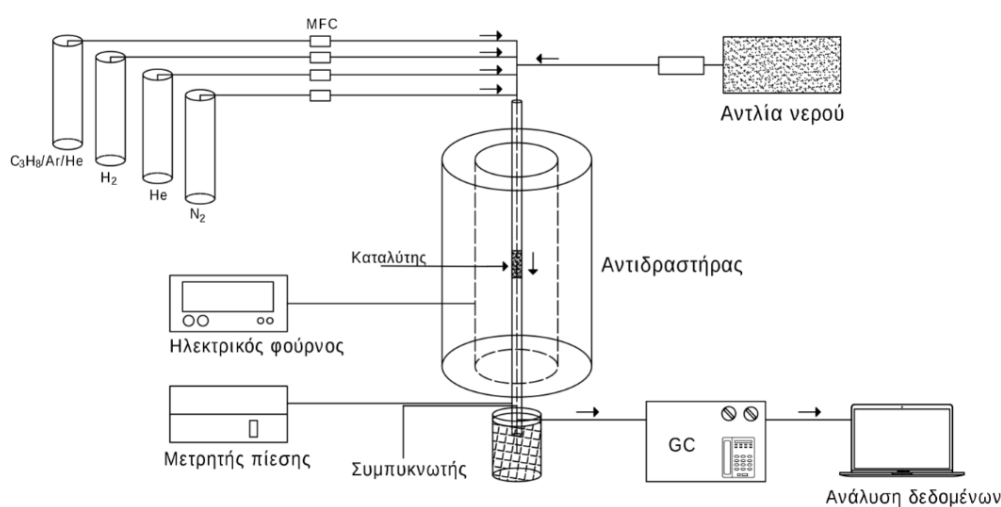
Catalyst	Metal dispersion $D_{\text{Me}}$ (%)	Metal crystallite size $d_{\text{Me}}$ (nm)
0.5% Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	92.8	1.2
0.5% Rh/10% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	75.0	1
0.5% Rh/10% $\text{Sm}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	94.3	1.2
0.5% Rh/10% $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	31.0	3.5
0.5% Rh/10% $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	49.6	2.2
0.5% Rh/10% $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	76.9	1.4
0.5% Rh/5% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	87.9	1.2
0.5% Rh/20% $\text{Gd}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	99.0	1.1

Πίνακας 6. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υποστηριγμένων καταλυτών  $\text{TiO}_2$ .

Catalyst	Metal dispersion $D_{\text{Me}}$ (%)	Metal crystallite size $d_{\text{Me}}$ (nm)	Anatase content (%)	$d_{(\text{TiO}_2)}$ (nm)
0.5%Ru/ $\text{TiO}_2$	46.0	2.1	48	23
0.5%Ru/0.2%Cs- $\text{TiO}_2$	50.2	1.9	31	24
0.5%Ru/0.2%K- $\text{TiO}_2$	53.5	1.8	64	24
0.5%Ru/0.2%Li- $\text{TiO}_2$	34.2	2.8	9	29
0.5%Ru/0.2%Na- $\text{TiO}_2$	42.0	2.3	55	26

### 3.5 Πειραματική διάταξη

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας αποτελείται από: το σύστημα ροής αερίων  $H_2$ , He,  $N_2$  και μίγμα  $C_3H_8/Ar/He$ , τον αντιδραστήρα και το σύστημα ανάλυσης. Τα αέρια εισέρχονται στο σύστημα από τέσσερις φιάλες υψηλής πίεσης και στη συνέχεια στον αντιδραστήρα μέσω σωλήνων από ανοξείδωτο χάλυβα. Ακόμη, το σύστημα αποτελείται από μετρητές ροής μάζας, για τη ρύθμιση και τον έλεγχο της παροχής του εκάστοτε αερίου στο σύστημα. Η συνολική ροή του αντιδρώντος μίγματος ήταν 250 cc/min. Ο καταλύτης τοποθετείται στον αντιδραστήρα, ο οποίος είναι ένας κυλινδρικός σωλήνας από quartz, ανθεκτικός σε υψηλές θερμοκρασίες και συγκρατείται από υαλοβάμβακα. Ο αντιδραστήρας τοποθετείται σε έναν ηλεκτρικό φούρνο (thermansys, RCT- BW-1200) και η θερμοκρασία του καταλύτη ελέγχεται με τη βοήθεια ενός θερμοστοιχείου, το οποίο είναι τοποθετημένο στο εσωτερικό της καταλυτικής κλίνης. Το νερό παρέχεται με τη βοήθεια αντλίας υψηλής πίεσης και οδηγείται προς τον εξατμιστή, όπου και μετατρέπεται σε υδρατμούς. Ο εξατμιστής θερμαίνεται στους 180°C για την αποφυγή συμπύκνωσης του νερού. Οι υδρατμοί αναμιγνύονται με το μίγμα  $C_3H_8/He$  και τροφοδοτούνται στον αντιδραστήρα, μέσω ενός συστήματος βαλβίδων, όπου με την παρουσία του εκάστοτε καταλύτη διεξάγεται η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Η έξοδος του αντιδραστήρα είναι συνδεδεμένη με έναν συμπυκνωτή, ο οποίος είναι βυθισμένος σε νερό με πάγο, για να διατηρείται η θερμοκρασία στους 0°C κι έτσι να επιτυγχάνεται η συμπύκνωση του ατμού που εξέρχεται. Η έξοδος του συμπυκνωτή είναι συνδεδεμένη με δύο αέριους χρωματογράφους, GC-9A και GC-2014. Ο χρωματογράφος GC-9A λειτουργεί με φέρον αέριο το ήλιο (He) και αποτελείται από δύο στήλες, Porapak και Carboxen. Τα αέρια που ανιχνεύονται και αναλύονται στη στήλη Porapak είναι το Ar, CO,  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$  και  $C_3H_8$ , ενώ στη στήλη Carboxen διαχωρίζονται τα αέρια Ar, CO,  $CH_4$  και  $CO_2$ . Ο χρωματογράφος GC-2014 λειτουργεί με φέρον αέριο το άζωτο ( $N_2$ ) και χρησιμοποιείται για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση του  $H_2$  και του He. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται ένα σκαρίφημα της πειραματικής διάταξης:



Εικόνα 3. 1 Πειραματική διάταξη



### 3.6 Πειραματική διαδικασία

Η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό πραγματοποιήθηκε στο θερμοκρασιακό εύρος 300-800 °C. Σε ένα τυπικό πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 150 mg σκόνης καταλύτη με κατάλληλη κοκκομετρία ( $0.18\text{mm} < d < 0.25\text{mm}$ ). Ο καταλύτης τοποθετείται στον αντιδραστήρα με σκοπό την αναγωγή του στους 300 °C για 1h υπό ροή 50% H<sub>2</sub>:He και ροή 80cc/min. Στη συνέχεια, θερμαίνεται σε θερμοκρασία 800 °C υπό ροή He (65cc/min) και το μίγμα της αντίδρασης εισάγεται στο σύστημα, 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. Η συνολική ροή του μίγματος είναι 250 cc/min και η πίεση ίση με την ατμοσφαιρική. Όταν η θερμοκρασία στην καταλυτική κλίνη έχει σταθεροποιηθεί αρχίζει το πείραμα και λαμβάνονται οι πρώτες μετρήσεις. Ακολουθεί σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας και παράλληλη λήψη μετρήσεων μέχρι ο καταλύτης να καταστεί ανενεργός. Η μετατροπή του προπανίου υπολογίζεται από το λόγο του ολικού άνθρακα που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα, εκτός του προπανίου, προς την ποσότητα του προπανίου που εισέρχεται.

$$X_{C_3H_8} = \frac{[Carbon]_{total}}{[Carbon]_{total} + [C_3H_8]_{out}} * 100$$

Η συγκέντρωση του ολικού άνθρακα υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$C_{total} = \frac{[CO] + [CO_2] + [CH]_4}{3} + \frac{2 \cdot ([C_2H_4] + [C_2H_6])}{3} + [C_3H_6]$$

Η εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα οποιασδήποτε ένωσης με βάση τον άνθρακα, ορίζεται ως ο λόγος της συγκέντρωσης της ένωσης αυτής προς τη συγκέντρωση του ολικού άνθρακα, πολλαπλασιασμένο με τον αντίστοιχο συντελεστή.

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

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

$$S_{C_3H_8}(\%) = \frac{[C_3H_8] * 3}{3 * [C_{total}]} * 100$$

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

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

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

$$r_{C_3H_8} = \frac{[C_3H_8]_{in} * F_{in} - [C_3H_8]_{out} * F_{out}}{W}$$

$$TOF = \frac{r_{C_3H_8} * A * W_{Me}}{D_{Me} * X_{Me}}$$

Εκτός από τα πειράματα αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό πραγματοποιήθηκαν και πειράματα με μείγμα προπανίου/βουτανίου, με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης των λειτουργικών παραμέτρων στην καταλυτική συμπεριφορά. Οι μετατροπές του προπανίου ( $C_3H_8$ ) και του βουτανίου ( $C_4H_{10}$ ) υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$X_{C_3H_8} = \frac{[C_3H_8]_{in} - [C_3H_8]_{out}}{[C_3H_8]_{in}} * 100$$

$$X_{C_4H_{10}} = \frac{[C_4H_{10}]_{in} - [C_4H_{10}]_{out}}{[C_4H_{10}]_{in}} * 100$$

Η εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης που περιέχουν άνθρακα υπολογίστηκε με τη χρήση της ακόλουθης εξίσωσης, όπου ο συντελεστής n αντιστοιχεί στον αριθμό των ατόμων άνθρακα στο αντίστοιχο μόριο:

$$S_{C_n} = \frac{[C_n] * n}{[CO] + [CO_2] + [CH_4] + 2 * ([C_2H_4] + [C_2H_6]) + 3 * [C_3H_6]} * 100$$

Η εκλεκτικότητα του υδρογόνου ( $H_2$ ) υπολογίστηκε από την επόμενη εξίσωση, όπου ο συντελεστής m ο αριθμός των ατόμων υδρογόνου στο αντίστοιχο μόριο:

$$S_{H_2} (\%) = \frac{[H_2]}{[H_2] + \frac{m}{2} * [C_nH_m]} * 100$$

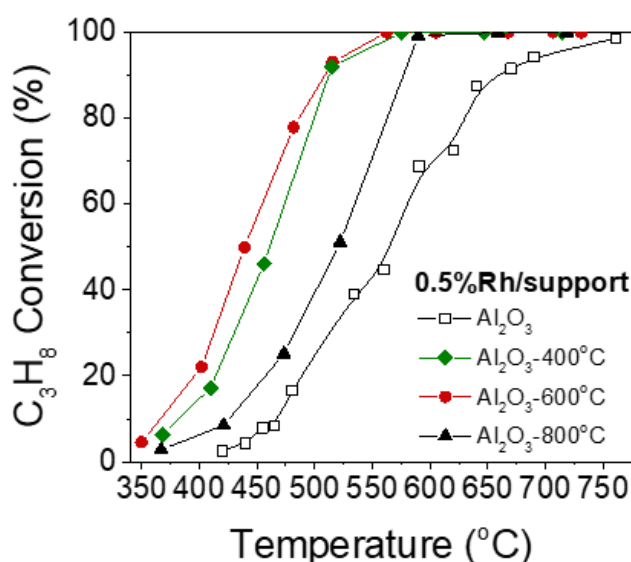
Ο συνολικός άνθρακας των πειραμάτων καταλυτικής απόδοσης υπολογίστηκε από την ακόλουθη εξίσωση:

$$[Carbon]_{total,out} = \frac{[CO] + [CO_2] + [CH_4]}{3} + 2 * \frac{[C_2H_4] + [C_2H_6]}{3}$$

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Αποτελέσματα

### 4.1 Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης του φορέα στην ενεργότητα καταλυτών Rh για την αντίδραση της αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό

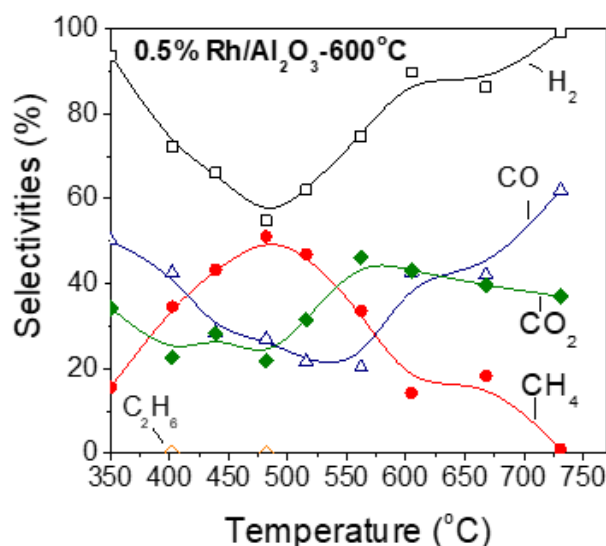
Στα συγκεκριμένα πειράματα, για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας πύρωσης του φορέα στην ενεργότητα καταλυτών χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης Rh υποστηριγμένος σε φορέα  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Η πύρωση του φορέα πραγματοποιήθηκε στις θερμοκρασίες των 400, 600 και 800 °C. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα (4.1) στο οποίο απεικονίζεται η μετατροπή του προπανίου (%) συναρτήσει της θερμοκρασίας της αντίδρασης για τον κάθε καταλύτη. Στο ίδιο διάγραμμα παρουσιάζονται για σύγκριση τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από καταλύτη Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ο οποίος δεν είχε υποστεί πύρωση πριν από τη χρήση.



Διάγραμμα 4.1 Μετατροπή  $\text{C}_3\text{H}_8$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για καταλύτες 0.5%Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  οι οποίοι πυρώθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες.

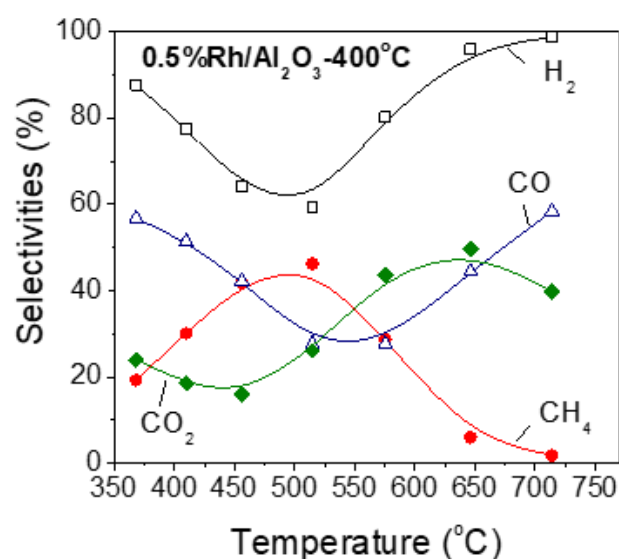
Παρατηρείται ότι βέλτιστη συμπεριφορά παρουσιάζει ο καταλύτης που έχει πυρωθεί στους 600 °C, ο οποίος οδηγεί σε πλήρη μετατροπή προπανίου ήδη από τους 550 °C. Ακολουθεί ο καταλύτης που έχει πυρωθεί στους 400 °C ο οποίος παρουσιάζει ελαφρώς μικρότερη μετατροπή προπανίου σε δεδομένη θερμοκρασία. Η καμπύλη μετατροπής του προπανίου μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες με πύρωση του καταλύτη Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  στους 800 °C, ενώ ο καταλύτης που δεν έχει υποστεί πύρωση εμφανίζει τη χειρότερη συμπεριφορά με την καμπύλη μετατροπής του προπανίου να μετατοπίζεται σημαντικά, κατά ~150 °C, σε σχέση με τον πιο ενεργό καταλύτη Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -600 °C.

