



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕΣΩ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ  
ΤΟΥ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΥΓΡΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ  
ΑΕΡΙΟΥ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ (LPG) ΜΕ ΑΤΜΟ ΣΕ  
ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Rh ΚΑΙ Ru**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ  
ΕΥΑΓΓΕΛΟΥ ΟΒΑΚΟΓΛΟΥ**

*ΧΑΝΙΑ, 2022*



## ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕΣΩ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ  
ΤΟΥ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΥΓΡΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ  
ΑΕΡΙΟΥ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ (LPG) ΜΕ ΑΤΜΟ ΣΕ  
ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Rh ΚΑΙ Ru

## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑΤΟΥ ΕΥΑΓΓΕΛΟΥ ΟΒΑΚΟΓΛΟΥ

### ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Παναγιωτοπούλου Παρασκευή (ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ)

Γεντεκάκης Ιωάννης

Γιαννής Απόστολος

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.

## Περίληψη

Το υδρογόνο ( $H_2$ ) αποτελεί ένα ιδιαίτερα υποσχόμενο μόριο το οποίο έχει την δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτικό καύσιμο σε τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας. Μια ραγδαία καινοτόμα τεχνολογία είναι οι κυψελίδες καυσίμου που έχουν την δυνατότητα, μέσω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια φιλική προς το περιβάλλον, με μόνο παραπροϊόν το νερό, με την προϋπόθεση ότι το υδρογόνο δεν προέρχεται από ορυκτά καύσιμα. Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν δύο διαφορετικές τεχνολογίες παραγωγής  $H_2$  και συγκεκριμένα, η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου και η αναμόρφωση του υγροποιημένου αερίου του πετρελαίου (LPG) με ατμό, σε υποστηριγμένους καταλύτες Rh και Ru (0.5 wt.%). Το βασικό αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας είναι η παρασκευή, ο χαρακτηρισμός και η αξιολόγηση των διαφόρων καταλυτών ως προς την ενεργότητα τους, την εκλεκτικότητα τους και την σταθερότητα τους για την παραγωγή υδρογόνου μέσω των δύο αντιδράσεων που εξετάστηκαν. Για την ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου μελετήθηκε η επίδραση της φύσης του φορέα ( $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ , YSZ) στην ενεργότητα καταλυτών Ru και Rh (0.5 wt.%). Στην συνέχεια, εξετάστηκε η χρήση μεικτού οξειδίου (10 wt.%)  $La_2O_3 - ZrO_2$  ως φορέας στην ενεργότητα καταλυτών Ru και Rh (0.5 wt.%). Τέλος, για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου, πραγματοποιήθηκε πείραμα μακροχρόνιας σταθερότητας στους 750 °C για 30 ώρες αντίδρασης στους καταλύτες 0.5%Rh/ $ZrO_2$  και 0.5%Ru/ $ZrO_2$  που παρουσίασαν τη βέλτιστη συμπεριφορά. Έπειτα μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης (400, 600, 800 °C) των φορέων  $TiO_2$  και  $Al_2O_3$  στην ενεργότητα καταλυτών Rh (0.5 wt.%) για την αντίδραση της αναμόρφωσης του  $C_3H_8$  με ατμό. Επί προσθέτως, εξετάστηκε η επίδραση της ενίσχυσης του φορέα  $TiO_2$  με αλκάλια Li και K (0.2 wt.%), καθώς και η επίδραση της περιεκτικότητας του βέλτιστου αλκαλίου Li (0.1 wt.%, 0.2 wt.%, 0.4 wt.%) στην ενεργότητα καταλυτών Ru. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, οι καταλύτες που έχουν ως φορέα  $ZrO_2$  παρουσιάζουν βέλτιστη συμπεριφορά και ικανοποιητική σταθερότητα για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, ο καταλύτης που έχει υποστηριχθεί σε φορέα  $CeO_2$  παρουσιάζει τη χαμηλότερη ενεργότητα, ενώ αυτοί που είναι υποστηριγμένοι σε  $Al_2O_3$  και YSZ παρουσιάζουν ενδιάμεση συμπεριφορά. Η προσθήκη  $La_2O_3$  στον φορέα  $ZrO_2$ , δεν επέφερε καμία βελτίωση στην ενεργότητα καταλυτών Ru και Rh. Τα αποτελέσματα για την αντίδραση της αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό έδειξαν ότι η πύρωση των φορέων  $TiO_2$  και  $Al_2O_3$  βελτιώνει ελάχιστα την καταλυτική συμπεριφορά του Rh. Τέλος, η ενίσχυση καταλυτών Ru/ $TiO_2$  με αλκάλια (Li, K) παρουσίασε ικανοποιητική βελτίωση της ενεργότητας για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό με τον ενισχυμένο με Li (0.2 wt.%) καταλύτη να οδηγεί σε υψηλότερο ρυθμό αντίδρασης.

## Abstract

Hydrogen ( $H_2$ ) is a highly promising molecule able to be used as an alternative fuel in energy production technologies. Fuel cells are an innovative technology that produce environmentally friendly electricity, through electrochemical reactions, with only by-product  $H_2O$ , provided that hydrogen does not come from fossil fuels. In this thesis, two different  $H_2$  production technologies were studied, "hydrogen production via biogas reforming and LPG steam reforming over supported Rh and Ru catalysts (0.5 wt.%)". The main object of the thesis is the preparation, characterization and evaluation of various catalysts in terms of their activity, selectivity and stability for  $H_2$  production. For the reaction of dry reforming of methane, the effect of the nature of the support ( $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ , YSZ) on the activity of Ru and Rh (0.5 wt.%) catalyst was studied. Moreover, the effect of the addition of 10 wt.%  $La_2O_3$  on  $ZrO_2$  support on the activity of Ru and Rh catalysts (0.5 wt.%) was examined. A long-term stability test was conducted at  $750^\circ C$  for 30 hours of reaction for 0.5%Rh/ $ZrO_2$  and 0.5%Ru/ $ZrO_2$  catalysts, which exhibited optimum results. For the reaction of LPG steam reforming the effect of the calcination temperature (400, 600,  $800^\circ C$ ) of the  $TiO_2$  and  $Al_2O_3$  supports was investigated on the activity of Rh catalyst (0.5 wt.%). In addition, the effect of promotion of  $TiO_2$  support with alkali metals Li and K (0.2 wt.%) as well as the effect of the alkali content (0.1 wt.%, 0.2 wt.%, 0.4 wt.%) on the activity of Ru catalysts was examined. According to the results, catalysts supported on  $ZrO_2$  exhibits optimum performance and sufficient stability, the catalyst supported on  $CeO_2$  exhibits the lowest activity, while those supported on  $Al_2O_3$  and YSZ exhibit intermediate behavior. The addition of  $La_2O_3$  on  $ZrO_2$  support did not improve Ru and Rh catalytic activity. The results for the propane steam reforming reaction showed that calcination of  $TiO_2$  and  $Al_2O_3$  supports only slightly improves the catalytic performance of Rh. The addition of alkali (Li, K) on Ru/ $TiO_2$  catalysts leads to an increase of catalytic activity for the reaction of steam reforming of propane with the highest reaction rate being observed over the Li-promoted (0.2 wt.%) sample.

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους υποψήφιους διδάκτορες, Θάνο Ανδρουλάκη και Αλίκη Κόκκα για την πολύτιμη βοήθεια τους στην πραγματοποίηση των πειραμάτων στο εργαστήριο περιβαλλοντικής κατάλυσης του Πολυτεχνείου Κρήτης καθώς και την εξάισια καθοδήγηση και προθυμία τους στην συγγραφή της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ στην επιβλέπουσα μου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια της σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, μέλος της εξεταστικής επιτροπής, για τον χρόνο και υπομονή της, που με τον άψογο επαγγελματισμό που κατέχει και τις κατάλληλες γνώσεις με βοήθησε εμπράκτως στην υλοποίηση της εργασίας. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον Καθηγητή Γεντεκάκη Ιωάννη και τον Επίκουρο Καθηγητή Γιαννή Απόστολο για την συμμετοχή τους στην αξιολόγηση και βαθμολόγηση της διπλωματικής μου. Τέλος, οφείλω ένα ευχαριστήσω στους γονείς και φίλους μου για την συμπαράσταση και στήριξη που μου παρείχαν.

# Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	4
ABSTRACT .....	5
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	6
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	7
<b>1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>9</b>
<b>1.1 Υδρογόνο ως εναλλακτική μέθοδος παραγωγής ενέργειας .....</b>	<b>11</b>
<b>1.2 Τρόποι παραγωγής υδρογόνου .....</b>	<b>12</b>
1.2.1 Υδρογόνο από Ορυκτά καύσιμα .....	12
1.2.1.1 Αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό .....	13
1.2.1.2 Ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου .....	13
1.2.2 Υδρογόνο από Άνθρακα .....	14
1.2.3 Υδρογόνο από Νερό .....	14
1.2.3.1 Ηλεκτρόλυση.....	14
1.2.3.2 Φωτοκατάλυση .....	15
1.2.4 Υδρογόνο από Βιομάζα .....	16
<b>1.3 Βιοαέριο .....</b>	<b>17</b>
<b>1.4 Μεταφορά Υδρογόνου .....</b>	<b>17</b>
1.4.1 Μεταφορά αέριου υδρογόνου.....	18
1.4.2 Μεταφορά υγρού υδρογόνου .....	18
<b>1.5 Αποθήκευση Υδρογόνου.....</b>	<b>18</b>
1.5.1 Αποθήκευση Υδρογόνου σε Κρυογενική δεξαμενή ως υγρό.....	18
1.5.2 Αποθήκευση Υδρογόνου ως συμπιεσμένο αέριο.....	19
1.5.3 Αποθήκευση Υδρογόνου σε Μέταλλα Υδριδίου.....	19
<b>1.6 Προβλήματα Υδρογόνου.....</b>	<b>20</b>
<b>1.7 Κυψελίδες Καυσίμου (fuel cells) .....</b>	<b>21</b>
1.7.1 Αρχή λειτουργίας.....	21
1.7.2 Κελί Καυσίμου ως «ανανεώσιμος κινητήρας» .....	22
1.7.3 Χαρακτηριστικά Κυψελίδων Καυσίμου .....	22
1.7.4 Τύποι Κυψελίδων Καυσίμου .....	23
1.7.5 Εφαρμογές κυψελών καυσίμου .....	29
<b>2 ΞΗΡΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ(DRM) .....</b>	<b>30</b>
<b>2.1 Εισαγωγή.....</b>	<b>30</b>
<b>2.2 Αντίδραση Ξηρής Αναμόρφωσης του μεθανίου .....</b>	<b>31</b>
<b>3 ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΜΕ ΑΤΜΟ (SRM).....</b>	<b>32</b>
<b>3.1 Εισαγωγή .....</b>	<b>32</b>
<b>3.2 Αντίδραση Αναμόρφωσης του Προπανίου με ατμό .....</b>	<b>33</b>

3.3	Αντίδραση Αναμόρφωσης του LPG με ατμό .....	34
4	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	35
4.1	Παρασκευή Φορέων και Καταλυτών .....	35
4.2	Παρασκευή Καταλυτών και Φορέων-Μέθοδος υγρού εμποτισμού .....	36
4.3	Χαρακτηρισμός καταλυτών-Ξηρής Αναμόρφωσης Μεθανίου .....	37
4.4	Χαρακτηρισμός καταλυτών- Αντίδρασης Αναμόρφωσης του Προπανίου με ατμό .....	38
4.5	Πειραματική Διάταξη-Ξηρής Αναμόρφωσης Μεθανίου .....	39
4.6	Πειραματική Διαδικασία-Ξηρής Αναμόρφωσης Μεθανίου .....	39
4.7	Πειραματική Διάταξη- Αντίδρασης Αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό .....	41
4.8	Πειραματική Διαδικασία- Αντίδρασης Αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό .....	41
5	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	43
5.1	Αντίδραση Ξηρής Αναμόρφωσης του Μεθανίου .....	43
5.1.1	Επίδραση της φύσης του φορέα στην ενεργότητα καταλυτών Ru για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου .....	43
5.1.2	Επίδραση της προσθήκης $\text{La}_2\text{O}_3$ στον φορέα $\text{ZrO}_2$ στην ενεργότητα καταλυτών Ru .....	45
5.1.3	Επίδραση της φύσης του φορέα στην ενεργότητα καταλυτών Rh.....	47
5.1.4	Επίδραση της προσθήκης του $\text{La}_2\text{O}_3$ στον φορέα $\text{ZrO}_2$ στην ενεργότητα καταλυτών Rh.....	50
5.1.5	Πειράματα μακροχρόνιας σταθερότητας.....	52
5.2	Αντίδραση Αναμόρφωσης του LPG με Ατμό.....	54
5.2.1	Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης του φορέα στην ενεργότητα καταλυτών Rh για την αντίδραση της αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό .....	54
5.2.2	Επίδραση της ενίσχυσης του φορέα $\text{TiO}_2$ με αλκάλια στην ενεργότητα καταλυτών Ru για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό .....	57
5.2.3	Επίδραση της περιεκτικότητας του αλκαλίου Li στον φορέα $\text{TiO}_2$ στην ενεργότητα καταλυτών Ru .....	59
6	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	61
7	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ.....	62
8	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	63
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	67
	Περιεχόμενο Πινάκων .....	67
	Περιεχόμενο Σχημάτων .....	67
	Περιεχόμενο Διαγραμμάτων .....	68



# 1 Εισαγωγή

Στην σημερινή κοινωνία, οι απαιτήσεις σε ενέργεια γίνονται όλο και πιο απαιτητικές λόγω της ραγδαίας ανάπτυξης της τεχνολογίας και των κοινωνιών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την έκλυση περισσότερων αερίων που ενισχύουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου, την καταστροφή στρατοσφαιρικού όζοντος, κλιματικές αλλαγές, όξινη βροχή κ.α. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου λειτουργεί όπως ακριβώς το θερμοκήπιο, δηλαδή το στρώμα των αερίων είναι κατά μια έννοια διαφανές από την ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος και ημιδιαφανές από την ακτινοβολία μεγάλου μήκους κύματος που επανεκπέμπεται από τη Γη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον «εγκλωβισμό» της ακτινοβολίας και την άνοδο της θερμοκρασίας επηρεάζοντας την ευσταθή λειτουργία του πλανήτη με αποτέλεσμα την τήξη των πάγων και την άνοδο της στάθμης των θαλασσών, τη μείωση των υδάτινων πόρων και τη διαταραχή του υδρολογικού κύκλου, το φαινόμενο Ελ Νίνιο που φέρει ακραία καιρικά φαινόμενα. Επίσης, από την καύση υδρογονανθράκων προκύπτουν διάφορες ενώσεις φθοροχλωρανθράκων και υδροφθοροχλωρανθράκων (Chlorofluorocarbons, CFCs Hydrochlorofluorocarbons, HCFCs) που αφού φωτοδιασπαστούν καταστρέφουν το όζον το οποίο προστατεύει ένα σημαντικό μέρος της υπεριώδους ακτινοβολίας. Παρακάτω ακολουθούν δύο πίνακες που αφορούν τις πηγές των κυριότερων ρύπων [1].

Πίνακας 1.1 Κυριότεροι ρύποι από μεταφορές

Κυριότεροι ρύποι από μεταφορές						
Πηγή	Ρύπος(εκατομμύρια τόνοι/ έτος)					
	CO	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub>	H/Cs	Σωματίδια	Σύνολο
Αυτοκίνητο	67.3	7	0.3	12.7	0.7	88
Άλλα	3.9	1	0.1	1.1	0.5	6.6
Σύνολο	71.2	8	0.4	13.8	1.2	94.6

Πίνακας 1.2 Κυριότεροι ρύποι από καύσεις

Κυριότεροι ρύποι από καύσεις						
Πηγή	Ρύπος(εκατομμύρια τόνοι/ έτος)					
	CO	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub>	H/Cs	Σωματίδια	Σύνολο
Παραγωγή ηλ. Ισχύος	0.1	3.5	14	-	2.3	19.9
Βιομηχανία	0.3	3.1	5.5	0.1	3	12
Οικιακή θέρμανση	1.3	0.5	1.8	0.6	0.4	4.6
Άλλα	0.2	0.4	0.7	-	0.3	1.6
Σύνολο	1.9	7.5	22	0.7	6	38.1

Παρατηρώντας τους παραπάνω πίνακες είναι φανερό ότι οι περισσότεροι ρύποι προέρχονται από μηχανές εσωτερικής καύσης. Την πρώτη θέση την [9]

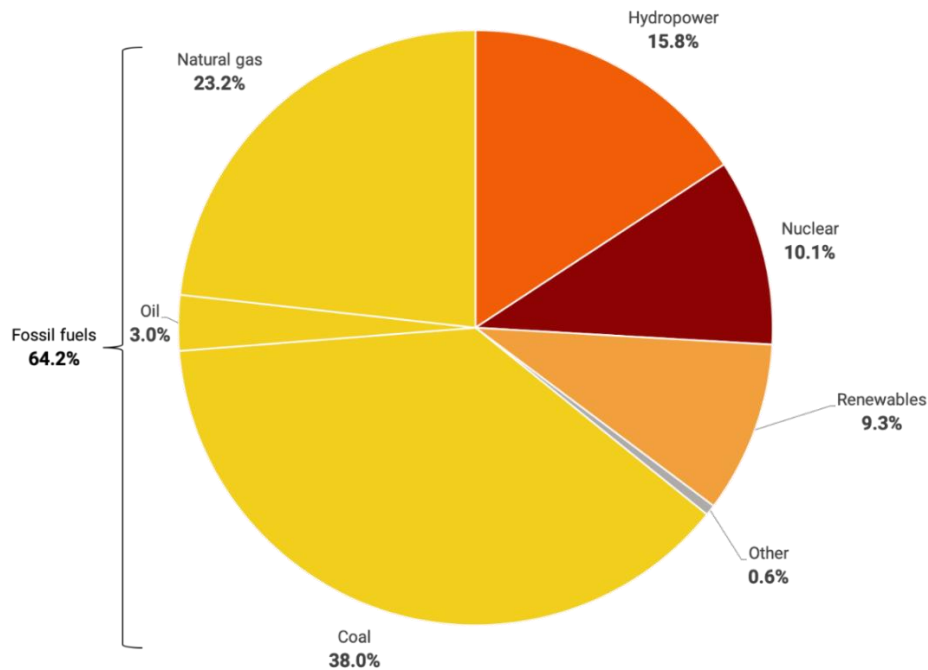
κατέχει το αυτοκίνητο στους περισσότερους εκπεμπόμενους ρύπους και για αυτό το λόγω κρίθηκε αναγκαία η εγκατάσταση του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα. Επιπλέον, το μονοξείδιο του αζώτου δεν συγκαταλέγεται στα αέρια του θερμοκηπίου, όμως συνεισφέρει στο φαινόμενο με έμμεσο τρόπο. Εκείνο αφορά την αντίδραση του με ρίζες  $\text{OH}\cdot$  που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ). Συνεχίζοντας, η παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος ευθύνεται για τις περισσότερες εκπομπές ενώσεων του θείου S, οι οποίες σχετίζονται με σημαντικές αρνητικές επιδράσεις στην χημεία της ατμόσφαιρας, χλωρίδα πανίδα, βιότοπους και κλιματικές αλλαγές [2].

Πίνακας 1.3 Συμμετοχή αερίων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου

Συμμετοχή αερίων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου (Φ.Θ)						
Αέριο	Μέσος χρόνος ζωής (years)		[1992] Μέση συγκέντρωση (ppbv)	[1988] συμμετοχή στο Φ.Θ. (%)	[2040] συμμετοχή στο Φ.Θ. (%)	Απόδοση θερμοκηπίου Α.Φ
Διοξείδιο του άνθρακα (CO <sub>2</sub> )	200		356000	48	37	1
Μεθάνιο (CH <sub>4</sub> )	11		1714	17	12	21
Υποξείδιο του αζώτου (N <sub>2</sub> O)	120		310	6	9	206
Όζον (O <sub>3</sub> ) και άλλα αέρια	~3		10-200	11	20	2,000
Υδρογονο-χλωροφθοράνθρακες	CFC-11	65	0.268	18	22	12400
	CFC-12	110	0.503			15800

Επίσης, αναγκαία είναι η αναφορά της συμμετοχής των αερίων στο φαινόμενο θερμοκηπίου. Η απόδοση του θερμοκηπίου εξηγεί την ανά μόριο απορροφητική ικανότητα του κάθε μορίου, σε σύγκριση με αυτή του  $\text{CO}_2$ . Βέβαια ανάλογα με την μέση συγκέντρωση της κάθε ένωσης εξισορροπείται η διαφορά της απόδοσης της.

Παρατηρείται όμως ότι το  $\text{CO}_2$  και το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) είναι οι ρύποι που συνεισφέρουν σε μεγαλύτερο βαθμό στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και οι επιστήμονες έχουν στρέψει το βλέμμα τους στην εξάλειψή τους και την άμεση εκμετάλλευσή τους για την παραγωγή ενέργειας. Κλείνοντας, η ΕΕ έχει θέσει ως στόχο την κατάργηση, μέχρι το 2030, της παραγωγής ενέργειας από άνθρακα και το υδρογόνο είναι υποψήφιο για την αντικατάστασή του [2].

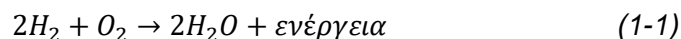


Σχήμα 1.1 Πηγές ενέργειας

## 1.1 Υδρογόνο ως εναλλακτική μέθοδος παραγωγής ενέργειας

Το υδρογόνο είναι το πιο ελαφρύ και το τρίτο πιο άφθονο στοιχείο στη φύση με ατομικό βάρος 1.00794 amu. Σχηματίζει γρήγορα ομοιοπολικές ενώσεις άρα συναντάτε περισσότερο σε μοριακή μορφή (οργανικές ενώσεις, νερό) και σπάνια σαν μεμονωμένο στοιχείο. Εντοπίζεται κυρίως υπό τη μορφή οξειδίου του, δηλαδή στο νερό το οποίο αποτελεί το 70.9% της γης αλλά και στους υδρογονάνθρακες [3].

Το συμπέρασμα μελετώντας το υδρογόνο είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο μηδενικού άνθρακα, με την προϋπόθεση μη συμπεριλαμβανομένου άνθρακα στην αντίδραση, σε μηχανές εσωτερικής καύσης ή κυψελίδες καυσίμου. Σε σχέση με τα άλλα καύσιμα που προέρχονται από υδρογονάνθρακες (βενζίνη, φυσικό αέριο), αποδίδει διπλάσια έως και τριπλάσια ενέργεια ανά μονάδα βάρους καυσίμου. Το υδρογόνο όταν οξειδώνεται, παράγει νερό και ενέργεια όπως φαίνεται παρακάτω [4], [5].

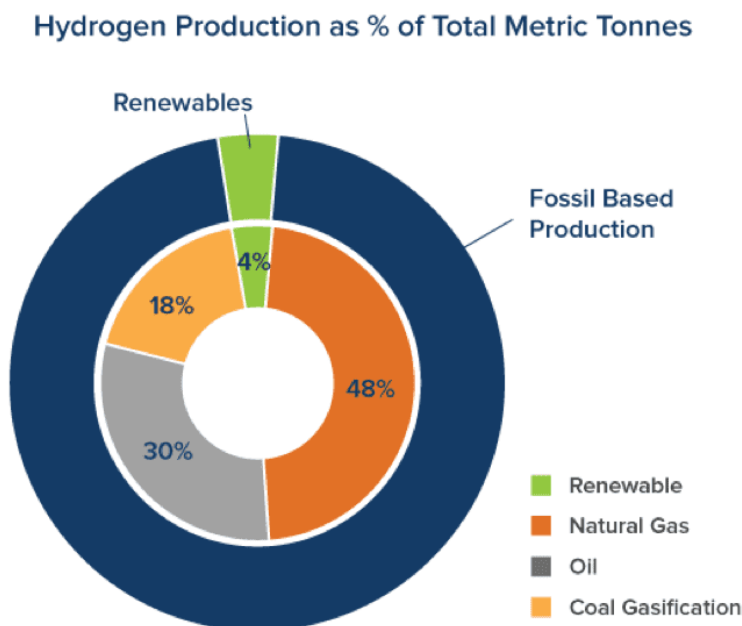


Η ενέργεια που αποδίδεται από την Αντίδραση 1-1, σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, είναι ιδιαίτερα υψηλή σε συνδυασμό με το ότι έχει αποδειχθεί το «πιο καθαρό» και υψηλής απόδοσης καύσιμο με ελάχιστες έως μηδενικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Όμως αυτό εξαρτάται από τη πηγή και προέλευση του υδρογόνου. Υπάρχει μέθοδος παραγωγής, η οποία δεν εκπέμπει στην ατμόσφαιρα αέρια θερμοκηπίου (πχ. ηλεκτρόλυση νερού)

και άλλη που περιέχει στα προϊόντα της, άνθρακα (πχ. αναμόρφωση μεθανίου). Έτσι γίνεται κατανοητό ότι το υδρογόνο δεν αποτελεί πάντα ανανεώσιμο καύσιμο.

Το υδρογόνο ως καύσιμο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διαστημικούς πυραύλους, Μέσα Μαζικής Μεταφοράς (λεωφορεία, τρένα, πλοία, αεροπλάνα) και κυρίως αυτοκίνητα [6].

## 1.2 Τρόποι παραγωγής υδρογόνου



Σχήμα 1.2 Προέλευση πηγών υδρογόνου

### 1.2.1 Υδρογόνο από Ορυκτά καύσιμα

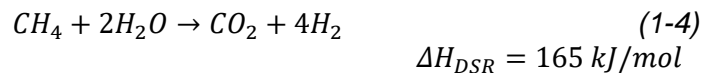
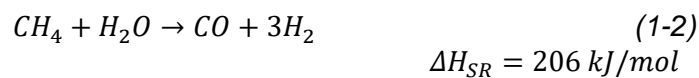
Η παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα είναι αυτή που κυριαρχεί και καλύπτει το 95% την συνολικής παραγωγής [7]. Η βιομηχανία έχει κυρίως στρέψει το ενδιαφέρον της λόγω της απόδοσης αλλά και λόγω της τεχνολογίας που διαθέτει στην αναμόρφωση του φυσικού αερίου (Steam Methane Reforming, SMR). Άλλες μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου είναι, η μερική οξειδωση (Preferential Oxidation, POX) βαρύτερων υδρογονανθράκων (πετρέλαιο) και η αεριοποίηση του άνθρακα.

Μέσω της αναμόρφωσης του μεθανίου δημιουργούνται δυο ελπιδοφόρες επιλογές:

- Παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas) που μέσω των αντιδράσεων Fischer-Tropsch οδηγεί στην παραγωγή διαφόρων προϊόντων ( $C_{2+}$ ,  $CH_3OH$ ,  $HCOH$ ) τα οποία με την σειρά τους αποτελούν μείζον ρόλο στην πετροχημική βιομηχανία
- Χρήση κελιών καυσίμου που σκοπός τους είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [2], [8].

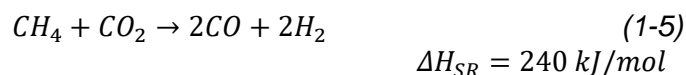
### 1.2.1.1 Αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό

Η πλέον διαδομένη μέθοδος αναμόρφωσης είναι αυτή του μεθανίου (φυσικό αέριο) με ατμό. Θεωρείτε η πιο οικονομική-αποδοτική μέθοδος παραγωγή υδρογόνου και αποτελεί το 50% της συνολικής παραγωγής. Είναι μια διαδικασία θέρμανσης του μεθανίου με ατμό στους 700-1100 °C, παρουσία καταλύτη με σκοπό την παραγωγή ενός μίγματος μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου (αέριο σύνθεσης, syngas). Η αντίδραση είναι ενδόθερμη που σημαίνει ότι απαιτεί θερμότητα για να επιτευχθεί. Άλλες αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται ταυτόχρονα και βοηθούν στην επιπλέον παραγωγή υδρογόνου είναι η Water-Gas Shift Reaction (, WGSR) και η Direct Steam Reforming, DSR [9] :



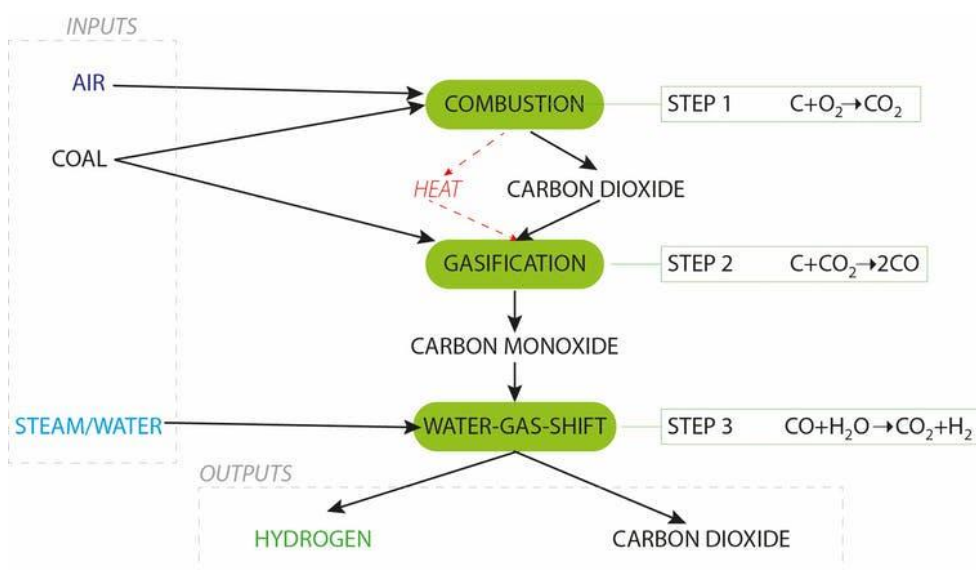
### 1.2.1.2 Ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου

Αυτή η μέθοδος έχει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, δικαιολογημένα αφού η αντίδραση η οποία πραγματοποιείται χρησιμοποιεί δύο αέρια θερμοκηπίου (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>). Η αντίδραση γίνεται παρουσία καταλύτη καταλήγοντας στη παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου (syngas) δηλαδή αέριο σύνθεσης που όπως αναφέρθηκε παραπάνω είναι χρήσιμο στην πετροχημική βιομηχανία. Τα κύριο προϊόν της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου είναι το αέριο σύνθεσης(50%CO,50%H<sub>2</sub>). Ακολουθεί η Αντίδραση 1-5 της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου [10]:



### 1.2.2 Υδρογόνο από Άνθρακα

Η διεργασία παραγωγής υδρογόνου από άνθρακα/λιγνίτη (grey hydrogen) γίνεται μέσω της αεροποίησης όπου γίνεται μερική οξείδωση του άνθρακα οδηγώντας στην παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα. Επιπλέον δεν γίνεται πλήρης καύση του άνθρακα, παρά μόνο αρκετή ώστε να αποδοθεί θερμότητα για την αντίδραση της αεροποίησης. Στη συνέχεια, το διοξείδιο του άνθρακα σχηματίζει μονοξείδιο του άνθρακα (ενδόθερμη), καταλήγοντας στην παραγωγή υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα μέσω της αντίδρασης μετατόπισης του μονοξειδίου του άνθρακα με ατμό (Water Gas Shift, WGS). Αυτή η μέθοδος αναφέρεται ως γκρι υδρογόνο λόγω του ότι οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα είναι σχετικά υψηλές [11], [12].



