



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

Μελέτη της Αντίδρασης Μετατόπισης του CO με Ατμό (WGS) σε Ενισχυμένους Καταλύτες Pt.

Investigation of the Water Gas Shift (WGS) Reaction over Promoted Pt catalysts.

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΗΣ ΝΕΦΕΛΗΣ ΜΠΕΣΗ**

ΧΑΝΙΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2023



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

Μελέτη της Αντίδρασης Μετατόπισης του CO με Ατμό (WGS) σε Ενισχυμένους Καταλύτες Pt.

Investigation of the Water Gas Shift (WGS) Reaction over Promoted Pt catalysts.

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΝΕΦΕΛΗΣ ΜΠΕΣΗ

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 το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης".

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
ABSTRACT	7
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΙΝΑΚΩΝ	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΥΔΡΟΓΟΝΟ	11
1.1 Το Υδρογόνο ως Καύσιμο	11
1.2 Μέθοδοι Αποθήκευσης και Μεταφοράς του Υδρογόνου	12
1.3 Αυτοκίνητα με Υδρογόνο ως Καύσιμο	14
1.4 Κυψελίδες Καυσίμου	15
1.5 Κελία Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης	17
1.6 Τα Χρώματα του Υδρογόνου	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ	29
2.1 Ορισμός και Βασικά Χαρακτηριστικά ενός Καταλύτη	29
2.2 Δομή ενός Καταλύτη	30
2.3 Ιδιότητες ενός Καταλύτη	32
2.4 Φαινόμενα Απενεργοποίησης	35
2.5 Ενίσχυση ενός Καταλύτη	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΗΣ ΤΟΥ CO ΜΕ ΑΤΜΟ (WATER – GAS SHIFT)....	38
3.1 Ιστορική Αναδρομή	38
3.2 Θερμοδυναμική	38
3.3 Παράπλευρες Αντιδράσεις	42
3.4 Μηχανισμός	43
3.4.1 Οξειδοαναγωγικός Μηχανισμός	43
3.4.2 Συνδυαστικός Μηχανισμός	44
3.5 Καταλύτες για την Αντίδραση WGS	45
3.5.1 Καταλύτες Υψηλών Θερμοκρασιών	45
3.5.2 Καταλύτες Χαμηλών Θερμοκρασιών	47
3.5.3 Καταλύτες Ευγενών Μετάλλων	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	49
4.1 Σκοπός της Διπλωματικής Εργασίας	49
4.2 Παρασκευή Καταλυτών	49
4.2.1 Διαδικασία παρασκευής καταλυτών Pt υποστηριγμένων σε φορείς οξειδίων μετάλλων (Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , CeO ₂)	49

4.2.2 Διαδικασία παρασκευής καταλυτών Pt υποστηριγμένων σε ενισχυμένους με αλκάλια φορείς οξειδίων μετάλλων (Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2).....	51
4.2.3 Αναγωγή Καταλυτών	53
4.3 Πειραματική Διάταξη	53
4.4 Βαθμονόμηση Αέριου Χρωματογράφου	55
4.5 Πειράματα Καταλυτικής Συμπεριφοράς	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	57
5.1 Επίδραση της φύσης του φορέα και της μεθόδους παρασκευής στη καταλυτική συμπεριφορά των υποστηριγμένων καταλυτών Pt για την αντίδραση WGS.....	57
5.2 Επίδραση της ενίσχυσης με αλκάλια των υποστηριγμένων καταλυτών Pt στη καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση WGS.....	60
5.2.1 Επίδραση της φύσης του αλκαλίου στη συμπεριφορά του καταλύτη $0.5\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	60
5.2.2 Επίδραση της φύσης του αλκαλίου στη συμπεριφορά του καταλύτη $0.5\%\text{Pt}/\text{ZrO}_2$	63
5.2.3 Επίδραση της φύσης του αλκαλίου στη συμπεριφορά του καταλύτη $0.5\%\text{Pt}/\text{CeO}_2$	65
5.3 Επίδραση της μεθόδους παρασκευής του ενισχυμένου με Na καταλύτη $0.5\%\text{Pt}/\text{CeO}_2$ για την αντίδραση WGS.....	68
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	71
ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	72
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	73

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (Water-Gas Shift, WGS) αποτελεί μία διεργασία που συνοδεύει τις αντιδράσεις αναμόρφωσης των καυσίμων, με σκοπό την αύξηση της περιεκτικότητας του υδρογόνου και τη μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) που παράγεται κατά τη διάρκεια αυτών των διεργασιών. Οι βιομηχανικοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την αντίδραση WGS είναι κυρίως καταλύτες χαλκού (Cu) και σιδήρου (Fe) με κύριο περιορισμό την ευαισθησία τους στη θερμική καταπόνηση αλλά και στις οξειδωτικές συνθήκες. Προηγούμενες μελέτες στο συγκεκριμένο τομέα έχουν δείξει ότι τα ευγενή μέταλλα όπως ο λευκόχρυσος (Pt), το ρόδιο (Rh) και ο χρυσός (Au) αποτελούν εξαιρετικούς αντικαταστάτες των συμβατικών καταλυτών για την αντίδραση WGS προσφέροντας έναν ενεργότερο αλλά και ανθεκτικότερο καταλύτη. Στη παρούσα διπλωματική εργασία, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και η μελέτη καταλυτών Pt, περιεκτικότητας 0.5%, υποστηριγμένων σε πυρωμένους (στους 600 °C) και μη πυρωμένους φορείς οξειδίων του αλουμινίου (Al_2O_3), του ζirkονίου (ZrO_2) και του δημητρίου (CeO_2) με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Με την ίδια μέθοδο παρασκευάστηκαν επίσης οι ενισχυμένοι με αλκάλια (Li, Na, K, Cs) καταλύτες Pt/ Al_2O_3 , Pt/ ZrO_2 και Pt/ CeO_2 με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της φύσης του αλκαλίου στην καταλυτική ενεργότητα για την αντίδραση WGS. Οι καταλύτες εξετάστηκαν στο θερμοκρασιακό εύρος 200 – 650 °C σε συνθήκες που προσομοίαζαν την έξοδο αντιδραστήρα ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (CH_4). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το CeO_2 αποτελεί τον ενεργότερο φορέα για την αντίδραση WGS ($T=480$ °C, $X_{\text{CO}} = 66.9\%$) ακολουθούμενο από το ZrO_2 και τέλος το Al_2O_3 . Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φύση του φορέα επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική συμπεριφορά η οποία βελτιώνεται ακολουθώντας τη σειρά Pt/ Al_2O_3 < Pt/ ZrO_2 < Pt/ CeO_2 . Η πύρωση του φορέα αφήνει πρακτικά ανεπηρέαστη τη μετατροπή του CO με εξαίρεση το οξείδιο Al_2O_3 όπου η πύρωση φαίνεται ότι οδηγεί σε μικρή αύξηση της μετατροπής του CO για θερμοκρασίες αντίδρασης μεγαλύτερες από 400 °C. Η ενίσχυση των φορέων Al_2O_3 και ZrO_2 με αλκάλια δεν ευνοεί σημαντικά τη καταλυτική συμπεριφορά, αυξάνοντας ελάχιστα το ρυθμό της αντίδρασης για τους ενισχυμένους με K και Li καταλύτες Pt/ Al_2O_3 και τους ενισχυμένους με Na και Cs καταλύτες Pt/ ZrO_2 . Αντιθέτως, η ενίσχυση του CeO_2 με αλκάλια οδηγεί στη μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής του CO προς χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με το μη ενισχυμένο δείγμα. Η καταλυτική ενεργότητα αυξάνεται ακολουθώντας τη σειρά Pt/ CeO_2 < Pt/Li-CeO₂ < Pt/Cs-CeO₂ ~ Pt/K-CeO₂ < Pt/Na-CeO₂ με το βέλτιστο καταλύτη να προσεγγίζει την καμπύλη θερμοδυναμικής ισορροπίας στους 460 °C επιτυγχάνοντας μετατροπή ίση με 78%. Με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της μεθόδου παρασκευής στη συμπεριφορά του ενισχυμένου με Na καταλύτη Pt/ CeO_2 , παρασκευάστηκε καταλύτης 0.5%Pt-0.059%Na/ CeO_2 με ταυτόχρονη προσθήκη του Na και του Pt στην επιφάνεια του φορέα CeO_2 και συγκρίθηκε με τον καταλύτη 0.5%Pt/0.059%Na-CeO₂ στον οποίο η προσθήκη του Pt έγινε μετά τη προσθήκη του Na στο φορέα CeO_2 . Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι επιτυγχάνεται υψηλότερη ενεργότητα για την αντίδραση WGS όταν το Na προστίθεται αρχικά στον φορέα και ακολουθεί η προσθήκη του Pt.