Στο διάγραμμα 4.2 παρουσιάζεται η διακύμανση των εκλεκτικοτήτων των προϊόντων της αντίδρασης σε θερμοκρασιακό εύρος 350-730 °C για τον καταλύτη 0.5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-600 °C. Παρατηρείται ότι το H<sub>2</sub> παρουσιάζει τη μεγαλύτερη εκλεκτικότητα (99.3%) στη μέγιστη θερμοκρασία που μελετήθηκε στους 730 °C. Η εκλεκτικότητα ως προς το CO ακολουθεί ποιοτικά παρόμοια μεταβολή με αυτή του H<sub>2</sub> στο θερμοκρασιακό εύρος 730-540 °C, ωστόσο οι μεταβολές πραγματοποιούνται σταδιακά και όχι τόσο απότομα, σε σχέση με την περίπτωση του H<sub>2</sub>. Στις θερμοκρασίες μεταξύ 350 και 480 °C, παράλληλα με τη μείωση της εκλεκτικότητας του H<sub>2</sub>, αλλά και του CO, παρατηρείται αύξηση του *S*<sub>CH<sub>4</sub></sub>, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες πραγματοποιείται η αντίδραση της μεθανοποίησης του CO. Η αντίδραση μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub> πιθανό να συμβάλει στην παραγωγή μεθανίου όπως αποδεικνύεται και από τη μείωση της εκλεκτικότητας ως προς CO<sub>2</sub> σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αύξηση της θερμοκρασίας μεταξύ 480-600 °C οδηγεί σε αύξηση. Εκτός από την αντίδραση της αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό, το CO<sub>2</sub> μπορεί να παραχθεί και σε υψηλότερες θερμοκρασίες μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό, η συγκέντρωση του οποίου μειώνεται πάνω από τους 500 °C. Πρέπει να αναφερθεί ότι στην προκειμένη περίπτωση δεν υπήρξε παραγωγή άλλου προϊόντος, όπως είναι το προπένιο (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), το αιθυλένιο (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ή το αιθάνιο (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>).



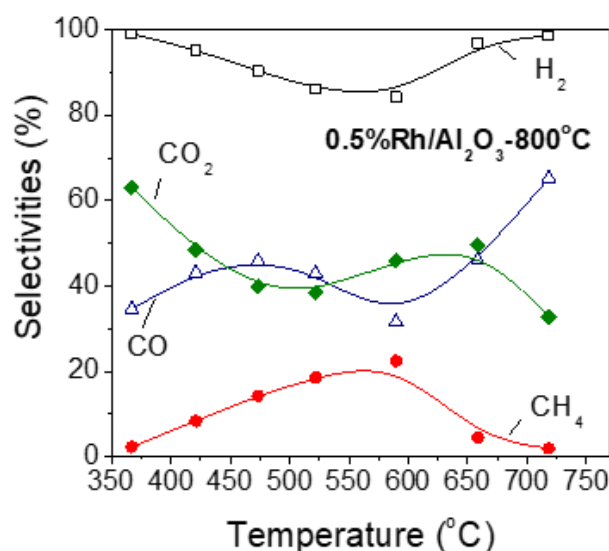
Διάγραμμα 4.2 Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.5% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, σε θερμοκρασία πύρωσης 600 °C.

Στο διάγραμμα 4.3 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης για τον καταλύτη 0.5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-400 °C. Το H<sub>2</sub> παρουσιάζει μέγιστη εκλεκτικότητα (98.8%) στη μέγιστη θερμοκρασία μελέτης. Η εκλεκτικότητα ως προς CO ακολουθεί και πάλι ποιοτικά την εξέλιξη του H<sub>2</sub>. Το CH<sub>4</sub> φαίνεται και σε αυτή την περίπτωση να έχει αντίστροφη συμπεριφορά σε σχέση με τα S<sub>H<sub>2</sub></sub> και S<sub>CO</sub>. Σε χαμηλές θερμοκρασίες φαίνεται να αυξάνεται η εκλεκτικότητά του, ενώ με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται σημαντικά. Όσον αφορά την εκλεκτικότητα του CO<sub>2</sub>, παρατηρείται ότι σε θερμοκρασίες μεταξύ 365-455 °C υπάρχει μία ελαφριά μείωση, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες φαίνεται να αυξάνεται σταδιακά. Τα αποτελέσματα φανερώνουν και σε αυτή την περίπτωση ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις μεθανοποίησης των CO/CO<sub>2</sub>, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες η εκλεκτικότητα του CH<sub>4</sub> μειώνεται σημαντικά μέχρι να μηδενιστεί πιθανόν λόγω της αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό όπως αποδεικνύεται και από την παραγωγή CO.



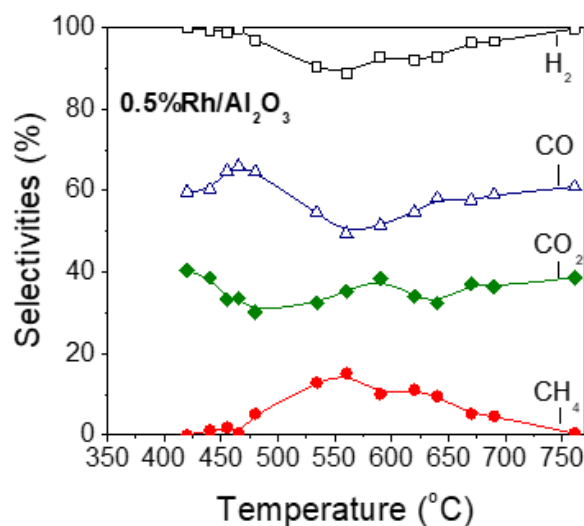
Διάγραμμα 4.3 Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.5% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, σε θερμοκρασία πύρωσης 400 °C.

Στο διάγραμμα 4.4 παρουσιάζεται η εκλεκτικότητα των προϊόντων της αντίδρασης, για τον καταλύτη Rh που έχει υποστηριχθεί στο φορέα που πυρώθηκε στους 800 °C. Σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται ότι το H<sub>2</sub> παρουσιάζει τη μεγαλύτερη εκλεκτικότητα στην αρχική και τελική θερμοκρασία μελέτης. Ωστόσο, καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος οι τιμές του S<sub>H<sub>2</sub></sub> δεν παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις και είναι σε γενικές γραμμές σε υψηλά επίπεδα (84-100%). Το CO αποτελεί το επόμενο προϊόν με σχετικά υψηλή παραγωγή. Στο θερμοκρασιακό εύρος 590-470 °C η εκλεκτικότητα ως προς CO φαίνεται να έχει ελαφριά ανοδική τάση, ενώ στη συνέχεια ξανά ελαφριά πτώση. Στην τελική θερμοκρασία του πειράματος (370 °C) η εκλεκτικότητά του είναι στο 35%. Το CO<sub>2</sub> παρουσιάζει αντίστροφη πορεία με αυτή του CO. Η S<sub>CO<sub>2</sub></sub> είναι μέγιστη και σε ποσοστό 65% στους 370 °C, ενώ η ελάχιστη τιμή της (33%) προκύπτει στους 720 °C. Τέλος, η εκλεκτικότητα του CH<sub>4</sub> αυξάνεται από 0-22% με αύξηση της θερμοκρασίας από 410 έως 590 °C ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες μειώνεται μέχρι το ~0%.



Διάγραμμα 4.4 Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.5% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, σε θερμοκρασία πύρωσης 800 °C.

Στο διάγραμμα 4.5 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης για τον καταλύτη 0.5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, χωρίς πύρωση του φορέα. Παρατηρείται ότι το υδρογόνο παράγεται σε υψηλά ποσοστά καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το CO είναι το επόμενο προϊόν με τα μεγαλύτερα ποσοστά εκλεκτικότητας, η οποία κυμαίνεται από 49-66%. Στο θερμοκρασιακό εύρος 760-560 °C προκύπτει ελαφριά μείωση, ενώ έπειτα ελαφριά αύξηση. Ακολουθώντας η εκλεκτικότητα του παραμένει πρακτικά σταθερή, περίπου ίση με 35% σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε. Τέλος, το CH<sub>4</sub> παράγεται σε ελάχιστο βαθμό. Η εκλεκτικότητά του κυμαίνεται από 0-15%, με τη μέγιστη τιμή να λαμβάνεται στους 560 °C.



Διάγραμμα 4.5 Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.5% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

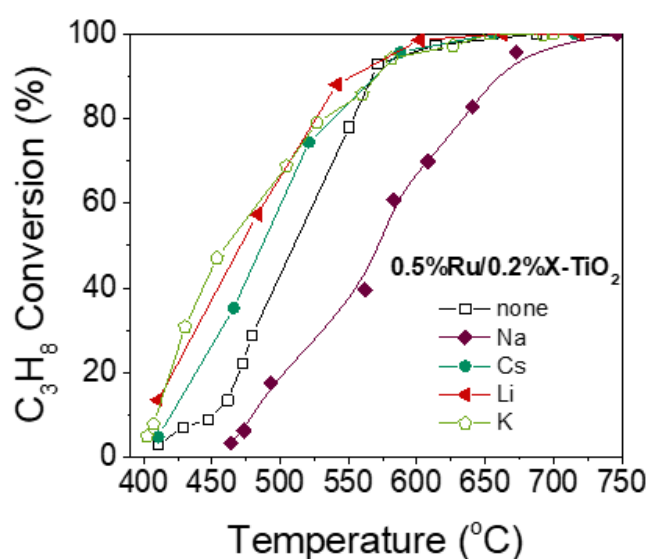
Συγκρίνοντας τους παραπάνω καταλύτες παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία πύρωσης του φορέα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική συμπεριφορά. Η βασική διαφορά που παρατηρήθηκε στην κατανομή των προϊόντων αφορά στην παραγωγή του μεθανίου η οποία ακολουθεί τη σειρά καταλυτικής ενεργότητας με το πιο ενεργό καταλύτη Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-600 °C να εμφανίζει και την υψηλότερη εκλεκτικότητα ως προς CH<sub>4</sub>. Εκτός από τις αντιδράσεις υδρογόνωσης των CO/CO<sub>2</sub> που περιεγράφηκαν παραπάνω, το μεθάνιο μπορεί να παραχθεί μέσω υδρογόνωσης των ενδιάμεσων ειδών CH<sub>x</sub> που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη κατά την διασπαστική ρόφηση του προπανίου στα πρώτα στάδια της αντίδρασης. Είναι λοιπόν πιθανό τα ενδιάμεσα αυτά είδη CH<sub>x</sub> να αποτελούν τα είδη-κλειδιά που καθορίζουν την καταλυτική ενεργότητα.

Η βελτίωση της ενεργότητας του καταλύτη, ο οποίος έχει πυρωθεί σε διάφορες θερμοκρασίες επιβεβαιώνεται και από προηγούμενες μελέτες, για διάφορες αντιδράσεις. Συγκεκριμένα, στην αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό για τον καταλύτη Rh-NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> τα καλύτερα αποτελέσματα ως προς την ενεργότητα του καταλύτη παρατηρήθηκαν στην περίπτωση που ο καταλύτης είχε πυρωθεί στους 600 °C.[25]



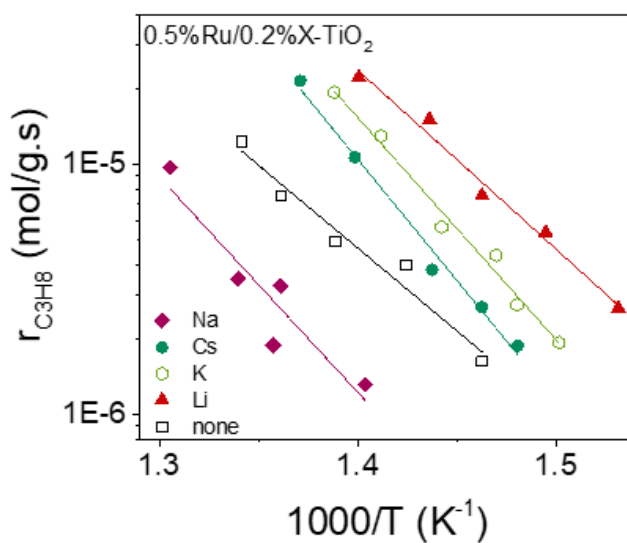
#### 4.2. Επίδραση της ενίσχυσης φορέα $\text{TiO}_2$ με αλκάλια στην ενεργότητα καταλυτών Ru για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό

Η μελέτη της επίδρασης της προσθήκης αλκαλίων στην καταλυτική συμπεριφορά πραγματοποιήθηκε για καταλύτη Ru, υποστηριγμένο σε φορέα  $\text{TiO}_2$ . Τα αλκάλια που χρησιμοποιήθηκαν στη ενίσχυση του φορέα ήταν Na, Cs, Li, K. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 4.6, στο οποίο απεικονίζεται η μετατροπή του προπανίου (%) συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης. Στο ίδιο διάγραμμα παρουσιάζονται για σύγκριση τα αποτελέσματα από μη ενισχυμένο καταλύτη Ru/ $\text{TiO}_2$ .

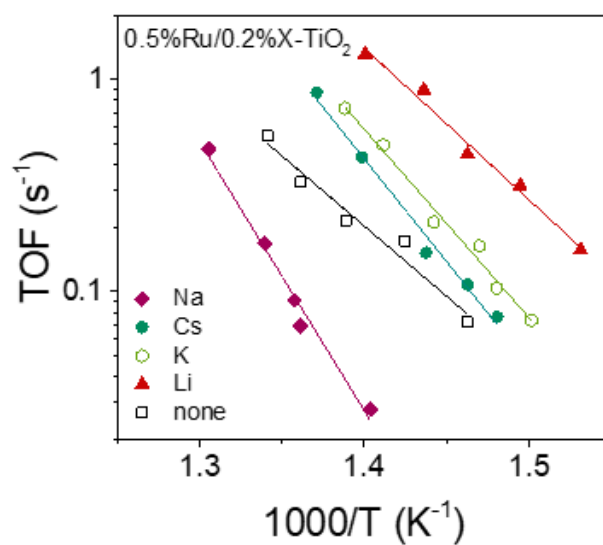


Διάγραμμα 4.6 Μετατροπή  $\text{C}_3\text{H}_8$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη  $0.5\% \text{ Ru}/0.2\% \text{ X-TiO}_2$ , X: Na, Cs, Li, K

Παρατηρείται ότι η καταλυτική συμπεριφορά βελτιώνεται σημαντικά με την προσθήκη  $0.2 \text{ wt.}\%$  Cs, K και Li σε σχέση με το μη ενισχυμένο καταλύτη, σε αντίθεση με την προσθήκη  $0.2 \text{ wt.}\%$  Na η οποία οδηγεί σε μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής του  $\text{C}_3\text{H}_8$  προς σημαντικά υψηλότερες θερμοκρασίες. Στα ίδια συμπεράσματα καταλήγουμε συγκρίνοντας τους εγγενείς ρυθμούς της αντίδρασης ανά γραμμάριο καταλύτη (Διάγραμμα 4.7) και τους ειδικούς ρυθμούς της αντίδρασης (Διάγραμμα 4.8). Συγκεκριμένα, η συχνότητα αναστροφής σε δεδομένη θερμοκρασία αυξάνεται περίπου κατά δύο τάξεις μεγέθους ακολουθώντας τη σειρά  $\text{Na-TiO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{Cs-TiO}_2 < \text{K-TiO}_2 < \text{Li-TiO}_2$ .