Σχήμα 1.3 Παραγωγή υδρογόνου από άνθρακα

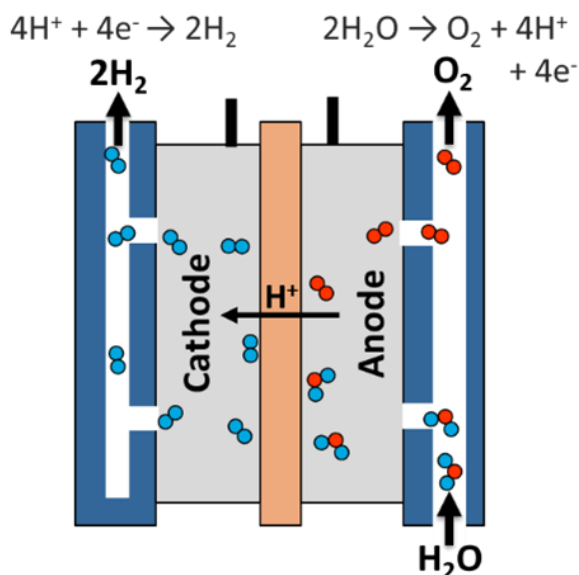
### 1.2.3 Υδρογόνο από Νερό

#### 1.2.3.1 Ηλεκτρόλυση

Η ηλεκτρόλυση είναι μια υποσχόμενη πράσινη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου και αποτελεί το 4% της συνολικής παραγωγής, στην οποία το νερό “διασπάται” μέσω ηλεκτρισμού για την παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου. Η διεργασία πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες 50-80 °C, είτε με την μέθοδο της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης είτε των πολυμερικών μεμβρανών με αποτέλεσμα την παραγωγή υπερκάθαρου υδρογόνου χωρίς δευτερογενείς ρύπους. Το σύστημα της ηλεκτρόλυσης αποτελείται από δύο στήλες καθόδου και ανόδου οι οποίες χωρίζονται από έναν ηλεκτρολύτη. Κάθε σύστημα διαφέρει ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολυτικού υλικού που εμπλέκεται και των ιοντικών ειδών που μεταφέρει. Με την μέθοδο πολυμερικής μεμβράνης, ο ηλεκτρολύτης είναι ένα πλαστικό στερεό, το νερό αντιδρά στην άνοδο για να σχηματίζει οξυγόνο και θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου (πρωτόνια), τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος και τα ιόντα υδρογόνου κινούνται επιλεκτικά κατά μήκος της πολυμερικής μεμβράνης προς την κάθοδο. Τέλος, στην κάθοδο τα ιόντα υδρογόνου ενώνονται με τα ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα για να σχηματίσουν (αέριο) υδρογόνο. Το σύστημα αλκαλικής ηλεκτρόλυσης

λειτουργεί με την μεταφορά ιόντων υδροξειδίου μέσω του ηλεκτρολύτη από την κάθοδο στην άνοδο (παραγωγή υδρογόνου στην κάθοδο). Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται είναι το (υγρό) αλκαλικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ή καλίου [13], [14].

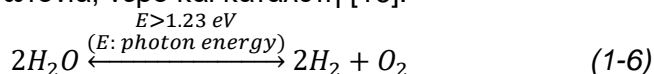
Ας σημειωθεί ότι οι απαιτήσεις σε ηλεκτρική ενέργεια του συστήματος ηλεκτρόλυσης είναι ιδιαίτερα υψηλές γεγονός που την καθιστά περισσότερο κοστοβόρα απέναντι στις άλλες μεθόδους παραγωγής [15].



Σχήμα 1.4 Ηλεκτρολύτες μεμβράνης πολυμερών ηλεκτρολυτών

### 1.2.3.2 Φωτοκατάλυση

Η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού είναι μια μέθοδος τεχνικής φωτοσύνθεσης με φωτοκατάλυση σε φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο που χρησιμοποιείται για την διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο. Η διάταξη χρειάζεται μόνο φωτόνια, νερό και καταλύτη [16].



Η διαδικασία διάσπασης είναι εξαιρετικά ενδόθερμη με αποτέλεσμα να απαιτεί μεγάλη ποσότητα ενέργειας που ορισμένες φορές την καθιστά μη-συμφέρουσα από οικονομικής και περιβαλλοντικής άποψης. Για να είναι αποτελεσματικοί οι φωτοκαταλύτες θα πρέπει ο λόγος  $\text{H}_2:\text{O}_2$  να είναι σε στοιχειομετρική αναλογία 2:1.

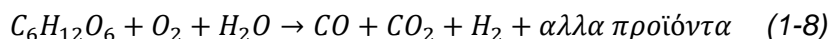
Τα αποτελέσματα ελέγχονται βάση της κβαντικής απόδοσης [17]:

$$QY (\%) = \frac{\text{Ρυθμός φωτοχημικής αντίδρασης}}{(\text{Ρυθμός απορρόφησης φωτονίων})} \times 100 \quad (1-7)$$

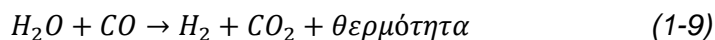
### 1.2.4 Υδρογόνο από Βιομάζα

Αρχικά, η βιομάζα είναι μια ανανεώσιμη οργανική ύλη η οποία περιλαμβάνει υπολείμματα από γεωργικές καλλιέργειες, δάση, ειδικές καλλιέργειες ενεργειακής χρήσης ( γρασίδι, ιτιά), οργανικά στερεά απόβλητα και ζωικά απόβλητα. Όπως γίνεται αντιληπτό η βιομάζα είναι άφθονη και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της διεργασίας της αεριοποίησης και της πυρόλυσης.

Στην αεριοποίηση τα οργανικά ή ορυκτά ανθρακούχα υλικά μετατρέπονται σε μονοξείδιο του άνθρακα, χωρίς καύση, σε υψηλές θερμοκρασίες (>700 °C) και με ορισμένη ποσότητα οξυγόνου ή ατμού στη τροφοδοσία. Στη συνέχεια το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με το νερό για να σχηματίσει διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο μέσω της αντίδρασης Water-Gas Shift, WGS. Επιπλέον, υπάρχουν ειδικοί προσροφητές ή μεμβράνες ώστε να διαχωρίσουν το υδρογόνο από το ρεύμα εξόδου.

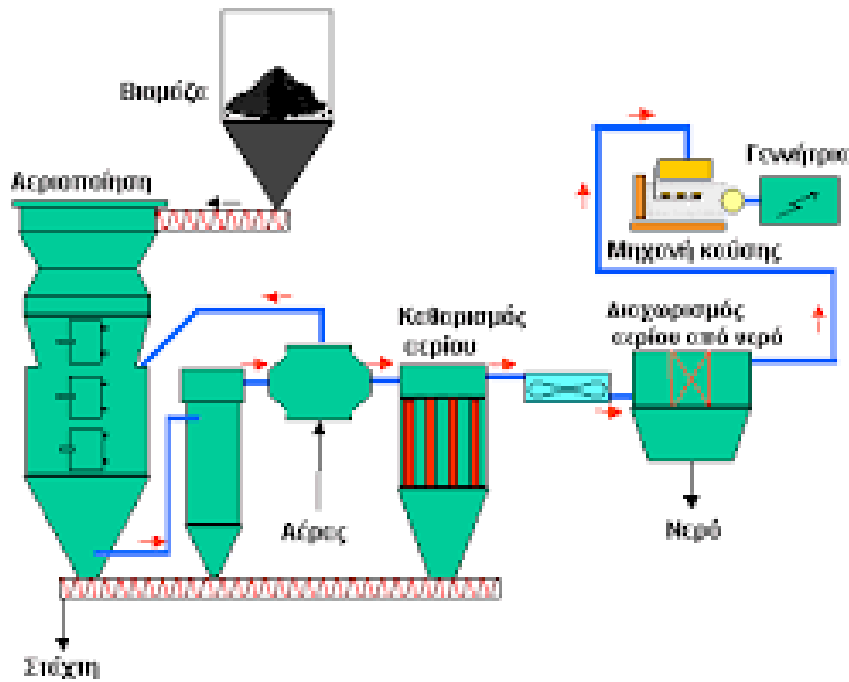


Η Αντίδραση 1-8 αποτελεί παράδειγμα διάσπασης γλυκόζης ως υποκατάστατο της κυτταρίνης και η Αντίδραση 1-9 περιγράφει την αντίδραση WGS.



Η πυρόλυση είναι η αεριοποίηση της βιομάζας απουσία οξυγόνου. Η βιομάζα δεν αεριοποιείται τόσο εύκολα όπως ο άνθρακας και παράγει άλλες ενώσεις υδρογονανθράκων. Ως αποτέλεσμα, γίνεται αναγκαίο, ένα επιπλέον βήμα για την αναμόρφωση αυτών των υδρογονανθράκων παρουσία καταλύτη για να παραχθεί ένα καθαρό μείγμα αερίου σύνθεσης υδρογόνου, μονοξειδίου του άνθρακα και διοξειδίου του άνθρακα. Στη συνέχεια, όπως και στη διαδικασία αεριοποίησης για την παραγωγή υδρογόνου, μέσω της WGS μετατρέπεται το μονοξείδιο του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα. Το παραγόμενο υδρογόνο στη συνέχεια διαχωρίζεται και καθαρίζεται [18].





Σχήμα 1.5 Σύστημα παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα

### 1.3 Βιοαέριο

Το βιοαέριο είναι ένα ανανεώσιμο καύσιμο το οποίο προέρχεται από αποδόμηση οργανικής ύλης από αναερόβιους μικροοργανισμούς (αναερόβια χώνευση). Η οργανική ύλη μπορεί να προέρχεται από υγρά απόβλητα, απόβλητα τροφίμων και απορρίμματα ζώων. Το βιοαέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο (45-70%) και διοξείδιο του άνθρακα (30-55%). Μπορεί επίσης να περιέχει μικρές ποσότητες υδρόθειου και σιλοξανίου. Το ποσοστό των αερίων ποικίλει ανάλογα με το είδος της οργανικής ύλης. Συνήθως οι εγκαταστάσεις οι οποίες παράγουν βιοαέριο είναι η επεξεργασία των λυμάτων (ΕΕΛ) και στερεών αποβλήτων (ΑΣΑ). Το βιοαέριο με την καύση του επιτυγχάνει παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας [19].

### 1.4 Μεταφορά Υδρογόνου

Το υδρογόνο μεταφέρεται με διάφορους τρόπους και αυτό εξαρτάται από την φάση που βρίσκεται (υγρή ή αέρια). Ο τρόπος μεταφοράς εξαρτάται από την ζήτηση και τη τοπογραφία της εκάστοτε περιοχής. Οι περιοχές με μεγάλες απαιτήσεις σε υδρογόνο απαιτούν τη χρήση ειδικά κατασκευασμένων αγωγών για την μεταφορά του. Σε περιοχές μικρής ζήτησης και λόγω γεωλογικών και τοπογραφικών λόγων, το υδρογόνο μεταφέρεται σε υγρή μορφή μέσω βυτιοφόρων.

Η μεταφορά του υδρογόνου είναι ιδιαίτερα ακριβή και απαιτεί δρακόντεια μέτρα ασφαλείας. Ωστόσο, με την εξέλιξη της τεχνολογίας και των υλικών γίνονται βήματα προόδου για την μείωση του κόστους, την ελαχιστοποίηση διαρροής υδρογόνου και την αύξηση των μέτρων ασφαλείας [20].

### 1.4.1 Μεταφορά αέριου υδρογόνου

Το αέριο υδρογόνο μπορεί να μεταφερθεί είτε με φορτηγά είτε μέσω υπόγειων αγωγών, απευθείας από τους χώρους παραγωγής του σε ειδικά διαμορφωμένους χώρους αποθήκευσης. Τα φορτηγά που μεταφέρουν αέριο υδρογόνο ονομάζονται σωληνωτά ρυμουλκούμενα. Το αέριο υδρογόνο συμπιέζεται σε πιέσεις 180 bar ή υψηλότερες σε μεγάλους κυλίνδρους που στοιβάζονται στο ρυμουλκούμενο που μεταφέρει το φορτηγό. Αυτό δίνει την εμφάνιση μακριών σωλήνων, εξ ου και το όνομα tube trailer. Οι αγωγοί που θα μεταφέρουν το υδρογόνο θα πρέπει να είναι ειδικά κατασκευασμένοι ώστε να είναι ανθεκτικοί σε υψηλές πιέσεις και να μην διακινδυνεύεται η ακεραιότητα τους [21].

### 1.4.2 Μεταφορά υγρού υδρογόνου

Το υδρογόνο για να μπορεί να μεταφερθεί σε βυτιοφόρα και δεξαμενόπλοια θα πρέπει να μετατραπεί από αέριο σε συμπιεσμένο υγρό ( $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Αυτό σημαίνει ότι οι δεξαμενές θα πρέπει να είναι αυστηρών προδιαγραφών ακολουθώντας το ανάλογο πρωτόκολλο ασφαλείας [2].

## 1.5 Αποθήκευση Υδρογόνου

Η αποθήκευση του υδρογόνου αποτελεί από τα πιο δύσκολα στάδια για την αποτελεσματική και εύχρηστη μετάβαση στο υδρογόνο από τα συμβατικά καύσιμα. Το υδρογόνο ως μόριο είναι το πιο ελαφρύ και με τριπλάσιο ενεργειακό περιεχόμενο από τα άλλα συμβατικά καύσιμα. Όμως, σε βάση όγκου αυτό αντιστρέφεται, διότι απαιτούνται 11 Lt για να αποθηκευτεί 1 gr  $\text{H}_2$ . Επίσης χρειάζονται δεξαμενές υψηλής πίεσης (πίεση 350–700 bar). Η αποθήκευση του υδρογόνου ως υγρό απαιτεί κρυογονικές θερμοκρασίες, επειδή το σημείο βρασμού του υδρογόνου, όπως αναφέρθηκε, σε ατμοσφαιρική πίεση είναι  $-252,8^{\circ}\text{C}$ . Το υδρογόνο μπορεί επίσης να αποθηκευτεί στις επιφάνειες στερεών υλικών (προσρόφηση) [2].

### 1.5.1 Αποθήκευση Υδρογόνου σε Κρυογενική δεξαμενή ως υγρό

Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί κρυογονικά σε υγρή μορφή. Απαιτούνται χαμηλές θερμοκρασίες ώστε να μην αλλάξει φάση. Το υγρό υδρογόνο έχει υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα από το αέριο υδρογόνο. Επιπλέον, οι δεξαμενές αποθήκευσης και οι εγκαταστάσεις για κρυογονική αποθήκευση υγρού υδρογόνου πρέπει να είναι μονωμένες για να αποτρέπεται η εξάτμιση, από οποιονδήποτε εξωτερικό παράγοντα, λόγω αγωγιμότητας, μεταφοράς ή ακτινοβολίας. Οι δεξαμενές  $\text{LH}_2$  (Liquid Hydrogen) μπορούν να κυμαίνονται από  $1.5\text{ m}^3$  (100 kg) έως  $75\text{ m}^3$  (5000 kg). Η τεχνολογία  $\text{LH}_2$  δεν χρησιμοποιείται συχνά για διάφορους λόγους. Πρώτον, περίπου το 35% της ενέργειας του καυσίμου χρησιμοποιείται για τη μετατροπή της αέριας φάσης σε υγρή (τρεις φορές περισσότερη ενέργεια από ό,τι απαιτείται για τη συμπίεσή του). Δεύτερον, λόγω της θερμοκρασίας ζέσης του υδρογόνου, το  $\text{LH}_2$  μπορεί να εξατμιστεί

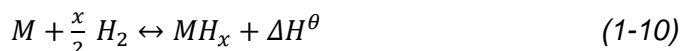
ακόμη και σε δεξαμενές υψηλής μόνωσης. Τρίτον, η πίεση  $\text{LH}_2$  αυξάνεται γρήγορα καθώς η θερμότητα απορροφάτε από το περιβάλλον. Επομένως, γίνεται κατανοητό ότι η κρυογονική αποθήκευση είναι συμφέρουσα μόνο για μεγάλους ρυθμούς παραγωγής και περιόδους αποθήκευσης [22].

### 1.5.2 Αποθήκευση Υδρογόνου ως συμπιεσμένο αέριο

Το συμπιεσμένο υδρογόνο είναι μια μορφή αποθήκευσης όπου το αέριο υδρογόνο διατηρείται υπό πίεση για να αυξηθεί η πυκνότητα αποθήκευσης. Το συμπιεσμένο υδρογόνο αποθηκεύεται συνήθως σε δεξαμενές υδρογόνου 350 bar (5.000 psi) και 700 bar (10.000 psi), όπου χρησιμοποιούνται συνήθως σε οχήματα υδρογόνου. Αυτές οι δεξαμενές είναι κυλινδρικής μορφής με υψηλή ποιότητα υλικού κατασκευής συνήθους Type 4 Carbon-Composite, δηλαδή μια δεξαμενή κατασκευασμένη από ανθρακονήματα, με εσωτερική επένδυση από πλαστικό πολυαμιδίου ή πολυαιθυλενίου. Τα κύρια χαρακτηριστικά του είναι ότι έχει μικρό βάρος και πολύ υψηλή αντοχή. Αποτελεί φθηνότερη επιλογή και με καλύτερο χρόνο φόρτισης συγκριτικά με τις δεξαμενές  $\text{LH}_2$ . Το κύριο μειονέκτημα τους είναι η ασφάλεια, σε περίπτωση φθοράς της δεξαμενής από ατύχημα ή διάβρωση με αποτέλεσμα την ταχεία εκκένωση του υδρογόνου που αποτελεί εκρηκτικό αέριο και συνεπώς υψηλή επικινδυνότητα [22].

### 1.5.3 Αποθήκευση Υδρογόνου σε Μέταλλα Υδριδίου

Έχουν μελετηθεί διάφορα μέταλλα τα οποία είναι ικανά να αποθηκεύουν υδρογόνο με τη μορφή υδριδίων ( $\text{MH}_x$ ), μέσω της άμεσης χημειορρόφησης (dissociative chemisorption) του αερίου  $\text{H}_2$ . Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για ηλεκτροθετικά στοιχεία όπως σκάνδιο, ύτριο, λανθανίδες, ακτινίδες.



- M : μέταλλο ή κράμα
- x: συγκέντρωση υδρογόνου και
- $\Delta H^\theta$  : ενθαλπία σχηματισμού υδριδίου.

Αξίζει να αναφερθεί όμως ότι μεμονωμένα στοιχεία συνήθως δεν είναι κατάλληλα ως πρακτικά υλικά αποθήκευσης υδρογόνου λόγω της κακής ικανότητας αποθήκευσης ή της απαίτησης υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων για την προσρόφηση ή αποδέσμευση του  $\text{H}_2$ . Για παράδειγμα, το  $\text{TiH}_2$  απαιτεί θερμοκρασίες έως και  $800^\circ\text{C}$  για την πλήρη απελευθέρωση υδρογόνου.

Ο σχηματισμός των υδριδίων εξαρτάται κυρίως από την ενθαλπία σχηματισμού κραμάτων υδριδίου και την εντροπία που μπορεί να υπολογιστεί θεωρητικά. Η ενθαλπία προσδιορίζει τη θερμοκρασία και πίεση του υλικού αποθήκευσης υδρογόνου. Ενώ, η εντροπία διέπεται κυρίως από την εντροπία του αερίου υδρογόνου που χάνεται κατά την υδρογόνωση. Για να επιτευχθεί η επιθυμητή αντοχή δεσμού, στοιχεία με χαμηλές και υψηλές τιμές ενθαλπίας αναμιγνύονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν ένα κράμα. Μέχρι σήμερα μεταξύ πολλών υδριδίων, τα διαμεταλλικά και τα κράματα στερεών διαλυμάτων έχουν αποδειχθεί ότι έχουν την ικανότητα να αποθηκεύουν το υδρογόνο σε συνθήκες περιβάλλοντος. Αυτά περιλαμβάνουν τα  $\text{TiFe}$ ,  $\text{TiMn}_2$ ,  $\text{LaNi}_5$  και  $\text{Ti-V-Cr}$  ως μητρικά κράματά τους.

Η σύνθεση του MH λαμβάνει χώρα σε 3 επαναλαμβανόμενα στάδια:

- i. σχηματισμός κράματος
- ii. ανόπτηση/χημικές/μηχανικές επεξεργασίες
- iii. ενεργοποίηση του κράματος.

Άλλες μέθοδοι περιλαμβάνουν την επιφανειακή επεξεργασία για αντοχή στην οξείδωση ή καταλυτικά πρόσθετα για μείωση της ενεργοποίησης για την προσρόφηση  $H_2$ . Ως εκ τούτου, κατά τη διάρκεια της συνθετικής διαδικασίας του κράματος, οι ιδιότητες του MH μπορούν να προσαρμοστούν ώστε να πληρούν συγκεκριμένες ιδιότητες υδρογόνου. Μερικές από τις διαδικασίες σύνθεσης περιλαμβάνουν το τόξο και την επαγωγική θήξη, τη μηχανική άλεση και τη διαδικασία ψυχρής έλασης/στρέψης. Τέλος, κρίνεται σημαντικό να υπάρχει η κατάλληλη επιλογή MH που να ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των εφαρμογών, που συνήθως εμπίπτουν σε μια συγκεκριμένη κατηγορία διμεταλλικών υδριδίων, ωστόσο, η μεγάλη ποικιλία MH με τις διάφορες ιδιότητές τους καθιστά τη διαδικασία επιλογής εξαιρετικά δύσκολη [23] .

## 1.6 Προβλήματα Υδρογόνου

Η μετάβαση της χρήσης του υδρογόνου ως καύσιμο είναι μια πρόκληση που αντιμετωπίζει η παγκόσμια βιομηχανία. Όμως, όλα τα σημαντικά σενάρια προοπτικών ενέργειας δείχνουν ότι το  $H_2$  και οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας θα είναι οι κύριοι μοχλοί προς την παγκόσμια μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου.

Αρχικά, το κύριο πρόβλημα είναι η αναζήτηση λύσης για την ομαλή μετάβαση προς την νέα τεχνολογία από την ήδη υπάρχουσα, δηλαδή των σημερινών συμβατικών καυσίμων (πετρέλαιο, βενζίνη) οι οποίες καθορίζουν τις παγκόσμιες αγορές. Επίσης, η αβεβαιότητα είναι αναπόσπαστο μέρος του δικτύου εφοδιαστικής αλυσίδας υδρογόνου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα δίκτυα παραγωγής υδρογόνου δεν έχουν ακόμη ώριμη υποδομή και ο σχεδιασμός των δικτύων προορίζεται στην κάλυψη πιθανών απαιτήσεων. Ακόμη η μετάβαση χρειάζεται τεράστιες επενδύσεις καθώς και απόλυτο συμβιβασμό από τα πολιτικά πρόσωπα των κρατών. Το υδρογόνο όπως αναφέρθηκε παραπάνω, είναι ένα πολύ μικρό, διαβρωτικό και ευκίνητο μόριο με αποτέλεσμα να διαφεύγει εύκολα στο μέσο αποθήκευσης που βρίσκεται (πχ. ρεζερβουάρ). Για να γίνει αντιληπτό αυτό αναφέρεται ότι τα 200 Lt υδρογόνου αδειάζουν σε 10 μέρες σε ένα ντεπόζιτο αυτοκινήτου. Ο όγκος αποθήκευσης αποτελεί επίσης πρόβλημα για την βιομηχανία. Έχει υπολογιστεί ότι απαιτούνται 11 Lt αερίου  $H_2$  για την αποθήκευση 1 gr υγρού  $H_2$  που σημαίνει ότι η υγροποίηση, η οποία γίνεται κοντά στο απόλυτο μηδέν ( $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), είναι μια λύση αλλά απαιτεί το 40% της ενέργειας του. Η μελέτη που έχει γίνει στις φυσικές και χημικές του ιδιότητες οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχει υψηλός κίνδυνος σχετικά με την ασφάλεια στην παραγωγή, διανομή και αποθήκευση, που πρέπει να αντιμετωπιστεί πριν να επιτευχθεί οποιαδήποτε ευρεία χρήση. Η χαμηλή ελάχιστη ενέργεια ανάφλεξης του μείγματος με τον αέρα είναι ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα του υδρογόνου. Αυτό είναι λιγότερο επικίνδυνο από όσο φαίνεται. Το υδρογόνο είναι ένα εύφλεκτο αέριο με μεγάλο εύρος αναφλεξιμότητας (4–75% κατ' όγκο) και σχετικά χαμηλή ενέργεια ανάφλεξης (0.02 millijoules). Έχει εξαιρετικά

χαμηλή πυκνότητα και επομένως πρέπει να διατηρείται σε υψηλή πίεση (εύρος 10.000–15.000 psi) για να παράγει επαρκή μάζα για πρακτική εφαρμογή. Σε περίπτωση διαρροών, διαπιστώθηκε ότι τα καύσιμα  $H_2$  είναι ασφαλέστερα από τα καύσιμα με βάση τους υδρογονάνθρακες όπως η βενζίνη, επειδή ανεβαίνουν γρήγορα και διαχέονται γρήγορα στην ατμόσφαιρα, περιορίζοντας την πιθανότητα ανάφλεξής τους. Επιπλέον, το υδρογόνο δεν είναι τοξικό, είναι πολύ ελαφρύτερο από τον αέρα και εξαφανίζεται γρήγορα, επιτρέποντας στο καύσιμο να διασπαρθεί σχετικά γρήγορα εάν το καύσιμο διαρρεύσει, καθιστώντας το πιο ασφαλές από άλλα αέρια. Το πρωταρχικό πρόβλημα ασφάλειας είναι ότι εάν υπάρξει μια διαρροή που δεν εντοπιστεί έγκαιρα και το αέριο συγκεντρωθεί σε μια περιορισμένη περιοχή μικρού όγκου, μπορεί να πυροδοτήσει μια έκρηξη. Το υδρογόνο μπορεί επίσης να “επιτεθεί” και να καταστρέψει ορισμένα υλικά που είναι κατασκευασμένα όπως δοχεία αποθήκευσης, σωλήνες, βαλβίδες και άλλου εξοπλισμού στο σημείο της διαρροής [2], [24].

## 1.7 Κυψελίδες Καυσίμου (fuel cells)

### 1.7.1 Αρχή λειτουργίας

Οι κυψέλες καυσίμου είναι ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο που μετατρέπει τη χημική ενέργεια ενός καυσίμου και ενός οξειδωτικού παράγοντα σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω ενός ζεύγους αντιδράσεων οξειδοαναγωγής. Θα μπορούσε να παρομοιαστεί σαν μπαταρία με τη διαφορά ότι η ενέργεια δεν είναι αποθηκευμένη, δεν εξαντλείται και δεν χρειάζεται επαναφόρτιση. Οι κυψέλες καυσίμου παράγουν ηλεκτρισμό και θερμότητα εφόσον παρέχεται καύσιμο. Μια κυψέλη καυσίμου αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια - ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο (την άνοδο) και ένα θετικό ηλεκτρόδιο (την κάθοδο) - τοποθετημένα γύρω από έναν ηλεκτρολύτη. Αν το καύσιμο είναι το υδρογόνο τότε, ένας καταλύτης στην άνοδο διαχωρίζει τα μόρια υδρογόνου σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια που ακολουθούν διαφορετικές πορείες προς την κάθοδο. Τα ηλεκτρόνια διέρχονται από ένα εξωτερικό κύκλωμα, δημιουργώντας μια ροή ηλεκτρισμού. Τα πρωτόνια με την σειρά τους μεταφέρονται μέσω του ηλεκτρολύτη στην κάθοδο, όπου ενώνονται με το οξυγόνο και τα ηλεκτρόνια για να γίνει παραγωγή θερμότητας και νερού.