ABSTRACT

The Water – Gas Shift reaction (WGS) is an effective chemical process following the reactions of steam reforming of fuels in order to increase the concentration of the produced hydrogen (H_2) and to eliminate carbon monoxide (CO) concentration. The commercially available catalysts, which are used nowadays, are mainly copper (Cu) and iron (Fe) catalysts which are sensitive to thermal treatment and oxidative reaction conditions. Previous studies in this field showed that noble metals like platinum (Pt), rhodium (Rh) and gold (Au) can replace conventional catalysts resulting in more active and stable catalysts. In the present thesis, Pt catalysts (0.5 wt.%) supported on calcined (at 600 °C) and non-calcined metal oxides including alumina, zirconia and ceria (Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2) were synthesized employing the wet impregnation method and evaluated for the WGS reaction. Alkali (Li, Na, K, Cs) promoted Pt/ Al_2O_3 , Pt/ ZrO_2 and Pt/ CeO_2 catalysts were also synthesized by adding alkali metals on the support surface following the same method and tested with respect to their performance for the WGS reaction. Catalysts were tested in the temperature range of 200-600 °C using a feed stream simulating the outlet of a dry reforming of methane (CH_4) reactor. Results showed that CeO_2 is the most active support for the WGS reaction ($T=480$ °C, $X_{CO} = 66.9\%$) followed by ZrO_2 and finally Al_2O_3 . The calcination of the support has no influence on the CO conversion with the exception of Al_2O_3 where it was found that the calcination of the support resulted in slightly higher CO conversion at temperatures higher than 400 °C. The alkali promotion of Al_2O_3 and ZrO_2 has minor influence on the catalytic activity, resulting in a small increase of the reaction rate for K and Li promoted Pt/ Al_2O_3 catalysts and for the Na and Cs promoted Pt/ ZrO_2 catalysts. In contrast, the addition of alkalis on CeO_2 support resulted in a shift of the CO conversion curve toward lower temperatures compared to the unpromoted Pt/ CeO_2 catalyst. Catalytic activity was found to increase following the order Pt/ CeO_2 < Pt/Li- CeO_2 < Pt/Cs- CeO_2 ~ Pt/K- CeO_2 < Pt/Na- CeO_2 with the optimum Pt/Na- CeO_2 catalyst reaching the equilibrium conversion curve at 460 °C leading to $X_{CO} = 78\%$. In order to investigate the effect of synthesis method on the performance of Na promoted Pt/ CeO_2 , a 0.5%Pt-0.059%Na/ CeO_2 catalyst was prepared with simultaneous addition of Pt and Na on CeO_2 surface and compared with 0.5%Pt/0.059%Na- CeO_2 catalyst where Pt addition was conducted after Na addition on CeO_2 surface. Results showed that higher catalytic activity is achieved when Na is added on the support surface followed by Pt addition.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΣΧΗΜΑΤΑ

Σχήμα 1. 1: Χρονοδιάγραμμα εκπομπών CO ₂ παγκοσμίως προερχόμενες από συμβατικά καύσιμα....	11
Σχήμα 1. 2: Διάγραμμα της μέσης αύξησης της θερμοκρασίας παγκοσμίως σε συνάρτηση με το χρόνο.	11
Σχήμα 1. 3: Η πυκνότητα του H ₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας για μερικές συνηθισμένες πιέσεις αποθήκευσης [3]......	13
Σχήμα 1. 4: Τα είδη, τα αντιδρώντα και οι θερμοκρασίες λειτουργίας των FC [11].	16
Σχήμα 1. 5: Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των FC [11].	18
Σχήμα 1. 6: Διάγραμμα ροής SRM [16]......	21
Σχήμα 1. 7: Διάγραμμα Ροής ARM.	22
Σχήμα 1. 8: Διάγραμμα Ροής CG [17], [20]......	24
Σχήμα 1. 9: Μέθοδοι διάσπασης του νερού [3].	26
Σχήμα 1. 10: Κύριες τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης.....	26
Σχήμα 1. 11: Διάγραμμα αξιοποίησης της πυρηνικής ενέργειας [24]......	27
Σχήμα 2. 1: Θεωρητική απεικόνιση υποστηριγμένου καταλύτη.....	30
Σχήμα 2. 2: Φωτογραφική απεικόνιση διάφορων μορφών των καταλυτών που εμφανίζονται στη βιομηχανία σε σύγκριση με μία ασπιρίνη [31].	31
Σχήμα 2. 3: Η επίδραση του σχήματος των πόρων στη δομή του προϊόντος [26]......	31
Σχήμα 2. 4: Πιθανά μονοπάτια ενός αντιδρώντος.	32
Σχήμα 2. 5: Διάφορες εφαρμογές του syn-gas [30], [32].	34
Σχήμα 2. 6: Η επίδραση της θερμοκρασίας στη καταλυτική ενεργότητα [27].	35
Σχήμα 2. 7: Μέθοδοι ενίσχυσης ενός καταλύτη.	37
Σχήμα 3. 1: Διάγραμμα μετατροπής του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας.	40
Σχήμα 3. 2: Επίδραση του λόγου S/C στη μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας όπως προβλέπεται από τη θερμοδυναμική.....	41
Σχήμα 3. 3: Επίδραση της παρουσίας των CO ₂ και H ₂ στη μετατροπή ισορροπίας του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας.	42
Σχήμα 3. 4: Σύγκριση αποδόσεων σε CO ₂ καταλυτών ευγενών μετάλλων σε πανομοιότυπες συνθήκες λειτουργίας. T=300 °C [51].	48
Σχήμα 4. 1: Σύνθεση καταλυτών Pt υποστηριγμένων σε μη πυρωμένους φορείς Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , CeO ₂	50
Σχήμα 4. 2: Σύνθεση καταλυτών Pt υποστηριγμένων σε πυρωμένους φορείς Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , CeO ₂	50
Σχήμα 4. 3: Σύνθεση καταλυτών Pt υποστηριγμένων σε προωθημένους με αλκάλια φορείς Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , CeO ₂	52
Σχήμα 4. 4: Σύνθεση καταλύτη Pt-Na υποστηριγμένο σε φορέα CeO ₂	53
Σχήμα 4. 5: Σχεδιάγραμμα της πειραματικής διάταξης.	54
Σχήμα 4. 6: Φωτογραφική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης.	55
Σχήμα 5. 1: Επίδραση της φύσης και της επεξεργασίας του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση WGS.	58