Διάγραμμα 4.7 Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> για τους καταλύτες 0.5%Ru/0.2%X-TiO<sub>2</sub>



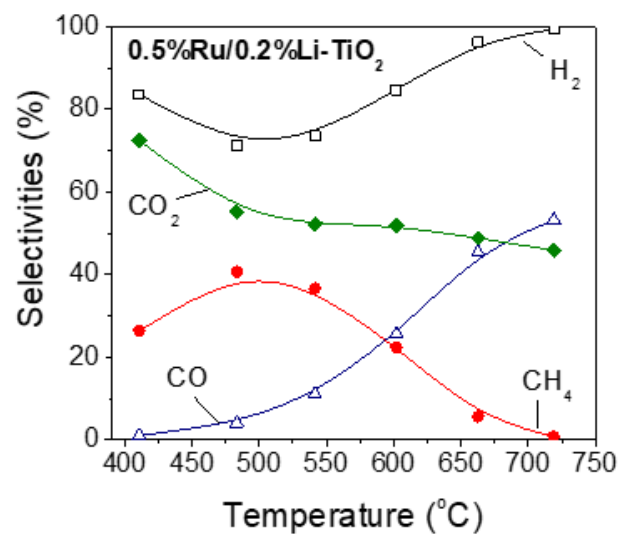
Διάγραμμα 4.8 Επίδραση της ενίσχυσης του καταλύτη 0.5% Ru/TiO<sub>2</sub> με αλκάλια στη συχνότητα αναστροφής του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

Η ενέργεια ενεργοποίησης,  $E_a$ , της αντίδρασης υπολογίστηκε από την κλίση των ευθειών του διαγράμματος 4.8 και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 7. Βρέθηκε ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης κυμαίνεται μεταξύ 127-186 kJ/mol.

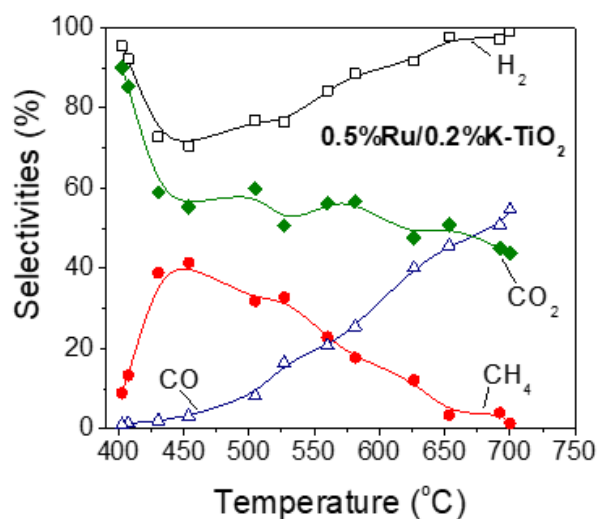
Πίνακας 7. Ενέργεια Ενεργοποίησης των καταλυτών 0.5%Ru/TiO<sub>2</sub> ενισχυμένων με αλκάλια.

Catalyst	Activation energy $E_a$ (kJ/mol)
0.5%Ru/TiO <sub>2</sub>	127
0.5%Ru/0.2%Cs-TiO <sub>2</sub>	185.5
0.5%Ru/0.2%K-TiO <sub>2</sub>	170.1
0.5%Ru/0.2%Li-TiO <sub>2</sub>	137.0
0.5%Ru/0.2%Na-TiO <sub>2</sub>	164.7

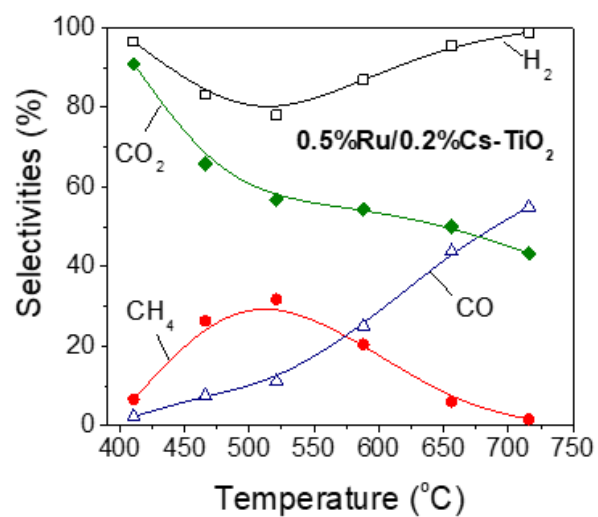
Στα διαγράμματα 4.9 - 4.13 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης. Τα προϊόντα που ανιχνεύθηκαν σε όλες τις περιπτώσεις είναι H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>. Η εκλεκτικότητα ως προς το H<sub>2</sub> δεν εμφανίζει μεγάλες διαφορές σε υψηλές θερμοκρασίες. Αντιθέτως σε χαμηλές παρατηρούνται διαφορές ανάλογα με τη φύση του αλκαλίου. Σε θερμοκρασίες 450-550 °C, στις οποίες παρατηρείται αύξηση της εκλεκτικότητας του CH<sub>4</sub>, το  $S_{H_2}$  μειώνεται. Όσον αφορά την εκλεκτικότητα ως προς CO, φαίνεται ότι αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και ευνοείται η μεθανοποίηση του στις χαμηλές θερμοκρασίες. Η εκλεκτικότητα ως προς CO<sub>2</sub> μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό σημαίνει ότι στις χαμηλότερες θερμοκρασίες πιθανόν πραγματοποιείται η αντίδραση WGS, οπότε για αυτό και η  $S_{CO_2}$  είναι υψηλότερη. Στις υψηλότερες θερμοκρασίες πραγματοποιείται η RWGS λόγω θερμοδυναμικών περιορισμών. Η φύση του αλκαλίου φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την ποσότητα του παραγόμενου CH<sub>4</sub>, η οποία αυξάνεται προοδευτικά με την αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας και μεγιστοποιείται για τους ενισχυμένους με Li (Διάγραμμα 4.9) και K (Διάγραμμα 4.10) καταλύτες που παρουσίασαν τη βέλτιστη συμπεριφορά.



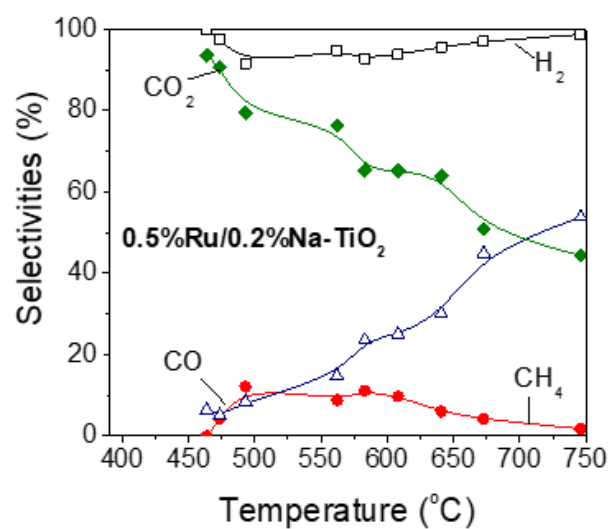
Διάγραμμα 4.9 Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.5%Ru/0.2% Li-TiO<sub>2</sub>.



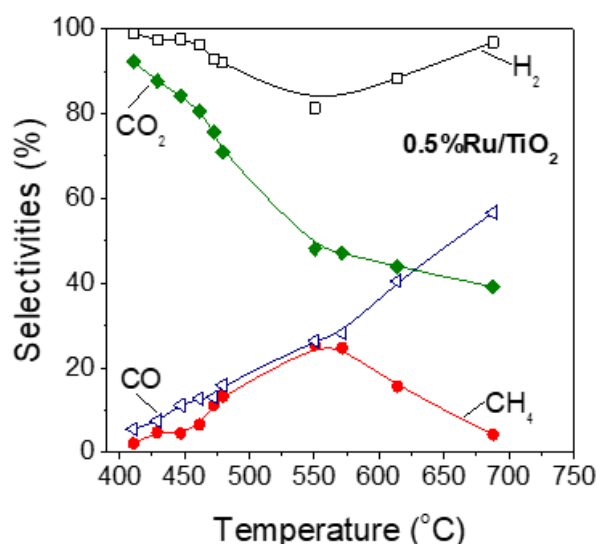
Διάγραμμα 4.10 Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.5%Ru/0.2%K-TiO<sub>2</sub>.



Διάγραμμα 4.11 Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.5%Ru/0.2%Cs-TiO<sub>2</sub>.



Διάγραμμα 4.12 Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.5%Ru/0.2%Na-TiO<sub>2</sub>.



Διάγραμμα 4.13 Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.5%Ru/TiO<sub>2</sub>.

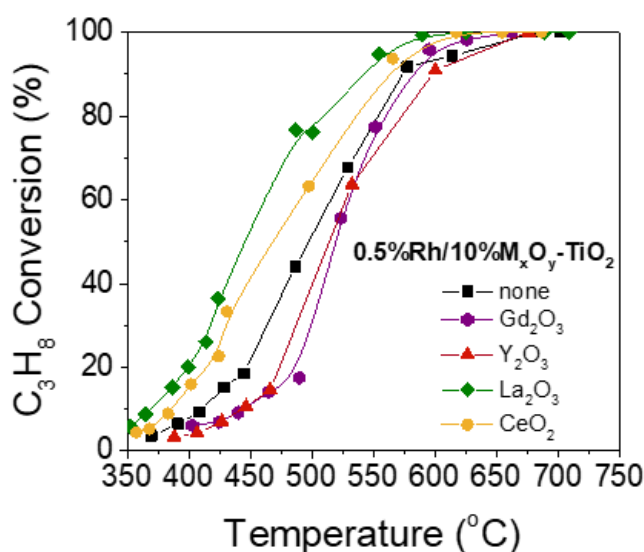
Η ενίσχυση καταλυτών με αλκάλια έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές για διαφορετικές αντιδράσεις. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της ενεργότητας των καταλυτών. Συγκεκριμένα, σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν για τον καταλύτη 0.5%Pt/TiO<sub>2</sub>, ο οποίος ενισχύθηκε με μικρή ποσότητα αλκαλίου (Na,K,Li,Cs), παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη αυτή οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της ενεργότητας του καταλύτη σε σχέση με το μη ενισχυμένο δείγμα.[21], [22] Ακόμη, για την αντίδραση οξειδωσης του CO βρέθηκε ότι η ενίσχυση του Pt/SiO<sub>2</sub> με Cs βελτιώνει τον ρυθμό της αντίδρασης, ο οποίος είναι δέκα φορές μεγαλύτερος σε σχέση με το ρυθμό του μη ενισχυμένου δείγματος.[21],[23]Τέλος, γενικά αναφέρεται ότι η προσθήκη αλκαλίων μπορεί να επηρεάσει ένα μεγάλο αριθμό αντιδράσεων με πολλούς διαφορετικούς τρόπους. Τα αλκάλια μπορούν να αυξήσουν την εκλεκτικότητα, την ενεργότητα, καθώς επίσης και τον χρόνο ζωής των καταλυτών. [21],[24]

#### 4.3. Επίδραση της χρήσης μικτών οξειδίων ως φορείς στην ενεργότητα καταλυτών Rh για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό

Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν Rh υποστηριγμένο σε μικτά οξείδια  $M_xO_y-TiO_2$  (M:Gd,Y,La,Ce) και  $M_xO_y-Al_2O_3$  (M:La,Sm,Y,Ti,Gd).

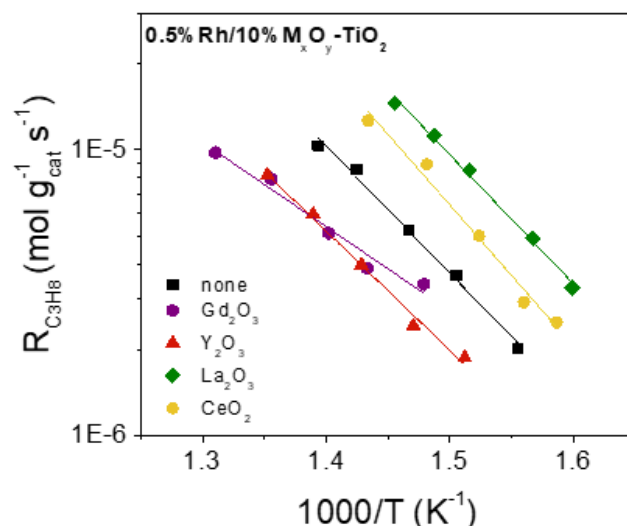
#### 4.3.1. Επίδραση της χρήσης μικτών οξειδίων $M_xO_y$ - $TiO_2$ στην ενεργότητα καταλύτη Rh

Στο διάγραμμα 4.14 απεικονίζονται τα αποτελέσματα της μετατροπής του προπανίου (%) συναρτήσει της θερμοκρασίας του καταλύτη 0.5%Rh που είναι υποστηριγμένος στα μικτά οξείδια 10%  $Gd_2O_3$ - $TiO_2$ , 10%  $Y_2O_3$ - $TiO_2$ , 10%  $La_2O_3$ - $TiO_2$ , 10%  $CeO_2$ - $TiO_2$ . Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από καταλύτη Rh/ $TiO_2$  για σύγκριση. Επίσης στο διάγραμμα Arrhenius 4.15 παρουσιάζεται ο ρυθμός μετατροπής προπανίου ανά γραμμάριο καταλύτη.



Διάγραμμα 4.14 Μετατροπή  $C_3H_8$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.5%Rh/10% $M_xO_y$ - $TiO_2$ .