Οι χημικές αντιδράσεις των παραπάνω βημάτων περιγράφονται ακολούθως:  
**Στην άνοδο:**



**Στην κάθοδο:**



**Ολική αντίδραση:**



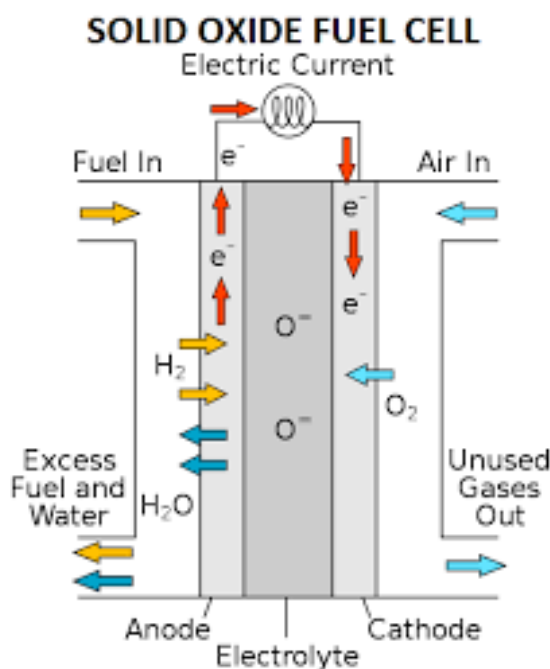
Οι αντιδράσεις 1-11, 1-12, 1-13 σε μία απλή κυψέλη καυσίμου παράγουν περίπου 0.7 Volts. Προκειμένου να παραχθούν μεγαλύτερες (και πρακτικά αξιοποιήσιμες) τάσεις, χρησιμοποιούνται περισσότερες κυψέλες σε σειρά (fuel cell stack) [25].

### 1.7.2 Κελί Καυσίμου ως «ανανεώσιμος κινητήρας»

Οι κυψέλες καυσίμου όπως αναφέρθηκε αποτελεί μια αξιοσημείωτη επιλογή έναντι των άλλων συμβατικών μεθόδων. Πρώτον, οι κυψέλες καυσίμου προσφέρουν ηλεκτρική ενέργεια χωρίς εκπομπή ρύπων. Δεύτερον έχουν την δυνατότητα εφαρμογής στην βιομηχανία, στην ηλεκτροκίνηση και κυρίως στην αυτοκινητοβιομηχανία που κατέχει το μεγαλύτερο ποσοστό εκπεμπόμενων αέριων ρύπων(συμβατικά καύσιμα).

Οι ηλεκτροχημικές διατάξεις είναι έτσι κατανοημένες ώστε κατά την διάρκεια μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια να εκπέμπεται ελάχιστη θερμότητα με απόδοση ( $\epsilon > 70\%$ ) αποφεύγοντας την κλασσική στοιχειοθεσία που προϋποθέτει τη μετάβαση από θερμική και μηχανική ενέργεια ( $\epsilon \leq 30\%$ , τύπου Carnot). Επίσης, η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από κυψέλες καυσίμου αποτελεί μέθοδο φιλική προς το περιβάλλον καθώς η λειτουργία τους σχετίζεται με χαμηλές και ελεγχόμενες εκπομπές ρύπων [2].

### 1.7.3 Χαρακτηριστικά Κυψελίδων Καυσίμου



Σχήμα 1.6 Κυψελίδα καυσίμου με καύσιμο υδρογόνο

Η παραπάνω εικόνα αναπαριστά μια κυψέλη καυσίμου η οποία έχει ως καύσιμο το H<sub>2</sub> (Υδρογόνο) και ως οξειδωτικό τον αέρα. Μια κυψέλη καυσίμου δομείται σε τρία μέρη.

- Την κάθοδο, η οποία τροφοδοτείται συνεχώς με οξειδωτικό συνήθως τον ατμοσφαιρικό αέρα.
- Την άνοδο, η οποία τροφοδοτείται συνεχώς με αναγωγικό καύσιμο (υδρογόνο).
- Τον ηλεκτρολύτη.

Αυτά αποτελούν μια ολοκληρωμένη διάταξη που έχουν ως αποτέλεσμα την ολοκλήρωση μιας χημικής αντίδρασης, η οποία πραγματοποιείται σε δύο

επιμέρους ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, τις λεγόμενες ημιαντιδράσεις (half reactions) ή και αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου (charge transfer reactions) με απόρροια τη συνεχή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Ο ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι ένα στερεό ή ένα υγρό το οποίο λειτουργεί ως διαχωριστής των αντιδρώντων στα δύο μέρη της κυψέλης και μονώνει ηλεκτρονικά την άνοδο και την κάθοδο. Επίσης λειτουργεί ως ιοντική γέφυρα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, της ανόδου και της καθόδου. Είναι σημαντικό ο ηλεκτρολύτης να μην είναι καλός ηλεκτρονιακός αγωγός.

Ο ηλεκτρολύτης (electrolyte) μπορεί να είναι για παράδειγμα ύττρια (YSZ) σταθεροποιημένη με ζirkόνια ( $ZrO_2$ ), η οποία είναι ένας αγωγός ιόντων  $O^{2-}$ , που αποτελεί γέφυρα μεταφοράς (flux) των ιόντων  $O^{2-}$ , που σχηματίζονται στην κάθοδο, προς την άνοδο όπου θα γίνει η μετατροπή του καύσιμου υδρογόνου ( $H_2$ ) σε νερό ( $H_2O$ ).

Τα ιόντα  $O^{2-}$  με την “ελεύθερη” μεταφορά τους, ως κινούσα δύναμη της εν λόγω μεταφοράς είναι το διαφορετικό ηλεκτροχημικό δυναμικό του  $O^{2-}$  στις δύο διεπιφάνειες (άνοδου-καθόδου). Το παραπάνω γίνεται με την προϋπόθεση ότι παρέχεται στο κελί καύσιμο υδρογόνο και οξειδωτικό συνεχώς. Ακόμη θα πρέπει το εξωτερικό κύκλωμα να είναι κλειστό με ένα φορτίο αντίστασης ( $R_{ex}$ ), ώστε πραγματοποιείται ο κύκλος του ηλεκτρονιακού φορτίου. Επισημαίνεται ότι στο εσωτερικό του κελιού μετακινούνται ιόντα ενώ στο εξωτερικό κύκλωμα ηλεκτρόνια.

Η παραπάνω διεργασία αφορά τη μεταφορά ηλεκτρικών φορτίων δια μέσου ενός ηλεκτρικού πεδίου με δυναμικό  $V_{cell}$ , που αντιπροσωπεύει τη διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται στα δύο ηλεκτρόδια της κυψελίδας. Επομένως, αυτή η διατεταγμένη κίνηση φορτίων εντός ηλεκτρικού πεδίου, σύμφωνα με τη φυσική έχει ως κατάληξη την παραγωγή ηλεκτρικού έργου  $W$  (J/mol) [2]:

$$W = -nFV_{cell} \quad (1-14)$$

- $n$ : φορτίο ιόντος
- $F$ : σταθερά Faraday (=96.484 Cb/mol)
- $V_{cell}$ : δυναμικό λειτουργίας κυψέλης σε Volt

#### 1.7.4 Τύποι Κυψελίδων Καυσίμου

Οι τύποι κυψελών καυσίμου ταξινομούνται με βάση τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν και την θερμοκρασία λειτουργίας τους. Άρα είναι κατανοητό ότι η εφαρμογή μιας συγκεκριμένης τύπου κυψέλης, όσο και το κόστος της καθορίζονται από τους παραπάνω παράγοντες. Παραδείγματος χάριν, μια κυψέλη καυσίμου η οποία λειτουργεί σε θερμοκρασίες (>700°C) δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αυτοκίνητο λόγω υψηλής επικινδυνότητας.

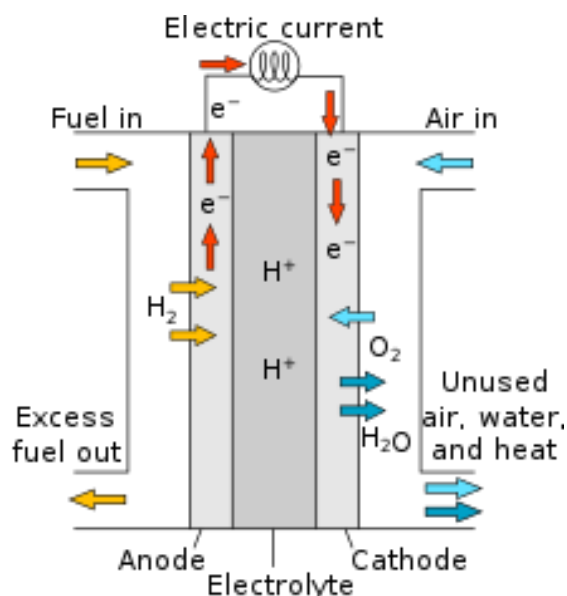
Οι διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω:

##### 1) Κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC)

Οι κυψέλες πολυμερικής μεμβράνης χρησιμοποιούν μια ειδική μεμβράνη πολυμερούς υλικού ως στερεό ηλεκτρολύτη, ο οποίος είναι αγωγός ιόντων πρωτονίου. Η μεμβράνη απαιτεί υψηλές ποσότητες ροφημένου νερού για να άγει αποτελεσματικά πρωτόνια. Πλεονέκτημα τους, η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας και η απουσία άλλων ανεπιθύμητων υγρών ελαχιστοποιούν την



διάβρωση των ηλεκτροδίων. Η βιομηχανία βρίσκεται στο στάδιο επίδειξης και αναζητά λύσεις σε ότι αφορά το κόστος μεμβράνης και ηλεκτροδίων-καταλυτών, την δηλητηρίαση από μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα που περιέχεται στο καύσιμο  $H_2$  (αναμόρφωση υδρογονάνθρακα) και τέλος την διαχείριση θερμότητας. Τα κελιά επιτυγχάνουν πυκνότητες ισχύος της τάξης των  $500-600 \text{ mW/cm}^2$  σε δυναμικά λειτουργίας  $0.6-0.7 \text{ V}$  [2].

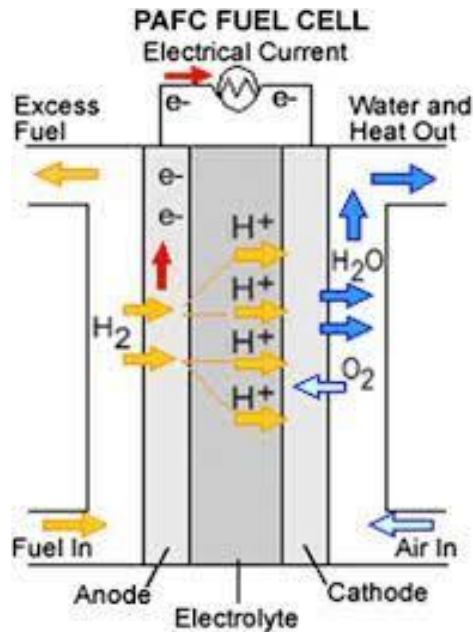


Σχήμα 1.7 Κυψελίδα καυσίμου Πολυμερικής μεμβράνης

## 2) Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC)

Ο ηλεκτρολύτης στις κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος αποτελείται από πυκνό φωσφορικό οξύ, με θερμοκρασία λειτουργίας  $150-200^\circ\text{C}$ . Τα ηλεκτρόδια-καταλύτες είναι πλατίνα (Pt) και κράματα πλατίνας υποστηριγμένα σε κατάλληλα επεξεργασμένο άνθρακα. Η διασπορά του ευγενούς μετάλλου πάνω στον άνθρακα αποδίδει υψηλό εμβαδόν καταλυτικής ενεργότητας με ελάχιστο φορτίο ευγενούς μετάλλου που συνεπάγεται χαμηλό κόστος κατασκευής τέτοιου τύπου κυψελών. Παρόλο που η προσρόφηση φωσφορικών ιόντων στην κάθοδο αυξάνει την πολωσιμότητα της, αυτό πρέπει πάντα να αποφεύγεται στην ανάπτυξη ηλεκτροδίων για κελιά καυσίμου διότι οδηγεί σε αύξηση της υπέρτασης ενεργοποίησης, με την απουσία νερού σε υγρή φάση στην κυψελίδα. Τέλος η θερμοκρασία των  $200^\circ\text{C}$  όπως αναφέρθηκε βοηθάει την αντοχή των ηλεκτροδίων και δεν παρουσιάζει απενεργοποίηση, από την παρουσία μονοξειδίου του άνθρακα CO συγκέντρωσης έως και  $1.5\%$  που πιθανόν να περιέχεται στο καύσιμο  $H_2$  (π.χ μέσω αναμόρφωσης από υδρογονάνθρακες) [2].

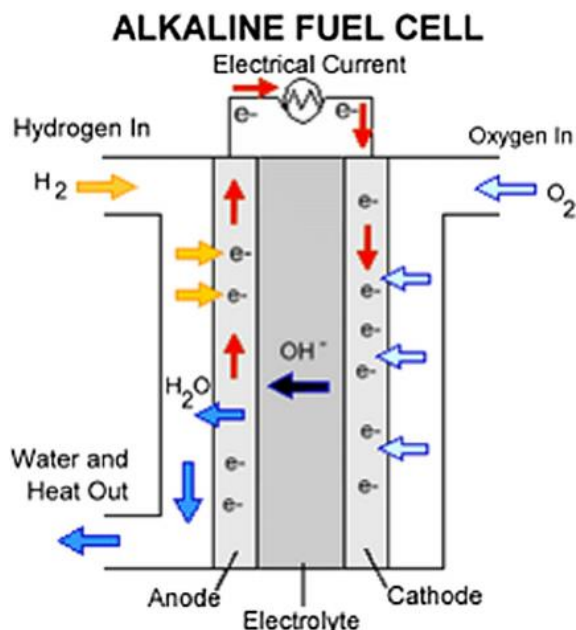




Σχήμα 1.8 Κυψελίδα καυσίμου Φωσφορικού οξέος

### 3) Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (Alkaline Fuel Cell, AFC)

Στις κυψέλες καυσίμου τύπου αλκαλίου, ο ηλεκτρολύτης είναι πυκνό καυστικό κάλιο. Το καύσιμο υδρογόνο  $H_2$  και το οξειδωτικό  $O_2$  βρίσκονται σε σχετικά υψηλή πίεση. Το κόστος κατασκευής της αλκαλικής κυψέλης καυσίμου δεν είναι ιδιαίτερα υψηλό λόγω του ότι δεν χρησιμοποιούνται ευγενή μέταλλα ως ηλεκτροκαταλύτες. Επίσης η αναγωγή του οξυγόνου είναι πιο εύκολη σε αλκαλικά μέσα από ότι σε οξέα. Σημαντικό είναι η απαίτηση πλήρους καθαρού οξυγόνου διότι οποιαδήποτε παρουσία μονοξειδίου ή διοξειδίου του άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης. Μειονέκτημα αυτού του τύπου κυψελών αποτελεί ο καθαρισμός του καυσίμου αλλά και του οξειδωτικού γεγονός που σημαίνει αύξηση του κόστους [2].



Σχήμα 1.9 Αλκαλική κυψέλη καυσίμου

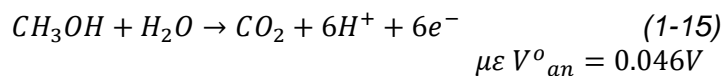
4) Κυψέλες καυσίμου απευθείας χρήσης αλκοόλης (Direct Alcohol Fuel Cells, DAFCs)

Τέτοιοι τύποι κυψελών μπορούν να αναμορφώνουν στην άνοδο έναν υδρογονάνθρακα για την παραγωγή υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα, αέρια τα οποία χρησιμοποιούνται ως καύσιμο. Το καύσιμο θα μπορούσε να είναι η ένωση της (βιο)μεθανόλης ή (βιο)αιθανόλης τα οποία θα τροφοδοτούν απευθείας την κυψέλη. Η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται απευθείας από την αναμόρφωση της αλκοόλης στην άνοδο. Πλεονεκτήματα αυτών των κυψελών είναι, η μη απαραίτητη παραγωγή  $H_2$  σε ξεχωριστό αναμορφωτή και η ασφαλέστερη μεταφορά της υγρής αλκοόλης έναντι της μεταφοράς και αποθήκευσης του  $H_2$ . Από την άλλη μεριά, η απόδοση τους είναι μικρότερη σε σχέση με τους άλλους τύπους κυψελών καυσίμου. Για την βελτίωση της απόδοσης, έχει βρεθεί ότι η αναβάθμιση των μεμβρανών ανταλλαγής πρωτονίων ως ηλεκτρολύτες με επακόλουθο την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας είναι μια λύση.

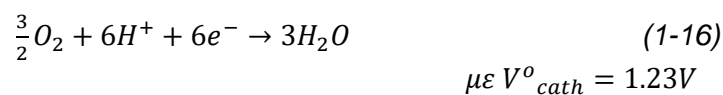
Τα τελευταία χρόνια έχουν κερδίσει το ενδιαφέρον των επιστημών αυτό το είδος κυψελών, λόγω του ότι η βιοαιθανόλη ( $CH_3CH_2OH$ ) προέρχεται από την ζύμωση της βιομάζας και αποτελεί ανανεώσιμο βιοκαύσιμο.

Σημαντικό είναι ο ηλεκτρολύτης να είναι όξινος ώστε να απορρίπτει το  $CO_2$  το οποίο είναι γνωστό ότι σε αλκαλικά διαλύματα σχηματίζει ανθρακικά άλατα. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούνται μόνο ηλεκτρολύτες στερεού πολυμερούς

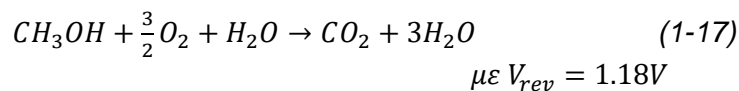
Για παράδειγμα μια κυψέλη καυσίμου απευθείας χρήσης αλκοόλης(βιομεθανόλη) τροφοδοτείται με μεθανόλη  $CH_3OH$  μαζί με υδρατμό στην άνοδο, δηλαδή:



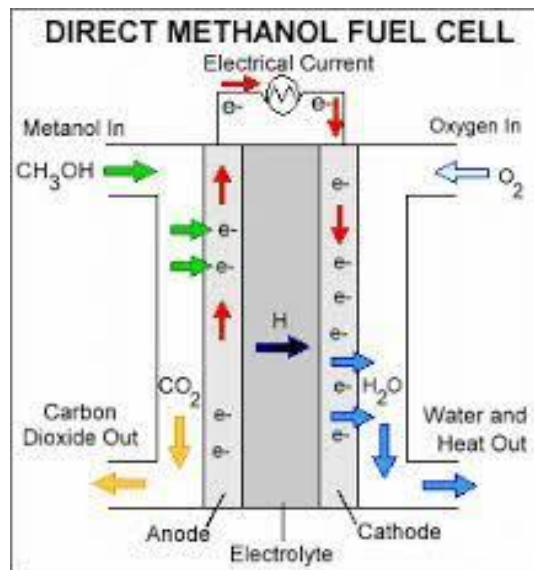
Το  $V^o_{an}$  είναι το ανοδικό δυναμικό ισορροπίας που αναπτύσσεται στην κυψέλη. Τα παραγόμενα πρωτόνια διέρχονται διαμέσου του ηλεκτρολύτη κατευθυνόμενα στη κάθοδο όπου αντιδρούν με το οξυγόνο για να παράγουν νερό  $H_2O$ . Ακολουθεί η ηλεκτροχημική ημι-αντίδραση 1-16:



Το  $V^o_{cath}$  είναι το καθοδικό αναπτυσσόμενο δυναμικό ισορροπίας. Η συνολική Αντίδραση 1-17 περιγράφεται ακολούθως:



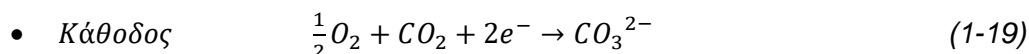
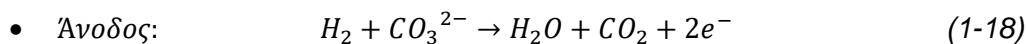
Το  $V_{rev}$  είναι το ιδανικό αντιστρεπτό δυναμικό ισορροπίας της κυψέλης. Το παραπάνω φανερώνει την μέγιστη απόδοση σε αντιστρεπτές συνθήκες, όμως αυτό δεν συμβαίνει ποτέ σε πραγματικές συνθήκες. Τέλος, το κυριότερο πρόβλημα είναι η αργή ταχύτητα της αντίδρασης ανόδου [2].



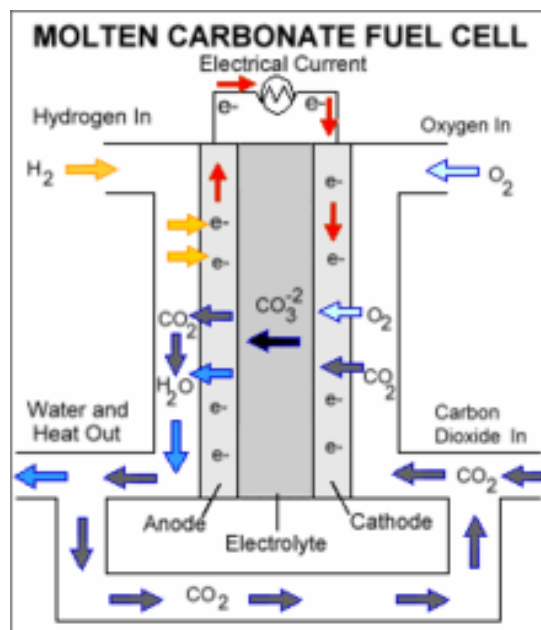
Σχήμα 1.10 Κυψέλη καυσίμου με απευθείας χρήση αλκοόλης

5) *Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFs)*

Ο ηλεκτρολύτης στις κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων αποτελείται από συνδυασμό ανθρακικών αλάτων σε μια μήτρα  $\text{LiAlO}_2$ . Τα ανθρακικά ιόντα  $\text{CO}_3^{2-}$  είναι υπεύθυνα για την κίνηση του ρεύματος. Τόσο η άνοδος όσο και η κάθοδος των κελιών βασίζεται στο νικέλιο (Ni). Οι ηλεκτροχημικές ημι-αντιδράσεις 1-18, 1-19 που πραγματοποιούνται είναι οι εξής:



Οι κυψέλες καυσίμου λειτουργούν σε θερμοκρασίες 600-700 °C με μείγμα καυσίμων που περιέχει  $\text{CO}_2$  (προέλευση από αναμόρφωση υδρογονανθράκων). Λόγω της θερμοκρασίας επιτρέπεται η χρήση φθηνών μετάλλων (όχι απαραίτητα ευγενών) [2].

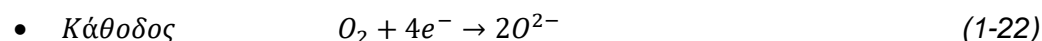
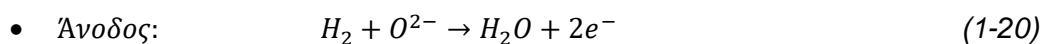


Σχήμα 1.11 Κυψέλη καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων

#### 6) Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)

Στις κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη χρησιμοποιείται ηλεκτρολύτης με βάση το οξείδιο του ζirkονίου  $ZrO_2$ , σταθεροποιημένο με 8% ύπτρια YSZ, το οποίο παρουσιάζει υψηλή αγωγιμότητα ιόντων  $O^{2-}$  σε υψηλές θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας είναι περίπου 900-1100°C που σημαίνει ότι η χρήση των υδρογονανθράκων ως καύσιμο είναι επιτρεπτή. Ο ηλεκτρολύτης με 60% Ni υποστηριγμένο σε YSZ έχει αποδειχτεί ότι εμφανίζει υποσχόμενη απόδοση στην εσωτερική ατμο-αναμόρφωση του υδρογονάνθρακα (π.χ φυσικό αέριο) προς CO και  $H_2$ .

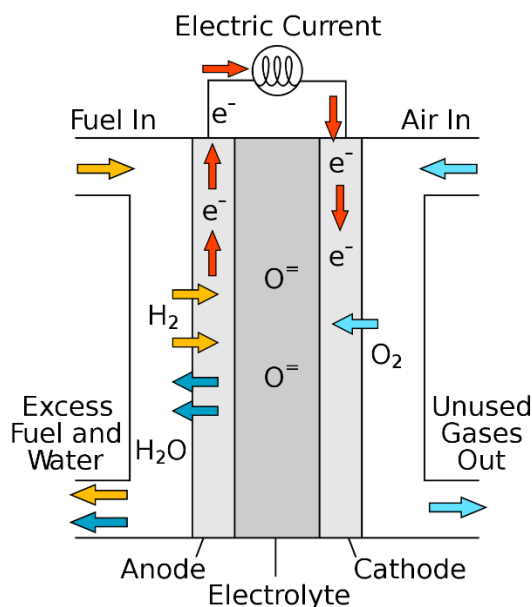
Οι ηλεκτροχημικές Αντιδράσεις 1-20, 1-21 γίνονται βάσει των δύο παραπάνω αερίων στην άνοδο και την κάθοδο:



Η αντίδραση της αναμόρφωσης γίνεται στην άνοδο. Για παράδειγμα, αν ο υδρογονάνθρακας που χρησιμοποιείται είναι το φυσικό αέριο, ακολουθείται η παρακάτω αντίδραση 1-23:



Τα υλικά καθόδου που χρησιμοποιούνται είναι καλοί ιοντικοί και ηλεκτρονιακοί αγωγοί για να τηρούνται άριστες οι ηλεκτρικές ιδιότητες του ηλεκτροδίου. Επίσης πρέπει να είναι υλικά υψηλής αντοχής (π.χ περοβσκιτικής δομής) λόγω των μεγάλων θερμοκρασιών λειτουργίας της κυψέλης. Η τυπική απόδοση των κυψελών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη είναι 70% [2].



Σχήμα 1.12 Κυψέλη καυσίμου στερεού καταλύτη

### 1.7.5 Εφαρμογές κυψελών καυσίμου

Στον Πίνακα 1.4 παρουσιάζονται οι κυριότεροι τύποι κυψελών καυσίμων, με τις θερμοκρασίες και τα καύσιμα λειτουργίας τους. Επίσης, στον Πίνακα εμπεριέχεται η ισχύς που αποδίδει η κάθε κυψέλη καυσίμου και οι αντίστοιχες εφαρμογές της.

Πίνακας 1.4 Επίπεδο ανάπτυξης τύπων κυψελών καυσίμου

Επίπεδο ανάπτυξης τύπων κυψελών καυσίμου					
Τύπος κυψέλης καυσίμου	Ηλεκτρολύτης	T(°C)	Καύσιμο	Ισχύς(kW)	Εφαρμογή
Πολυμερικής Μεμβράνης (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC)	Πολυμερικά υλικά, αγωγοί H <sup>+</sup>	60-80	H <sub>2</sub>	10-50	Μεταφορές και Διάστημα
Φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC)	Πυκνό φωσφορικό οξύ	80-200	H <sub>2</sub>	1-11000	Παραγωγή ηλεκτρισμού και συμπαραγωγή
Αλκαλικές (Alkaline Fuel Cell, AFC)	Πυκνό καυστικό κάλιο	60-80	H <sub>2</sub>	10-100	Μεταφορές και Διάστημα
Απευθείας χρήση αλκοόλη (Direct Alcohol Fuel Cells, DAFCs)	Πολυμερικά υλικά, αγωγοί H <sup>+</sup>	60-130	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH CH <sub>3</sub> OH	0.2	Μεταφορές και Διάστημα
Τηγμένων ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cells, MFCs)	Τηγμένα ανθρακικά άλατα σε μήτρα Li <sub>2</sub> AlO <sub>2</sub>	500-600	H <sub>2</sub>	20	Παραγωγή ηλεκτρισμού και συμπαραγωγή
Στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)	Στερεοί ηλεκτρολύτες	500-1000	H <sub>2</sub> , CO, C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	25	Παραγωγή ηλεκτρισμού και συμπαραγωγή

Οι κυψέλες καυσίμου είναι γνωστές πλέον σε όλα τα ανεπτυγμένα κράτη και το ενδιαφέρον τους προς αυτές έχει στραφεί τα τελευταία χρόνια κυρίως για την απόδοση και τις μηδενικές εκπομπές τους. Η κύρια εφαρμογή των κυψελών καυσίμου και η τρέχουσα και μελλοντική έρευνα γίνεται για τα αυτοκίνητα. Δηλαδή, στόχος είναι ο κινητήρας εσωτερικής καύσης, που λειτουργεί με συμβατικό (πετρέλαιο, φυσικό αέριο, βενζίνη) καύσιμο να αντικατασταθεί με μια κυψέλη καυσίμου συγκεκριμένων προδιαγραφών (π.χ χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας). Η βιομηχανία δικαιολογημένα ασχολείται με την εγκατάσταση κυψελών καυσίμου στην αυτοκινητοβιομηχανία, διότι το μεγαλύτερο ποσοστό των αερίων του θερμοκηπίου ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H/Cs}$ ) προέρχονται από μηχανές εσωτερικής καύσης. Το ίδιο αφορά επαγγελματικά οχήματα, λεωφορεία και λοιπά συστήματα μεταφοράς που και αυτά συμβάλουν στην ρύπανση της ατμόσφαιρας. Συνοπτικά, η αυτοκινητοβιομηχανία στοχεύει αναντίρρητα στα αυτοκίνητα μηδενικών εκπομπών. Όσο αφορά την παραγωγή ηλεκτρισμού τα MCFs, SOFCs και PAFC έχουν την δυνατότητα να καλύψουν (απομακρυσμένες) περιοχές για την παροχή ρεύματος ή να λειτουργούν παράλληλα με το ηλεκτρικό δίκτυο καλύπτοντας τις περιόδους αυξημένης ζήτησης. Τέλος, ο συνδυασμός άλλων μεθόδων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (π.χ φωτοβολταϊκά, ανεμογεννήτριες) με τις κυψέλες καυσίμου μπορούν να προωθήσουν την βιώσιμη ανάπτυξη και να εξαλείψουν την χρήση υδρογονανθράκων [2].