Σχήμα 5. 2: Επίδραση της φύσης και της επεξεργασίας του φορέα στην περιεκτικότητα του παραγόμενου CH ₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	59
Σχήμα 5. 3: Επίδραση της φύσης και της επεξεργασίας του φορέα στο ρυθμό μετατροπής του CO για την αντίδραση WGS.....	59
Σχήμα 5. 4: Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.5%Pt/Al ₂ O ₃	61
Σχήμα 5. 5: Συγκέντρωση του παραγόμενου CH ₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.5%Pt/Al ₂ O ₃	62
Σχήμα 5. 6: Διάγραμμα Arrhenius για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.5%Pt/Al ₂ O ₃	62
Σχήμα 5. 7: Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.5%Pt/ZrO ₂	64
Σχήμα 5. 8: Συγκέντρωση του CH ₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.5%Pt/ZrO ₂	64
Σχήμα 5. 9: Διάγραμμα Arrhenius για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.5%Pt/ZrO ₂	65
Σχήμα 5. 10: Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.5%Pt/CeO ₂	66
Σχήμα 5. 11: Συγκέντρωση του CH ₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.5%Pt/CeO ₂	67
Σχήμα 5. 12: Διάγραμμα Arrhenius για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.5%Pt/CeO ₂	67
Σχήμα 5. 13: Επίδραση της μεθόδου προσθήκης Na σε καταλύτες 0.5%Pt/CeO ₂ στη μετατροπή του CO.....	69
Σχήμα 5. 14: Συγκέντρωση του CH ₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους ενισχυμένους με Na καταλύτες 0.5%Pt/CeO ₂	69
Σχήμα 5. 15: Επίδραση της μεθόδου προσθήκης Na σε καταλύτες 0.5%Pt/CeO ₂ στο ρυθμό της αντίδρασης.....	70

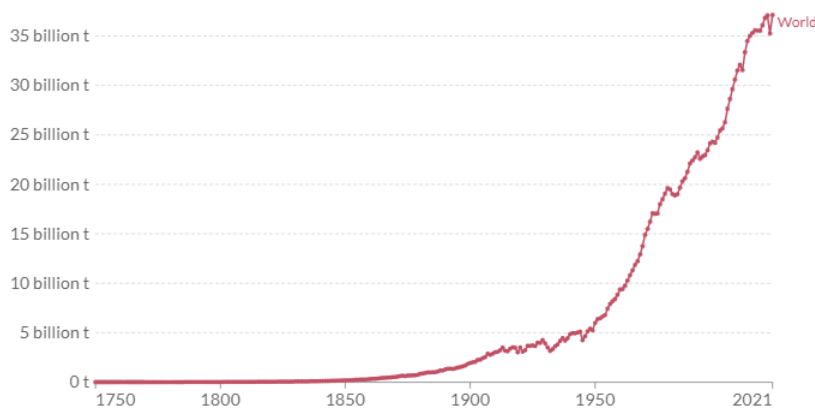
ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 1. 1: Το κατά βάρος και κατά όγκο ενεργειακό περιερχόμενο κλασσικών καυσίμων [1].	12
Πίνακας 1. 2: Το σημείο ανάφλεξης και το εύρος μείγματος των ατμών/αέρα [4].	14
Πίνακας 1. 3: Η θερμοκρασία αυτανάφλεξης και ο αριθμός οκτανίων [4].	15
Πίνακας 1. 4: Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των FC [10], [11].	17
Πίνακας 1. 5: Τεχνολογίες POCC και τα χαρακτηριστικά τους [21].	25
Πίνακας 1. 6: Τεχνολογίες PRCC και τα χαρακτηριστικά τους [21].	25
 Πίνακας 2. 1: Μέθοδοι ελαχιστοποίησης της καταλυτικής απενεργοποίησης [33].	36
 Πίνακας 3. 1: Θεωρητική αναπαράσταση της αντίδρασης WGS.	39
Πίνακας 3. 2: Η ροή του αέριου μείγματος που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία (S/C=2.33).	40
Πίνακας 3. 3: Οι ποσοστιαίες περιεκτικότητες των αντιδρώντων/προϊόντων του πειράματος (S/C=2.33).	40
Πίνακας 3. 4: Οι περιεκτικότητες των ενώσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση WGS για διάφορα S/C.	41
 Πίνακας 4. 1: Ποσότητες αλκαλίων και φορέων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των ενισχυμένων φορέων.	51
Πίνακας 4. 2: Στοιχεία πρόδρομων ενώσεων των αλκαλίων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των ενισχυμένων φορέων.	52
Πίνακας 4. 3: Η ροή και οι περιεκτικότητες των αερίων για το συγκεκριμένο πείραμα (S/C=2.33).	56
 Πίνακας 5. 1: Η ενέργεια ενεργοποίησης των καταλυτών Pt υποστηριγμένων στους πυρωμένους ή μη πυρωμένους φορείς Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ και CeO ₂ .	60
Πίνακας 5. 2: Η ενέργεια ενεργοποίησης των ενισχυμένων με αλκάλια καταλυτών 0.5%Pt/Al ₂ O ₃ .	63
Πίνακας 5. 3: Η ενέργεια ενεργοποίησης των ενισχυμένων με αλκάλια καταλυτών 0.5%Pt/ZrO ₂ .	65
Πίνακας 5. 4: Η ενέργεια ενεργοποίησης των ενισχυμένων με αλκάλια καταλυτών 0.5%Pt/CeO ₂ .	68
Πίνακας 5. 5: Η ενέργεια ενεργοποίησης των δύο εκδοχών προσθήκης Na σε καταλύτες 0.5%Pt/CeO ₂ .	70