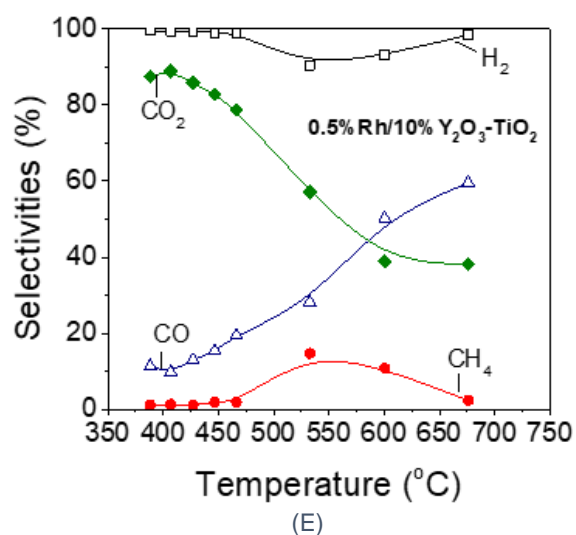
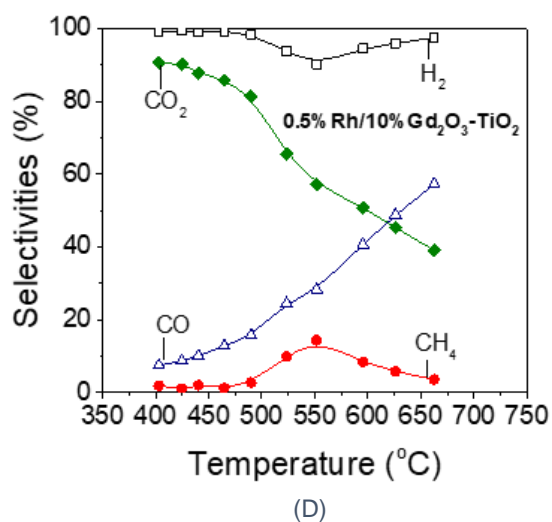
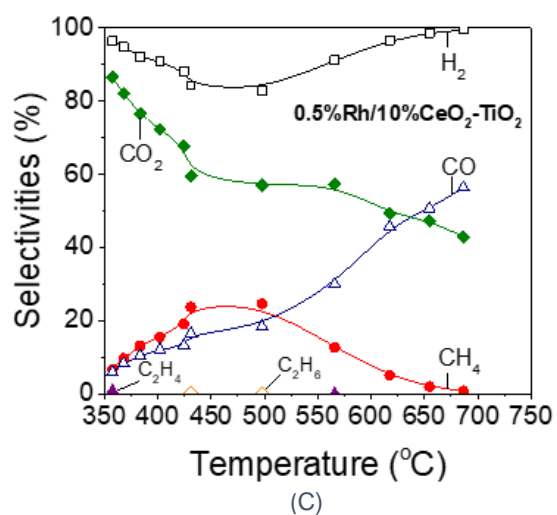
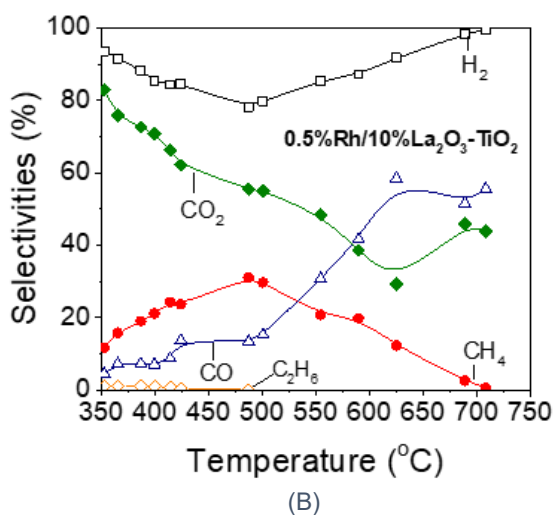
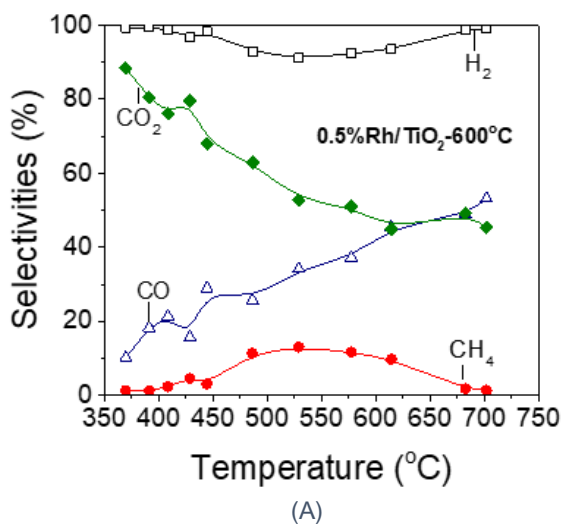
Παρατηρείται ότι ορισμένα μικτά οξείδια οδηγούν σε σημαντική βελτίωση της συμπεριφοράς του καταλύτη Rh. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι ο καταλύτης Rh/10% $La_2O_3$ - $TiO_2$  εμφανίζει την καλύτερη συμπεριφορά σε όλο το εύρος θερμοκρασιών που εξετάστηκε οδηγώντας σε πλήρη μετατροπή προπανίου ήδη από τους 570 °C. Ακολουθεί ο καταλύτης Rh/10% $CeO_2$ - $TiO_2$  ο οποίος παρουσιάζει και αυτός υψηλότερες μετατροπές προπανίου σε σχέση με τον καταλύτη Rh/ $TiO_2$ . Όσον αφορά τους καταλύτες Rh/ $Gd_2O_3$ - $TiO_2$  και Rh/ $Y_2O_3$ - $TiO_2$ , οι καμπύλες μετατροπής τους είναι μετατοπισμένες προς υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τον καταλύτη Rh/ $TiO_2$  φανερώνοντας ότι δεν είναι κατάλληλοι για την εν λόγω αντίδραση. Η ίδια σειρά ενεργότητας προκύπτει συγκρίνοντας τους ρυθμούς της αντίδρασης για τους καταλύτες που εξετάστηκαν (Διάγραμμα 4.15)



Διάγραμμα 4.15 Επίδραση της ενίσχυσης του καταλύτη με μικτά οξείδια στο ρυθμό της αντίδρασης ανά γραμμάριο καταλύτη για την αντίδραση αναμόρφωσης του  $C_3H_8$  με ατμό σε καταλύτες  $0.5\%Rh/10\%MxOy-TiO_2$ .

Στα διαγράμματα 4.16 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για τους πέντε καταλύτες που εξετάστηκαν. Σε όλες τις περιπτώσεις τα κύρια προϊόντα που ανιχνεύτηκαν είναι τα  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  και  $H_2$ , ενώ ίχνη  $C_2H_6$  και  $C_2H_4$  ανιχνεύτηκαν για τους καταλύτες που είναι υποστηριγμένοι σε  $La_2O_3-TiO_2$  και  $Ce_2O_3-TiO_2$ . Με βάση τις μεταβολές των εκλεκτικοτήτων με τη θερμοκρασία διαπιστώνεται ότι σε θερμοκρασίες μικρότερες από  $500\text{ }^\circ C$  λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις αναμόρφωσης του προπανίου, υδρογόνωσης του  $CO_2$  και σε μικρότερο βαθμό υδρογόνωσης του  $CO$  οδηγώντας στην παραγωγή  $CH_4$ . Εκτός από την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου, η αντίδραση WGS συνεισφέρει σε κάποιο βαθμό στην παραγωγή  $CO_2$  και  $H_2$  σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, με αύξηση της θερμοκρασίας η τελευταία αντίδραση αντιστρέφεται λόγω θερμοδυναμικών περιορισμών οδηγώντας στην κατανάλωση  $CO_2$  και  $H_2$  προς παραγωγή  $CO$ . Επίσης, σε θερμοκρασίες υψηλότερες από  $500\text{ }^\circ C$  λαμβάνει χώρα και η αντίδραση αναμόρφωσης του  $CH_4$  με ατμό συμβάλλοντας στην παρατηρούμενη παραγωγή  $H_2$  και  $CO$ . Η βασική διαφορά που παρατηρείται μεταξύ των καταλυτών που εξετάστηκαν σχετίζεται με την παραγωγή μεθανίου, η εκλεκτικότητα του οποίου αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά  $Rh/Y_2O_3-TiO_2 \sim Rh/Gd_2O_3-TiO_2 < Rh/TiO_2 < Rh/Ce_2O_3-TiO_2 < Rh/La_2O_3-TiO_2$  η οποία συμφωνεί με τη σειρά καταλυτικής ενεργότητας φανερώνοντας ότι οι ενδιάμεσες αντιδράσεις που οδηγούν στην παραγωγή μεθανίου παίζουν σημαντικό ρόλο στην αναμόρφωση του προπανίου. Όπως προαναφέρθηκε, η εκλεκτικότητα ως προς  $CH_4$  αυξάνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες λόγω της μεθανοποίησης των  $CO_2/CO$  και μειώνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες λόγω της αναμόρφωσης του  $CH_4$  με ατμό. Η θερμοκρασία εμφάνισης της μέγιστης τιμής της εκλεκτικότητας ως προς  $CH_4$  φαίνεται ότι επηρεάζει από τη φύση του φορέα ακολουθώντας την παραπάνω σειρά. Αυτό φανερώνει ότι οι καταλύτες  $Rh/Ce_2O_3-TiO_2$  και  $Rh/La_2O_3-TiO_2$  που παρουσίασαν την υψηλότερη ενεργότητα ενισχύουν την αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό.

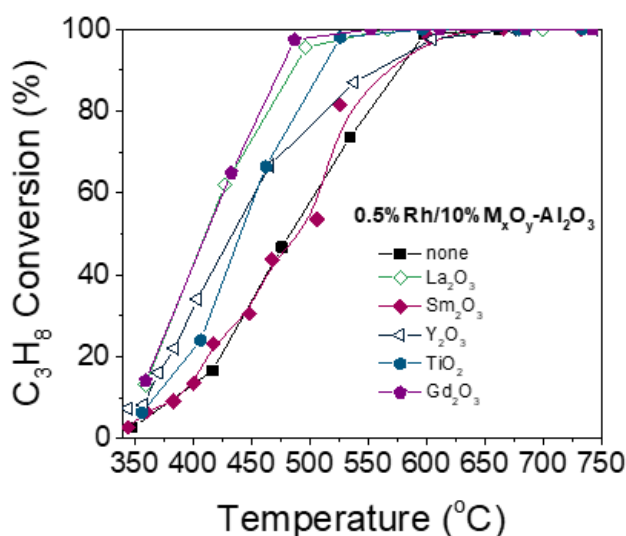




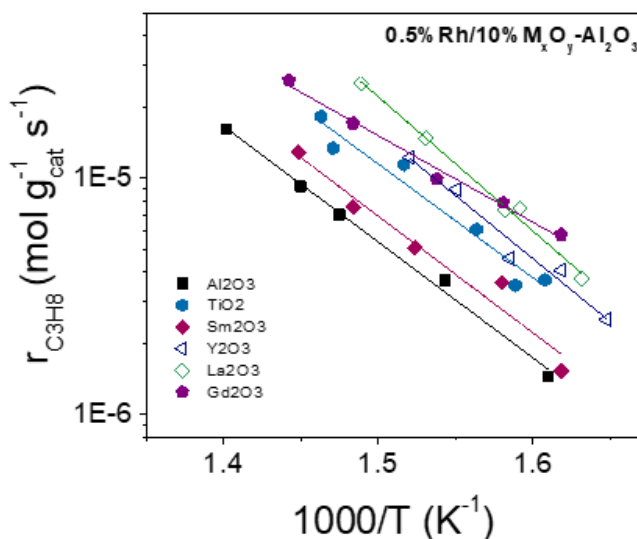
Διάγραμμα 4.16 Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.5%Rh/10%M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub>, όπου M:Gd,Y,La,Ce.

### 4.3.2 Επίδραση της χρήσης μικτών οξειδίων $M_xO_y-Al_2O_3$ στην ενεργότητα καταλύτη Rh

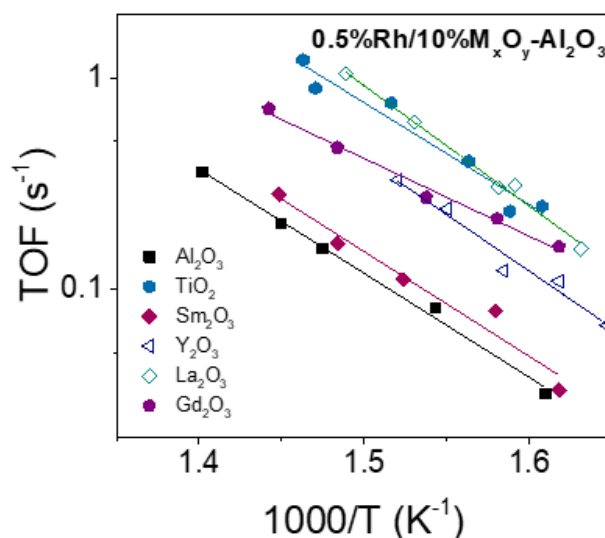
Στο διάγραμμα 4.17 απεικονίζονται τα αποτελέσματα της μετατροπής του προπανίου (%) συναρτήσει της θερμοκρασίας του καταλύτη 0.5%Rh που είναι υποστηριγμένος στα μικτά οξείδια 10% $La_2O_3-Al_2O_3$ , 10% $Sm_2O_3-Al_2O_3$ , 10% $Y_2O_3-Al_2O_3$ , 10% $Gd_2O_3-Al_2O_3$ , 10% $TiO_2-Al_2O_3$ . Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τον καταλύτη 0.5%Rh/ $Al_2O_3$  για σύγκριση. Επίσης, στο διάγραμμα Arrhenius (4.18) παρουσιάζεται ο ρυθμός μετατροπής προπανίου ανά γραμμάριο καταλύτη και στο διάγραμμα 4.19 παρουσιάζεται ο εγγενής ρυθμός μετατροπής προπανίου ανά επιφανειακό άτομο μετάλλου.



Διάγραμμα 4.17 Μετατροπή  $C_3H_8$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 0.5%Rh/10% $M_xO_y-Al_2O_3$ , όπου M:La,Sm,Y,Ti,Gd.



Διάγραμμα 4.18 Επίδραση της ενίσχυσης του καταλύτη με μικτά οξείδια στο ρυθμό της αντίδρασης ανά γραμμάριο καταλύτη για την αντίδραση αναμόρφωσης του  $C_3H_8$  με ατμό σε καταλύτες 0.5%Rh/10% $M_xO_y-Al_2O_3$ .

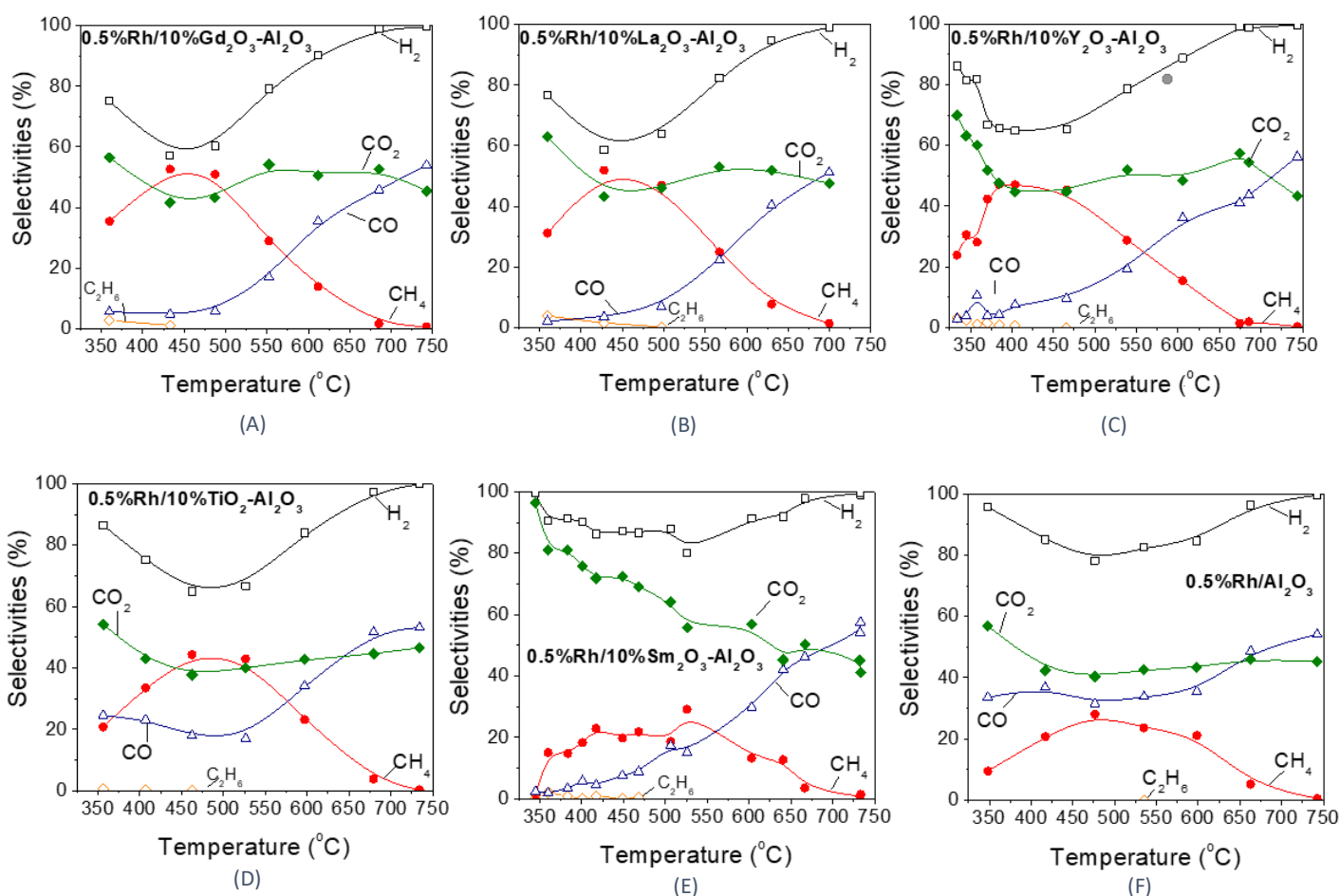


Διάγραμμα 4.19 Επίδραση της ενίσχυσης του καταλύτη με μικτά οξείδια στο ρυθμό της αντίδρασης ανά επιφάνεια μετάλλου για την αντίδραση αναμόρφωσης του  $C_3H_8$  με ατμό σε καταλύτες  $0.5\%Rh/10\%M_xO_y-Al_2O_3$ .