## 2 Ξηρή Αναμόρφωση του μεθανίου(DRM)

### 2.1 Εισαγωγή

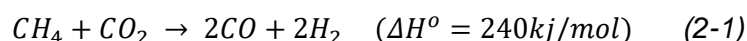
Μέχρι σήμερα τα ορυκτά καύσιμα αποτελούν σημαντικές πηγές ενέργεια. Ωστόσο, η επιστήμη αναζητά νέες μεθόδους οι οποίες να μην επιβαρύνουν το περιβάλλον λόγω των αερίων του θερμοκηπίου. Μιλώντας για ορυκτά καύσιμα, το φυσικό αέριο κυριαρχεί και η παγκόσμια ζήτηση προβλέπεται να αυξάνεται κατά 40% κάθε χρόνο. Επιπλέον, τα αποθέματα πρόκειται να καλύψουν την ζήτηση για τα επόμενα 200 χρόνια. Σύμφωνα με το φαινόμενο του θερμοκηπίου η συγκέντρωση του μεθανίου είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή του  $\text{CO}_2$ . Ωστόσο, το μεθάνιο συμμετέχει 28-36 φορές περισσότερο στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Συνεπώς, θεωρείται αναγκαία η μετατροπή του μεθανίου σε προϊόντα υψηλότερης αξίας καθώς αποτελεί το βασικό συστατικό του φυσικού αερίου και ένα από τα δύο συστατικά του βιοαερίου τα οποία προέρχονται από αποθέματα πετρελαίου και αναερόβιας χώνευσης, αντίστοιχα.

Στην αντίδραση DRM, το  $\text{CO}_2$  και το  $\text{CH}_4$  μετατρέπονται σε αέριο σύνθεσης (syngas) με αναλογία  $\text{H}_2/\text{CO} \rightarrow 1.0$ . Η αντίδραση συμβάλει στην ταυτόχρονη μείωση αερίων θερμοκηπίου και επιπλέον παράγει αέριο σύνθεσης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή χημικών ουσιών όπως η μεθανόλη, το οξικό οξύ, ο διμεθυλαιθέρας και οι οξοαλκοόλες ή για τη σύνθεση υδρογονανθράκων μακράς αλυσίδας. Η γνωστή διεργασία Fischer-Tropsch αποτελείται από μια σειρά αντιδράσεων αερίου σύνθεσης σε μεταλλικούς καταλύτες που παράγουν μια ποικιλία υδρογονανθράκων ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ). Η αναλογία  $\text{H}_2/\text{CO}$  μπορεί να επηρεαστεί από την αντίδραση μετατόπισης του  $\text{CO}$  με ατμό για την παραγωγή  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2$  (WGS) στις διεργασίες παραγωγής μεθανόλης και Fischer-Tropsch. Αξίζει να αναφερθεί ότι η ξηρή αναμόρφωση αποτελεί πηγή ανανεώσιμης ενέργειας διότι μπορεί να γίνει απευθείας διάθεση (in situ) του  $\text{CH}_4$  και του  $\text{CO}_2$  από εγκαταστάσεις

που παράγουν βιοαέριο (π.χ εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων, ΕΕΛ). Παρά τα περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη, η αντίδραση DRM βρίσκεται ακόμα σε αρχικό στάδιο. Το κύριο εμπόδιο που εμποδίζει την εφαρμογή της DRM στη βιομηχανία είναι ο σχηματισμός οπτάνθρακα και η πυροσυσσωμάτωση των σωματιδίων του μετάλλου, που τους οδηγούν σε σταδιακή απενεργοποίηση του καταλύτη [2], [26].

## 2.2 Αντίδραση Ξηρής Αναμόρφωσης του μεθανίου

Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (Dry Reforming of Methane, DRM) είναι η εξής:



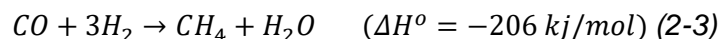
Η αντίδραση μπορεί να οδηγήσει σε ικανοποιητικούς ρυθμούς, σε υψηλές θερμοκρασίες (τυπικά > 650 °C) παρουσία καταλύτη.

Εκτός από την κύρια αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, είναι πιθανό να λάβουν χώρα ταυτόχρονα και οι εξής αντιδράσεις:

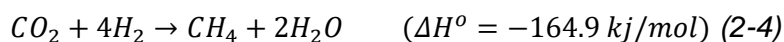
- *Αεριοποίηση άνθρακα*



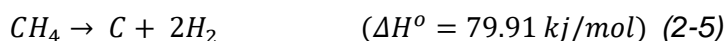
- *Μετατροπή CO σε CH<sub>4</sub>*



- *Μετατροπή CO<sub>2</sub> σε CH<sub>4</sub>*



- *Διάσπαση μεθανίου (πυρόλυση)*



- *Αντίδραση Boudouard*



- *RWGSR (Reverse Water Gas Shift Reaction)*



Η εναπόθεση άνθρακα αποτελεί το μείζων πρόβλημα που αντιμετωπίζουν οι επιστήμονες που ασχολούνται με την ετερογενή κατάλυση. Αυτή προκαλείται από την αντίδραση Boudouard και την διάσπαση του μεθανίου. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι συμβαίνει χρησιμοποιώντας χαμηλούς λόγους  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  πάντα σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 400-450 °C ευνοείται η αντίδραση της διάσπασης του μεθανίου ενώ σε μικρότερες θερμοκρασίες ευνοείται η αντίδραση Boudouard.

Η κατάλυση θα μπορούσε να παρομοιαστεί ως το κλειδί της αντίδρασης στην βελτίωση της μετατροπής, εκλεκτικότητας και σταθερότητας. Βέβαια, διαδραματίζει ουσιαστικό ρόλο και στο ενεργειακό κόστος της διεργασίας διότι συμβάλει στην επίτευξη υψηλών ρυθμών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με εκείνους που επιτυγχάνονται απουσία καταλύτη [27], [28]. Σύμφωνα με έρευνα που έγινε, μελετήθηκαν οι καταλύτες Rh υποστηριγμένοι σε αναγωγίμους ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  και  $\text{ZrO}_2$ ) και μη αναγωγίμους ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  και  $\text{YSZ}$ ) φορείς. Μεταξύ των καταλυτών που εξετάστηκαν οι Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  και Rh/MgO βρέθηκε ότι έχουν την υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα και σταθερότητα. Αντίθετα οι καταλύτες Rh υποστηριγμένοι σε  $\text{SiO}_2$  και  $\text{YSZ}$  απενεργοποιήθηκαν γρηγορότερα μεταξύ των άλλων καταλυτών [26].

Σε άλλη έρευνα που έγινε, μελετήθηκαν οι μονομεταλλικοί καταλύτες Ni και Pt και οι διμεταλλικοί καταλύτες Pt-Ni υποστηριγμένοι σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Βάσει των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, οι διμεταλλικοί καταλύτες Pt-Ni έχουν καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά σε σύγκριση με τους μονομεταλικούς Ni ή Pt. Ακόμη, ο διμεταλλικός καταλύτης Pt-Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  εμφάνισε εξαιρετική θερμική σταθερότητα [29].

Επιπλέον σε άλλη μελέτη βρέθηκε ότι η προσθήκη μικρής ποσότητας Au στην επιφάνεια του Ni (<1%σε σχέση με Ni) αναστέλλει το σχηματισμό γραφίτικού άνθρακα. Τέλος, μεταξύ των καταλυτών που μελετήθηκαν, ο καταλύτης NiAu/YSZ εμφάνισε εξαιρετική αντοχή στον σχηματισμό άνθρακα [30].

## 3 Αναμόρφωση με Ατμό (SRM)

### 3.1 Εισαγωγή

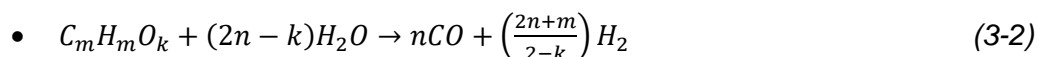
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω μία από τις μεθόδους παραγωγής υδρογόνου αποτελεί η αναμόρφωση διαφόρων υδρογονανθράκων ή αλκοολών με ατμό (steam reforming) όπως το φυσικό αέριο, η μεθανόλη, το προπάνιο, το βουτάνιο, η αιθανόλη, το υγροποιημένο αέριο του πετρελαίου (Liquefied Petroleum Gas, LPG), διάφορα παράγωγα του πετρελαίου και η βενζίνη. Τα προϊόντα που παράγονται σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης, είναι το  $\text{H}_2$  και το  $\text{CO}$ . Η αναμόρφωση με ατμό είναι ενδόθερμη αντίδραση δηλαδή, χρειάζεται θερμότητα για να πραγματοποιηθεί [31], [32].



Ένα μίγμα υδρογονανθράκων, πρέπει πριν την αναμόρφωση του να απαλλαγεί από τις ενώσεις θείου που περιέχονται σε αυτό, διότι οποιαδήποτε παρουσία ένωσης με βάση το θείο δηλητηριάζει τον καταλύτη. Στην βιομηχανία υπάρχουν πολλοί μέθοδοι απομάκρυνσης θείου. Μια από αυτές αποτελεί η μετατροπή οποιασδήποτε θειούχας ένωσης του υδρογονάνθρακα σε υδρόθειο ( $H_2S$ ). Η διεργασία αυτή γίνεται καταλυτικά παρουσία μεταλλικών καταλυτών όπως κοβάλτιο (Co) και μολυβδαίνιο (Mo) τα οποία έχουν διασπαρθεί σε αλούμινα ( $Al_2O_3$ ). Η διαδικασία πραγματοποιείται με προσρόφηση σε οξειδίο του ψευδαργύρου. Η αντίδραση της αναμόρφωσης με ατμό ενός μείγματος υδρογονανθράκων, μετά τη διεργασία της αποθείωσης περιγράφεται ακολούθως:



Αν ο υδρογονάνθρακας που πρόκειται να αναμορφωθεί περιέχει οξυγόνο τότε η αντίδραση περιγράφεται ως εξής:



Είναι σημαντικό ο καταλύτης που θα χρησιμοποιηθεί να οδηγεί στη βέλτιστη παραγωγή  $H_2$ . Επίσης, ο καταλύτης θα πρέπει να είναι ανθεκτικός σε δηλητηρίαση και απενεργοποίηση. Για τον λόγο αυτό απαιτείται η ανάπτυξη ενεργών, εκλεκτικών και σταθερών καταλυτών. Οι καταλύτες νικελίου έχουν μελετηθεί εκτενώς μιας και οδηγούν σε υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα σε συνδυασμό με το χαμηλό τους κόστος. Ωστόσο, παρουσιάζουν τάσεις απενεργοποίησης λόγω εναπόθεσης άνθρακα και συσσωμάτωσης των σωματιδίων τους. Εναλλακτικά, έχουν χρησιμοποιηθεί καταλύτες ευγενών μετάλλων όπως καταλύτες ρηνίου (Re) ροδίου (Rh), ιριδίου (Ir) ρουθινίου (Ru), λευκοχρύσου (Pt) και παλλαδίου (Pd), οι οποίοι παρουσιάζουν εξαιρετική απόδοση και υψηλή ανθεκτικότητα στην εναπόθεση άνθρακα και την πυρωσυσσωμάτωση. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι ο ρυθμός της αντίδρασης επηρεάζεται σημαντικά και από τις λειτουργικές συνθήκες αντίδρασης όπως η θερμοκρασία, η πίεση, τα χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα, ο χρόνος παραμονής αντιδρώντων, ο λόγος ατμού/άνθρακα ( $H_2O/C$ ) και το καύσιμο τροφοδοσίας [33], [34].

### 3.2 Αντίδραση Αναμόρφωσης του Προπανίου με ατμό

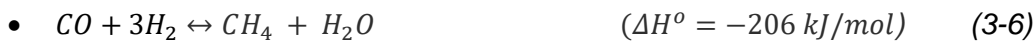
Η αναμόρφωση του προπανίου με ατμό είναι ιδιαίτερα ελκυστική από τους επιστήμονες. Αυτό διότι το προπάνιο ( $C_3H_8$ ) σε πίεση 9 bar και κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας υγροποιείται διευκολύνοντας έτσι την διαχείριση του όσο αφορά την μεταφορά και αποθήκευση. Αποτελεί μια ισχυρά ενδόθερμη αντίδραση η οποία οδηγεί σε υψηλές αποδόσεις σε  $H_2$  πάνω από τους 700 °C. Οι αντιδράσεις αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό περιγράφονται παρακάτω:



Η αναμόρφωση του προπανίου με ατμό πραγματοποιείται συνήθως παράλληλα με την αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό, παράγοντας CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub> ανάλογα τον καταλύτη και τις συνθήκες αντίδρασης.



Επίσης, συχνά πραγματοποιούνται ταυτόχρονα οι αντιδράσεις μεθανοποίησης του CO και του CO<sub>2</sub> καθώς και η διάσπαση του προπανίου C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> [32].



Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, η αύξηση της περιεκτικότητας της φόρτισης Rh ή Ru εμφανίζει αξιοσημείωτα αποτελέσματα στην μετατροπή του προπανίου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, η επίδραση της φύσης του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά, είναι σημαντική. Ιδιαίτερα οι καταλύτες Rh υποστηριγμένοι σε φορείς TiO<sub>2</sub> ή YSZ παρουσιάζουν υψηλότερη ενεργότητα σε σύγκριση με τους φορείς Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ή ZrO<sub>2</sub>. Ακόμη ο καταλύτης Rh υποστηριγμένος σε TiO<sub>2</sub> εμφάνισε εξαιρετική σταθερότητα στο χρόνο (14h) [32].

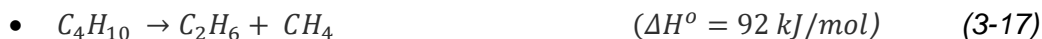
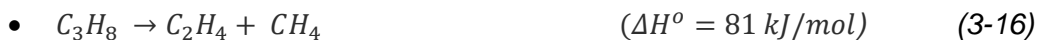
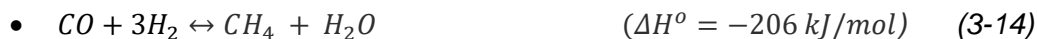
### 3.3 Αντίδραση Αναμόρφωσης του LPG με ατμό

Η αντίδραση αναμόρφωση του LPG με ατμό χρησιμοποιείται συχνά από την βιομηχανία αποτελώντας μια αξιόλογη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου. Το υγροποιημένο αέριο πετρελαίου είναι ένα μείγμα προπανίου C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και βουτανίου C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, η αλληλεπίδραση του οποίου με ατμό σε θερμοκρασίες άνω των 700 °C, οδηγεί στην παραγωγή υψηλών αποδόσεων υδρογόνου [35].

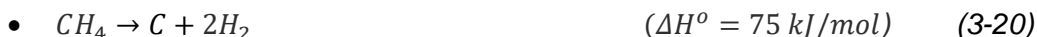
Κατά την διάρκεια αυτής της διεργασίας λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα οι παρακάτω οι αντιδράσεις:



Επιπλέον, μέσω της αντίδρασης μεθανοποίησης μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα και της διάσπασης του προπανίου C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και βουτανίου C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> μπορεί να παραχθεί μεθάνιο, αιθυλένιο και αιθάνιο:



Η εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη και η επακόλουθη απενεργοποίηση του αποτελεί το μείζον μειονέκτημα της διεργασίας αναμόρφωσης του LPG με ατμό, η οποία μπορεί να λάβει χώρα μέσω των παρακάτω αντιδράσεων:



Έρευνες έχουν δείξει ότι οι καταλύτες βασισμένοι σε Ni και Rh είναι εξαιρετικά αποτελεσματικοί για την αντίδραση αναμόρφωσης του LPG με ατμό. Επίσης, είναι ανθεκτικοί στην εναπόθεση άνθρακα με διασπορά του ενεργού μετάλλου σε αναγώγιμους φορείς όπως  $CeO_2$ - $ZrO_2$ , Gd ντοπαρισμένο με  $CeO_2$ , YSZ, ή  $TiO_2$ . Αντιθέτως, υποστηριγμένοι καταλύτες σε μη αναγώγιμα οξείδια μετάλλων (π.χ  $Al_2O_3$  ή  $SiO_2$ ) μπορούν να προκαλέσουν συσσωρευση άνθρακα στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα την απενεργοποίηση του καταλύτη [35].

## 4 Πειραματικό Μέρος

### 4.1 Παρασκευή Φορέων και Καταλυτών

Οι καταλύτες είναι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται με σκοπό την αύξηση του ρυθμού μιας χημικής αντίδρασης χωρίς να καταναλώνονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Ένας καταλύτης, επομένως, δεν εμφανίζεται στη συνολική στοιχειομετρία της αντίδρασης που καταλύει. Περίπου όλες (90%) οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σήμερα στην βιομηχανία χρησιμοποιούν καταλύτες. Αυτές διακρίνονται σε ετερογενείς και ομογενείς καταλυτικές αντιδράσεις. Στις πρώτες ο καταλύτης είναι στερεός και τα αντιδρώντα σε αέρια ή υγρή φάση και στις δεύτερες ο καταλύτης και τα αντιδρώντα βρίσκονται στην ίδια φάση (πχ. υγρή). Ακόμη οι καταλύτες είναι οργανικοί ή ανόργανοι. Οργανικοί καταλύτες είναι ουσιαστικά τα ένζυμα ή βιοκαταλύτες οι οποίοι έχουν περίπλοκη δομή, είναι συνήθως πρωτεϊνικής φύσης και παρουσιάζουν απόλυτη εξειδίκευση στην αντίδραση που συμμετέχουν. Ανόργανοι καταλύτες περιέχουν ένα μέταλλο ή συνδυασμό μετάλλων (π.χ Fe, Pt, Pd, Rh, Ru) διεσπαρμένων στην επιφάνεια ενός φορέα (π.χ  $TiO_2$ ) και έχουν την δυνατότητα να επιταχύνουν πολλές αντιδράσεις [36]. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιείται ετερογενής κατάλυση. Στο πρώτο μέρος του πειράματος (Ξηρή Αναμόρφωση του μεθανίου) τα αντιδρώντα τα οποία είναι το διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ) και το μεθάνιο ( $CH_4$ ) βρίσκονται

στην αέρια φάση και έρχονται σε επαφή με στερεό καταλύτη. Στο δεύτερο μέρος (Αντίδραση Αναμόρφωσης του LPG με ατμό) το μίγμα του προπανίου και του ατμού βρίσκεται στην αέρια φάση και έρχεται σε επαφή με στερεό καταλύτη. Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο σε μορφή σκόνης με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού.

## 4.2 Παρασκευή Καταλυτών και Φορέων-Μέθοδος υγρού εμποτισμού

Η πλειοψηφία των φορέων που χρησιμοποιήθηκαν προμηθεύτηκε από το εμπόριο, ενώ ένας μικρός αριθμός αυτών παρασκευάστηκε στο εργαστήριο και συγκεκριμένα ο φορέας  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  και οι ενισχυμένοι με Li και K φορείς  $\text{TiO}_2$ .

Παρακάτω ακολουθεί η περιγραφή της μεθόδου παρασκευής των παραπάνω φορέων και η μέθοδος εναπόθεσης μετάλλων στην επιφάνεια τους:

### Παρασκευή φορέων

Για τον φορέα  $10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  ζυγίστηκε και έγιναν οι απαραίτητοι στοιχειομετρικοί υπολογισμοί της πρόδρομης ένωσης  $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και του  $\text{ZrO}_2$ . Σε ποτήρι ζέσεως των 250mL προστέθηκαν 100mL νερού και το  $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Στην συνέχεια, με την βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα αναδεύτηκε έως την διαλυτοποίησή του. Μετά προστέθηκε υπό ανάδευση η προζυγισμένη ποσότητα  $\text{ZrO}_2$  για 20 min σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολούθησε η αύξηση της θερμοκρασίας στους  $50^\circ\text{C}$  και παραμονή για 20 min και τέλος, αύξηση της θερμοκρασίας στους  $70^\circ\text{C}$  και παραμονή μέχρι να εξατμιστεί το νερό. Στο τελευταίο στάδιο της παρασκευής του μεικτού οξειδίου, πραγματοποιήθηκε ξήρανση του υλικού για 12 h στους  $120^\circ\text{C}$  και πύρωση στους  $600^\circ\text{C}$  για 3h.

Για τους ενισχυμένους με αλκάλια (Li, K) φορείς  $\text{TiO}_2$ , προζυγισμένη ποσότητα  $\text{TiO}_2$  προστίθεται σε υδατικό διάλυμα κατάλληλης περιεκτικότητας της πρόδρομης ένωσης ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ) του ενισχυτή υπό συνεχή ανάδευση και αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου για 20min. Έπειτα, ακολουθεί αύξηση της θερμοκρασίας στους  $50^\circ\text{C}$ , όπου παραμένει για άλλα 20 min και στην συνέχεια, γίνεται αύξηση στους  $70^\circ\text{C}$  μέχρι να εξατμιστεί το νερό. Τέλος, ακολουθεί ξήρανση του υλικού στους  $110^\circ\text{C}$  για 12 h και πύρωση στους  $600^\circ\text{C}$  για 3h.

### Παρασκευή καταλυτών

Πραγματοποιήθηκε εναπόθεση Rh και Ru στους φορείς που χρησιμοποιήθηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού με σκοπό την παρασκευή υποστηριγμένων καταλυτών Rh και Ru με περιεκτικότητα σε μέταλλο 0.5 wt.%.

Το Rh και Ru είναι διαθέσιμα σε υδατικά διαλύματα  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  και  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)$  περιεκτικότητας 2mg/mL και 5mg/mL αντίστοιχα.

Αρχικά η σύνθεση των καταλυτών περιλαμβάνει την προσθήκη της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου σε υδατικό διάλυμα  $\text{H}_2\text{O}$ . Ακολουθεί η προσθήκη προζυγισμένης ποσότητας φορέα. Έπειτα, το αιώρημα αφήνεται

υπό συνεχή ανάδευση για 20min. Στην συνέχεια αυξάνεται η θερμοκρασία στους 50°C για 20min και μετά στους 70°C μέχρι να εξατμιστεί τελείως το νερό. Τέλος, το εναπομείναν ίζημα ξηραίνεται για μία νύχτα στους 120°C.

Συνοψίζοντας, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν οι εξής καταλύτες για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου:

- (0.5 wt.%) Ru υποστηριγμένο σε φορείς  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , YSZ
- (0.5 wt.%) Rh υποστηριγμένο σε φορείς  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , YSZ
- (0.5 wt.%) Rh υποστηριγμένο σε φορέα (10 wt.%)  $\text{La}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$
- (0.5 wt.%) Ru υποστηριγμένο σε φορέα (10 wt.%)  $\text{La}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$

Για την αντίδραση αναμόρφωσης του LPG με ατμό παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν οι παρακάτω καταλύτες:

- (0.5 wt.%) Rh υποστηριγμένο σε φορέα  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- (0.5 wt.%) Rh υποστηριγμένο σε πυρωμένους φορείς  $\text{TiO}_2$  (400, 600°C)
- (0.5 wt.%) Rh υποστηριγμένο σε πυρωμένους φορείς  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (200, 400, 600°C)
- (0.5 wt.%) Ru υποστηριγμένο σε φορέα  $\text{TiO}_2$  με προσθήκη αλκαλίου (0.2 wt.%) K
- (0.5 wt.%) Ru υποστηριγμένο σε φορέα  $\text{TiO}_2$  με προσθήκη αλκαλίου (0.1 wt.%) Li, (0.2 wt.%) Li, (0.4 wt.%) Li

### 4.3 Χαρακτηρισμός καταλυτών-Ξηρής Αναμόρφωσης Μεθανίου

Ο χαρακτηρισμός των καταλυτών έγινε με φυσική ρόφηση  $\text{N}_2$  σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (BET) για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας του καταλύτη. Με εκλεκτική χημειορόφηση με  $\text{H}_2$  υπολογίστηκε η διασπορά του μετάλλου και το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου. Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού για τους καταλύτες Ru και Rh υποστηρίχθηκαν σε φορείς  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , YSZ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ . Οι ειδικές επιφάνειες των φορέων είναι για το  $\text{ZrO}_2$  40  $\text{m}^2/\text{g}$ , για το  $\text{TiO}_2$  41  $\text{m}^2/\text{g}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  για το 75  $\text{m}^2/\text{g}$ , για το  $\text{CeO}_2$  3.3  $\text{m}^2/\text{g}$  και για το YSZ 12  $\text{m}^2/\text{g}$ . Η διασπορά  $D_{\text{Me}}(\%)$  και το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου  $d_{\text{Me}}(\text{nm})$  μεταβάλλονται από 44.2% μέχρι 99% και από 1 nm έως 2.2 nm, αντίστοιχα. Από τα παραπάνω γίνεται κατανοητό ότι η φύση του μετάλλου και του φορέα επηρεάζει σημαντικά τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά.

Πίνακας 4.1 Μετρήσεις εκλεκτικής χημειορόφησης για το πείραμα ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου

Καταλύτης	Διασπορά $D_{Me}(\%)$	Μέγεθος κρυσταλλιτών μετάλλου $d_{Me}(nm)$
0.5%Ru/TiO <sub>2</sub>	52.2	1.8
0.5%Ru/CeO <sub>2</sub>	59.6	1.6
0.5%Ru/YSZ	47	2.0
0.5%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58.4	1.6
0.5%Ru/ZrO <sub>2</sub>	44.2	2.2
0.5%Rh/CeO <sub>2</sub>	74.0	1.5
0.5%Rh/YSZ	99.0	1.0
0.5%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	79.3	1.4
0.5%Rh/ZrO <sub>2</sub>	99.0	1.0
0.5%Rh/TiO <sub>2</sub>	99.0	1.0

#### 4.4 Χαρακτηρισμός καταλυτών- Αντίδρασης Αναμόρφωσης του Προπανίου με ατμό

Ο χαρακτηρισμός των καταλυτών για την αναμόρφωση του προπανίου με ατμό έγινε ακολουθώντας τις ίδιες τεχνικές με αυτές που εφαρμόστηκαν για τους καταλύτες της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών και συγκεκριμένα, η ειδική επιφάνεια των φορέων όπως υπολογίστηκε με την μέθοδο BET, η διασπορά των κρυσταλλιτών μετάλλου  $D_{Me}(\%)$  και το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου  $d_{Me}(nm)$ . Παρατηρείται ότι το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου είναι αντιστρόφως ανάλογο με τη διασπορά τους, δηλαδή με την αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών προκύπτει μείωση της διασποράς. Ο καταλύτης 0.5%Ru/0.2%Li-TiO<sub>2</sub> έχει την μικρότερη διασπορά μετάλλου (34.2%) και το μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλιτών μετάλλου και (2.8 nm), αντίστοιχα, ενώ, ο καταλύτης 0.5%Rh/TiO<sub>2</sub> εμφάνισε την υψηλότερη διασπορά μετάλλου (96.5%) και το μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών μετάλλου (1.1nm), μεταξύ των καταλυτών που εξετάστηκαν.