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΥΔΡΟΓΟΝΟ

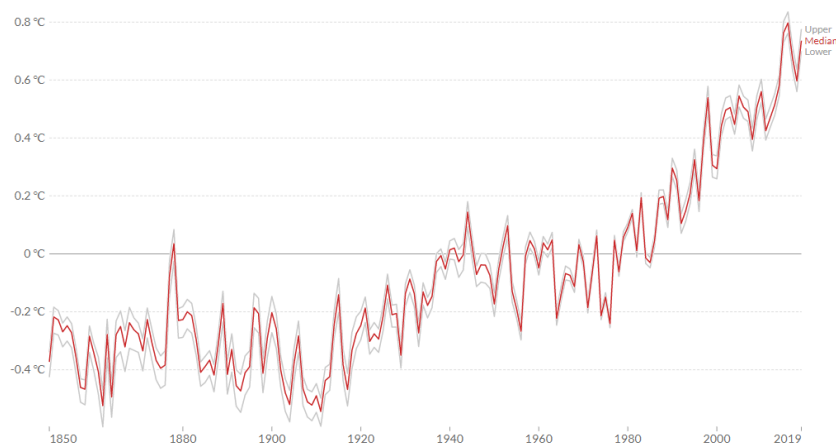
1.1 Το Υδρογόνο ως Καύσιμο

Οι αυξημένες ανάγκες για ενέργεια σε συνδυασμό με την εξάντληση των συμβατικών καυσίμων έχουν οδηγήσει σε αναζήτηση εναλλακτικών καυσίμων και τεχνολογιών. Παράλληλα, η συνεχής κατανάλωση συμβατικών καυσίμων που παράγουν CO₂ (Σχήμα 1. 1), έχει προκαλέσει μία ορατή αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη κατά σχεδόν μία μονάδα άνω των προβιομηχανικών επιπέδων (Σχήμα 1. 2). Μετά τη συμφωνία του Παρισιού το 2016 μεταξύ 196 εθνών για τον περιορισμό του φαινομένου του θερμοκηπίου, οι κυβερνήσεις υποχρεώνονται να συγκρατήσουν την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη κάτω από 2°C και να περιοριστεί στο 1.5°C.



Σχήμα 1. 1: Χρονοδιάγραμμα εκπομπών CO₂ παγκοσμίως προερχόμενες από συμβατικά καύσιμα.

Πηγή: CO2 emissions - Our World in Data



Σχήμα 1. 2: Διάγραμμα της μέσης αύξησης της θερμοκρασίας παγκοσμίως σε συνάρτηση με το χρόνο.

Πηγή: Average temperature anomaly, Global (ourworldindata.org)

Έτσι, έχει ξεκινήσει η αναζήτηση για τεχνολογίες που οδηγούν σε μηδενικές εκπομπές CO₂. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) όπως η ηλιακή και η αιολική ενέργεια, μέσω των φωτοβολταϊκών και των ανεμογεννητριών, αντίστοιχα, ενώ θεωρούνται ως η βέλτιστη λύση περιορισμού των συμβατικών καυσίμων, αποτελούν μη σταθερές πηγές καθώς η απόδοσή τους επηρεάζεται σημαντικά από τις καιρικές συνθήκες έχοντας είτε περίσσεια είτε έλλειμμα σε ενέργεια. Τα συστήματα μεταφοράς ηλεκτρικού ρεύματος δεν είναι σχεδιασμένα για τις μεγάλες διακυμάνσεις στο ηλεκτρικό φορτίο που προκαλείται από τις ΑΠΕ και συνεπώς γίνεται έρευνα σε τεχνολογίες γύρω από την αποθήκευση της περίσσειας ενέργειας για την αξιοποίηση της σε καταστάσεις ελλείμματος όπως οι μπαταρίες λιθίου, τα υδροηλεκτρικά συστήματα και το υδρογόνο [1].

Το υδρογόνο μπορεί να θεωρηθεί ως ένα ιδανικό καύσιμο καθώς, όπως φαίνεται από τις ενεργειακές πυκνότητες μερικών κλασσικών καυσίμων (Πίνακας 1. 1), η οξείδωση του δίνει τη μεγαλύτερη δυνατή ενέργεια από τα υπόλοιπα καύσιμα. Παρόλο που έχει περίπου τριπλάσια ενεργειακή πυκνότητα κατά βάρος από τα υπόλοιπα συμβατικά καύσιμα, η μορφή στην οποία συναντάται είναι κυρίως αέρια και υπό συγκεκριμένες συνθήκες υγρή. Συγκρίνοντας λοιπόν τις αντίστοιχες κατά όγκο ενεργειακές πυκνότητες τους, τα κλασσικά καύσιμα υπερτερούν [1], [2]. Ωστόσο, οι προηγμένες τεχνολογίες αποθήκευσης και αξιοποίησης του σε συνδυασμό με το μηδαμινό περιβαλλοντικό αποτύπωμα τους, έχουν οδηγήσει στη βιωσιμότητα του συγκεκριμένου καυσίμου για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Στα επόμενα κεφάλαια γίνεται μία ουσιαστική αναφορά των παραπάνω.

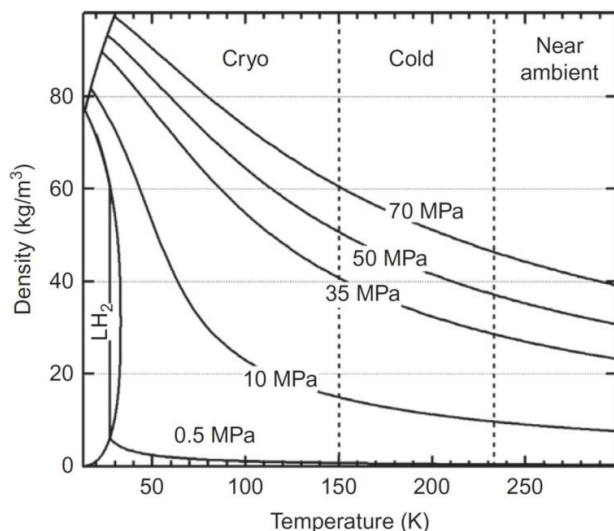
Πίνακας 1. 1: Το κατά βάρος και κατά όγκο ενεργειακό περιεχόμενο κλασσικών καυσίμων [1].

Καύσιμο	Θερμογόνος Δύναμη κατά βάρος (MJ kg ⁻¹)	Θερμογόνος Δύναμη κατά όγκο (MJ L ⁻¹)
Υδρογόνο		
Αέριο (ambient)	143	0.0107
Αέριο (20°C/700bar)		5.6
Υγρό (-253°C/1bar)		10.1
Φυσικό Αέριο		
Αέριο (ambient)	53.6	0.0364
Αέριο (20°C/250bar)		9
Υγρό (-163°C/1bar)		22.2
Βενζίνη	47.3	33
Πετρέλαιο	45.4	37.2
Κηροζίνη	46.4	38.3

1.2 Μέθοδοι Αποθήκευσης και Μεταφοράς του Υδρογόνου

Κύριος στόχος των τεχνολογιών αποθήκευσης υδρογόνου είναι η αύξηση της πυκνότητας του και συνεπώς της κατ' όγκου θερμογόνου δύναμης του. Η συμπίεση του υδρογόνου σε δεξαμενές με πιέσεις 200-700 φορές μεγαλύτερες από την ατμοσφαιρική πίεση αποτελεί τη πιο συνηθισμένη μέθοδο αποθήκευσης του με κύριο μειονέκτημα το κόστος της κατασκευής και συντήρησης ενός τέτοιου συστήματος προκειμένου να είναι ασφαλείς [2]. Για την επίτευξη μίας ικανοποιητικής πυκνότητας

υδρογόνου $\sim 40 \text{ kg m}^{-3}$, αναλόγως τη θερμοκρασία, απαιτείται η εφαρμογή κατάλληλης πίεσης (Σχήμα 1. 3) όπου οι αυξημένες πιέσεις μπορούν να αποφευχθούν με τη ψύξη του υδρογόνου. Η περαιτέρω ψύξη του υδρογόνου σε θερμοκρασίες $T < 30 \text{ K}$ οδηγεί στη συμπύκνωση του δίνοντας υγρό υδρογόνο πυκνότητας μεταξύ $\rho = 60\text{--}71 \text{ kg m}^{-3}$. Το πλεονέκτημα της υγροποίησης του είναι η ευκολότερη διαχείριση του καθώς γίνεται σε σχεδόν ατμοσφαιρική πίεση. Ωστόσο, η ψύξη του σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες αυξάνει το κόστος της διεργασίας κατά 4 με 5 φορές σε σχέση με την απλή συμπίεση του υδρογόνου [3], [4].