Παρατηρείται ότι τα περισσότερα μικτά οξείδια οδηγούν σε σημαντική βελτίωση της συμπεριφοράς του καταλύτη Rh. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι ο καταλύτης  $Rh/10\%Gd_2O_3-Al_2O_3$  εμφάνισε τη βέλτιστη συμπεριφορά σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε, οδηγώντας σε πλήρη μετατροπή του προπανίου ήδη από τους  $530\text{ }^\circ\text{C}$ . Ακολουθεί ο καταλύτης  $Rh/10\%La_2O_3-Al_2O_3$ , οποίος εμφανίζει αρκετά υψηλές μετατροπές προπανίου σε σχέση με τον μη ενισχυμένο καταλύτη με μικτό οξείδιο. Ακολουθούν οι καταλύτες  $Rh/10\%TiO_2-Al_2O_3$  και  $Rh/10\%Y_2O_3-Al_2O_3$ , ενώ τέλος ο καταλύτης  $Rh/10\%Sm_2O_3-Al_2O_3$  δεν φαίνεται να οδηγεί σε βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς παρουσιάζοντας παρόμοιες μετατροπές με τον καταλύτη  $Rh/Al_2O_3$ . Στο διάγραμμα τύπου Arrhenius (4.18) παρατηρείται ότι αλλάζει ελαφρώς η σειρά ενεργότητας σε σχέση με το προηγούμενο διάγραμμα (4.17). Συγκεκριμένα, υψηλότερο ρυθμό ανά γραμμάριο καταλύτη εμφανίζει ο  $Rh/10\%La_2O_3-Al_2O_3$  κι έπειτα η σειρά που ακολουθείται είναι η εξής:  $Rh/10\%Gd_2O_3-Al_2O_3 > Rh/10\%Y_2O_3-Al_2O_3 > Rh/10\%TiO_2-Al_2O_3 > Rh/10\%Sm_2O_3-Al_2O_3 > Rh/Al_2O_3$ . Τέλος, από το διάγραμμα 4.19 παρατηρείται ότι η σειρά ενεργότητας είναι η εξής:  $Rh/10\%La_2O_3-Al_2O_3 > Rh/10\%TiO_2-Al_2O_3 > Rh/10\%Gd_2O_3-Al_2O_3 > Rh/10\%Y_2O_3-Al_2O_3 > Rh/10\%Sm_2O_3-Al_2O_3$ , με τον καταλύτη  $Rh/10\%La_2O_3-Al_2O_3$  να είναι περισσότερο από μία τάξη μεγέθους πιο ενεργός σε σχέση με τον καταλύτη  $Rh/Al_2O_3$ .

Στο διάγραμμα 4.20 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για τους έξι καταλύτες που μελετήθηκαν. Σε όλες τις περιπτώσεις τα προϊόντα που προέκυψαν είναι  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$  και  $C_2H_6$ . Παρατηρώντας τις μεταβολές των εκλεκτικοτήτων συναρτήσει της θερμοκρασίας καταλήγουμε ότι σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τους  $500\text{ }^\circ\text{C}$  πραγματοποιείται η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου, καθώς και η αντίδραση υδρογόνωσης του  $CO_2$  παράγοντας  $CH_4$ . Λόγω της αντίδρασης WGS προκύπτει παραγωγή  $CO_2$  αλλά και  $H_2$  σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο, σε υψηλότερες θερμοκρασίες η αντίδραση WGS αντιστρέφεται (RWGS), με αποτέλεσμα να γίνεται παραγωγή  $CO$ , ενώ ταυτόχρονα πραγματοποιείται και η αντίδραση αναμόρφωσης του  $CH_4$  προς

παραγωγή  $H_2$  και  $CO$ . Η βασική διαφορά που παρατηρείται για τους καταλύτες που εξετάστηκαν με βάση τα διαγράμματα των εκλεκτικότητων ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης σχετίζεται με την παραγωγή μεθανίου, η οποία μεταβάλλεται σημαντικά σε σχέση με τη φύση του μικτού οξειδίου που χρησιμοποιείται ως φορέας. Οι καταλύτες  $Rh/10\%Sm_2O_3-Al_2O_3$  και  $Rh/Al_2O_3$  παρατηρήθηκε ότι είχαν τις μικρότερες εκλεκτικότητες ως προς το  $CH_4$ , ενώ οι καταλύτες  $Rh/10\%Sm_2O_3-Al_2O_3$  και  $Rh/10\%La_2O_3-Al_2O_3$  τις υψηλότερες. Συμπερασματικά, η θερμοκρασία εμφάνισης της μέγιστης τιμής της εκλεκτικότητας ως προς  $CH_4$  φαίνεται να εξαρτάται από τη φύση του φορέα και συνεπώς ο καταλύτης που παρουσίασε την υψηλότερη ενεργότητα ενισχύει την αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό.

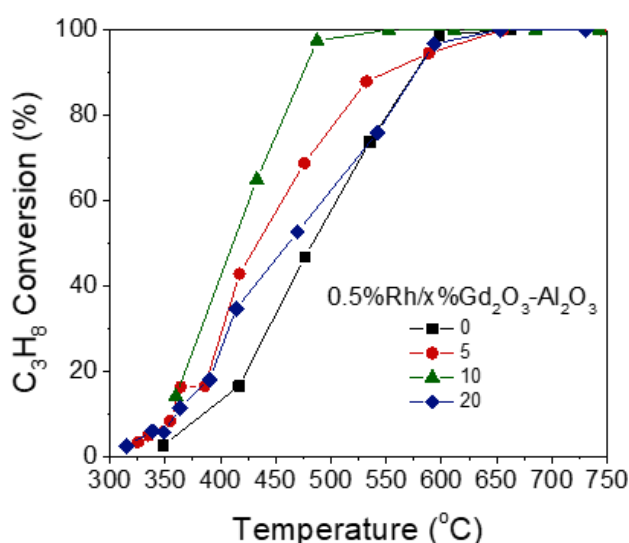


Διάγραμμα 4.20 Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 0.5%Rh/10%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), 0.5%Rh/10%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B), 0.5%Rh/10%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C), 0.5%Rh/10%TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (D), 0.5%Rh/10%Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (E), 0.5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F).

Τα αποτελέσματα της σειράς πειραμάτων που προηγήθηκε συμφωνούν με προηγούμενες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί. Γενικά, η ενίσχυση του φορέα με κάποιο μικτό οξείδιο συνήθως βελτιώνει τη μετατροπή του προπανίου σε μεγάλο βαθμό. Οι Li, Wang, Song μελέτησαν την ενεργότητα του Rh υποστηριγμένο σε  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  σε χαμηλές θερμοκρασίες για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ενεργότητα του Rh βελτιώνεται περισσότερο παρουσία  $\text{CeO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  μαζί, σε σχέση με τις περιπτώσεις Rh/ $\text{CeO}_2$  ή Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . [19] Ακόμη, οι Natesakhawat, Oktar, Ozkan μελέτησαν την επίδραση των λανθανίδων στην καταλυτική απόδοση του Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  στην αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη μικρής ποσότητας  $\text{La}_2\text{O}_3$  βελτιώνει σημαντικά την ενεργότητα και σταθερότητα του καταλύτη. [20]

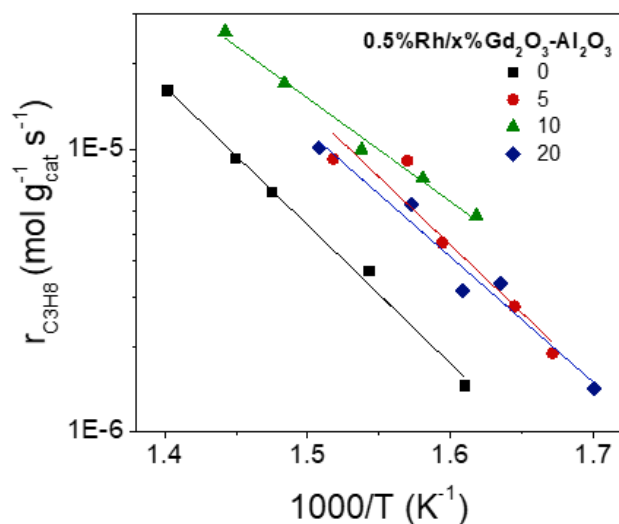
#### 4.4 Επίδραση της περιεκτικότητας του $Gd_2O_3$ στον φορέα $Al_2O_3$ στην ενεργότητα καταλυτών Rh

Η επίδραση της περιεκτικότητας του οξειδίου στην επιφάνεια του  $Al_2O_3$  μελετήθηκε σε καταλύτες Rh υποστηριγμένους σε φορέα  $Gd_2O_3-Al_2O_3$ , μεταβάλλοντας τη φόρτιση σε  $Gd_2O_3$  από 0 έως 20 wt.%. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης απεικονίζονται στο διάγραμμα 4.21, το οποίο παρουσιάζει τη μετατροπή του προπανίου (%) συναρτήσει της θερμοκρασίας της αντίδρασης και στο διάγραμμα (τύπου Arrhenius) 4.22, στο οποίο παρουσιάζεται ο ρυθμός της αντίδρασης ανά γραμμάριο καταλύτη για όλους τους καταλύτες που εξετάστηκαν.



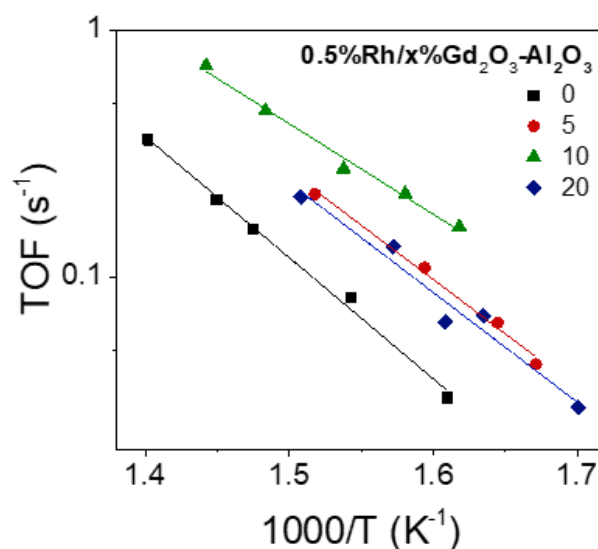
Διάγραμμα 4.21 Μετατροπή  $C_3H_8$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη  $0.5\%Rh/x\%Gd_2O_3-Al_2O_3$ , όπου  $x$  η περιεκτικότητα του  $Gd_2O_3$  (%).

Στο διάγραμμα 4.21 παρατηρείται ότι ο καταλύτης με περιεκτικότητα 10 wt.%  $Gd_2O_3$  είναι ο πιο ενεργός σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε. Μάλιστα από τους 550 °C και πάνω εμφανίζει πλήρη μετατροπή του προπανίου. Όσον αφορά τους υπόλοιπους καταλύτες παρατηρείται ότι από 310 έως 590 °C η σειρά ενεργότητας είναι η εξής: 10 wt.% > 5 wt.% ~20 wt.% > 0 wt.%, ενώ σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 590 °C ο καταλύτης με περιεκτικότητα 5 wt.% εμφανίζεται πιο δραστήσιος σε σχέση με τον 20 wt.%. Από το διάγραμμα τύπου Arrhenius (4.22) προκύπτει ότι ο ρυθμός μετατροπής του προπανίου ακολουθεί την ίδια σειρά ενεργότητας με αυτή που παρουσιάστηκε παραπάνω.