Πίνακας 4.2 Μετρήσεις εκλεκτικής χημειορόφησης για το πείραμα αναμόρφωσης του LPG με ατμό

Καταλύτης	SSA (m <sup>2</sup> /g)	Διασπορά $D_{Me}(\%)$	Μέγεθος κρυσταλλιτών μετάλλου $d_{Me}(nm)$
0.5%Ru/TiO <sub>2</sub>	29	46.0	2.1
0.5%Ru/0.2%K-TiO <sub>2</sub>	30	53.5	1.8
0.5%Ru/0.1%Li-TiO <sub>2</sub>	17	49.9	1.9
0.5%Ru/0.2%Li-TiO <sub>2</sub>	16	34.2	2.8
0.5%Ru/0.4%Li-TiO <sub>2</sub>	15	56.0	1.7
0.5%Rh/TiO <sub>2</sub>	43	96.5	1.1
0.5%Rh/TiO <sub>2</sub> (400°C)	3	94.0	1.2
0.5%Rh/TiO <sub>2</sub> (600°C)	30	82.1	1.3

## 4.5 Πειραματική Διάταξη-Ξηρής Αναμόρφωσης Μεθανίου

Τα πειράματα καταλυτικής συμπεριφοράς για την αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου (Dry Reforming of Methane) πραγματοποιήθηκαν σε πειραματική διάταξη η οποία περιλαμβάνει τα εξής:

- 1) Σύστημα ροής αερίων εφοδιασμένο με φιάλες αερίων ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $He$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ) και μετρητές ροής μάζας
- 2) Ηλεκτρικός φούρνος
- 3) Αντιδραστήρας (quartz)
- 4) Σύστημα ανάλυσης

Η παροχή των αερίων στον αντιδραστήρα γίνεται μέσω σωλήνων από ανοξείδωτο χάλυβα από φιάλες υψηλής πίεσης.

Αρχικά ο εξεταζόμενος καταλύτης τοποθετείται στον κυλινδρικό αντιδραστήρα εργαστηριακού τύπου (quartz) πάνω σε υαλοβάμβακα ώστε να συγκρατείται. Έπειτα, ο αντιδραστήρας τοποθετείται στον ηλεκτρικό φούρνο (thermansys, RCT-BW-1200) και εισχωρείται εσωτερικά του αντιδραστήρα ένα θερμοστοιχείο τύπου K για την μέτρηση της θερμοκρασίας. Η έξοδος του αντιδραστήρα οδηγείται σε δύο αέριους χρωματογράφους GC9A και GC2014 που λειτουργούν με φέρον αέριο  $He$  και  $N_2$ , αντίστοιχα. Ο GC9A έχει δύο στήλες carboxen και porapak. Η carboxen ανιχνεύει τα αέρια  $Ar$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  και  $CO_2$  και η porapak τα αέρια  $Ar$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$  και το  $C_3H_8$ . Ο GC2014 διαθέτει επίσης τις ίδιες στήλες και χρησιμοποιείται με σκοπό την ανίχνευση του  $H_2$ .

## 4.6 Πειραματική Διαδικασία-Ξηρής Αναμόρφωσης Μεθανίου

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στη θερμοκρασιακή περιοχή 400-750°C με ποσότητα καταλύτη 50 mg και κοκκομετρία  $0.15 < d < 0.25$  mm. Πριν τη λήψη των μετρήσεων γίνεται πάντα η αναγωγή του καταλύτη στους 750°C για 30 min υπό ροή 50% $He/H_2$ . Έπειτα, ρυθμίζεται η θερμοκρασία του φούρνου στους 400°C και εισάγεται στον αντιδραστήρα το μίγμα της αντίδρασης αποτελούμενο από 50% $CH_4$ +50% $CO_2$  με συνολική ροή ίση με 100 cc/min και σε πίεση ίση με την ατμοσφαιρική. Ακολουθεί σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας και λήψη μετρήσεων μέχρι τους 750°C. Στο τέλος κάθε μέτρησης γίνεται η μέτρηση της συνολικής ροής των προϊόντων.

- Η μετατροπή του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα υπολογίζεται από τις Εξισώσεις 4-1, 4-2:

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{[CO_2]_{in} * F_{in} - [CO_2]_{out} * F_{out}}{[CO_2]_{in} * F_{in}} * 100 \quad (4-1)$$

[39]

$$X_{CH_4}(\%) = \frac{[CH_4]_{in} \cdot F_{in} - [CH_4]_{out} \cdot F_{out}}{[CH_4]_{in} \cdot F_{in}} * 100 \quad (4-2)$$

- Στη συνέχεια, η εκλεκτικότητα κάθε προϊόντος που περιέχει άνθρακα υπολογίζεται ως εξής:

$$S_{C_n}(\%) = \frac{[C_n] \cdot n}{[CO] + 2 \cdot ([C_2H_4] + [C_2H_6])} * 100 \quad (4-3)$$

- Ο υπολογισμός της εκλεκτικότητας ως προς το υδρογόνο, γίνεται από τον λόγο της συγκέντρωσης του υδρογόνου προς όλες τις ενώσεις που περιέχουν υδρογόνο πολλαπλασιασμένες με τον αντίστοιχο συντελεστή.

$$S_{H_2}(\%) = \frac{[H_2]}{[H_2] + \frac{m}{2} \cdot [C_n H_m]} * 100 \quad (4-4)$$

- Ο υπολογισμός της απόδοσης (yield) ως προς την παραγωγή υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$Y_{H_2}(\%) = \frac{[H_2]_{out} \cdot F_{out}}{2[CH_4]_{in} \cdot F_{in}} * 100 \quad (4-5)$$

$$Y_{CO}(\%) = \frac{[CO]_{out} \cdot F_{out}}{[CH_4]_{in} \cdot F_{in} + [CO_2]_{in} \cdot F_{in}} * 100 \quad (4-6)$$

- Η αναλογία των προϊόντων υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα υπολογίζεται από την σχέση:

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{[H_2]_{out}}{[CO]_{out}} \quad (4-7)$$

- Ο εγγενής ρυθμός και η συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του CH<sub>4</sub> και του CO<sub>2</sub> για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου υπολογίζονται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$r_{CO_2} = \frac{[CO_2]_{in} \cdot F_{in} - [CO_2]_{out} \cdot F_{out}}{W} \quad (4-8)$$

$$r_{CH_4} = \frac{[CH_4]_{in} \cdot F_{in} - [CH_4]_{out} \cdot F_{out}}{W} \quad (4-9)$$

$$TOF_{CO_2} = \frac{r_{CO_2} \cdot AW_{Me}}{D_{Me} \cdot X_{Me}} \quad (4-10)$$

$$TOF_{CH_4} = \frac{r_{CH_4} \cdot AW_{Me}}{D_{Me} \cdot X_{Me}} \quad (4-11)$$



## 4.7 Πειραματική Διάταξη- Αντίδρασης Αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό

Τα πειράματα καταλυτικής συμπεριφοράς για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό πραγματοποιήθηκαν σε πειραματική διάταξη η οποία περιλαμβάνει τα εξής:

- 1) Σύστημα ροής αερίων εφοδιασμένο με φιάλες αερίων ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $He$  και  $C_3H_8/Ar/He$ ) και μετρητές ροής μάζας
- 2) Αντιδραστήρα από quartz
- 3) Ηλεκτρικό φούρνο
- 4) Σύστημα ανάλυσης προϊόντων

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση με συνολική ροή ίση με 250 cc/min . Ο αντιδραστήρας, το θερμοστοιχείο και ο φούρνος που χρησιμοποιήθηκε περιγράφηκε παραπάνω. Η παροχή του νερού γίνεται με την βοήθεια μιας αντλίας υψηλής πίεσης και οδηγείται προς τον εξατμιστή ο οποίος θερμαίνεται στους 180 °C με σκοπό την εξάτμιση του νερού. Το μίγμα  $C_3H_8/He$  και οι υδρατμοί αναμιγνύονται σε τελική σύσταση 4.5% $C_3H_8$ +44.1% $H_2O/He$  και κατευθύνονται, μέσω κατάλληλων βαλβίδων, στον αντιδραστήρα. Η έξοδος καταλήγει σε συμπυκνωτή, ο οποίος είναι τοποθετημένος μέσα σε νερό και πάγο ώστε να διασφαλιστεί ότι η θερμοκρασία διατηρείται στους 0 °C με σκοπό την συμπύκνωση του υδρατμού. Η έξοδος του συμπυκνωτή είναι συνδεδεμένη με δύο αέριους χρωματογράφους GC9A και GC2014 οι οποίοι περιγράφηκαν αναλυτικά παραπάνω.

## 4.8 Πειραματική Διαδικασία- Αντίδρασης Αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στη θερμοκρασιακή περιοχή 400-750 °C με ποσότητα καταλύτη 150 mg με κοκκομετρία  $0.15 < d < 0.25$  mm. Ο καταλύτης τοποθετούνταν στον αντιδραστήρα πάνω σε υαλοβάμβακα και στη συνέχεια ο αντιδραστήρας τοποθετούνταν σε ηλεκτρικό φούρνο. Πριν από κάθε πείραμα γινόταν αναγωγή του καταλύτη στους 300 °C για 1h υπό ροή 80cc/min με 50%  $H_2/He$ . Εν συνεχεία, η θερμοκρασία αυξάνεται στους 720 °C υπό ροή  $He$  65 cc/min και ακολουθεί εισαγωγή του μείγματος στον αντιδραστήρα, το οποίο αποτελείται από 4.5%  $C_3H_8$ , 0.15%  $Ar$  και 44.1%  $H_2O$  (σε  $He$ ). Αφού σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία της καταλυτικής κλίνης λαμβάνονται οι πρώτες μετρήσεις της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και των προϊόντων. Ακολουθεί σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας και λήψη αντίστοιχων μετρήσεων μέχρι η μετατροπή του προπανίου να μηδενιστεί.

- ✓ Ο υπολογισμός της μετατροπής του προπανίου γίνεται χρησιμοποιώντας τη σχέση:

$$X_{C_3H_8}(\%) = \frac{[Carbon]_{total}}{[Carbon]_{total} + [C_3H_8]_{out}} * 100 \quad (4-12)$$

[41]

- ✓ Όπου η συγκέντρωση του ολικού άνθρακα υπολογίζεται ως εξής:

$$[Carbon]_{total} = \frac{[CO] + [CO_2] + [CH_4]}{3} + \frac{2 * ([C_2H_4] + [C_2H_6])}{3} + [C_3H_6] \quad (4-13)$$

- ✓ Η εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα είναι , για κάθε ένωση άνθρακα, ο λόγος της συγκέντρωσης της ένωσης αυτής προς την συγκέντρωση του ολικού άνθρακα, πολλαπλασιασμένος με τον αντίστοιχο συντελεστή.

$$S_{C_n} (\%) = \frac{[C_n] * n}{3 * [C_{total carbon}]} * 100 \quad (4-14)$$

Συγκεκριμένα,

$$S_{CO} (\%) = \frac{[CO]}{3 * [C_{total carbon}]} * 100 \quad (4-15)$$

$$S_{CO_2} (\%) = \frac{[CO_2]}{3 * [C_{total carbon}]} * 100 \quad (4-16)$$

$$S_{C_2H_6} (\%) = \frac{2 * [C_2H_6]}{3 * [C_{total carbon}]} * 100 \quad (4-17)$$

$$S_{C_2H_4} (\%) = \frac{2 * [C_2H_4]}{3 * [C_{total carbon}]} * 100 \quad (4-18)$$

$$S_{C_3H_6} (\%) = \frac{[C_3H_6]}{[C_{total carbon}]} * 100 \quad (4-19)$$

$$S_{CH_4} (\%) = \frac{[CH_4]}{3 * [C_{total carbon}]} * 100 \quad (4-20)$$

Ο υπολογισμός της εκλεκτικότητας ως προς το υδρογόνο γίνεται με βάση την παρακάτω σχέση:

$$S_{H_2} (\%) = \frac{[H_2]}{[H_2] + \frac{m}{2} * [C_n H_m]} * 100 \quad (4-21)$$

Επίσης η συχνότητα αναστροφής (TOF) της μετατροπής του προπανίου υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τις τιμές της διασποράς (με βάση τα πειράματα εκλεκτικής χημειορόφησης με H<sub>2</sub>) και τις μετρήσεις του ρυθμού της αντίδρασης που πραγματοποιήθηκαν υπό διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες σχέσεις:

$$r_{C_3H_8} = \frac{[C_3H_8]_{in} * F_{in} - [C_3H_8]_{out} * F_{out}}{W} \quad (4-22)$$

$$TOF = \frac{r_{C_3H_8} * AW_{Me}}{D_{Me} * X_{Me}} \quad (4-23)$$

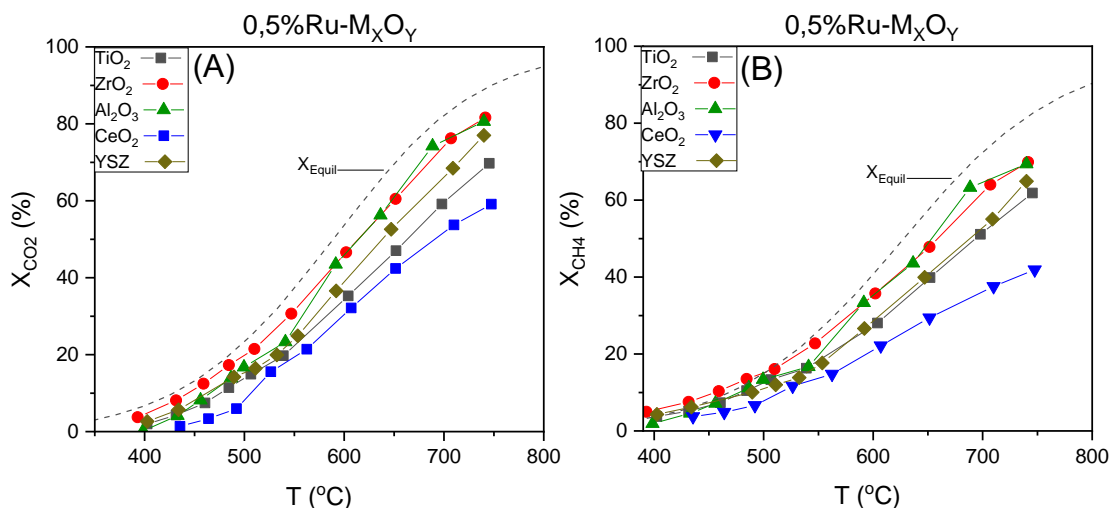
## 5 Αποτελέσματα

### 5.1 Αντίδραση Ξηρής Αναμόρφωσης του Μεθανίου

#### 5.1.1 Επίδραση της φύσης του φορέα στην ενεργότητα καταλυτών Ru για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου

Στο πρώτο στάδιο του πειράματος της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου εξετάστηκε η επίδραση της φύσης του φορέα σε καταλύτες Ru (0.5 wt.%). Οι φορείς που εξετάστηκαν ήταν  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  και YSZ. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω Διάγραμμα 5.1 στο οποίο απεικονίζεται η μετατροπή (%) του διοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου, συναρτήσει της θερμοκρασίας της αντίδρασης για κάθε καταλύτη.

Από το Διάγραμμα 5.1 παρατηρείται ότι βέλτιστη συμπεριφορά παρουσιάζει ο καταλύτης που είναι διεσπαρμένος σε φορέα  $\text{ZrO}_2$  όσον αφορά τόσο τη μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα όσο και του μεθανίου. Ακολουθεί ο καταλύτης ο οποίος είναι υποστηριγμένος σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ο οποίος παρουσιάζει ελαφρώς μικρότερη μετατροπή και για τα δυο αντιδρώντα για θερμοκρασίες μικρότερες από 600 °C. Ωστόσο, σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 600°C ο καταλύτης 0.5%Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  παρουσιάζει παρόμοιες μετατροπές με τον καταλύτη 0.5%Ru/ $\text{ZrO}_2$ . Ακολουθούν οι καταλύτες 0.5%Ru/YSZ και 0.5%Ru/ $\text{TiO}_2$  με τον καταλύτη 0.5%Ru/YSZ να παρουσιάζει ελαφρώς υψηλότερη μετατροπή  $\text{CO}_2$  σε σχέση με τον 0.5%Ru/ $\text{TiO}_2$  σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης. Τέλος, ο καταλύτης που είναι υποστηριγμένος σε φορέα  $\text{CeO}_2$  παρουσιάζει εμφανώς τη μικρότερη ενεργότητα. Η μέγιστη μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα και μεθανίου, που πλησίασε ο βέλτιστος καταλύτης 0.5%Ru- $\text{ZrO}_2$  είναι 82% και 70%, αντίστοιχα ~ στους 740 °C.

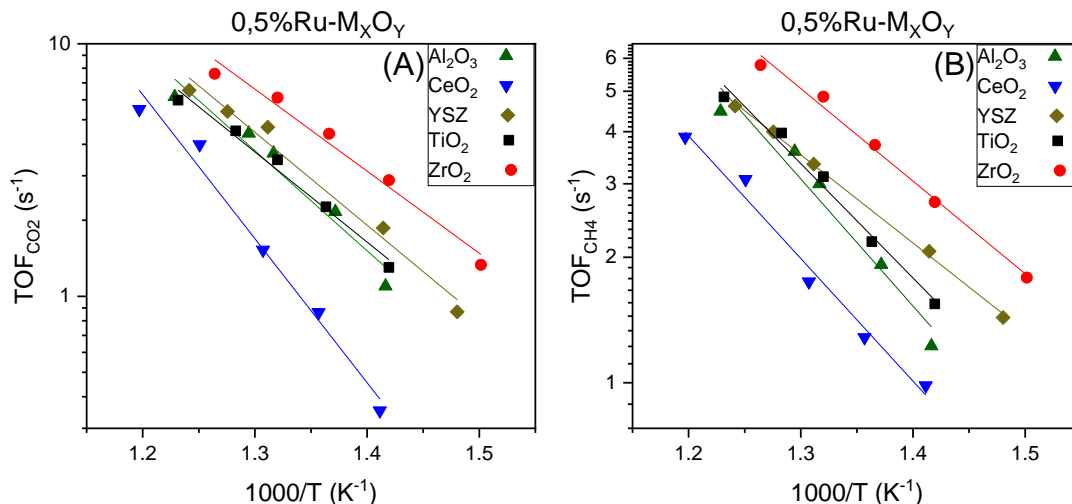


Διάγραμμα 5.1 Μετατροπή (Α)  $\text{CO}_2$  και (Β)  $\text{CH}_4$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για καταλύτες 0.5%Ru- $\text{M}_x\text{O}_y$ , ( $\text{M}_x\text{O}_y$ :  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , YSZ)

Στο Διάγραμμα 5.2 παρουσιάζονται οι συχνότητες αναστροφής της μετατροπής του  $\text{CO}_2$  και του  $\text{CH}_4$ .

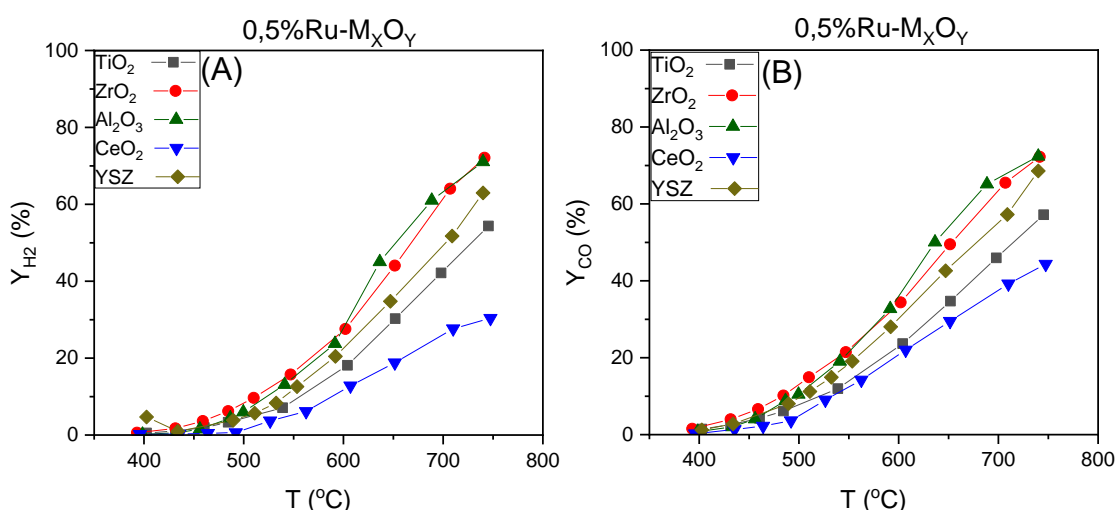
Παρατηρείται ότι η συχνότητα αναστροφής του  $\text{CO}_2$  παρουσιάζει υψηλότερες τιμές από αυτή του  $\text{CH}_4$  λόγω της παράλληλης συμμετοχής του διοξειδίου του άνθρακα στην αντίδραση RWGS. Παρατηρείτε ότι η σειρά ενεργότητας

των καταλυτών παραμένει ίδια με αυτή των μετατροπών, με τον καταλύτη 0.5%Ru/ZrO<sub>2</sub> να έχει την υψηλότερη ενεργότητα και τον καταλύτη 0.5%Ru/CeO<sub>2</sub> την μικρότερη. Οι καταλύτες που είναι υποστηριγμένοι σε TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και YSZ έχουν περίπου παρόμοια ενεργότητα.



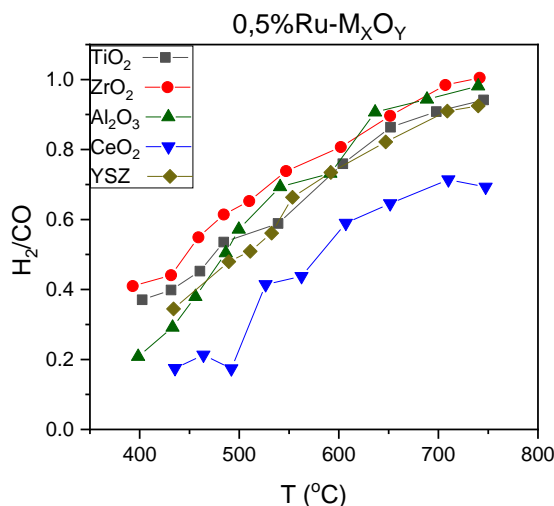
Διάγραμμα 5.2 Επίδραση της φύσης του φορέα στη συχνότητα αναστροφής (Α) του CO<sub>2</sub> και (Β) του CH<sub>4</sub> για καταλύτες 0.5%Ru-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, (M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>: ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, YSZ)

Οι αποδόσεις ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης, Y<sub>H2</sub> και Y<sub>CO</sub>, παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 5.3 όπου παρατηρείται ότι οι καταλύτες 0.5%Ru-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 0.5%Ru-ZrO<sub>2</sub> παρουσιάζουν τις υψηλότερες αποδόσεις. Συγκεκριμένα, η απόδοση ως προς H<sub>2</sub> (Διάγραμμα 5.3 Α) για τους καταλύτες Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Ru/ZrO<sub>2</sub> στους 750°C βρέθηκε ίση με 70%, για τον καταλύτη Ru/YSZ ίση με 62% και για τον Ru/TiO<sub>2</sub> ίση με 52%. Τέλος, ο καταλύτης Ru/CeO<sub>2</sub> παρουσιάζει τη μικρότερη απόδοση σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε, η οποία φτάνει το 25% στους 750 °C. Αντίστοιχες τιμές ελήφθησαν και για τις αποδόσεις ως προς CO (Διάγραμμα 5.3 Β).



Διάγραμμα 5.3 Επίδραση της φύσης του φορέα στην απόδοση ως προς (Α) H<sub>2</sub> και (Β) CO για καταλύτες 0.5%Ru-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, (M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>: ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, YSZ)

Ο λόγος  $H_2/CO$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλους τους καταλύτες Ru που εξετάστηκαν παρατηρήθηκε πως αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Όλοι οι καταλύτες σε θερμοκρασίες άνω των 700 °C έδωσαν τιμές λόγου  $H_2/CO$  παραπλήσιου της μονάδας, με εξαίρεση αυτούς που εναποτέθηκαν σε  $CeO_2$ , που παρουσίασαν σημαντικά χαμηλότερες τιμές  $H_2/CO$  πιθανόν λόγω της αντίδρασης RWGS η οποία είναι γνωστό ότι ενισχύεται σε υποστηριγμένους σε-  $CeO_2$  φορείς [37], [38], [39].



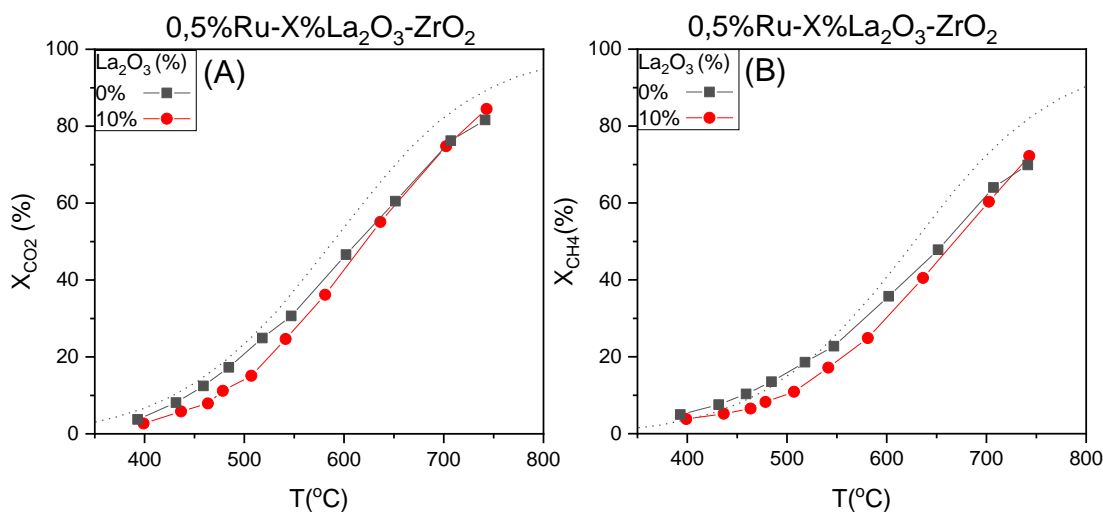
Διάγραμμα 5.4 Λόγος  $H_2/CO$  για καταλύτες 0.5%Ru- $M_xO_y$ , ( $M_xO_y$ :  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ , YSZ)

Σύμφωνα με μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για την επίδραση της φύσης του φορέα για 30min στους 800 °C, οι μετατροπές και οι αποδόσεις των αντιδρώντων και προϊόντων αντίστοιχα, μειώνονται κατά την ακόλουθη πορεία  $SiO_2 \approx MgO \approx Al_2O_3 > Y_2O_3 > La_2O_3$  για τα μη αναγώγιμα οξείδια και  $Ta_2O_5 > TiO_2 > ZrO_2 > Nb_2O_5 > CeO_2$  για τα αναγώγιμα οξείδια [40]. Επίσης, βρέθηκε ότι τα αναγώγιμα οξείδια παρείχαν μικρότερη μετατροπή  $CH_4$  και  $CO_2$  και απόδοση  $H_2$  και  $CO$  σε σύγκριση με τα μη αναγώγιμα.

### 5.1.2 Επίδραση της προσθήκης $La_2O_3$ στον φορέα $ZrO_2$ στην ενεργότητα καταλυτών Ru

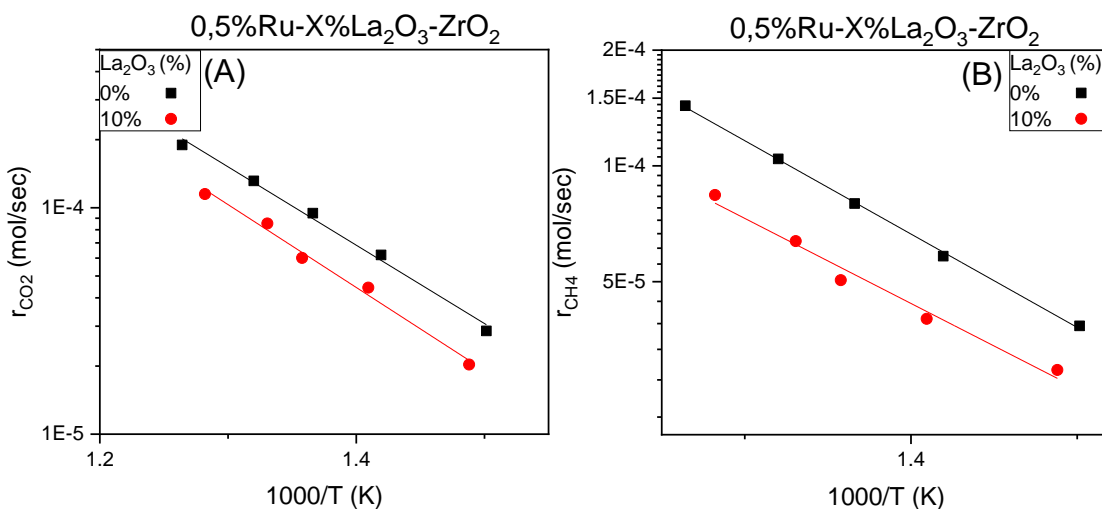
Η επίδραση της προσθήκης 10 wt.%  $La_2O_3$  στην επιφάνεια του  $ZrO_2$  μελετήθηκε σε καταλύτες Ru (0.5 wt.%). Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Διάγραμμα 5.5, στο οποίο παρουσιάζεται η μετατροπή του  $CO_2$  και του  $CH_4$  συναρτήσει της θερμοκρασίας της αντίδρασης.

Παρατηρείται ότι σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος ο καταλύτης Ru/ $ZrO_2$  παρουσιάζει ελαφρώς υψηλότερες μετατροπές σε σχέση με τον καταλύτη Ru/ $La_2O_3$ - $ZrO_2$  υποδεικνύοντας ότι η παρουσία του  $La_2O_3$  δεν βοηθάει την αντίδραση DRM.