Σχήμα 1. 3: Η πυκνότητα του H_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας για μερικές συνηθισμένες πιέσεις αποθήκευσης [3].

Τέλος, το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί σε υβρίδια μετάλλων μέσω χημικών δεσμών που σχηματίζει με το εσωτερικό πλέγμα των μορίων τους πετυχαίνοντας πολλές φορές μεγαλύτερη δυνατότητα αποθήκευσης από τις δεξαμενές συμπιεσμένου υδρογόνου. Μερικά υβρίδια μετάλλων που έχουν μεγάλη χωρητικότητα είναι κράματα μαγνησίου (Mg) και υλικά με κύριο στοιχείο τον άνθρακα (C). Το πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι η απλή διεργασία που ακολουθείται για την αποθήκευση του υδρογόνου η οποία σχετίζεται με την ικανότητα των υβριδίων να σχηματίζουν δεσμούς με το μόριο του σε χαμηλές θερμοκρασίες/πιέσεις ενώ με τη θέρμανση/αύξηση της πίεσης του υλικού μπορεί να απελευθερωθεί το υδρογόνο. Παρόμοια μέθοδος είναι η δέσμευση του υδρογόνου σε υβρίδια με μορφή λάσπης όπου η αντίδραση τους με το νερό οδηγεί στην αποδέσμευση του. Επιπλέον, η ρευστή φύση των υλικών αυτών επιτρέπει την εύκολη άντληση, μεταφορά και αποθήκευσή τους. Τα συνηθέστερα υβρίδια είναι κυρίως υβρίδια αλκαλικών γαιών (Ca, Mg) και αλκαλίων (Li, Na).

Το πρόβλημα που συναντάται στα υλικά που έρχονται σε άμεση και συνεχή επαφή με το υδρογόνο είναι ο σχηματισμός ρωγμών και συνεπώς της θραύσης τους λόγω του διαβρωτικού μονατομικού υδρογόνου (hydrogen embrittlement). Αναλυτικότερα, το υδρογόνο όντας το μικρότερο μόριο στον περιοδικό πίνακα, η μονατομική του μορφή είναι ικανή να διαχέεται στα διάκενα του εσωτερικού των υλικών και να σχηματίζει μόρια με άλλα άτομα υδρογόνου οδηγώντας σε αυξημένες πιέσεις στα διάκενα του υλικού και συνεπώς στη θραύση του [4].

1.3 Αυτοκίνητα με Υδρογόνο ως Καύσιμο

Το υδρογόνο αποτελεί ιδανικό καύσιμο όχι μόνο επειδή το μόνο παραπροϊόν που προκύπτει από τη χρήση του είναι καθαρό νερό αλλά και λόγω του εξαιρετικά χαμηλού σημείου ανάφλεξης του σε συνδυασμό με το μεγάλο εύρος μείγματος ατμών του καυσίμου προς τον ατμοσφαιρικό αέρα (Πίνακας 1. 2). Ως σημείο ανάφλεξης θεωρείται η θερμοκρασία όπου ένα καύσιμο είναι ικανό να δημιουργήσει φλόγα, όταν υπάρξει κάποιος σπινθήρας, ενώ ως εύρος λόγου ατμών/αέρα θεωρείται η ελάχιστη και η μέγιστη δυνατή αναλογία των ατμών του καυσίμου προς τον αέρα ώστε να μπορεί να δημιουργηθεί φλόγα [4]. Οι δύο αυτές παράμετροι έχουν καθοριστικό ρόλο στο σχεδιασμό μηχανών εσωτερικής καύσης κινητών πηγών, όπως το αυτοκίνητο, αλλά και για το σχεδιασμό κατάλληλων μέτρων προστασίας. Η ευαισθησία του συγκεκριμένου καυσίμου στην ανάφλεξη και το μεγάλο εύρος του μείγματος αερίου/αέρα, το μετατρέπουν σε ένα αρκετά εύκολο στην ενεργοποίηση του, για να οξειδωθεί, καύσιμο και συνεπώς να δώσει ενέργεια σε ένα αυτοκίνητο. Η χαμηλή θερμοκρασία ανάφλεξης επιτρέπει τη λειτουργία του αυτοκινήτου σε οποιεσδήποτε καιρικές συνθήκες και ασχέτως με το χρόνο που το αυτοκίνητο έχει να χρησιμοποιηθεί. Αντίστοιχα, το μεγάλο εύρος αναλογίας ατμών βοηθά στην απλοποίηση των μηχανών εσωτερικής καύσης που θα τροφοδοτούνται με υδρογόνο, καθώς η είσοδος του οξειδωτικού (αέρα) σε κατάλληλη αναλογία δε θα αποτελεί περιορισμό στη σχεδίαση τους σε αντίθεση με αυτή των συμβατικών καυσίμων όπως αυτή του πετρελαίου (Diesel cycle, 1/14-1/24 αναλογία καυσίμου/αέρα) ή της βενζίνης (Otto cycle, 1/7-1/14 αναλογία καυσίμου/αέρα) όπου χρειάζονται βοηθητικά συστήματα όπως αυτό του συμπίεστή ή ένα επιπλέον σύστημα ανάφλεξης για να πραγματοποιηθεί η οξείδωση της [5]. Τέλος, η θερμοκρασία αυτανάφλεξης του υδρογόνου είναι πολύ υψηλότερη από εκείνη των υπολοίπων καυσίμων (Πίνακας 1. 3) με αποτέλεσμα να μην υπάρχει κίνδυνος αυτανάφλεξης για το υδρογόνο στα συστήματα που γίνεται η συμπίεση και συνεπώς ο κίνδυνος αύξησης της θερμοκρασίας του καυσίμου πριν την ανάφλεξη. Αυτό φαίνεται και από την έννοια του αριθμού των οκτανίων η οποία εκφράζει την ικανότητα anti-knock δηλαδή την αποφυγή εκρηκτικών φαινομένων (detonation) όπως δευτερευουσών εκρήξεων στο θάλαμο συμπίεσης λόγω των αυξημένων θερμοκρασιών. Συνήθως, η κλίμακα των οκτανίων φτάνει έως το 100 και τα καύσιμα που ξεπερνούν το συγκεκριμένο όριο παρέχουν περαιτέρω ασφάλεια σε θέματα αυτανάφλεξης [4].