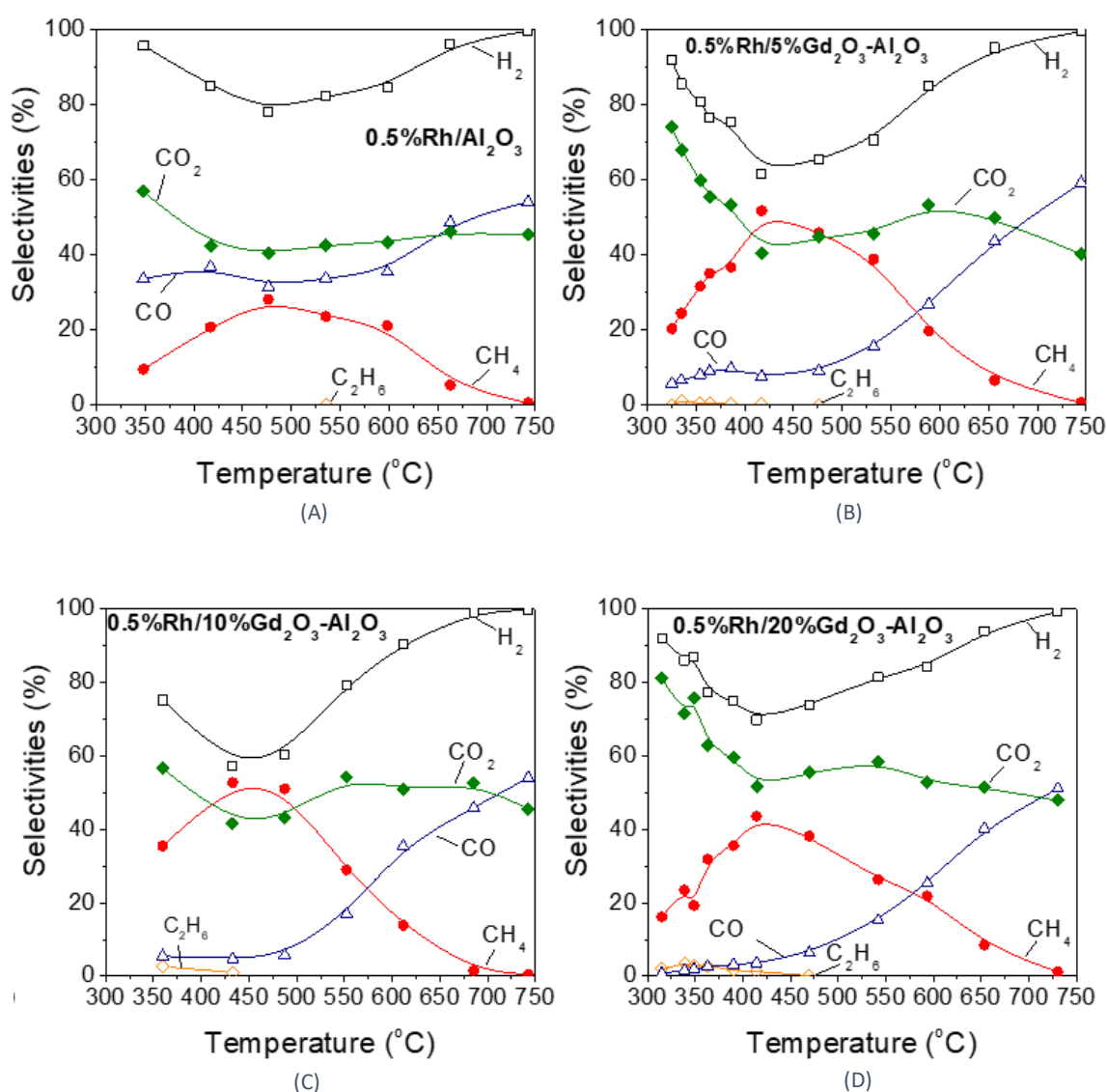
Διάγραμμα 4.22 Επίδραση της περιεκτικότητας του  $Gd_2O_3$  στο ρυθμό της αντίδρασης ανά γραμμάριο καταλύτη για την αντίδραση αναμόρφωσης του  $C_3H_8$  με ατμό σε καταλύτες  $0.5\%Rh/x\%Gd_2O_3-Al_2O_3$ , όπου  $x$  η περιεκτικότητα του  $Gd_2O_3$  (%).

Στα ίδια συμπεράσματα καταλήγουμε συγκρίνοντας τους εγγενείς ρυθμούς ανά επιφανειακό άτομο μετάλλου (Διάγραμμα 4.23). Η συχνότητα αναστροφής εξαρτάται σημαντικά από την περιεκτικότητα του  $Gd_2O_3$  και περνάει από μέγιστο για 10 wt.%  $Gd_2O_3$ . Αξίζει να σημειωθεί ότι σε όλες τις περιπτώσεις η ενεργότητα των καταλυτών που είναι υποστηριγμένοι σε φορείς  $x\%Gd_2O_3-Al_2O_3$  είναι μεγαλύτερη από την ενεργότητα του καταλύτη που έχει υποστηριχθεί σε σκέτη  $Al_2O_3$ .



Διάγραμμα 4.23 Επίδραση της περιεκτικότητας του  $Gd_2O_3$  στο ρυθμό της αντίδρασης ανά επιφάνεια μετάλλου για την αντίδραση αναμόρφωσης του  $C_3H_8$  με ατμό σε καταλύτες  $0.5\%Rh/x\%Gd_2O_3-Al_2O_3$ , όπου  $x$  η περιεκτικότητα του  $Gd_2O_3$  (%).

Στο διαγράμματα 4.24 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 0.5%Rh/x%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Τα προϊόντα που παρήχθησαν σε όλες τις περιπτώσεις ήταν H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Η εκλεκτικότητα ως προς το H<sub>2</sub> δεν φαίνεται να παρουσιάζει μεγάλες διαφορές στις υψηλές θερμοκρασίες. Αντιθέτως, στις πιο χαμηλές, μεταξύ 400-500°C με την προσθήκη 10% και 20% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, η εκλεκτικότητα H<sub>2</sub> παρουσιάζει σημαντική μείωση, ενώ ταυτόχρονα πραγματοποιείται σημαντική αύξηση της εκλεκτικότητας του CH<sub>4</sub>. Όσον αφορά στην εκλεκτικότητα ως προς CO<sub>2</sub> παρουσιάζει την ίδια τάση με αυτήν του H<sub>2</sub> προς παραγωγή CH<sub>4</sub>, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες δεν μεταβάλλεται σημαντικά παρουσιάζοντας συγκρίσιμες τιμές για όλους τους καταλύτες που εξετάστηκαν. Σχετικά με την εκλεκτικότητα του CO παρατηρείται ότι, σε όλες τις περιπτώσεις, αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας πιθανόν λόγω των αντιδράσεων RWGS και αναμόρφωσης του CH<sub>4</sub> με ατμό. Όπως και στις προηγούμενες σειρές καταλυτών οι πιο ενεργοί καταλύτες ευνοούν την παραγωγή μεθανίου.



Διάγραμμα 4.24 Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες: 0.5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), 0.5%Rh/5%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B), 0.5%Rh/10%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C), 0.5%Rh/20%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (D).

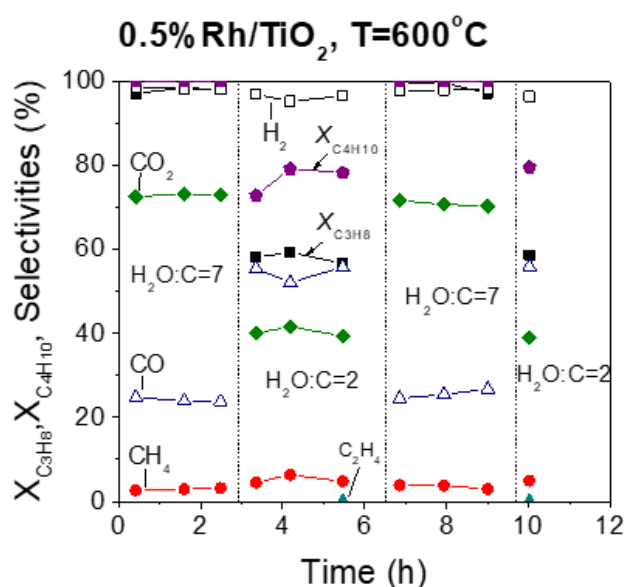


#### 4.5 Επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στη συμπεριφορά καταλύτη σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης

Σε προηγούμενη εργασία του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Κατάλυσης βρέθηκε ότι ο καταλύτης 0.5%Rh/TiO<sub>2</sub> παρουσιάζει γενικά υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς H<sub>2</sub> για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Για τον λόγο αυτό, η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στην καταλυτική συμπεριφορά μελετήθηκε σε αυτόν τον καταλύτη.

##### 4.5.1. Επίδραση της δυναμικής απόκρισης καταλύτη 0.5%Rh/TiO<sub>2</sub> σε απότομες αλλαγές του λόγου ατμού προς άνθρακα

Η δυναμική απόκριση του καταλύτη Rh/TiO<sub>2</sub> διερευνήθηκε σε σχέση με τις απότομες διακυμάνσεις του λόγου H<sub>2</sub>O/C στους 550 °C υπό συνθήκες ατμοαναμόρφωσης C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> χρησιμοποιώντας GHSV=55900 h<sup>-1</sup>. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.25 τα προϊόντα της αντίδρασης, οι μετατροπές των C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> και οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα παραμένουν σταθερά για περίοδο 3h, χρησιμοποιώντας λόγο H<sub>2</sub>O/C ίσο με 7. Παρατηρείται ότι και οι δύο μετατροπές μειώνονται κατά την αλλαγή αναλογίας H<sub>2</sub>O/C σε 2, η οποία συνοδεύεται με μείωση των S<sub>H<sub>2</sub></sub> και S<sub>CO<sub>2</sub></sub> και αύξηση της S<sub>CO</sub> και S<sub>CH<sub>4</sub></sub>. Ανιχνεύθηκαν επίσης ίχνη αιθυλενίου, τα οποία δείχνουν ότι η διάσπαση του προπανίου είναι λειτουργική. Παρατηρήθηκε μία μικρή διασπορά τόσο στις μετατροπές, όσο και στις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα, η οποία μπορεί να οφείλεται στον χρόνο που απαιτείται για τη σταθεροποίηση της σύστασης τροφοδοσίας μετά την αλλαγή του λόγου H<sub>2</sub>O/C από 7 σε 2. Επακόλουθες αλλαγές του λόγου H<sub>2</sub>O/C σε 7 και 2 έχουν σαν αποτέλεσμα παρόμοια καταλυτική συμπεριφορά.

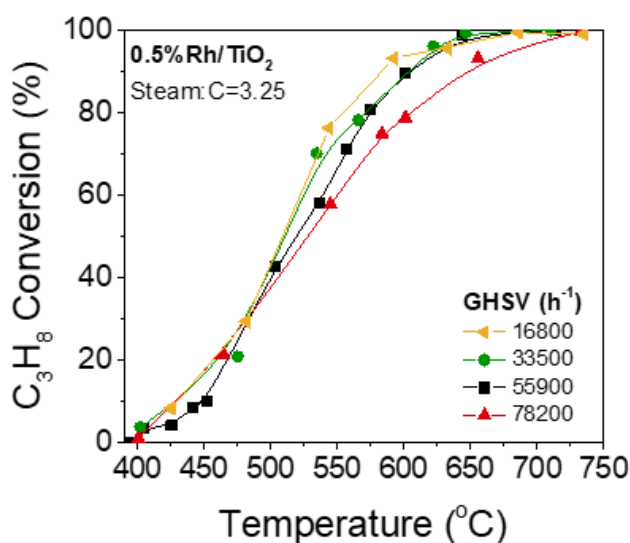


Διάγραμμα 4.25 Δοκιμή ευστάθειας του καταλύτη 0.5%Rh/TiO<sub>2</sub>, στους 600 °C: Μεταβολές στην μετατροπή του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> συναρτήσει του χρόνου.

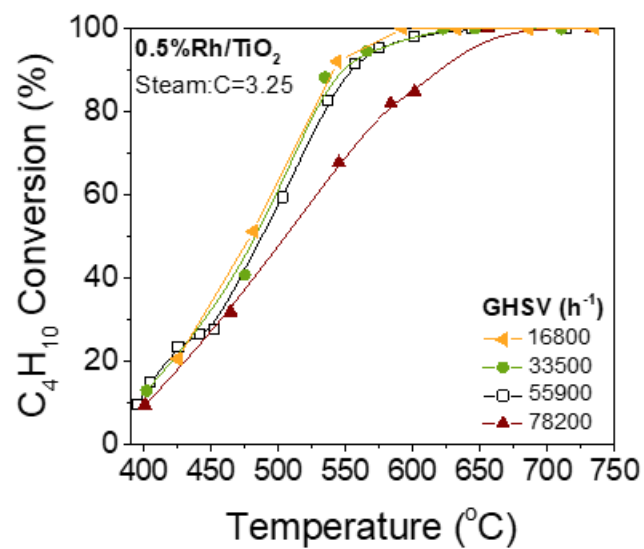
Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι σύμφωνα με τα αποτελέσματα αντίστοιχης μελέτης που έχει πραγματοποιηθεί στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης για τον καταλύτη 0.5%Rh/TiO<sub>2</sub> και για λόγους H<sub>2</sub>O/C: 2.00,3.25,7.00. Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με αύξηση του λόγου H<sub>2</sub>O/C, η καμπύλη μετατροπής του προπανίου μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ακόμη, παρατηρήθηκε αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς το H<sub>2</sub> με αύξηση του λόγου H<sub>2</sub>O/C, καθώς επίσης και μετατόπιση της θερμοκρασίας εμφάνισης μεθανίου προς χαμηλότερες θερμοκρασίες.[18]

#### 4.5.2 Επίδραση της ωριαίας ταχύτητας χώρου στην καταλυτική απόδοση

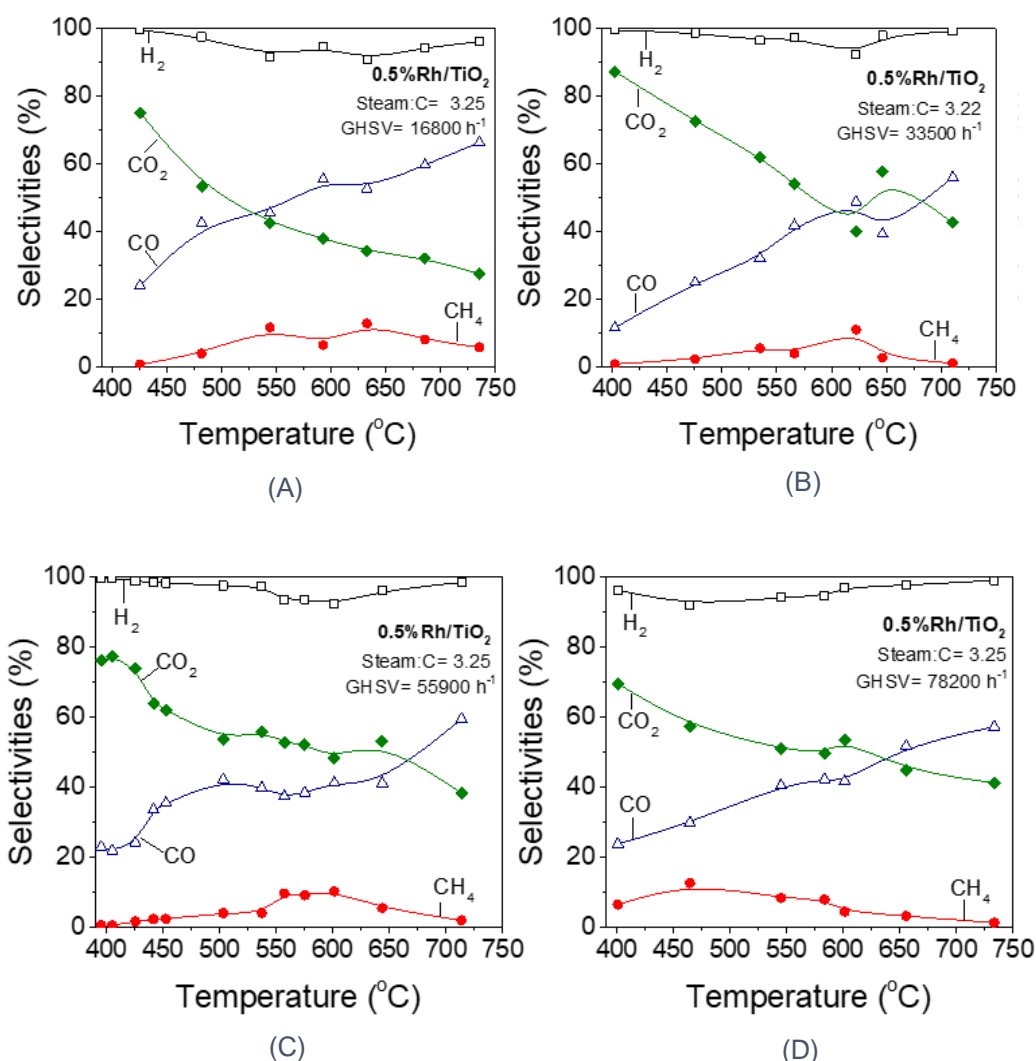
Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του GHSV στην καταλυτική απόδοση για την αντίδραση της αναμόρφωσης του LPG με ατμό, πραγματοποιήθηκαν πειράματα μεταβάλλοντας την παράμετρο αυτή στο εύρος 16800-78200 h<sup>-1</sup>, για τον καταλύτη 0.5%Rh/TiO<sub>2</sub>, χρησιμοποιώντας λόγο H<sub>2</sub>O/C ίσο με 3.25. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνονται στα διαγράμματα 4.26 και 4.27, όπου οι καμπύλες μετατροπής του προπανίου και του βουτανίου μετατοπίζονται ελαφρώς προς χαμηλότερες θερμοκρασίες, με μείωση του GHSV. Αυτό οφείλεται στον υψηλότερο χρόνο παραμονής που επιτυγχάνεται με τη μείωση της ταχύτητας χώρου, η οποία οδηγεί σε μεγαλύτερη μετατροπή προπανίου/βουτανίου.[43],[44]. Η επίδραση είναι λιγότερο σημαντική κάτω από τους 480 °C, όπου οι καμπύλες μετατροπής σχεδόν ταυτίζονται. Σύμφωνα και με προηγούμενες μελέτες η επίδραση του GHSV στην καταλυτική απόδοση είναι μικρότερη όταν υπάρχει μία μικρή συγκέντρωση βουτανίου στην τροφοδοσία.[18] Ειδικότερα, για GHSV=16800 h<sup>-1</sup>, η μετατροπή του προπανίου μειώνεται από 65 σε 18% στους 450 °C με την προσθήκη C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> στο ρεύμα αερίου. Οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης παρουσιάζονται στο διάγραμμα 4.28, όπου δεν παρατηρούνται σημαντικές διακυμάνσεις όσον αφορά το GHSV. Αυτό οφείλεται κατά πάσα πιθανότητα στη συμμετοχή του CO και του CO<sub>2</sub>, τόσο ως αντιδρώντα όσο και ως προϊόντα, σε διάφορες αντιδράσεις(υδρογόνωση CO/CO<sub>2</sub>, RWGS, αναμόρφωση προπανίου και βουτανίου με ατμό), οι οποίες εκτελούνται παράλληλα υπό συγκεκριμένες συνθήκες.