Διάγραμμα 5.5 Μετατροπή (Α)  $\text{CO}_2$  και (Β)  $\text{CH}_4$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για καταλύτες  $0.5\%\text{Ru}-X\%\text{La}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  ( $X$ : 0%, 10%)

Το αποτέλεσμα αυτό είναι πιο εμφανές συγκρίνοντας τους ρυθμούς της αντίδρασης για τους δύο καταλύτες που εξετάστηκαν όπως φαίνεται στο παρακάτω Διάγραμμα τύπου Arrhenius (Διάγραμμα 5.6).

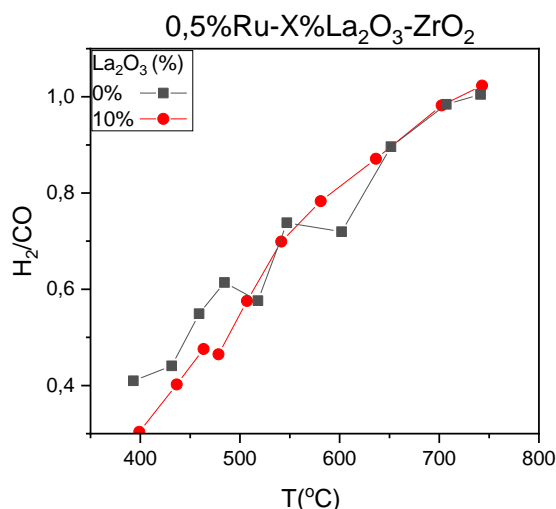


Διάγραμμα 5.6 Επίδραση της προσθήκης  $\text{La}_2\text{O}_3$  στον φορέα  $\text{ZrO}_2$  στον ρυθμό μετατροπής (Α) του  $\text{CO}_2$  και (Β) του  $\text{CH}_4$  για καταλύτες  $0.5\%\text{Ru}-X\%\text{La}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  ( $X$ : 0%, 10%)

Συγκρίνοντας τους λόγους  $\text{H}_2/\text{CO}$  για τους δύο καταλύτες που εξετάστηκαν (Διάγραμμα 5.7) παρατηρείται ότι απουσία  $\text{La}_2\text{O}_3$  από την επιφάνεια του  $\text{ZrO}_2$  ο λόγος  $\text{H}_2/\text{CO}$  είναι υψηλότερος ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες μεταξύ 400-520  $^\circ\text{C}$ . Σε υψηλότερες θερμοκρασίες οι δύο καταλύτες παρουσιάζουν παραπλήσιους λόγους  $\text{H}_2/\text{CO}$  οι οποίοι προσεγγίζουν την μονάδα σε θερμοκρασίες 700-750  $^\circ\text{C}$ .

Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης προηγούμενες έρευνες έχουν δείξει ότι ο φορέας μεικτού οξειδίου  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  έχει καλή

σταθερότητα στον χρόνο και ικανοποιητική απόδοση προϊόντων CO και H<sub>2</sub> όταν στην επιφάνεια του διασπείρεται Ni [41].



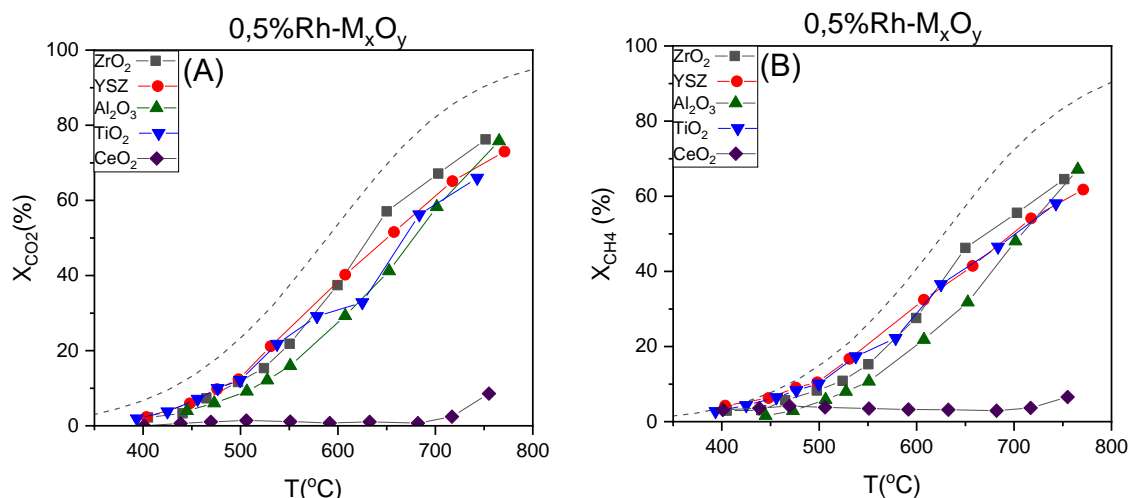
Διάγραμμα 5.7 Λόγος H<sub>2</sub>/CO για καταλύτες 0.5%Ru-X%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, (X: 0%, 10%)

### 5.1.3 Επίδραση της φύσης του φορέα στην ενεργότητα καταλυτών Rh

Η επίδραση της φύσης του φορέα για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου εξετάστηκε επίσης σε καταλύτες Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε φορείς ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, YSZ.

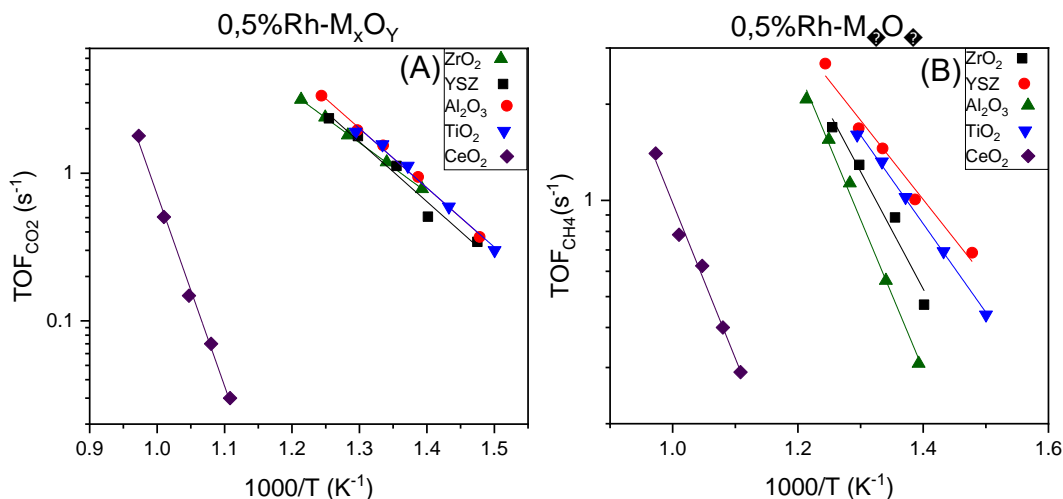
Τα αποτελέσματα της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 5.8.

Παρατηρείται ότι και για τα δύο αντιδρώντα, ο καταλύτης Rh/CeO<sub>2</sub> είναι πρακτικά ανενεργός για την εν λόγω αντίδραση παρουσιάζοντας μετατροπές μικρότερες από 5% σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε. Για τους υπόλοιπους καταλύτες που εξετάστηκαν οι καμπύλες μετατροπής του CO<sub>2</sub> και του CH<sub>4</sub> είναι μετατοπισμένες προς σημαντικά υψηλότερες θερμοκρασίες με τον καταλύτη Rh/ZrO<sub>2</sub> να εμφανίζει ελαφρώς υψηλότερες μετατροπές σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες.



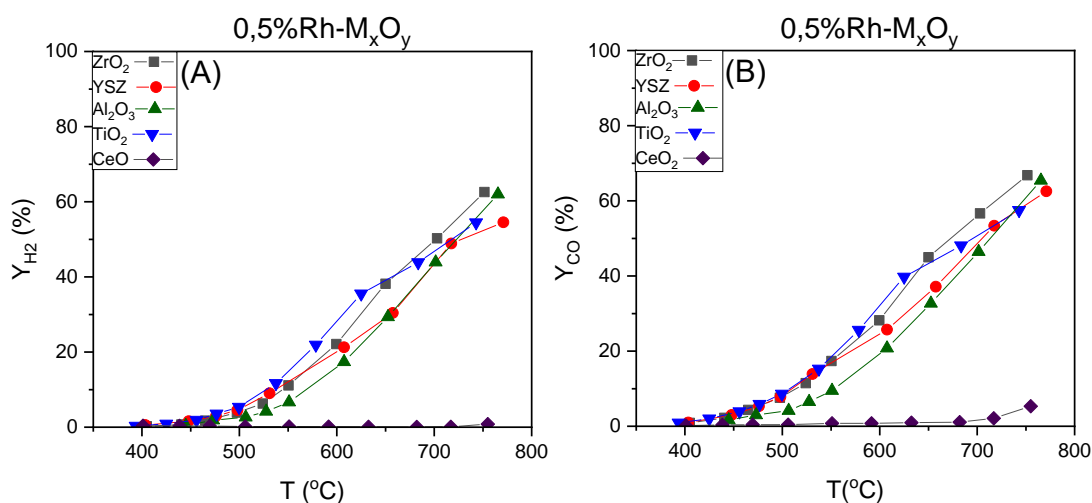
Διάγραμμα 5.8 Μετατροπή (Α) CO<sub>2</sub> και (Β) CH<sub>4</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας για καταλύτες 0.5%Rh-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, (M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>: ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, YSZ)

Συγκρίνοντας τις συχνότητες αναστροφής (Διάγραμμα 5.9) διαπιστώνουμε ότι η φύση του φορέα επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική ενεργότητα. Συγκεκριμένα, το  $\text{TOF}_{\text{CH}_4}$  σε δεδομένη θερμοκρασία αυξάνεται περισσότερο από δύο τάξεις μεγέθους ακολουθώντας τη σειρά  $\text{CeO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{ZrO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{YSZ}$ . Ανάλογη μεταβολή και σειρά ενεργότητας βρέθηκε για το  $\text{TOF}_{\text{CO}_2}$ .



Διάγραμμα 5.9 Επίδραση της φύσης του φορέα στη συχνότητα αναστροφής (Α) του  $\text{CO}_2$  και (Β) του  $\text{CH}_4$  για καταλύτες 0.5%Rh-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ( $M_xO_y$ :  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , YSZ)

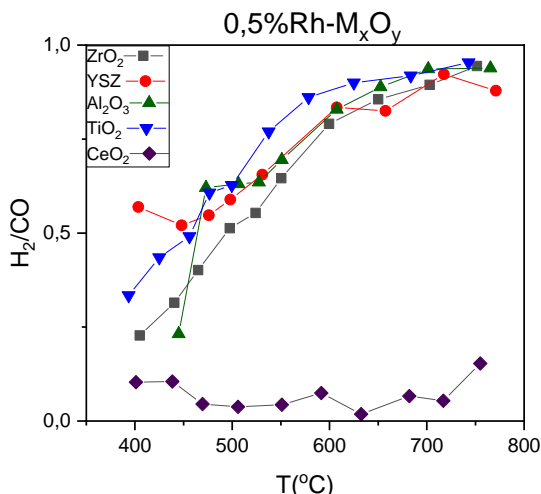
Οι αποδόσεις (%) ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης (Yields) παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 5.10 όπου γίνεται κατανοητό ότι, υψηλές αποδόσεις για όλους τους καταλύτες της τάξεως του 60% επιτυγχάνονται σε θερμοκρασίες 700-800 °C. Εξαιρέση αποτελεί ο καταλύτης Rh/CeO<sub>2</sub> για τον οποίο οι αποδόσεις ως προς H<sub>2</sub> και CO δεν ξεπερνάνε το 5%.



Διάγραμμα 5.10 Επίδραση της φύσης του φορέα στην απόδοση ως προς (Α) H<sub>2</sub> και (Β) CO για καταλύτες 0.5%Rh-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ( $M_xO_y$ :  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , YSZ)



Ο λόγος  $H_2/CO$  συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 5.11. Ο καταλύτης  $Rh/TiO_2$  βρέθηκε ότι επιτυγχάνει τον υψηλότερο λόγο  $H_2/CO$  σε θερμοκρασίες μεταξύ 500 και 750°C, ενώ για σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (400-500 °C) ο καταλύτης  $Rh/YSZ$  οδηγεί σε υψηλότερους λόγους  $H_2/CO$ . Όλοι οι καταλύτες σε θερμοκρασίες άνω των 700 °C έδωσαν τιμές λόγου  $H_2/CO$  κοντά στη μονάδα, με εξαίρεση αυτόν που εναποτέθηκαν σε  $CeO_2$ , ο οποίος παρουσίασε σημαντικά χαμηλότερες τιμές  $H_2/CO$  πιθανόν λόγω της αντίδρασης RWGS η οποία είναι γνωστό ότι ενισχύεται σε υποστηριγμένους  $CeO_2$  φορείς [37], [38], [39].



Διάγραμμα 5.11 Λόγος  $H_2/CO$  για καταλύτες 0.5%Rh- $M_xO_y$ , ( $M_xO_y$ :  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $YSZ$ )

Παρακάτω ακολουθούν τα αποτελέσματα από έρευνα όσον αφορά τη επίδραση της φύσης μεταξύ αναγώγιμων ( $CeO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $TiO_2$  και  $ZrO_2$ ) και μη αναγώγιμων ( $\gamma-Al_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$  και  $Y_2O_3$ ) φορέων στην ενεργότητα καταλυτών Rh. Μεταξύ των αναγώγιμων, το  $Nb_2O_5$  εμφάνισε χαμηλή ενεργότητα σε σύγκριση με το  $ZrO_2$  και το  $CeO_2$ . Το  $Ta_2O_5$  και  $TiO_2$  απενεργοποιήθηκαν πιο γρήγορα. Όσον αφορά τα μη αναγώγιμα οξειδία, η ενεργότητα είχε την παρακάτω σειρά  $La_2O_3 < MgO \approx \gamma-Al_2O_3$ . Οι φορείς που απενεργοποιήθηκαν είναι οι  $SiO_2$  και  $Y_2O_3$ . Συμπερασματικά, οι καταλύτες υποστηριγμένοι σε  $CeO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $TiO_2$  και  $ZrO_2$  παρείχαν πολύ χαμηλές τιμές σε  $Y_{CO}$  και  $Y_{H_2}$  σε σύγκριση με τους  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$  και  $Y_2O_3$ . Τέλος οι πιο ενεργοί καταλύτες αποδείχτηκαν οι καταλύτες Rh υποστηριγμένοι σε  $\gamma-Al_2O_3$  ή  $MgO$  με  $Y_{CO} = 83-85\%$  και  $Y_{H_2} = 76-79\%$  στους 800 °C [40].

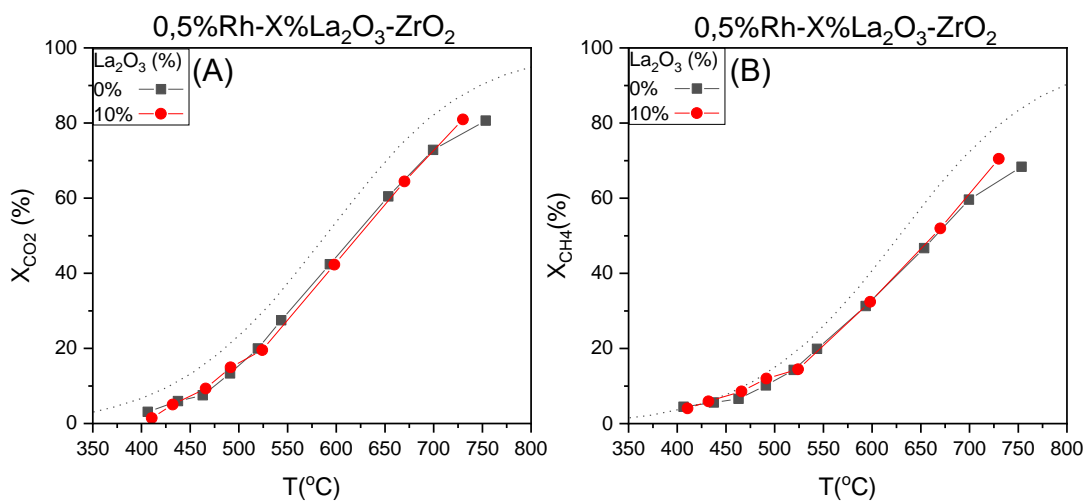
Σε άλλη έρευνα όσον αφορά το  $TOF_{CH_4}$ , η συχνότητα αναστροφής μειώθηκε κατά την ακόλουθη σειρά  $TiO_2 > La_2O_3 = CeO_2 > ZrO_2 = MgO = SiO_2 = MCM-41 > \gamma-Al_2O_3$ . Την υψηλότερη ενεργότητα την έχει το Rh υποστηριγμένο σε  $TiO_2$  και την χαμηλότερη σε  $\gamma-Al_2O_3$ . Το συμπέρασμα που κατέληξαν οι ερευνητές είναι ότι η δομή του Rh είναι ευαίσθητη λόγω της ηλεκτρονιακής αλληλεπίδρασης μεταξύ του ίδιου και του υποστηριγμένου φορέα στην αντίδραση αναμόρφωσης βιοαερίου [42].

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας με τις προηγούμενες έρευνες που αναφέρθηκαν βγαίνει το συμπέρασμα ότι δεν συμβαδίζουν απόλυτα. Πράγματι, την υψηλότερη ενεργότητα  $TOF_{CH_4}$  την έχει ο καταλύτης Rh υποστηριγμένος σε  $TiO_2$ . Αντίθετα, την χαμηλότερη την έχει ο Rh/ $CeO_2$  και όχι ο Rh/ $Al_2O_3$ . Επιπλέον, οι τιμές των αποδόσεων  $Y_{CO}$  και  $Y_{H_2}$  των καταλυτών είναι διαφορετικές με την προηγούμενη έρευνα. Διότι ο φορέας  $ZrO_2$  εμφάνισε υψηλή ενεργότητα και ο  $CeO_2$  την χαμηλότερη. Τέλος, ο φορέας  $Al_2O_3$  πράγματι έχει υψηλή ενεργότητα που επιβεβαιώνεται από τα παραπάνω.

### 5.1.4 Επίδραση της προσθήκης του $\text{La}_2\text{O}_3$ στον φορέα $\text{ZrO}_2$ στην ενεργότητα καταλυτών Rh

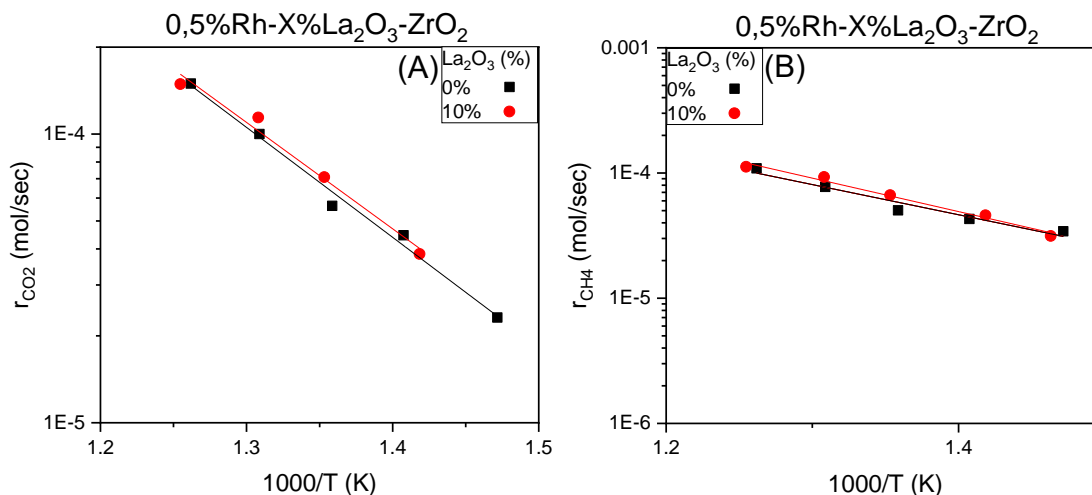
Η επίδραση της προσθήκης  $\text{La}_2\text{O}_3$  (10 wt.%) στην επιφάνεια του  $\text{ZrO}_2$  μελετήθηκε σε καταλύτες Rh (0.5 wt.%). Στο παρακάτω Διάγραμμα 5.12 παρουσιάζονται οι μετατροπές του  $\text{CO}_2$  και του  $\text{CH}_4$  συναρτήσει της θερμοκρασίας της αντίδρασης.

Σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος οι δύο καταλύτες Rh/ $\text{ZrO}_2$  και Rh/ $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  έχουν παρόμοια μετατροπή  $X_{\text{CO}_2}$  και  $X_{\text{CH}_4}$  αντίστοιχα. Όπως και στον καταλύτη Ru (Διάγραμμα 5.5), συμπεραίνεται ότι η παρουσία του  $\text{La}_2\text{O}_3$  δεν επιδρά στην ενεργότητα καταλυτών Rh στην αντίδραση DRM.



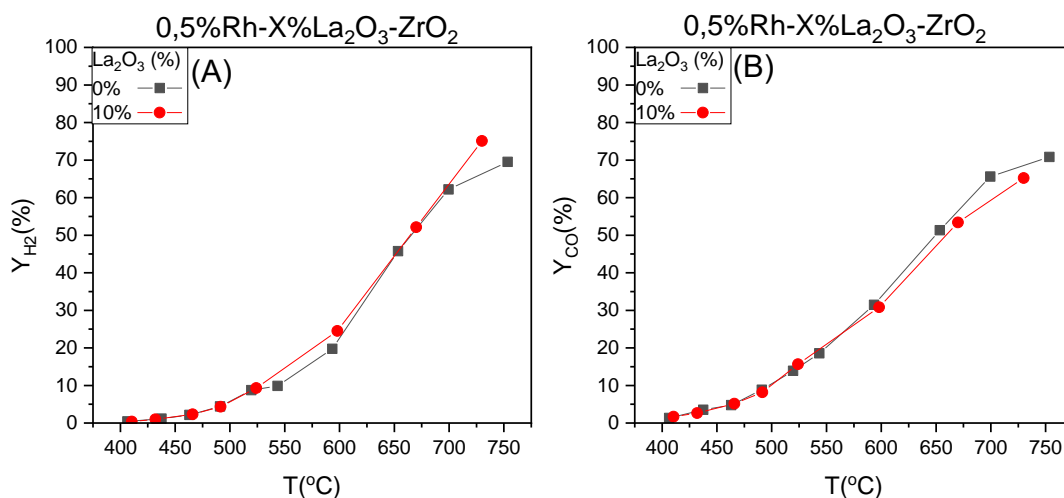
Διάγραμμα 5.12 Μετατροπή (Α)  $\text{CO}_2$  και (Β)  $\text{CH}_4$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για καταλύτες 0.5%Rh-X% $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  (X: 0%, 10%)

Σε αντίθεση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα του καταλύτη Ru, ο ρυθμός της αντίδρασης για τους δύο καταλύτες παρουσία ή απουσία  $\text{La}_2\text{O}_3$ , είναι ίδιος. Οι ρυθμοί μετατροπής των  $\text{CO}_2$  και  $\text{CH}_4$  απεικονίζονται στο Διάγραμμα 5.13.



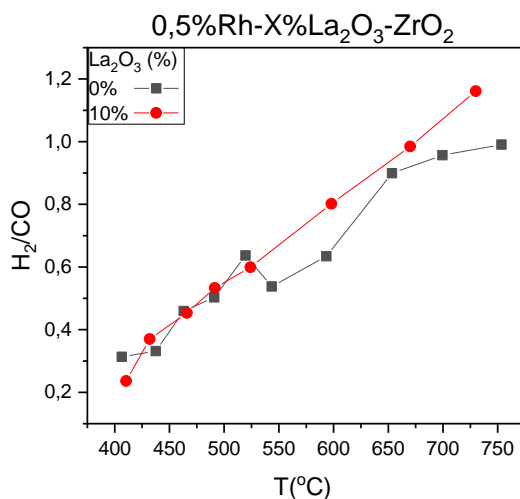
Διάγραμμα 5.13 Επίδραση της προσθήκης  $\text{La}_2\text{O}_3$  στον φορέα  $\text{ZrO}_2$  στον ρυθμό μετατροπής (Α) του  $\text{CO}_2$  και (Β) του  $\text{CH}_4$  για καταλύτες 0.5%Rh-X% $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  (X: 0%, 10%)

Στο Διάγραμμα 5.14 παρατηρείται ότι οι καταλύτες 0.5%Rh-10% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> και 0.5%Rh-ZrO<sub>2</sub> έχουν περίπου την ίδια απόδοση ως προς την παραγωγή H<sub>2</sub> και CO.



Διάγραμμα 5.14 Επίδραση της προσθήκης La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στον φορέα ZrO<sub>2</sub> στην απόδοση ως προς (Α) H<sub>2</sub> και (Β) CO για καταλύτες 0.5%Rh-X%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, (X: 0%, 10%)

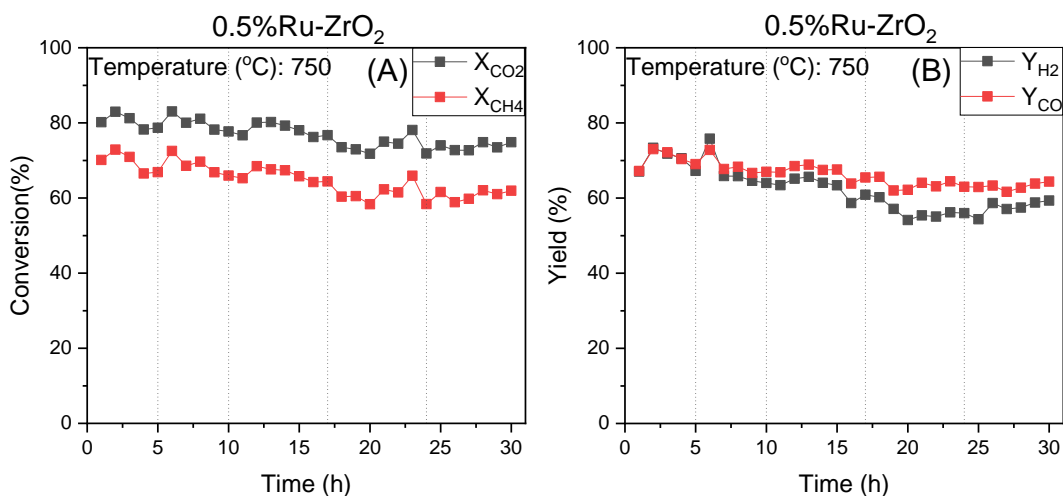
Παρατηρώντας το παρακάτω Διάγραμμα 5.15 φαίνεται ότι η προσθήκη La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στην επιφάνεια του ZrO<sub>2</sub> δεν συνεισφέρει σε μεγαλύτερο λόγο H<sub>2</sub>/CO σε θερμοκρασίες μικρότερες από 520°C. Αντιθέτως, σε υψηλότερες θερμοκρασίες ο καταλύτης 0.5%Rh-10% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> παρουσιάζει υψηλότερο λόγο H<sub>2</sub>/CO.



Διάγραμμα 5.15 Λόγος H<sub>2</sub>/CO για καταλύτες 0.5%Rh-X%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, (X: 0%, 10%)

### 5.1.5 Πειράματα μακροχρόνιας σταθερότητας

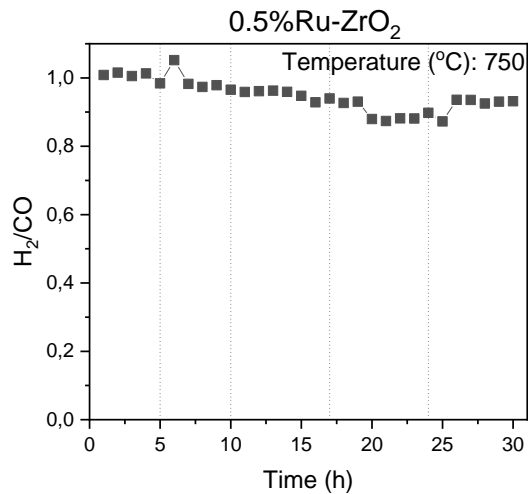
Μελέτη σταθερότητας (30h) για τον καταλύτη 0.5%Ru-ZrO<sub>2</sub> σε θερμοκρασία 750 °C. Όπου (A) η μετατροπή CO<sub>2</sub> & CH<sub>4</sub> συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης και (B) η απόδοση των προϊόντων H<sub>2</sub> & CO συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης. Οι καταλύτες 0.5%Rh/ZrO<sub>2</sub> και 0.5%Ru/ZrO<sub>2</sub> που παρουσίασαν τη βέλτιστη συμπεριφορά υποβλήθηκαν σε μακροχρόνια πειράματα σταθερότητας στους 750 °C για 30 ώρες αντίδρασης χρησιμοποιώντας τις ίδιες πειραματικές συνθήκες με τα προηγούμενα πειράματα. Τα αποτελέσματα για τον καταλύτη 0.5%Ru/ZrO<sub>2</sub> (Διάγραμμα 5.16) έδειξαν ότι παρουσιάζει ελαφριά μείωση των μετατροπών CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> κατά 5% και 10%, αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, η μετατροπή του CO<sub>2</sub> μειώνεται από 80% έως 75% και η μετατροπή του CH<sub>4</sub> μειώνεται από 70% έως 62%.