Πίνακας 1. 2: Το σημείο ανάφλεξης και το εύρος μείγματος των ατμών/αέρα [4].

Καύσιμο	Σημείο Ανάφλεξης (°C)	Μείγμα Ατμών/Αέρα (%)
Υδρογόνο	-231	4 - 75
Μεθάνιο	-188	5 - 15
Βενζίνη	11	1 - 7.6
Πετρέλαιο	67	0.6 - 5.5
Κηροζίνη	36	0.6 - 4.9

Πηγή : cameochemicals.noaa.gov

Πίνακας 1. 3: Η θερμοκρασία αυτανάφλεξης και ο αριθμός οκτανίων [4].

Καύσιμο	Θερμοκρασία Αυτανάφλεξης (°C)	Αριθμός Οκτανίων
Υδρογόνο	585	>130
Μεθάνιο	540	125
Βενζίνη	246-280	87
Πετρέλαιο	210	30
Κηροζίνη	220	31

Πηγή : cameochemicals.noaa.gov

Πέρα από την ευαισθησία του υδρογόνου στην ανάφλεξη, που επιτρέπει το σχεδιασμό απλοποιημένων μηχανών εσωτερικής καύσης, είναι δυνατή η χρήση του στις ήδη σχεδιασμένες μηχανές εσωτερικής καύσης (Diesel, Otto) [6], [7].

Πριν από τη λήψη του συγκεκριμένου συμπεράσματος έπρεπε να μελετηθεί η συμπεριφορά του υδρογόνου στις συνθήκες που υπόκεινται τα υπόλοιπα καύσιμα στις μηχανές εσωτερικής καύσης. Οι ερευνητές Fayaz et al. [6] αναφέρουν αναλυτικά τα χαρακτηριστικά των συμβατικών καυσίμων και εν συνεχεία του υδρογόνου δίνοντας λύση σε ορισμένα στοιχεία όπου το υδρογόνο μειονεκτεί σε σχέση με τα υπόλοιπα συμβατικά καύσιμα.

Ομοίως και στα υβριδικά αυτοκίνητα όπου ακολουθούν παρόμοια φιλοσοφία με τα συμβατικά αυτοκίνητα εσωτερικής καύσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί το υδρογόνο ως καύσιμο για την κίνηση και αποθήκευση της ηλεκτρικής ενέργειας σε μπαταρίες. Επιπλέον κατηγορία αποτελούν τα αυτοκίνητα που λειτουργούν με κυψελίδες καυσίμου υδρογόνου τα οποία θα αναλυθούν και παρακάτω. Η συγκεκριμένη τεχνολογία βασίζεται στη μετατροπή της χημικής ενέργειας της οξείδωσης του υδρογόνου σε ηλεκτρική όπου μέρος της αποθηκεύεται στη μπαταρία του αυτοκινήτου ενώ το υπόλοιπο για την απευθείας κίνηση του αυτοκινήτου [6].

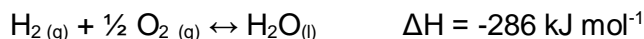
1.4 Κυψελίδες Καυσίμου

Τα κελία καυσίμου (Fuel Cells, FC) είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις οι οποίες μετατρέπουν τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική έχοντας μικρές και ελεγχόμενες απώλειες σε θερμική ενέργεια. Τα FC ακολουθούν την ίδια φιλοσοφία με αυτή των μπαταριών με τη διαφορά ότι τα FC τροφοδοτούνται συνεχώς με αποτέλεσμα, θεωρητικά, να μπορούν να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια επ' αόριστον. Αντίθετα, στη περίπτωση των μπαταριών, μόλις καταναλωθεί η χημική ενέργεια, που βρίσκεται αποθηκευμένη στο εσωτερικό τους, παύουν να αποδίδουν ηλεκτρική ενέργεια και συνεπώς να είναι λειτουργικές [8]. Τα FC έχουν ήδη εμφανιστεί στην αυτοκινητοβιομηχανία (Honda FCX Clarity, Toyota Mirai, Hyundai Nexo) [4] με κύριο πλεονέκτημα έναντι των μηχανών εσωτερικής καύσης το γεγονός ότι τα FC δεν έχουν ενδιάμεσο στάδιο μετατροπής της χημικής ενέργειας σε θερμική επιτυγχάνοντας αποδόσεις >70% σε αντίθεση με τις κλασσικές μηχανές εσωτερικής καύσης τύπου Carnot όπου η απόδοση τους περιορίζεται στο 30% [9].

Επιπλέον, τα FC προσαρμόζονται σχεδιαστικά στο μέγεθος των ενεργειακών αναγκών που χρειάζεται να καλυφθούν, η λειτουργία τους είναι αθόρυβη ενώ ταυτοχρόνως οδηγούν σε μηδενικές εκπομπές

ρύπων (ειδικά όταν το καύσιμο που χρησιμοποιείται είναι καθαρό υδρογόνο) με μοναδικό προϊόν της αντίδρασης το νερό, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

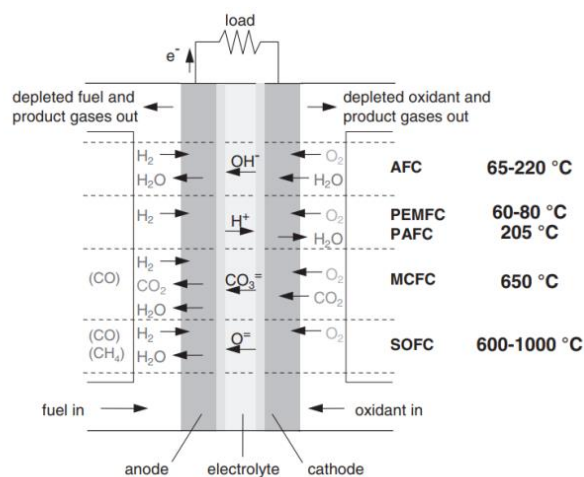
Αντίδραση 1. 1: Οξείδωση του υδρογόνου.



Ένα FC απαρτίζεται από δυο ηλεκτρόδια και έναν ηλεκτρολύτη ο οποίος βρίσκεται ανάμεσα τους για να τα διαχωρίζει. Στο αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο, που ονομάζεται άνοδος, πραγματοποιείται η αναγωγή και παρέχεται το καύσιμο, ενώ στο θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο, που ονομάζεται κάθοδος, γίνεται η οξείδωση του με την παροχή οξειδωτικού (συνήθως αέρας).

Ο ηλεκτρολύτης λειτουργεί ως μία ιοντική γέφυρα για τη μεταφορά ιόντων μεταξύ των ηλεκτροδίων ενώ ταυτόχρονα εμποδίζει την ανάμειξη των αντιδρώντων και την ανταλλαγή ηλεκτρονίων. Η κυκλοφορία των ηλεκτρονίων γίνεται μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος που ενώνει τα δύο ηλεκτρόδια μεταξύ τους ενώ η ροή των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδρασης καθορίζεται από τα κανάλια – πλάκες κυκλοφορίας όπου εισάγουν και εξάγουν τη ροή τους [8], [9].