Διάγραμμα 4.26 Μετατροπή του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.5%Rh/TiO<sub>2</sub> σε διαφορετικές ταχύτητες χώρου.



Διάγραμμα 4.27 Μετατροπή του C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.5%Rh/TiO<sub>2</sub> σε διαφορετικές ταχύτητες χώρου.

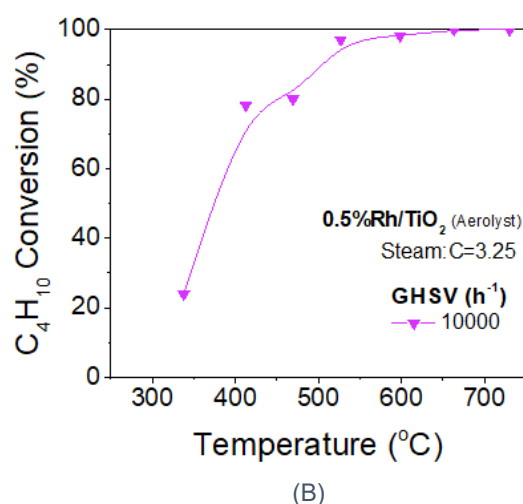
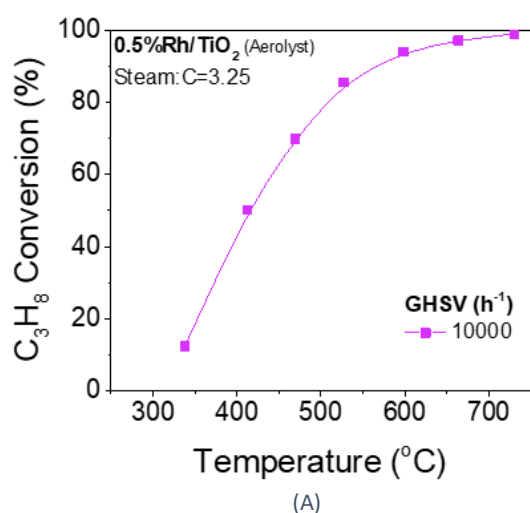


Διάγραμμα 4.28 Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για διαφορετικές ταχύτητες χώρου: (A):16800h<sup>-1</sup>, (B):33500h<sup>-1</sup>, (C):55900h<sup>-1</sup>, (D):78200h<sup>-1</sup>.

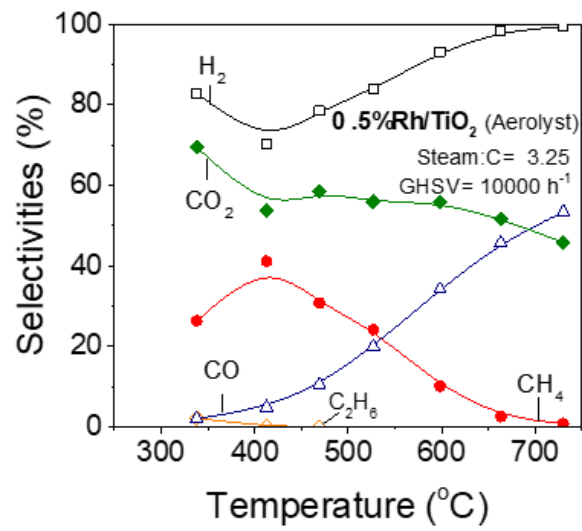
Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι σύμφωνα με προηγούμενη μελέτη που έχει πραγματοποιηθεί στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης για τις ίδιες ωριαίες ταχύτητες χώρου. Συγκεκριμένα, η μελέτη αυτή έδειξε ότι σε θερμοκρασία 500 °C η μετατροπή του προπανίου μειώνεται με σταδιακή αύξηση του GHSV, ενώ σε θερμοκρασία 600 °C τόσο η μετατροπή του προπανίου όσο και τα προϊόντα της αντίδρασης δεν επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την αύξηση του GHSV.[18]

#### 4.5.3 Μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης του LPG με ατμό σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης

Προκειμένου να διερευνήσουμε την καταλυτική απόδοση του καταλύτη 0.5%Rh/TiO<sub>2</sub> υπό πραγματικές συνθήκες αντίδρασης, παρασκευάσαμε έναν καταλύτη σε μορφή πελλετών 1/16 ιντσών, χρησιμοποιώντας ρεύμα τροφοδοσίας που αποτελείται από 4.27% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 0.23% C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 0.15%Ar, 44% H<sub>2</sub>O (ισορροπία He) και ταχύτητα χώρου 10000h<sup>-1</sup>. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο διάγραμμα 4.29, όπου οι μετατροπές των αντιδρώντων και οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης απεικονίζονται συναρτήσει της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Παρατηρείται ότι ο καταλύτης 0.5%Rh/TiO<sub>2</sub> επιτυγχάνει μετατροπές προπανίου και βουτανίου άνω του 90% πάνω από τους 575 και 570 °C αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα της κατανομής των προϊόντων (διάγραμμα 4.30) έδειξαν ότι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ευνοείται η αντίδραση μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub>, ενώ η RWGS και η αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου, του βουτανίου και του μεθανίου ενισχύονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης, ανιχνεύθηκαν ίχνη αιθανίου και αιθυλενίου σε χαμηλές θερμοκρασίες, γεγονός που υποδηλώνει ότι η διάσπαση του προπανίου και του βουτανίου λαμβάνουν χώρα κάτω από τους 460 °C, συμβάλλοντας σε μικρό βαθμό στην παραγωγή CH<sub>4</sub>. [18]



Διάγραμμα 4.29 Μετατροπή του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (A) και του C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (B) συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.5%Rh/TiO<sub>2</sub> σε μορφή πελλετών.

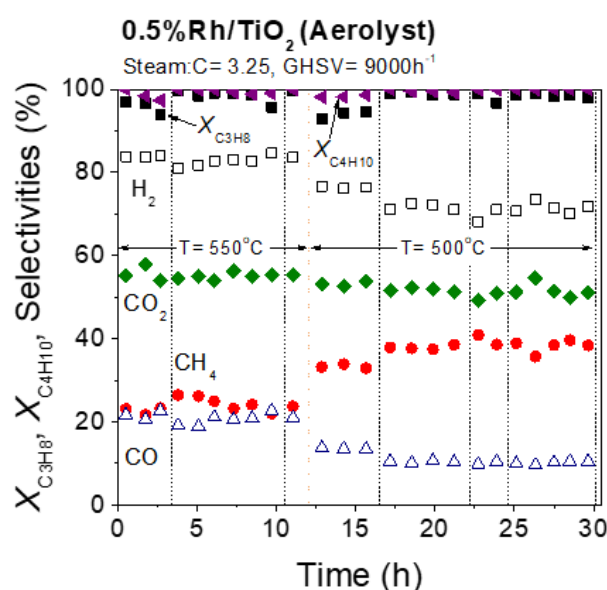


Διάγραμμα 4.30 Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 0.5%Rh/TiO<sub>2</sub>, με ταχύτητα χώρου 10000h<sup>-1</sup>.

#### 4.5.4 Πειράματα μακροχρόνιας σταθερότητας

Η μακροχρόνια σταθερότητα του καταλύτη 0.5%Rh/TiO<sub>2</sub> σε μορφή πελλετών ερευνήθηκε στους 550 και 500 °C χρησιμοποιώντας τις ίδιες πειραματικές συνθήκες με τα προηγούμενα πειράματα. Διαπιστώθηκε ότι ο καταλύτης παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα στους 550 °C για περίπου 12 ώρες, με τις μετατροπές του προπανίου και του βουτανίου να είναι περίπου 98% και 99%, αντίστοιχα. Οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης παραμένουν επίσης σταθερές με το χρόνο αντίδρασης. Συγκεκριμένα, η εκλεκτικότητα ως προς το H<sub>2</sub> κυμαίνεται μεταξύ 83-84%, ως προς το CH<sub>4</sub> 23-24%, ως προς το CO<sub>2</sub> 53-55% και ως προς το CO 19-21%. Η μείωση της θερμοκρασίας στους 500 °C, όπως ήταν αναμενόμενο έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της μετατροπής των C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> σε 93 και 98%, αντίστοιχα. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι και οι δύο μετατροπές αυξάνονται σταδιακά με το χρόνο, φτάνοντας τις τιμές του 98% (για το C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) και του 100% (για το C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), οι οποίες παραμένουν σταθερές για περίπου 18 ώρες.

Η εκλεκτικότητα ως προς το H<sub>2</sub> μειώνεται σε 70-72% με μείωση της θερμοκρασίας σε 500 °C, η οποία ακολουθείται από αύξηση του  $S_{CH_4}$  (37-39%) και μείωση του  $S_{CO}$  (9-10%), ενώ το  $S_{CO_2}$  παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστο (51-54%). Οι μεταβολές αυτές μπορούν να αποδοθούν στην ενίσχυση των αντιδράσεων μεθανοποίησης των CO/CO<sub>2</sub> σε χαμηλότερες θερμοκρασίες εις βάρος της αντίδρασης RWGS, με αποτέλεσμα χαμηλότερη παραγωγή CO, υψηλότερο σχηματισμό CH<sub>4</sub>, καθώς και υψηλότερη κατανάλωση H<sub>2</sub>. Τα αποτελέσματα του διαγράμματος 4.31 έδειξαν ότι τόσο η μετατροπή των αντιδρώντων όσο και η εκλεκτικότητα των προϊόντων της αντίδρασης παρέμειναν σταθερές και στις δύο θερμοκρασίες υπό πραγματικές συνθήκες αντίδρασης για χρονικό διάστημα 30 ωρών.[18]



Διάγραμμα 4.31 Μελέτη σταθερότητας για τον καταλύτη 0.5%Rh/TiO<sub>2</sub>, σε θερμοκρασίες 500 °C και 550 °C: Τροποποιήσεις στη μετατροπή του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> και εκλεκτικότητα των προϊόντων της αντίδρασης με χρονική ροή.



## 5. Συμπεράσματα

Τα βασικά συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη των αντιδράσεων αναμόρφωσης με ατμό του προπανίου και του μείγματος προπανίου/βουτανίου παρουσιάζονται παρακάτω:

- Η ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή  $H_2$  καταλυτών Rh επηρεάζονται σημαντικά από τη θερμοκρασία πύρωσης του φορέα  $Al_2O_3$ . Βέλτιστα αποτελέσματα για την αντίδραση αναμόρφωσης του  $C_3H_8$  με ατμό ελήφθησαν στην περίπτωση που ο φορέας  $Al_2O_3$  έχει πυρωθεί στους 600 °C.
- Η συμπεριφορά καταλυτών Ru (0.5 wt.%) βελτιώνεται σημαντικά με την προσθήκη 0.2 wt.% αλκαλίου στο φορέα  $TiO_2$  για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Εξαίρεση αποτελεί ο καταλύτης που ενισχύθηκε με Na, ο οποίος παρουσίασε χειρότερα αποτελέσματα σε σχέση με το μη ενισχυμένο δείγμα. Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης ανά επιφανειακό άτομο μετάλλου ακολουθεί τη σειρά  $Ru/Li-TiO_2 > Ru/K-TiO_2 > Ru/Cs-TiO_2 > Ru-TiO_2 > Ru/Na-TiO_2$ , με τον καταλύτη που έχει ενισχυθεί με Li να είναι κατά μία τάξη μεγέθους πιο ενεργός σε σχέση με το μη ενισχυμένο δείγμα.
- Η προσθήκη (10 wt.%) οξειδίων μετάλλων  $M_xO_y$  ( $M_xO_y$ :  $La_2O_3$ ,  $CeO_2$ ), στο φορέα  $TiO_2$  οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς του Rh για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Η προσθήκη των οξειδίων  $Gd_2O_3$  και  $Y_2O_3$  στο φορέα  $Al_2O_3$  φαίνεται να μην μπορεί να βελτιώσει την καταλυτική συμπεριφορά, σε σχέση με το μη ενισχυμένο δείγμα. Ο ρυθμός μετατροπής του  $C_3H_8$  ανά γραμμάριο καταλύτη ακολουθεί την ίδια συμπεριφορά με το οξείδιο  $La_2O_3$  να είναι το πιο ενεργό.
- Η προσθήκη (10 wt.%) οξειδίων μετάλλων  $M_xO_y$  ( $M_xO_y$ :  $La_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Gd_2O_3$ ) στο φορέα  $Al_2O_3$  έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική βελτίωση της συμπεριφοράς του καταλύτη Rh για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Ο ρυθμός μετατροπής του  $C_3H_8$  ανά επιφανειακό άτομο μετάλλου ακολουθεί τη σειρά:  $0.5\%Rh/La_2O_3-Al_2O_3 > 0.5\%Rh/TiO_2-Al_2O_3 > 0.5\%Rh/Gd_2O_3-Al_2O_3 > 0.5\%Rh/Y_2O_3-Al_2O_3 > 0.5\%Rh/Sm_2O_3-Al_2O_3 > 0.5\%Rh/Al_2O_3$
- Η αύξηση της περιεκτικότητας του  $Gd_2O_3$  στον καταλύτη  $0.5\%Rh/x\%Gd_2O_3-Al_2O_3$  από 0 έως 10 wt.% οδηγεί σε αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Ωστόσο περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας του  $Gd_2O_3$  σε 20 wt.% δεν μπορεί να οδηγήσει σε επιπλέον βελτίωση. Τόσο ο ρυθμός μετατροπής του  $C_3H_8$  ανά γραμμάριο καταλύτη, όσο και ο ρυθμός ανά επιφανειακό άτομο μετάλλου ακολουθούν τη σειρά:  $0.5\%Rh/10\%Gd_2O_3-Al_2O_3 > 0.5\%Rh/5\%Gd_2O_3-Al_2O_3 > 0.5\%Rh/20\%Gd_2O_3-Al_2O_3 > 0.5\%Rh/Al_2O_3$ .
- Η μετατροπή του  $C_3H_8$  και  $C_4H_{10}$ , αλλά και οι εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης παραμένουν σταθερές για χρονικό διάστημα 3h και για λόγο ατμού/άνθρακα ίσο με 7 για καταλύτη  $0.5\%Rh/TiO_2$ . Μείωση του λόγου ατμού/άνθρακα σε 2 οδηγεί σε μείωση τόσο των μετατροπών των

αντιδρώντων, όσο και των εκλεκτικότητων ως προς  $H_2$  και  $CO_2$ , ωστόσο προκαλείται αύξηση στις εκλεκτικότητες των  $CO$  και  $CH_4$ . Με την επαναφορά του λόγου ατμού/άνθρακα από 2 σε 7, οι μετατροπές και οι εκλεκτικότητες επανέρχονται στα αρχικά επίπεδα. Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι ο καταλύτης  $0.5\%Rh/TiO_2$  δεν επηρεάζεται από απότομες αλλαγές του λόγου ατμού/άνθρακα.