Διάγραμμα 5.16 Μελέτη σταθερότητας (30h) για τον καταλύτη 0.5%Ru-ZrO<sub>2</sub> σε θερμοκρασία 750 °C. (A) Μετατροπές CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης και (B) αποδόσεις ως προς την παραγωγή H<sub>2</sub> και CO συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης

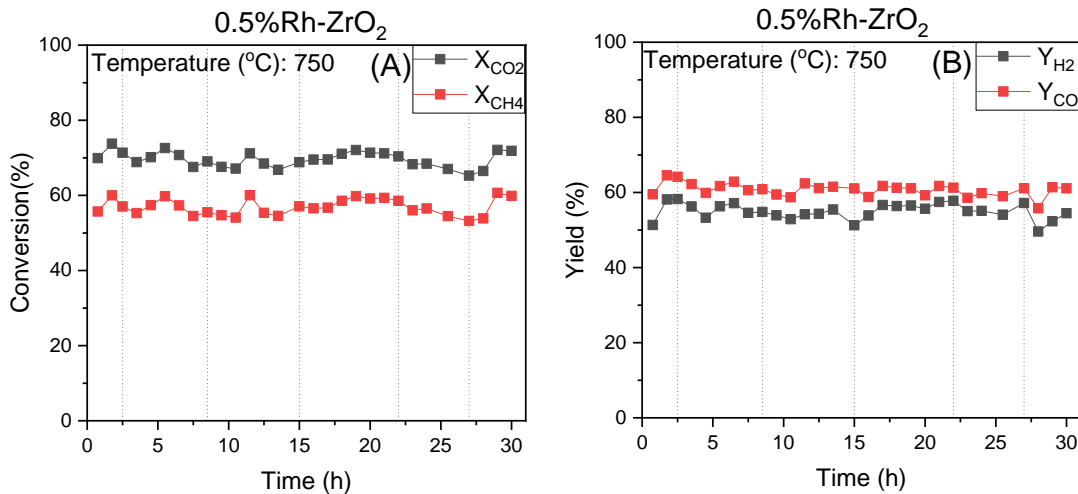
Αντίστοιχη μείωση παρατηρήθηκε και για τον λόγο H<sub>2</sub>/CO, ο οποίος κυμαίνεται από 1 στις πέντε πρώτες ώρες αντίδρασης έως 0.93 μετά από 30 ώρες.

Μια πιθανή εξήγηση για την απενεργοποίηση καταλυτών κατά την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου είναι κυρίως, οι αντιδράσεις (2.5, 2.6) διάσπασης του μεθανίου και Boudouard. Συγκεκριμένα, όταν ο ρυθμός σχηματισμού του CH<sub>4</sub> είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό αεριοποίησής του, τότε ο άνθρακας συσσωρεύεται στην επιφάνεια των καταλυτών, προκαλώντας της απενεργοποίησή του [27], [30].

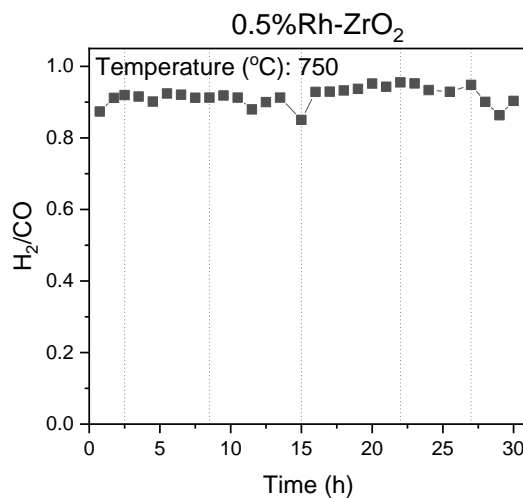


Διάγραμμα 5.17 Λόγος H<sub>2</sub>/CO σε θερμοκρασία 750 °C συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 0.5%Ru-ZrO<sub>2</sub>

Αντίθετα με τον καταλύτη 0.5%Ru/ZrO<sub>2</sub>, ο καταλύτης 0.5%Rh/ZrO<sub>2</sub> εμφανίζει εξαιρετική σταθερότητα για 30 ώρες αντίδρασης με τις μετατροπές των CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> να κυμαίνονται μεταξύ 70-72% και 56-60%, αντίστοιχα, και το λόγο H<sub>2</sub>/CO να λαμβάνει τιμές μεταξύ 0.87-0.90% (Διαγράμματα 5.18 Α και 5.19 ).



Διάγραμμα 5.18 Μελέτη σταθερότητας (30h) για τον καταλύτη 0.5%Rh-ZrO<sub>2</sub> σε θερμοκρασία 750 °C. (Α) Μετατροπές CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης και (Β) αποδόσεις ως προς την παραγωγή H<sub>2</sub> και CO συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης



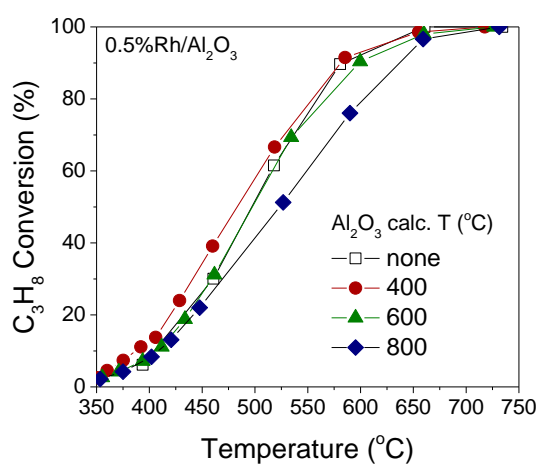
Διάγραμμα 5.19 Λόγος H<sub>2</sub>/CO σε θερμοκρασία 750 °C συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 0.5%Rh-ZrO<sub>2</sub>

Συγκρίνοντας τις μακροχρόνιες σταθερότητες (Διαγράμματα 5.18 και 5.19) με αντίστοιχη μελέτη που έχει πραγματοποιηθεί στη βιβλιογραφία στην αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου για 50 ώρες αντίδρασης στους 800°C με καταλύτη 0.5%Rh/ZrO<sub>2</sub>, βάρους 20mg, ροής 20mL/min και αναλογίας CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=1:1, παρουσιάζει καλή σταθερότητα με τιμές μετατροπών παρόμοιες με αυτές της παρούσας εργασίας [40].

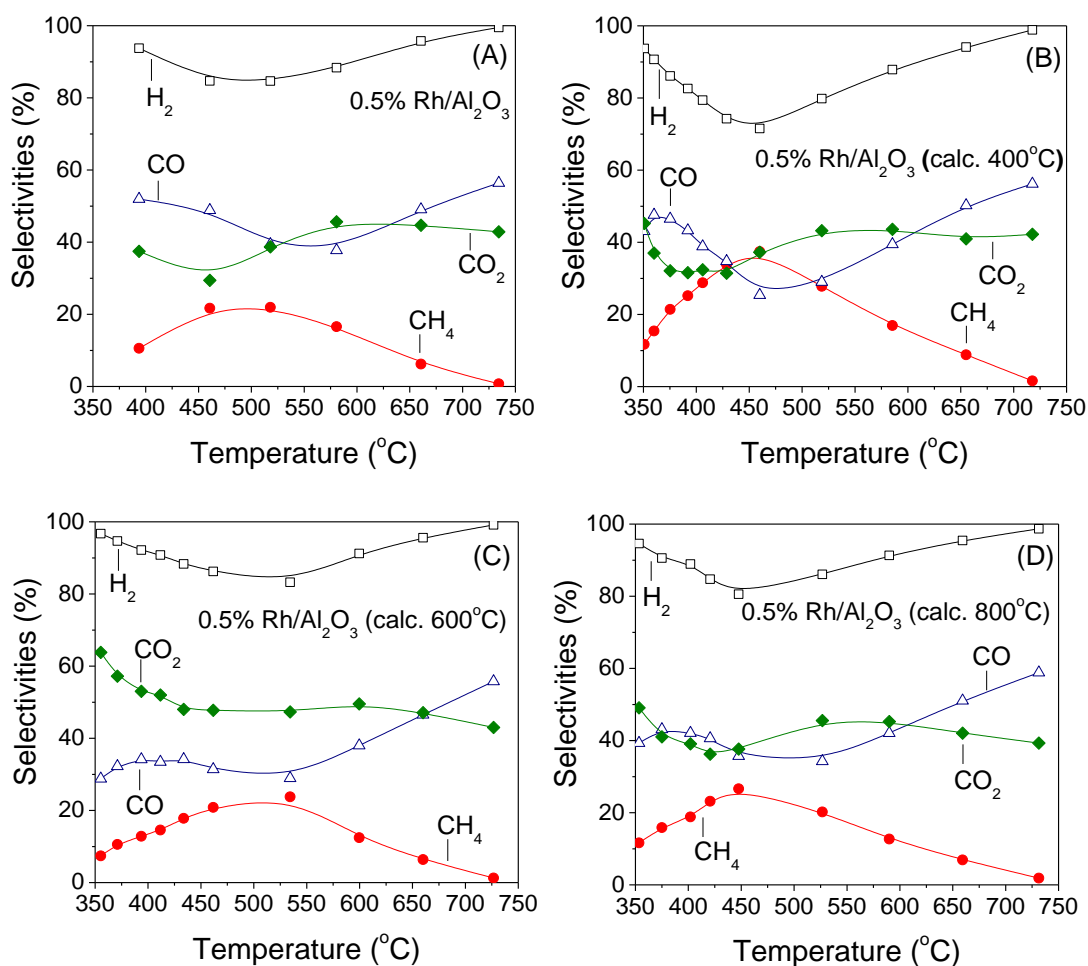
## 5.2 Αντίδραση Αναμόρφωσης του LPG με Ατμό

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

Λόγω της πολυπλοκότητας της αντίδρασης αναμόρφωσης του LPG με ατμό και δεδομένου ότι το βασικό συστατικό του μείγματος LPG είναι το προπάνιο, επιλέχθηκε αρχικά να μελετηθεί η καταλυτική συμπεριφορά των υλικών για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Αρχικά εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης του φορέα εξετάστηκε σε καταλύτες 0.5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 0.5%Rh/TiO<sub>2</sub>. Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες πύρωσης του φορέα και συγκεκριμένα, 400, 600 και 800 °C για διάστημα τριών ωρών. Ας σημειωθεί ότι η διασπορά του Rh στην επιφάνεια του φορέα πραγματοποιήθηκε μετά την πύρωση του τελευταίου ακολουθούμενη από αναγωγή στους 300 °C για 2 h υπό ροή H<sub>2</sub>. Τα αποτελέσματα για τους καταλύτες 0.5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 5.20, όπου παρατηρείται ότι αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης του φορέα στους 400 °C οδηγεί σε μικρή βελτίωση της μετατροπής του προπανίου με την αντίστοιχη καμπύλη να μετατοπίζεται ελαφρώς προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η πύρωση του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στους 600 °C οδήγησε στην ίδια ακριβώς συμπεριφορά με το μη πυρωμένο δείγμα ενώ η πύρωση στους 800 °C οδήγησε σε χειρότερη συμπεριφορά σε σχέση με αυτή του μη πυρωμένου δείγματος. Στο Διάγραμμα 5.21 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των εκλεκτικοτήτων ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για τους καταλύτες που εξετάστηκαν. Τα προϊόντα που ανιχνεύτηκαν είναι τα ίδια για όλους τους καταλύτες και συγκεκριμένα H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>. Από την κατανομή των προϊόντων με τη θερμοκρασία διαπιστώνεται ότι σε θερμοκρασίες μικρότερες από 500 °C ευνοούνται οι αντιδράσεις υδρογόνωσης των CO/CO<sub>2</sub> και WGS, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοούνται οι αντιδράσεις RWGS και αναμόρφωσης του προπανίου και του μεθανίου με ατμό. Η μεταβολή των εκλεκτικοτήτων των προϊόντων με τη θερμοκρασία δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφορές σε σχέση με τη θερμοκρασία πύρωσης. Η βασική διαφορά που παρατηρείται είναι ότι ο καταλύτης 0.5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Calc.400 °C) που παρουσίασε ελαφρώς βελτιωμένη συμπεριφορά παρουσιάζει υψηλότερη εκλεκτικότητα ως προς CH<sub>4</sub> σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που συζητήθηκαν παραπάνω.



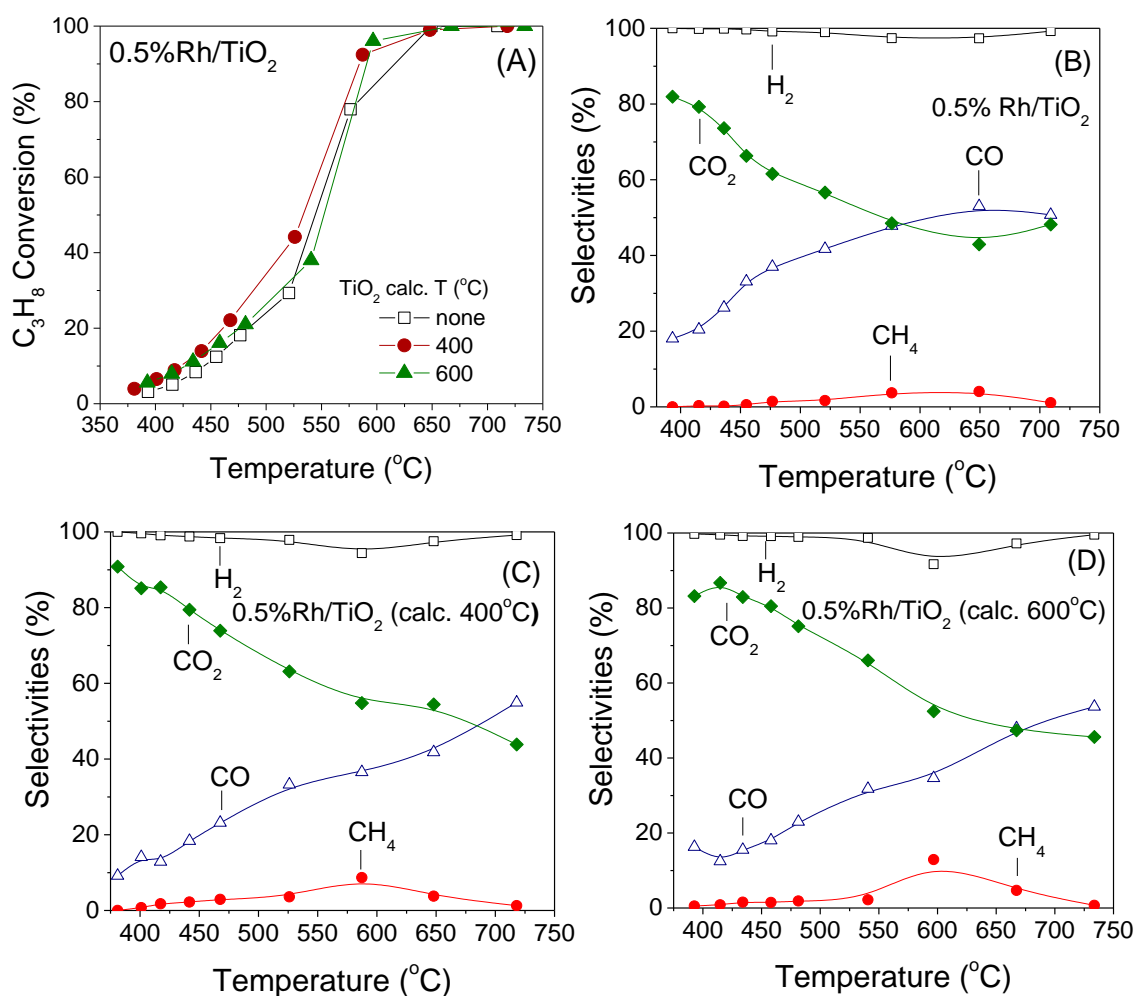
Διάγραμμα 5.20 Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης του φορέα στη μετατροπή του προπανίου για καταλύτες 0.5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Διάγραμμα 5.21 Εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας σε καταλύτες (0.5 wt.%) Rh υποστηριγμένων σε φορέα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> πυρωμένο σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Ποιοτικά όμοια αποτελέσματα ελήφθησαν και για καταλύτες Rh (0.5 wt.%) υποστηριγμένους σε φορέα TiO<sub>2</sub> που είχε πυρωθεί στους 400 και 600 °C. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 5.22 όπου παρατηρείται ότι τόσο η μετατροπή του προπανίου όσο και οι εκλεκτικότητες των προϊόντων

αντίδρασης δεν επηρεάζονται σημαντικά από τη θερμοκρασία πύρωσης του φορέα. Η καμπύλη μετατροπής του προπανίου μετατοπίζεται προς ελαφρώς χαμηλότερες θερμοκρασίες μόνο για το δείγμα που έχει πυρωθεί στους 400 °C, ενώ η κατανομή των προϊόντων είναι πρακτικά ίδια για όλους τους καταλύτες που εξετάστηκαν υποδεικνύοντας ότι η πύρωση του φορέα  $\text{TiO}_2$  αφήνει πρακτικά ανεπηρέαστη την καταλυτική συμπεριφορά του Rh για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό. Ωστόσο, παρατηρήθηκε μικρή αύξηση στον ειδικό ρυθμό της αντίδρασης για τους καταλύτες που είχαν υποστηριχθεί στους φορείς  $\text{TiO}_2$  που είχαν πυρωθεί στους 400 και 600 °C.



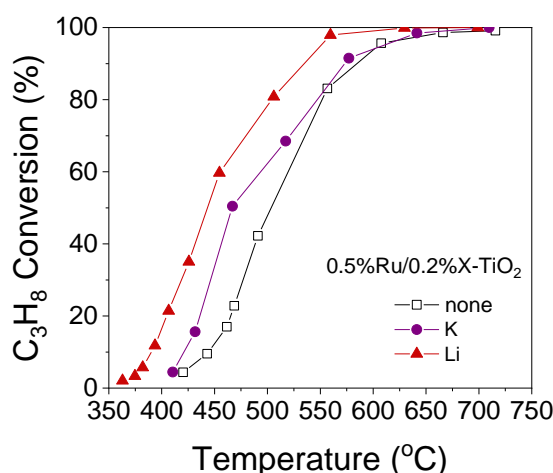
Διάγραμμα 5.22 Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης του φορέα (Α) στη μετατροπή του προπανίου και (Β), (C) και (D) τις εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης για καταλύτες 0.5%Rh/TiO<sub>2</sub>.

Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε σχετικά με την επίδραση της πύρωσης του  $\text{Ni/SiO}_2$  στην καταλυτική συμπεριφορά στην αναμόρφωση προπανίου με ατμό έδειξε ότι η πύρωση του καταλύτη οδήγησε σε αύξηση της μετατροπής του  $\text{C}_3\text{H}_8$  και της απόδοσης ως προς  $\text{H}_2$  από 69% σε 91% και από 51% σε 64%, αντίστοιχα [43].

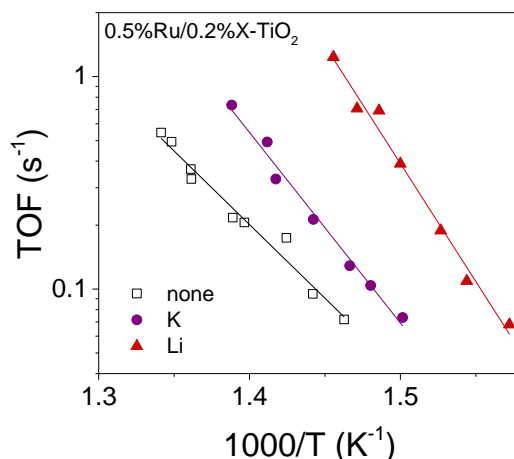


### 5.2.2 Επίδραση της ενίσχυσης του φορέα $\text{TiO}_2$ με αλκάλια στην ενεργότητα καταλυτών Ru για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό

Η μελέτη της επίδρασης της προσθήκης αλκαλίων στην καταλυτική συμπεριφορά πραγματοποιήθηκε για καταλύτη Ru, υποστηριγμένο σε φορέα  $\text{TiO}_2$ . Τα αλκάλια που χρησιμοποιήθηκαν για την ενίσχυση του φορέα ήταν Li και K. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Διάγραμμα 5.23 στο οποίο παρουσιάζεται η μετατροπή του προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες και συγκρίνεται με τη μετατροπή που ελήφθησε για το μη ενισχυμένο δείγμα.



Διάγραμμα 5.23 Μετατροπή  $\text{C}_3\text{H}_8$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για καταλύτες  $0.5\%\text{Ru}/0.2\%\text{X-TiO}_2$ , όπου X: K, Li



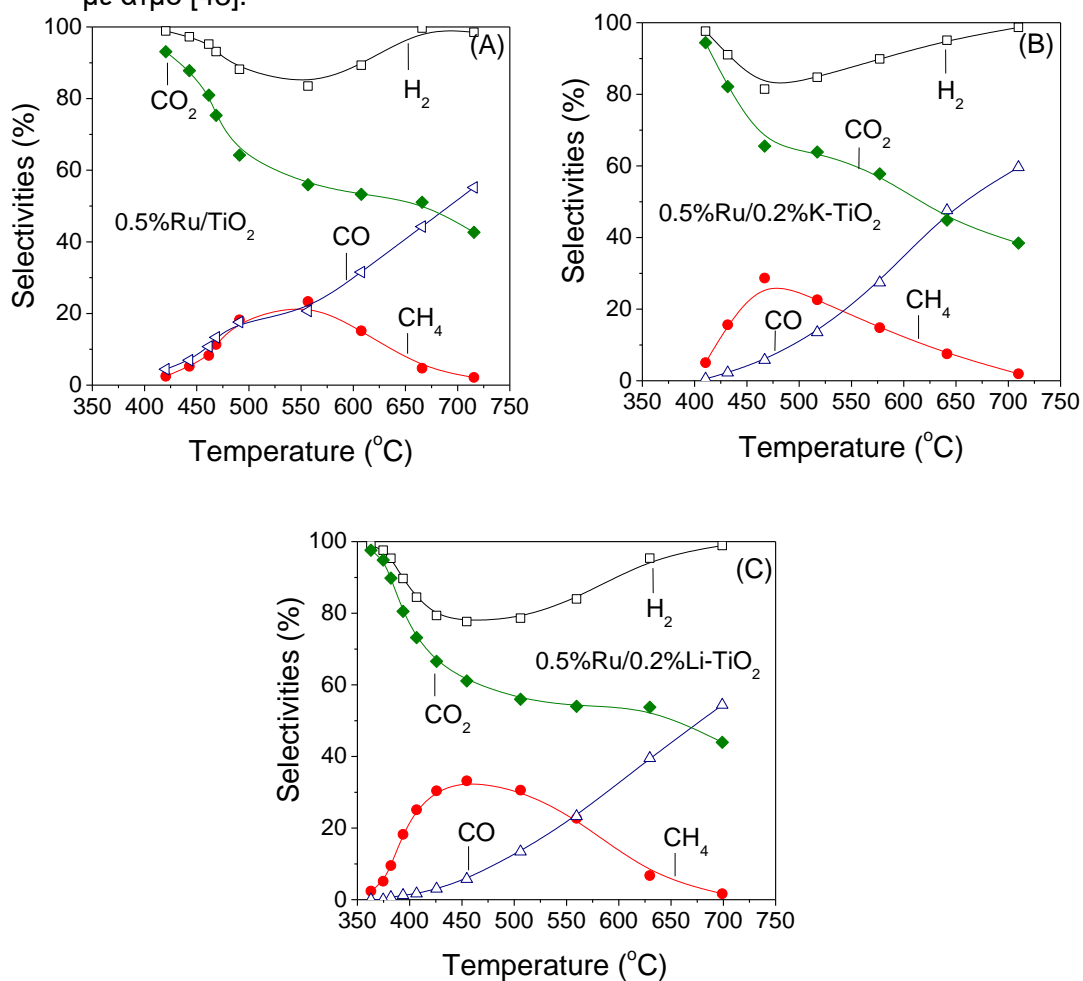
Διάγραμμα 5.24 Επίδραση της ενίσχυσης του καταλύτη  $0.5\%\text{Ru}/0.2\%\text{X-TiO}_2$ , όπου X: K, Li, με αλκάλια στη συχνότητα αναστροφής της μετατροπής του  $\text{C}_3\text{H}_8$ .

Παρατηρείται ότι η προσθήκη αλκαλίων οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς με τον καταλύτη που έχει ενισχυθεί με Li να παρουσιάζει την βέλτιστη συμπεριφορά. Ο καταλύτης αυτός ενεργοποιείται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 350 °C και επιτυγχάνει πλήρη μετατροπή του προπανίου στους 630 °C. Ακολουθεί ο καταλύτης που έχει ενισχυθεί με K και τέλος ο μη ενισχυμένος καταλύτης, η καμπύλη μετατροπής του οποίου είναι μετατοπισμένη προς υψηλότερες θερμοκρασίες.

Η συχνότητα αναστροφής σε δεδομένη θερμοκρασία (Διάγραμμα 5.24) αυξάνεται περίπου κατά δύο τάξεις μεγέθους ακολουθώντας τη σειρά  $\text{TiO}_2 < \text{K-TiO}_2 < \text{Li-TiO}_2$ .

Στο Διάγραμμα 5.25 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  και  $\text{CH}_4$ ) στο θερμοκρασιακό εύρος 350-730°C. Η φύση του αλκαλίου φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την ποσότητα του παραγόμενου  $\text{CH}_4$ , η οποία αυξάνεται προοδευτικά με αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας. Παρατηρείται ότι η  $S_{\text{CH}_4}$  παρουσιάζει μία μέγιστη τιμή, η οποία μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες στους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες (δηλ. καθώς αυξάνεται η καταλυτική ενεργότητα). Η παραγωγή  $\text{CH}_4$  σε χαμηλές θερμοκρασίες συνοδεύεται από την κατανάλωση  $\text{H}_2$  και  $\text{CO}$  ή  $\text{CO}_2$  μέχρι η  $S_{\text{CH}_4}$  να φτάσει τη μέγιστη τιμή της, λόγω των αντιδράσεων υδρογόνωσης των  $\text{CO}$  ή/και  $\text{CO}_2$ . Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 500-550 °C, όπου οι αντιδράσεις μεθανοποίησης καταστέλλονται, η  $S_{\text{H}_2}$  αρχίζει να αυξάνεται και πάλι φτάνοντας την τιμή 99-100%, υποδεικνύοντας ότι κυριαρχούν οι αντιδράσεις αναμόρφωσης των  $\text{C}_3\text{H}_8$  και  $\text{CH}_4$  με ατμό.

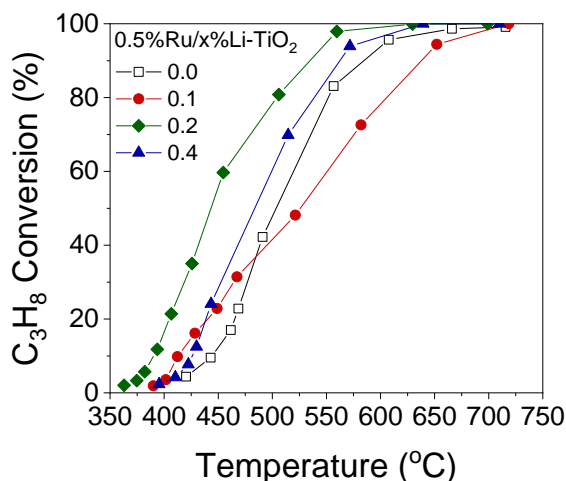
Προηγούμενες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με την επίδραση της ενίσχυσης του καταλύτη  $\text{Ni/SiO}_2$  με  $\text{K}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Ce}$  και  $\text{Sr}$ , έδειξαν ότι τα  $\text{K}$  και  $\text{Sr}$  μείωσαν τη μετατροπή προπανίου και την απόδοση ως προς το  $\text{H}_2$ , ενώ, τα  $\text{Ce}$  και  $\text{La}$  τα αύξησαν, για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό [43].



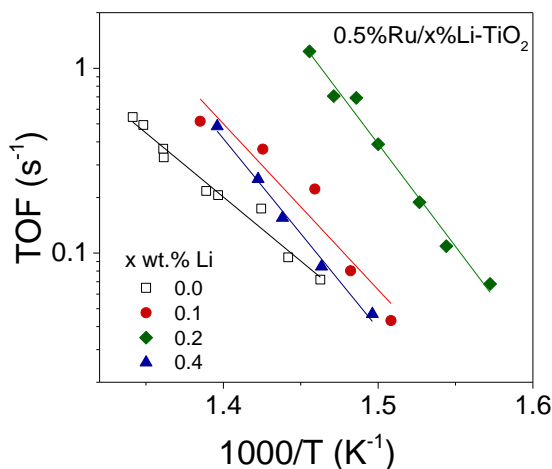
Διάγραμμα 5.25 Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες (A) 0.5%Ru/TiO<sub>2</sub>, (B) 0.5%Ru/0.2%K-TiO<sub>2</sub>, (C) 0.5%Ru/0.2%Li-TiO<sub>2</sub>

### 5.2.3 Επίδραση της περιεκτικότητας του αλκαλίου Li στον φορέα $\text{TiO}_2$ στην ενεργότητα καταλυτών Ru

Η επίδραση της περιεκτικότητας αλκαλίου στην καταλυτική συμπεριφορά μελετήθηκε στους ενισχυμένους με Li καταλύτες  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  μεταβάλλοντας την περιεκτικότητα του Li από 0 έως 0.4 wt.%. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 5.26 όπου παρατηρείται ότι αύξηση της περιεκτικότητας σε Li από 0 σε 0.2 wt.% οδηγεί σε σημαντική μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής του προπανίου προς χαμηλότερες θερμοκρασίες επιτυγχάνοντας πλήρη μετατροπή του προπανίου ήδη από τους 550 °C. Περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε Li οδηγεί σε χειρότερη καταλυτική συμπεριφορά, η οποία ωστόσο είναι βελτιωμένη σε σχέση με τον μη ενισχυμένο καταλύτη. Ας σημειωθεί ότι η ενίσχυση με 0.1 wt.% Li οδηγεί σε υψηλότερες μετατροπές προπανίου σε σχέση με τον μη ενισχυμένο καταλύτη σε θερμοκρασίες μικρότερες από 500 °C.