Οι τύποι των FC ταξινομούνται αναλόγως τον ηλεκτρολύτη και το εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας τους. Αρχικά, υπάρχουν τα υψηλής θερμοκρασίας FC στα οποία οι θερμοκρασίες λειτουργίας ξεπερνούν τους 600 °C π.χ. τα FC στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide FC, SOFC) και τα FC τηγμένων ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate FC, MCFC) τα οποία είναι κατάλληλα για μονάδες παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος. Τα FC που λειτουργούν σε θερμοκρασίες $T < 250$ °C θεωρούνται FC χαμηλής θερμοκρασίας όπως τα αλκαλικά FC (Alkaline FC, AFC) που χρησιμοποιούνται κυρίως για διαστημικές εφαρμογές, καθώς λειτουργούν με καθαρό O_2 , και τα FC φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid FC, PAFC) που χρησιμοποιούνται για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [8], [10]. Τέλος, τα FC πολυμερικής μεμβράνης (Polymer Electrolyte Membrane FC, PEMFC) που λειτουργούν επίσης σε χαμηλές θερμοκρασίες $T < 100$ °C αποτελούν τον πιο πιθανό αντικαταστάτη των μηχανών εσωτερικής καύσης στα αυτοκίνητα και θα αναλυθούν στη συνέχεια. Η λειτουργία των FC συνοψίζεται παρακάτω (Σχήμα 1. 4), όπου αναγράφονται τα αντιδρώντα, τα ιόντα που μεταφέρονται μέσω του ηλεκτρολύτη καθώς και οι θερμοκρασίες λειτουργίας των FC που προαναφέρθηκαν.



Σχήμα 1. 4: Τα είδη, τα αντιδρώντα και οι θερμοκρασίες λειτουργίας των FC [11].

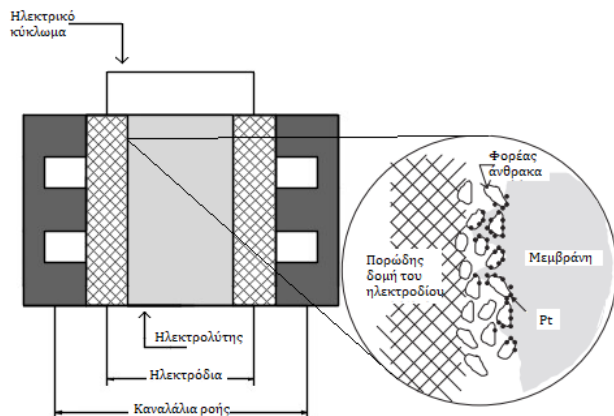
Τα FC χαμηλής θερμοκρασίας χρειάζονται οπωσδήποτε καταλύτη (συνήθως Pt) για την πραγματοποίηση της αντίδρασης στα συγκεκριμένα θερμοκρασιακά εύρη ενώ τα FC υψηλών θερμοκρασιών είναι ικανά να λειτουργήσουν και χωρίς καταλύτη καθώς η κινητική των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων ευνοείται από την αύξηση της θερμοκρασίας [9], [10]. Επίσης, η αυξημένη θερμοκρασία οδηγεί σε μεγαλύτερη αντοχή στη δηλητηρίαση των ηλεκτροδίων από CO επιτρέποντας στα FC υψηλών θερμοκρασιών τη χρήση μείγματος υδρογόνου που περιέχει και CO. Αντιθέτως, στα FC χαμηλής θερμοκρασίας φαίνεται να ευνοείται η χημειορόφηση του CO στις ενεργές θέσεις του Pt που διασπών το H₂ οδηγώντας στη σταδιακή απενεργοποίηση του καταλύτη [12]. Επομένως, τα FC χαμηλών θερμοκρασιών χρήζουν ιδιαίτερη προσοχή καθώς παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία ακόμα και σε μικρές περιεκτικότητες CO (λίγα ppm) όταν το καύσιμο υδρογόνο προέρχεται από αναμόρφωση υδρογονανθράκων που αναλύεται σε επόμενο κεφάλαιο (1.6.1 Γκρι Υδρογόνο). Περισσότερες πληροφορίες για τα FC συνοψίζονται στο παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1. 4: Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των FC [10], [11].

Ονομασία	Ηλεκτρολύτης	Καταλύτης	Καύσιμο	Οξειδωτικό	
AFC	Υδροξείδιο του καλίου (KOH) σε αμύαντο	Pt, Ni ή μεταλλικά οξείδια	H ₂	O ₂	
PEMFC	Πολυμερική Μεμβράνη (Nafion)	Pt υποστηριγμένο σε άνθρακα		H ₂ /CH ₄ /CO/CO ₂	Αέρας
PAFC	Φωσφορικό Οξύ (H ₃ PO ₄) σε καρβίδιο του πυριτίου (SiC)				
MCFC	Τηγμένα ανθρακικά αλκάλια (Li,Na,K) σε κεραμικό πλέγμα(LiAlO ₂)	-			
SOFC	Μη πορωδες στερεο μεταλικό οξείδιο (YSZ)				

1.5 Κελία Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης

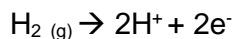
Τα κελία καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (Polymeric Electrolyte Membrane FC, PEM FC) αποτελούν ένα πεδίο μεγάλου ενδιαφέροντος για την αξιοποίηση τους σε κινητές πηγές όπως το αυτοκίνητο λόγω της απλότητας στο σχεδιασμό τους, τη λειτουργία τους και τη μεγάλη πυκνότητα ισχύος (500-600 mW cm⁻²). Πρόκειται για τεχνολογία που λειτουργεί εξολοκλήρου με υδρογόνο και αέρα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες με αποτέλεσμα να μη χρειάζονται βοηθητικά συστήματα ψύξης και άντλησης. Επιπλέον, τα μόνα προϊόντα εξόδου των FC τύπου PEM είναι ηλεκτρική ενέργεια και νερό. Τα PEM FC αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια, συνήθως ίνες άνθρακα όπου γίνεται διασπορά Pt, και ανάμεσα τους υπάρχει ως ηλεκτρολύτης μία πολυμερική μεμβράνη (perfluorosulfanated acid polymer) που λειτουργεί ως αγωγός ιόντων υδρογόνου - πρωτόνια (H⁺) (Σχήμα 1. 5) [11].



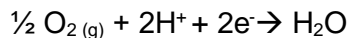
Σχήμα 1. 5: Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των FC [11].

Η πολυμερική μεμβράνη επιτρέπει τη μεταφορά κατιόντων υδρογόνου (H^+) που σχηματίζονται στην άνοδο (Αντίδραση 1. 2) και κατευθύνονται προς τη κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη ενώ παράλληλα τα απελευθερωμένα ηλεκτρόνια μεταφέρονται μέσω του ηλεκτρικού κυκλώματος από την άνοδο προς τη κάθοδο (Αντίδραση 1. 3). Οι δύο αυτές ημιαντιδράσεις δίνουν συνολικά την οξείδωση του υδρογόνου (Αντίδραση 1. 1) παράγοντας παράλληλα ηλεκτρικό έργο και ένα ποσοστό θερμότητας. Η διαφορά από μία απλή οξείδωση είναι η εκτέλεση της χημικής αντίδρασης κατά το ήμισυ με σκοπό την αξιοποίηση της μεταφοράς των ηλεκτρονίων [9].