- Η καμπύλη μετατροπής των  $C_3H_8$  και  $C_4H_{10}$  μετατοπίζεται προοδευτικά προς χαμηλότερες θερμοκρασίες με μείωση του GHSV για τον καταλύτη  $0.5\%Rh/TiO_2$ . Αυτό οφείλεται στον υψηλότερο χρόνο παραμονής που επιτεύχθηκε με τη μείωση της ταχύτητας χώρου, γεγονός που οδηγεί σε μεγαλύτερη μετατροπή προπανίου και βουτανίου. Όσον αφορά τις εκλεκτικότητες των προϊόντων, η μείωση του GHSV δεν φαίνεται να τις επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό.
- Η μετατροπή των  $C_3H_8$  και  $C_4H_{10}$ , αλλά και οι εκλεκτικότητες των προϊόντων παραμένουν σταθερές για 30h αντίδρασης με χρήση καταλύτη  $0.5\%Rh/TiO_2$  υπό πραγματικές συνθήκες αντίδρασης, γεγονός που τον καθιστά κατάλληλο για πρακτικές εφαρμογές.

## 6. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Μελλοντικά προτείνεται:

- Να εξεταστούν και άλλα μέταλλα, όπως Ru υποστηριγμένο σε φορέα  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , έτσι ώστε να μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης και σε άλλες περιπτώσεις.
- Να πραγματοποιηθούν μηχανιστικές μελέτες με χρήση των τεχνικών υπέρυθρης φασματοσκοπίας και φασματομετρίας μάζας ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της προσθήκης αλκαλίων σε καταλύτη Ru/ $\text{TiO}_2$  στον μηχανισμό της αντίδρασης.
- Να μελετηθεί η χρήση και άλλων μικτών οξειδίων ως φορείς, όπως 10% $\text{Nd}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  και 10% $\text{Nd}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ .
- Να μελετηθεί η επίδραση της περιεκτικότητας του  $\text{La}_2\text{O}_3$  στην ενεργότητα καταλυτών 0.5%Rh/10% $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  και 0.5%Rh/10% $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  για την αντίδραση της αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.
- Να πραγματοποιηθούν μηχανιστικές μελέτες ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της χρήσης μικτών οξειδίων ως φορείς στον μηχανισμό της αντίδρασης.
- Να εξεταστεί η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στη συμπεριφορά των καταλυτών 0.5%Ru/Li- $\text{TiO}_2$ , 0.5%Rh/ $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.5%Rh/ $\text{Gd}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  και 0.5%Rh/ $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ , οι οποίοι παρουσίασαν τη βέλτιστη συμπεριφορά από όλες τις σειρές καταλυτών που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία.
- Να παρασκευαστούν οι παραπάνω βέλτιστοι καταλύτες σε μορφή πελλετών και να υποβληθούν σε μακροχρόνια πειράματα σταθερότητας υπό πραγματικές συνθήκες αντίδρασης τόσο για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό όσο και μείγματος προπανίου/βουτανίου με ατμό.

## 7.Βιβλιογραφία

- [1] [http://tkm.tee.gr/wp-content/uploads/2018/02/HydrogenTechnology\\_Final.pdf](http://tkm.tee.gr/wp-content/uploads/2018/02/HydrogenTechnology_Final.pdf)
- [2] <http://ikee.lib.auth.gr/record/109515/files/gri-2009-1932.pdf> (1.4)
- [3] Βέλιος Κωνσταντίνος(Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών), Μελέτη, κατασκευή και λειτουργία συστήματος παραγωγής υδρογόνου
- [4] <https://h2tools.org/bestpractices/hydrogen-compared-other-fuels>
- [5][https://eclass.uowm.gr/modules/document/file.php/MECH101/%CE%91%CE%A3%CE%9A%CE%97%CE%A3%CE%95%CE%99%CE%A3%5%CE%B1\\_%CE%A0%CE%B1%CF%81%CE%B1%CE%B3%CF%89%CE%B3%CE%AE%20%CE%A5%CE%B4%CF%81%CE%BF%CE%B3%CF%8C%CE%BD%CE%BF%CF%85\\_oc.pdf](https://eclass.uowm.gr/modules/document/file.php/MECH101/%CE%91%CE%A3%CE%9A%CE%97%CE%A3%CE%95%CE%99%CE%A3%5%CE%B1_%CE%A0%CE%B1%CF%81%CE%B1%CE%B3%CF%89%CE%B3%CE%AE%20%CE%A5%CE%B4%CF%81%CE%BF%CE%B3%CF%8C%CE%BD%CE%BF%CF%85_oc.pdf)
- [6] Όλγα Μπερεκετίδου, Μαρία Γούλα, <<Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα, υπάρχουσες τεχνολογίες και δυνατότητες εφαρμογής τους>>  
[https://www.researchgate.net/publication/261440718\\_Hydrogen\\_production\\_from\\_biomass\\_-\\_Current\\_technologies\\_and\\_their\\_applicability](https://www.researchgate.net/publication/261440718_Hydrogen_production_from_biomass_-_Current_technologies_and_their_applicability)
- [7][https://eclass.uowm.gr/modules/document/file.php/MECH101/%CE%91%CE%A3%CE%9A%CE%97%CE%A3%CE%95%CE%99%CE%A3%4%CE%B1\\_%CE%92%CE%B9%CE%BF%CE%BC%CE%AC%CE%B6%CE%B1%20%CE%BA%CE%B1%CE%B9%20%CE%9A%CE%B1%CF%8D%CF%83%CE%B7%20%CE%92%CE%B9%CE%BF%CE%BC%CE%AC%CE%B6%CE%B1%CF%82\\_oc.pdf](https://eclass.uowm.gr/modules/document/file.php/MECH101/%CE%91%CE%A3%CE%9A%CE%97%CE%A3%CE%95%CE%99%CE%A3%4%CE%B1_%CE%92%CE%B9%CE%BF%CE%BC%CE%AC%CE%B6%CE%B1%20%CE%BA%CE%B1%CE%B9%20%CE%9A%CE%B1%CF%8D%CF%83%CE%B7%20%CE%92%CE%B9%CE%BF%CE%BC%CE%AC%CE%B6%CE%B1%CF%82_oc.pdf)
- [8] Ιωαννίδου Αλεξάνδρα (2011,Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας), Μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου σε προηγμένα υλικά
- [9]<https://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/4041/1/Texnologia%20ydrogonou.pdf>
- Λάμπρου Ευάγγελος, Σιακούλης Ορέστης(Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών), Τεχνολογία και συνδυασμένα συστήματα παραγωγής υδρογόνου.
- [10] <https://hydrogenonline.gr/nea-gia-to-ydrogono/34-oi-xriseis-tou-ydrogonou-pleonektimata-kai-meionektimata-enanti-symvatikon-pigon-energeias>
- [11][https://eclass.uowm.gr/modules/document/file.php/MECH101/%CE%91%CE%A3%CE%9A%CE%97%CE%A3%CE%95%CE%99%CE%A3%5%CE%B2\\_%CE%9A%CF%85%CF%88%CE%AD%CE%BB%CE%B5%CF%82%20%CE%9A%CE%B1%CF%85%CF%83%CE%AF%CE%BC%CE%BF%CF%85\\_oc.pdf](https://eclass.uowm.gr/modules/document/file.php/MECH101/%CE%91%CE%A3%CE%9A%CE%97%CE%A3%CE%95%CE%99%CE%A3%5%CE%B2_%CE%9A%CF%85%CF%88%CE%AD%CE%BB%CE%B5%CF%82%20%CE%9A%CE%B1%CF%85%CF%83%CE%AF%CE%BC%CE%BF%CF%85_oc.pdf)
- [12] Ρουμελιώτης Στυλιανός(Θεσσαλονίκη, Αύγουστος 2020), Κυψέλες καυσίμου: Σύγχρονες τάσεις και προοπτικές.
- [13] Zuhair S. Al., Hassan M., Djama M., Khaleel A. (2017), « Hydrogen Production by steam reforming of commercially available LPG in UAE », Chemical Engineering Communications, 141-148.

- [14] Aliko Kokka, Athanasia Katsoni, Ioannis V. Yentekakis, Paraskevi Panagiotopoulou. «Hydrogen production via steam reforming of propane over supported metal catalysts».
- [15] LeValley, Trevor L., Anthony R. Richard, and Maohong Fan. "The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies—a review." *international journal of hydrogen energy* 39.30 (2014).
- [16] Χρήστος Βαλιάντζας, Χανιά 2018, Διπλωματική Εργασία: «Παραγωγή υδρογόνου μέσω αναμόρφωσης προπανίου σε υποστηριγμένους καταλύτες μετάλλων», Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [17] E. C. Faria, R. C. Rabelo-Neto, R. C. Colman, R. A. R. Ferreira, C. E. Hori, F. B. Noronha. «Steam Reforming of LPG over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/CexZr1-xO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts».
- [18] Aliko Kokka, Theodora Ramantani, Paraskevi Panagiotopoulou. «Effect of the Operating Conditions on the Performance of Rh/TiO<sub>2</sub> Catalyst for the Reaction of LPG Steam Reforming».
- [19] Y. Li, X. Wang, C. Song, "Spectroscopic characterization and catalytic activity of Rh supported on CeO<sub>2</sub>-modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for low temperatures steam reforming of propane."
- [20] S. Natesakhawat, O. Oktar, U. Ozkan, "Effect of lanthanide promotion on catalytic performance of sol-gel Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in steam reforming of propane."
- [21] Natural Gas Reforming- an overview, Science Direct Topics.
- [22] Wei, Zhehao, et al. "Bimetallic catalysts for hydrogen generation" *Chemical Society Reviews*
- [23] <http://hdl.handle.net/10889/706>
- [24] <http://hdl.handle.net/10889/11294>
- [25] C. Pedrero, T. Waku, E. Iglesia, *J. Catal* 223(2005)
- [26] W. D. Mross, *Alkali Doping in Heterogenous Catalysis*
- [27] Sanjay Katheria, Goutam Deo, Deepak Kunzru, Rh-Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst for steam reforming of methane: Effect of Rh doping, calcination temperature and its application on metal monoliths.
- [28] Pierre Alphonse, Florence Ansart, Catalytic coatings on steel for low-temperature propane reforming to solid oxide fuel cell (SOFC) application.
- [29] Θ. Ραμαντάνη, Β. Ευαγγελίου, Γ. Κορμέντζας, Δ. Ι. Κονταρίδης, Αθήνα 2019. «ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΠΡΟΠΑΝΙΟΥ ΜΕ ΑΤΜΟ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ», Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα
- [30] N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Charojrochkul, S. Assabumrungrat. «Steam reforming of LPG over Ni and Rh supported on Gd-CeO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effect of support and feed composition».
- [31] Xiaoti Cui, Soren Kaer. «Thermodynamic analysis of steam reforming and oxidative steam reforming of propane and butane for hydrogen production».

- [32] Κωνσταντίνα Τσατσαλίδη, Χανιά 2020, Διπλωματική Εργασία: «Επίδραση της φύσης του φορέα, του μετάλλου και του μεγέθους των μεταλλικών σωματιδίων στην καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό», Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [33] Αγγελή Σοφία, 2016, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, «Παραγωγή υδρογόνου μέσω εντατικοποιημένων διεργασιών ατμοαναμόρφωσης μεθανίου: ανάπτυξη καταλυτών και διερεύνηση μηχανισμού».
- [34] Panagiotis Dafnakis, Diploma Thesis, Department of Mechanical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki. «Methods of Hydrogen Storage and Dynamic Modeling of Hydrogen Absorption/Desorption from Metal Hydrides».
- [35] Andreas Zuttel, «Hydrogen Storage Methods».
- [36] P. Panagiotopoulou, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, D.I. Kondarides, «Water–gas shift activity of doped Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts», Chemical Engineering Journal, 1 November 2007, Pages 16-22.
- [37] Tengfei Hou, Bo Yu, Shaoyin Zhang, Jianghua Zhang, Dazhi Wang, Tongkuan Xu, Li Cui, Weijie Cai, << Hydrogen production from propane steam reforming over Ir/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> catalyst.>>, Applied Catalysis B: Environmental 168-169 (2015) 524–530.
- [38] Paraskevi Panagiotopoulou, Dimitris I. Kondarides, Xenophon. E. Verykios, << Selective methanation of CO over supported Ru catalysts>>, Applied Catalysis B: Environmental, 2009, Pages 470-478.
- [39] Zhang, Lingzhi, et al. "Effect of preparation method on structural characteristics and propane steam reforming performance of Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 297.1 (2009).
- [40] Κωνσταντίνος Μαρμανίδης, «Επίδραση της φύσης του φορέα και των λειτουργικών παραμέτρων στην παραγωγή υδρογόνου (H<sub>2</sub>) μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό», Διπλωματική Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα, 2021.
- [41] P. Panagiotopoulou, D. Kondarides, "A comparative study of the water-gas shift activity of Pt catalysts supported on single (MO<sub>x</sub>) and composite (MO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>) metal oxide carriers."
- [42] R. Bicki, K. Antoniuk-Jurak, K. Michalska, E. Franczyk, M. Konkol, P. Kowalik, M. Panzyk, J. Ryczkowski, G. Slowik, T. Borowiecki, "The effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> modifiers on properties of Ni-Al catalysts for LNG prereforming."
- [43] Anzelmo, B.; Wilcox, J.; Liguori, S. Hydrogen production via natural gas steam reforming in a Pd-Au membrane reactor. Investigation of reaction temperature and GHSV effects and long-term stability. Journal of Membrane Science 2018, 565, 25-32.
- [44] Park, K.S.; Son, M.; Park, M.-J.; Kim, D.H.; Kim, J.H.; Park, S.H.; Choi, J.-H.; Bae, J.W. Adjusted interactions of nickel nanoparticles with cobalt-modified MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SiC for an enhanced catalytic stability during steam reforming of propane. Applied Catalysis A: General 2018, 549, 117-133, doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.031>.