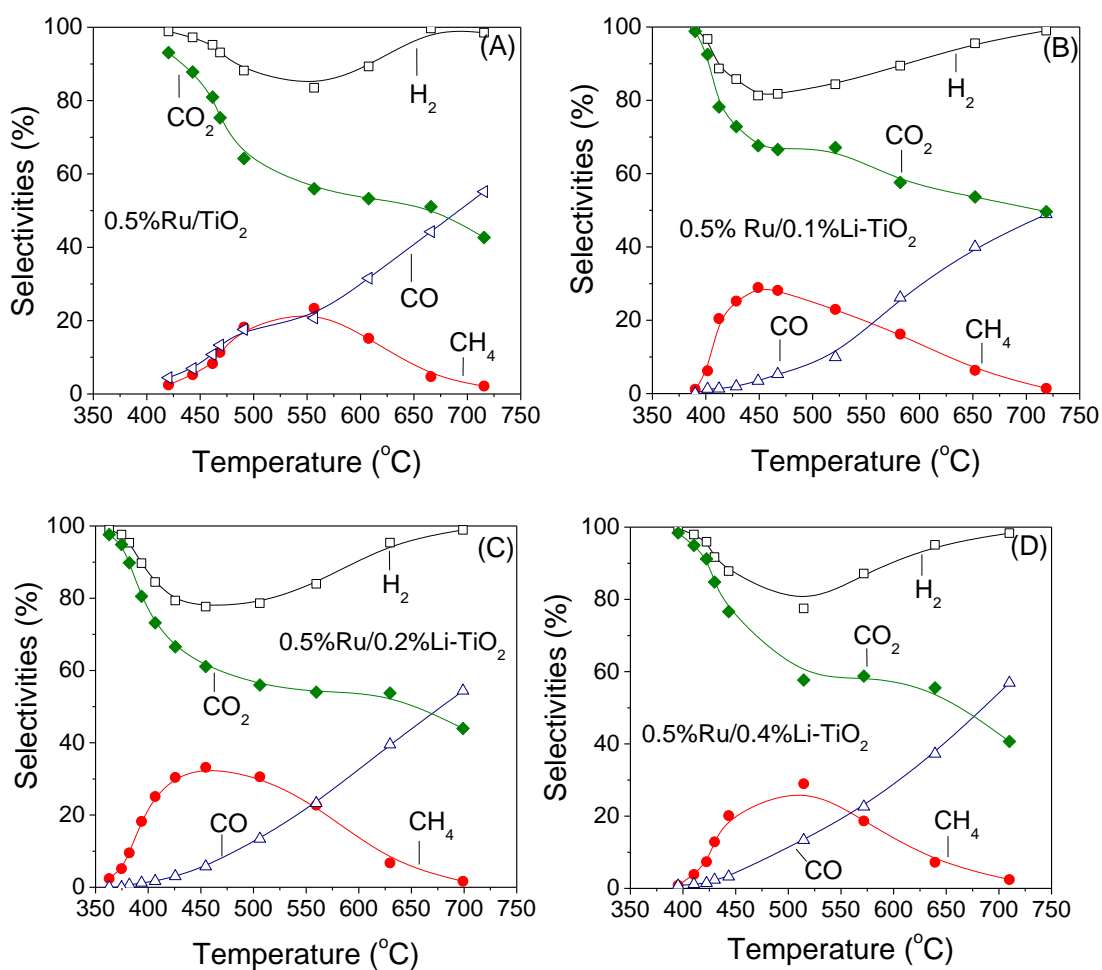
Διάγραμμα 5.26 Μετατροπή προπανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη  $0.5\text{Ru}/x\text{Li-TiO}_2$ , όπου  $x$  η περιεκτικότητα του Li (%)



Διάγραμμα 5.27 Επίδραση της περιεκτικότητας του Li στο ρυθμό της αντίδρασης ανά επιφανειακό άτομο μετάλλου σε καταλύτες  $0.5\text{Ru}/x\text{Li-TiO}_2$ , όπου  $x$  η περιεκτικότητα του Li (%)

Η αύξηση της περιεκτικότητας σε Li από 0 σε 0.2 wt.% οδηγεί, επίσης, σε αύξηση του ειδικού ρυθμού της αντίδρασης (TOF) κατά ένα παράγοντα 14.5 (Διάγραμμα 5.27). Ωστόσο περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε Li σε 0.4 wt.% οδηγεί σε μείωση της καταλυτικής ενεργότητας. Σε κάθε περίπτωση όλοι οι ενισχυμένοι με Li καταλύτες παρουσιάζουν βελτιωμένη ενεργότητα σε σύγκριση με εκείνη του μη ενισχυμένου δείγματος.

Στο Διάγραμμα 5.28 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 0.5%Ru/x%Li-TiO<sub>2</sub>. Τα αποτελέσματα είναι ποιοτικά όμοια με αυτά που συζητήθηκαν παραπάνω με τη βασική διαφορά να εντοπίζεται στην εκλεκτικότητα ως προς μεθάνιο η μέγιστη τιμή της οποίας είναι υψηλότερη και εμφανίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες στους ενισχυμένους με Li καταλύτες με τρόπο που συμφωνεί με τη παρατηρούμενη σειρά ενεργότητας.



Διάγραμμα 5.28 Εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες: (A) 0.5%Ru/TiO<sub>2</sub>, (B) 0.5%Ru/0.1%Li-TiO<sub>2</sub>, (C) 0.5%Ru/0.2%Li-TiO<sub>2</sub>, (D) 0.5%Ru/0.4%Li-TiO<sub>2</sub>

## 6 Συμπεράσματα

Τα βασικά συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της αντίδρασης, ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου συνοψίζονται παρακάτω:

- ✓ Η μετατροπή των αντιδρώντων  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$  αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το ίδιο ισχύει και για τον λόγο  $\text{H}_2/\text{CO}$  που σε θερμοκρασίες άνω των  $700^\circ\text{C}$  προσέγγισε την μονάδα.
- ✓ Η φύση του φορέα επηρεάζει σημαντικά την ενεργότητα καταλυτών Ru και Rh.
- ✓ Οι καταλύτες  $0.5\%\text{Rh}/\text{ZrO}_2$  και  $0.5\%\text{Ru}/\text{ZrO}_2$  παρουσίασαν τη βέλτιστη συμπεριφορά με τον πρώτο καταλύτη να εμφανίζει επιπλέον και εξαιρετική σταθερότητα για 30 ώρες αντίδρασης. Χειρότερη συμπεριφορά παρουσίασαν οι καταλύτες  $0.5\%\text{Rh}/\text{CeO}_2$  και  $0.5\%\text{Ru}/\text{CeO}_2$ .
- ✓ Οι καταλύτες Ru εμφανίζονται γενικά πιο ενεργοί σε σχέση με τους καταλύτες Rh.
- ✓ Για τους καταλύτες Ru η απόδοση ως προς  $\text{H}_2$  αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά  $\text{CeO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{YSZ} < \text{Al}_2\text{O}_3 \approx \text{ZrO}_2$
- ✓ Για τους καταλύτες Rh η απόδοση ως προς  $\text{H}_2$  αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά  $\text{CeO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{YSZ} < \text{TiO}_2 \approx \text{ZrO}_2$ .
- ✓ Η προσθήκη  $\text{La}_2\text{O}_3$  στον φορέα  $\text{ZrO}_2$  δεν οδήγησε σε βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας καταλυτών Ru και Rh.

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

- ✓ Η καταλυτική συμπεριφορά του Rh επηρεάζεται σε μικρό βαθμό από τη θερμοκρασία πύρωσης του φορέα  $\text{TiO}_2$  ή  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- ✓ Μικρή βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας παρατηρήθηκε για τους καταλύτες Rh που είχαν υποστηριχθεί σε φορείς  $\text{TiO}_2$  ή  $\text{Al}_2\text{O}_3$  που είχαν πυρωθεί στους  $400^\circ\text{C}$ .
- ✓ Η συμπεριφορά καταλυτών Ru βελτιώνεται με την προσθήκη  $0.2\text{ wt.}\%$  αλκαλίου (K, Li) στο φορέα  $\text{TiO}_2$ . Η ενεργότητα ακολουθεί τη σειρά  $0.5\%\text{Ru}/0.2\%\text{Li}-\text{TiO}_2 > 0.5\%\text{Ru}/0.2\%\text{K}-\text{TiO}_2 > 0.5\%\text{Ru}/\text{TiO}_2$ .
- ✓ Ο καταλύτης  $0.5\%\text{Ru}/0.2\%\text{Li}-\text{TiO}_2$  με την υψηλότερη ενεργότητα, είχε το μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλινών μετάλλου και τη μικρότερη διασπορά μετάλλου σε σύγκριση με τους άλλους καταλύτες.
- ✓ Η καταλυτική ενεργότητα επηρεάζεται από την περιεκτικότητα του Li και περνάει από μέγιστο για  $0.2\text{ wt.}\%$  Li.

## 7 Προτάσεις για μελλοντική εργασία

- ✚ Να εξεταστούν επιπλέον μέταλλα, όπως Ir, Pt ή Ni υποστηριγμένα σε φορέα  $\text{ZrO}_2$ , ως προς την καταλυτική τους συμπεριφορά για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου.
- ✚ Να διερευνηθεί η επίδραση της περιεκτικότητας του μετάλλου στην καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου.
- ✚ Να διερευνηθεί η θερμοκρασία πύρωσης του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά χρησιμοποιώντας και άλλους συνδυασμούς μετάλλου-φορέα (π.χ.  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ή  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ ) για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.
- ✚ Να πραγματοποιηθούν μελέτες μακροχρόνιας σταθερότητας (stability test) καταλυτών για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.
- ✚ Να εξεταστεί η επίδραση της προσθήκης και άλλων αλκαλίων (π.χ. Na, Cs, Rb) στην καταλυτική ενεργότητα για την αντίδραση αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό.

## 8 Βιβλιογραφία

- [1] <http://www.rodia-elafos.gr/portal/perivantologika/80---to--toy-?format=pdf>
- [2] Ιωάννης Β. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική Ρύπανση : επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες» , Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2010, Αθήνα
- [3] Palmer, D. (13 September 1997). "Hydrogen in the Universe". NASA
- [4] Liu, Ke; Song, Chunshan; Subramani, Velu, eds. (2009). *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*.
- [5] Energy, U. S. D. o. The Impact of Increased Use of Hydrogen on Petroleum Consumption and Carbon Dioxide Emissions. 84 (Energy Information Administration, Washington, DC, 2008)
- [6] Häussinger, Peter; Lohmüller, Reiner; Watson, Allan M. (2011). "Hydrogen, 1. Properties and Occurrence". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- [7] Press, Roman J.; Santhanam, K. S. V.; Miri, Massoud J.; Bailey, Alla V.; Takacs, Gerald A. (2008). *Introduction to hydrogen Technology*. John Wiley & Sons. p. 249.
- [8] Olena Vozniuk, Nathalie Tanchoux, Jean-Marc Millet, Stefania Albonetti, Francesco Di Renzo, Fabrizio Cavani «Chapter 14 - Spinel Mixed Oxides for Chemical-Loop Reforming: From Solid State to Potential Application» Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 178, 2019, Pages 281-302  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64127-4.00014-8>
- [9] Speight, James G. (2020). [\*The refinery of the future\*](#) (2nd ed.). Cambridge, MA: Gulf Professional Publishing
- [10] Xiuli Wang, Michael Economides «CHAPTER 7 - Gas-To-Liquids (GTL)» Advanced Natural Gas Engineering 2009, Pages 243-287  
<https://doi.org/10.1016/B978-1-933762-38-8.50014-9>
- [11] <https://www.coalage.com/features/hydrogen-from-coal/>
- [12] <https://theconversation.com/explainer-how-do-we-make-hydrogen-from-coal-and-is-it-really-a-clean-fuel-94911>
- [13] Petrova, Magdalena (2020-12-04). "[Green hydrogen is gaining traction, but still has massive hurdles to overcome](#)". [CNBC](#)
- [14] "[Hydrogen Production: Natural Gas Reforming](#)". [energy.gov](#). US Department of Energy.
- [15] <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-electrolysis>

[16] Yano, Junko; Yachandra, Vittal «Mn<sub>4</sub>Ca Cluster in Photosynthesis: Where and How Water is Oxidized to Dioxygen» *Chemical Reviews*. 114 (8): 4175–4205

<https://doi.org/10.1021/cr4004874>

[17] Kudo, A.; Miseki, Y. (2009). «Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting» *Chem. Soc. Rev.* 38 (1): 253–278.

<https://doi.org/10.1039/B800489G>

[18] <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-biomass-gasification>

[19] <https://youmatter.world/en/definition/definitions-biogase-definition-what-is-biogase/#:~:text=A%20Short%20Definition,free%20a%20blend%20of%20gases.>

[20] <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-delivery>

[21] <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/gaseous-hydrogen-delivery>

[22] J.W. Sheffield, K.B. Martin, R. Folkson «Electricity and hydrogen as energy vectors for transportation vehicles» *Alternative Fuels and Advanced Vehicle Technologies for Improved Environmental Performance, Towards Zero Carbon Transportation 2014*, Pages 117-137

<https://doi.org/10.1533/9780857097422.1.117>

[23] Poojan Modi, Kondo-Francois Aguey-Zinsou «Room Temperature Metal Hydrides for Stationery and Heat Storage Applications: A Review» *Front. Energy Res.*, 09 April 2021, Sec. Hydrogen Storage and Production

<https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.616115>

[24] Fadwa Eljack, Monzure-Khoda Kazi «Prospects and Challenges of Green Hydrogen Economy via Multi-Sector Global Symbiosis in Qatar» *Front. Sustain.*, 21 January 2021, Sec. Modeling and Optimization for Decision Support

<https://doi.org/10.3389/frsus.2020.612762>

[25] <https://web.archive.org/web/20041220200721/http://education.lanl.gov/resources/fuelcells/fuelcells.pdf>

[26] Apoorva M.Ranjekar, Ganapati D.Yadav «Dry reforming of methane for syngas production: A review and assessment of catalyst development and efficacy» *Journal of the Indian Chemical Society*, Volume 98, Issue 1, January 2021, 100002

<https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100002>

[27] Βαρβαρέσου Θεοδώρα, Χανιά 2009, Μεταπτυχιακή Διατριβή «Παραγωγή υδρογόνου μέσω ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα», Πολυτεχνείο Κρήτης.

[28] Γούλα Γραμματική, Κινητική «Ηλεκτροκινητική συμπεριφορά και ηλεκτροδιακά φαινόμενα καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτών σε κυψελίδες



καυσίμου για αντιδράσεις που σχετίζονται με τον έλεγχο ρυπογόνων εκπομπών(2009) »

[29] Reiyu Chein, Zengwei Yang «Experimental Study on Dry Reforming of Biogas for Syngas Production over Ni-Based Catalysts» *ACS Omega* 2019, 4, 25, 20911–20922

<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01784>

[30] Nikolaos C.Triantafyllopoulos, Stylianos G.Neophytides «Dissociative adsorption of CH<sub>4</sub> on NiAu/YSZ: The nature of adsorbed carbonaceous species and the inhibition of graphitic C formation» *Journal of Catalysis* Volume 239, Issue 1, 1 April 2006, Pages 187-199

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.01.021>

[31] 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.

<https://doi.org/10.1080/00986445.2016.1245186>

[32] Alike Kokka, Athanasia Katsoni, Ioannis V. Yentekakis, Paraskevi Panagiotopoulou. «Hydrogen production via steam reforming of propane over supported metal catalysts» *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 45, Issue 29, 26 May 2020, Pages 14849-14866.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.194>

[33] 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*, Volume 39, Issue 30, 13 October 2014, Pages 16983-17000

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.041>

[34] 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» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Volume 241, Issues 1–2, 1 November 2005, Pages 133-146.

<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.07.017>

[35] Alike 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» *Catalysts* 11(3):374

<https://doi.org/10.3390/catal11030374>

[36] Αλεξάνδρα Φλώρου, Χανιά 2021, Διπλωματική Εργασία: «Μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης του προπανίου με ατμό σε υποστηριγμένους καταλύτες Rh και Ru», Πολυτεχνείο Κρήτης.

[37] ZhiyingZhao, MingzhiWang,PeijieMa, YanpingZheng, JiayuChen, HuiqiLi, XiboZhang, KunZheng, QinKuang, Zhao-XiongXie «Atomically dispersed Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst with superior CO selectivity in reverse water gas shift reaction» *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 291, 15 August 2021, 120101

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120101>

[38] Parisa Ebrahimi, Anand Kumar, Majeda Khraish «A Review of CeO<sub>2</sub> Supported Catalysts for CO<sub>2</sub> Reduction to CO through the Reverse Water

Gas Shift Reaction» Catalysts 2022, 12(10), 1101  
<https://doi.org/10.3390/catal12101101>

[39] Bican Dai, Shiquan Cao, Hongmei Xie, Guilin Zhou «Reduction of CO<sub>2</sub> to CO via reverse water-gas shift reaction over CeO<sub>2</sub> catalyst» Korean Journal of Chemical Engineering volume 35, pages421–427 (2018)  
<https://doi.org/10.1007/s11814-017-0267-y>

[40] H.Y. Wang, E. Ruckenstein «Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts: the effect of support» Applied Catalysis A: General 204 (2000) 143–152  
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00547-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00547-0)

[41] Sergey Sokolov, Evgenii V.Kondratenko, Marga-Martina Pohl, Axel Barkschat, Uwe Rodemerck «Stable low-temperature dry reforming of methane over mesoporous La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> supported Ni catalyst» Applied Catalysis B: Environmental, Volumes 113–114, 22 February 2012, Pages 19-30  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.09.035>

[42] Shigeru Yokota, Kazu Okumura & Miki Niwa «Support Effect of Metal Oxide on Rh Catalysts in the CH<sub>4</sub> CO<sub>2</sub> Reforming Reaction» Catalysis Letters 84(1):131-134  
<https://doi.org/10.1023/A:1021097206196>

[43] Ali Reza Aghamiri, Seyed Mehdi Alavi, AminBazyari, Amir Azizzadeh Fard «Effects of simultaneous calcination and reduction on performance of promoted Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst in steam reforming of propane» International Journal of Hydrogen Energy, Volume 44, Issue 18, 5 April 2019, Pages 9307-9315  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.128>

## Παράρτημα

### Περιεχόμενο Πινάκων

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1 ΚΥΡΙΟΤΕΡΟΙ ΡΥΠΟΙ ΑΠΟ ΜΕΤΑΦΟΡΕΣ .....	9
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2 ΚΥΡΙΟΤΕΡΟΙ ΡΥΠΟΙ ΑΠΟ ΚΑΥΣΕΙΣ .....	9
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3 ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΑΕΡΙΩΝ ΣΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ.....	10
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.4 ΕΠΙΠΕΔΟ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΤΥΠΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ .....	29
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΚΛΕΚΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΟΡΟΦΗΣΗΣ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΞΗΡΗΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΟΥ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ .....	38
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΚΛΕΚΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΟΡΟΦΗΣΗΣ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΟΥ LPG ΜΕ ΑΤΜΟ .....	38

### Περιεχόμενο Σχημάτων

ΣΧΗΜΑ 1.1 ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ .....	11
ΣΧΗΜΑ 1.2 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΠΗΓΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ .....	12
ΣΧΗΜΑ 1.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΑΝΘΡΑΚΑ .....	14
ΣΧΗΜΑ 1.4 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ .....	15
ΣΧΗΜΑ 1.5 ΣΥΣΤΗΜΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ .....	17
ΣΧΗΜΑ 1.6 ΚΥΨΕΛΙΔΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΚΑΥΣΙΜΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ .....	22
ΣΧΗΜΑ 1.7 ΚΥΨΕΛΙΔΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ .....	24
ΣΧΗΜΑ 1.8 ΚΥΨΕΛΙΔΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΦΩΣΦΟΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ .....	25
ΣΧΗΜΑ 1.9 ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ .....	25
ΣΧΗΜΑ 1.10 ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΧΡΗΣΗ ΑΛΚΟΟΛΗΣ .....	27
ΣΧΗΜΑ 1.11 ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΗΓΜΕΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ .....	28
ΣΧΗΜΑ 1.12 ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ .....	29

## Περιεχόμενο Διαγραμμάτων

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.1 ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ (Α) $\text{CO}_2$ ΚΑΙ (Β) $\text{CH}_4$ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ 0.5%RU- $\text{M}_x\text{O}_y$ , ( $\text{M}_x\text{O}_y$ : $\text{ZrO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CeO}_2$ , $\text{YSZ}$ ).....	43
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΦΥΣΗΣ ΤΟΥ ΦΟΡΕΑ ΣΤΗ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ ΑΝΑΣΤΡΟΦΗΣ (Α) ΤΟΥ $\text{CO}_2$ ΚΑΙ (Β) ΤΟΥ $\text{CH}_4$ ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ 0.5%RU- $\text{M}_x\text{O}_y$ , ( $\text{M}_x\text{O}_y$ : $\text{ZrO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CeO}_2$ , $\text{YSZ}$ ) .....	44
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΦΥΣΗΣ ΤΟΥ ΦΟΡΕΑ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΩΣ ΠΡΟΣ (Α) $\text{H}_2$ ΚΑΙ (Β) $\text{CO}$ ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ 0.5%RU- $\text{M}_x\text{O}_y$ , ( $\text{M}_x\text{O}_y$ : $\text{ZrO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CeO}_2$ , $\text{YSZ}$ ) .....	44
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.4 ΛΟΓΟΣ $\text{H}_2/\text{CO}$ ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ 0.5%RU- $\text{M}_x\text{O}_y$ , ( $\text{M}_x\text{O}_y$ : $\text{ZrO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CeO}_2$ , $\text{YSZ}$ ) .....	45
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.5 ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ (Α) $\text{CO}_2$ ΚΑΙ (Β) $\text{CH}_4$ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ 0.5%RU-X% $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ , (X: 0%, 10%) .....	46
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ $\text{La}_2\text{O}_3$ ΣΤΟΝ ΦΟΡΕΑ $\text{ZrO}_2$ ΣΤΟΝ ΡΥΘΜΟ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ (Α) ΤΟΥ $\text{CO}_2$ ΚΑΙ (Β) ΤΟΥ $\text{CH}_4$ ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ 0.5%RU-X% $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ , (X: 0%, 10%)	46
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.7 ΛΟΓΟΣ $\text{H}_2/\text{CO}$ ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ 0.5%RU-X% $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ , (X: 0%, 10%) .....	47
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.8 ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ (Α) $\text{CO}_2$ ΚΑΙ (Β) $\text{CH}_4$ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ 0.5%RH- $\text{M}_x\text{O}_y$ , ( $\text{M}_x\text{O}_y$ : $\text{ZrO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CeO}_2$ , $\text{YSZ}$ ).....	47
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.9 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΦΥΣΗΣ ΤΟΥ ΦΟΡΕΑ ΣΤΗ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ ΑΝΑΣΤΡΟΦΗΣ (Α) ΤΟΥ $\text{CO}_2$ ΚΑΙ (Β) ΤΟΥ $\text{CH}_4$ ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ 0.5%RH- $\text{M}_x\text{O}_y$ , ( $\text{M}_x\text{O}_y$ : $\text{ZrO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CeO}_2$ , $\text{YSZ}$ ) .....	48
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.10 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΦΥΣΗΣ ΤΟΥ ΦΟΡΕΑ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΩΣ ΠΡΟΣ (Α) $\text{H}_2$ ΚΑΙ (Β) $\text{CO}$ ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ 0.5%RH- $\text{M}_x\text{O}_y$ , ( $\text{M}_x\text{O}_y$ : $\text{ZrO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CeO}_2$ , $\text{YSZ}$ ).....	48
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.11 ΛΟΓΟΣ $\text{H}_2/\text{CO}$ ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ 0.5%RH- $\text{M}_x\text{O}_y$ , ( $\text{M}_x\text{O}_y$ : $\text{ZrO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CeO}_2$ , $\text{YSZ}$ ) .....	49
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.12 ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ (Α) $\text{CO}_2$ ΚΑΙ (Β) $\text{CH}_4$ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ 0.5%RH-X% $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ , (X: 0%, 10%) .....	50
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.13 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ $\text{La}_2\text{O}_3$ ΣΤΟΝ ΦΟΡΕΑ $\text{ZrO}_2$ ΣΤΟΝ ΡΥΘΜΟ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ (Α) ΤΟΥ $\text{CO}_2$ ΚΑΙ (Β) ΤΟΥ $\text{CH}_4$ ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ 0.5%RH-X% $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ , (X: 0%, 10%)	50
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.14 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ $\text{La}_2\text{O}_3$ ΣΤΟΝ ΦΟΡΕΑ $\text{ZrO}_2$ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΩΣ ΠΡΟΣ (Α) $\text{H}_2$ ΚΑΙ (Β) $\text{CO}$ ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ 0.5%RH-X% $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ , (X: 0%, 10%).....	51
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.15 ΛΟΓΟΣ $\text{H}_2/\text{CO}$ ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ 0.5%RH-X% $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ , (X: 0%, 10%) .....	51
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.16 ΜΕΛΕΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ (30H) ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΑΤΑΛΥΤΗ 0.5%RU- $\text{ZrO}_2$ ΣΕ	

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 750 °C. (Α) ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΣ CO <sub>2</sub> ΚΑΙ CH <sub>4</sub> ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΚΑΙ (Β) ΑΠΟΔΟΣΕΙΣ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ H <sub>2</sub> ΚΑΙ CO ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ .....	52
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.17 ΛΟΓΟΣ H <sub>2</sub> /CO ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 750 °C ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΑΤΑΛΥΤΗ 0.5%RU-ZRO <sub>2</sub> .....	53
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.18 ΜΕΛΕΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ (30Η) ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΑΤΑΛΥΤΗ 0.5%RH-ZRO <sub>2</sub> ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 750 °C. (Α) ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΣ CO <sub>2</sub> ΚΑΙ CH <sub>4</sub> ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΚΑΙ (Β) ΑΠΟΔΟΣΕΙΣ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ H <sub>2</sub> ΚΑΙ CO ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ .....	53
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.19 ΛΟΓΟΣ H <sub>2</sub> /CO ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 750 °C ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΑΤΑΛΥΤΗ 0.5%RU-ZRO <sub>2</sub> .....	53
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.20 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΠΥΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΦΟΡΕΑ ΣΤΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΤΟΥ ΠΡΟΠΑΝΙΟΥ ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ 0.5%RH/AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	55
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.21 ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ (0.5 WT.%) RH ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΩΝ ΣΕ ΦΟΡΕΑ AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ΠΥΡΩΜΕΝΟ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ. ....	55
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.22 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΠΥΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΦΟΡΕΑ (Α) ΣΤΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΤΟΥ ΠΡΟΠΑΝΙΟΥ ΚΑΙ (Β), (C) ΚΑΙ (D) ΤΙΣ ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ 0.5%RH/TIO <sub>2</sub> . ....	56
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.23 ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ 0.5%RU/0.2%Χ-TIO <sub>2</sub> , ΟΠΟΥ Χ: K, LI .....	57
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.24 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ 0.5%RU/0.2%Χ-TIO <sub>2</sub> , ΟΠΟΥ Χ: K, LI, ΜΕ ΑΛΚΑΛΙΑ ΣΤΗ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ ΑΝΑΣΤΡΟΦΗΣ ΤΗΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΟΥ C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	57
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.25 ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ (Α) 0.5%RU/TIO <sub>2</sub> , (Β) 0.5%RU/0.2%K-TIO <sub>2</sub> , (C) 0.5%RU/0.2%LI-TIO <sub>2</sub> .....	58
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.26 ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΠΡΟΠΑΝΙΟΥ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΑΤΑΛΥΤΗ 0.5%RU/Χ%LI-TIO <sub>2</sub> , ΟΠΟΥ Χ Η ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ LI (%).....	59
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.27 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ LI ΣΤΟ ΡΥΘΜΟ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΑΝΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟ ΑΤΟΜΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ 0.5%RU/Χ%LI-TIO <sub>2</sub> , ΟΠΟΥ Χ Η ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ LI (%).....	59
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.28 ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ: (Α) 0.5%RU/TIO <sub>2</sub> , (Β) 0.5%RU/0.1%LI-TIO <sub>2</sub> , (C) 0.5%RU/0.2%LI-TIO <sub>2</sub> , (D) 0.5%RU/0.4%LI-TIO <sub>2</sub> .....	60