Αντίδραση 1. 2: Ημιαντίδραση Ανόδου.



Αντίδραση 1. 3: Ημιαντίδραση Καθόδου.



Το υδρογόνο εισέρχεται στην άνοδο του FC όπου ενώνεται με τις ενεργές θέσεις του Pt διαχωρίζοντας το σε πρωτόνια (κατιόντα υδρογόνου H^+) και ηλεκτρόνια (e^-). Τα H^+ διαχέονται μέσω της πολυμερικής μεμβράνης προς την κάθοδο, που περιέχει το οξειδωτικό (αέρα). Τα e^- που έχουν απομακρυνθεί από τα H^+ μεταφέρονται μέσω του εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος προς την κάθοδο διαπερνώντας την εξωτερική αντίσταση. Στην κάθοδο, έχοντας ξανά μόρια H_2 που οξειδώνονται προς H_2O μέσω του O_2 και των e^- , πραγματοποιείται η συνολική αντίδραση (Αντίδραση 1. 1) [11].

Η εναπόθεση καταλύτη Pt στα ηλεκτρόδια των PEM FC αυξάνει σημαντικά το κόστος της κατασκευής τους. Η πολυμερική μεμβράνη που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης έχει μικρή θερμική αντοχή και συνεπώς το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας μιας κυψελίδας τύπου PEM είναι περίπου 70-100 °C. Τα ηλεκτρόδια Pt έχουν χαμηλή ανθεκτικότητα σε συγκεντρώσεις $CO < 50$ ppm καθώς σε χαμηλές θερμοκρασίες ευνοείται η χημειορόφηση του [12]. Το αυξημένο κόστος του συγκεκριμένου μετάλλου σε συνδυασμό με την ευαισθησία του στο CO έχει ανοίξει ένα πεδίο έρευνας για τη βελτίωση της αντοχής αλλά και την ελαχιστοποίηση του κόστους [10].

1.6 Τα Χρώματα του Υδρογόνου

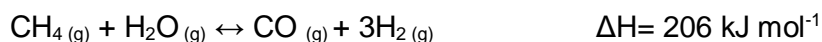
Υπάρχουν αρκετές τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου όμως οι κυριότερες είναι η ηλεκτρόλυση του νερού, η αεριοποίηση του άνθρακα και η αναμόρφωση του μεθανίου ή άλλων υδρογονανθράκων ενώ υπάρχουν άλλες που βρίσκονται υπό μελέτη ή δεν έχουν αναπτυχθεί σε βιομηχανική κλίμακα όπως η βιολογική, η θερμική επεξεργασία της βιομάζας και η πυρηνική διάσπαση του νερού (θερμοχημική διάσπαση του νερού). Αναλόγως τη τεχνολογία παραγωγής, τα αντιδρώντα αλλά και τα προϊόντα που προκύπτουν, πέρα από το υδρογόνο, οι τεχνολογίες υδρογόνου κατηγοριοποιούνται σε “χρώματα υδρογόνου”. Τα πιθανά χρώματα κατηγοριοποίησης του υδρογόνου είναι γκρι, μπλε, γαλάζιο, πράσινο, κίτρινο και ροζ ενώ υπάρχει και η έννοια του λευκού υδρογόνου που βρίσκεται ακόμα υπό διερεύνηση ως έννοια [13], [14].

1.6.1 Γκρι Υδρογόνο

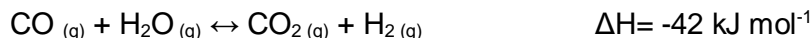
Το γκρι υδρογόνο θεωρείται το υδρογόνο που προέρχεται από τεχνολογίες-πηγές που απελευθερώνουν στην ατμόσφαιρα ως παραπροϊόν διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Τέτοιες τεχνολογίες είναι η αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό και η αεριοποίηση υδρογονανθράκων. Συγκεκριμένα, η αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό (Steam Reforming of Methane-SRM) και η αεριοποίηση του άνθρακα (Coal Gasification-CG) είναι οι πιο ευρέως διαδεδομένες τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα. Το κύριο αρνητικό των συγκεκριμένων τεχνολογιών είναι η απελευθέρωση CO₂ στην ατμόσφαιρα ενισχύοντας το φαινόμενο του θερμοκηπίου θεωρώντας τις ως τις λιγότερο φιλικές προς το περιβάλλον τεχνολογίες. Οι τεχνολογίες SR και CG αποτελούν αρκετά ώριμες και αποδοτικές διεργασίες με αποδόσεις 74-85% και 60-75% αντιστοίχως [13].

Η υγρή αναμόρφωση του μεθανίου (Steam reforming of methane SRM) είναι η παραγωγή υδρογόνου από το μεθάνιο (CH₄) προς σχηματισμό αερίου σύνθεσης (Syn-gas) σύμφωνα με την (Αντίδραση 1.4). Παράλληλα, γίνεται η αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (Water Gas Shift, WGS) (Αντίδραση 1.5) που συνοδεύει πάντοτε τη διεργασία αναμόρφωσης. Σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να πραγματοποιείται και η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (Dry reforming of methane, DMR) (Αντίδραση 1.6) [9] η οποία αποτελεί και μία ξεχωριστή μέθοδο παραγωγής υδρογόνου που βρίσκεται σε ερευνητικό στάδιο με κύριο πλεονέκτημα την αξιοποίηση των δύο αερίων του θερμοκηπίου, CO₂ και CH₄, έχοντας ως κύριο μειονέκτημα τις αυξημένες θερμοκρασίες T>700 °C για την πραγματοποίηση της [15]. Παράλληλα, πραγματοποιούνται δευτερεύουσες αντιδράσεις όπως η διάσπαση του CH₄ (Methane Decomposition) (Αντίδραση 1.7) και η αντίδραση Boudouard (Αντίδραση 1.8) οι οποίες οδηγούν στην παραγωγή στερεού άνθρακα (γραφιτικού, καρβιδικού, ροφημένου) και κατ' επέκταση στη προοδευτική απενεργοποίηση του καταλύτη. Στη περίπτωση παρουσίας πιο σύνθετων υδρογονανθράκων η αντίδραση αναμόρφωσης τους με ατμό (Steam Reforming), η οποία περιγράφεται από την Αντίδραση 1.9, πραγματοποιείται ταυτόχρονα με επιπλέον παράπλευρες αντιδράσεις που οδηγούν σε πιο σύνθετα παραπροϊόντα [9], [15], [16].

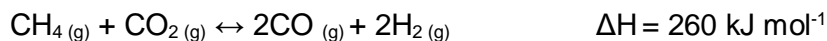
Αντίδραση 1.4: Steam Reforming of Methane.



Αντίδραση 1.5: Water Gas Shift.



Αντίδραση 1.6: Dry Reforming of Methane.



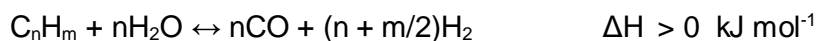
Αντίδραση 1.7: Methane Decomposition.



Αντίδραση 1.8: Boudouard.



Αντίδραση 1.9: Steam Reforming.

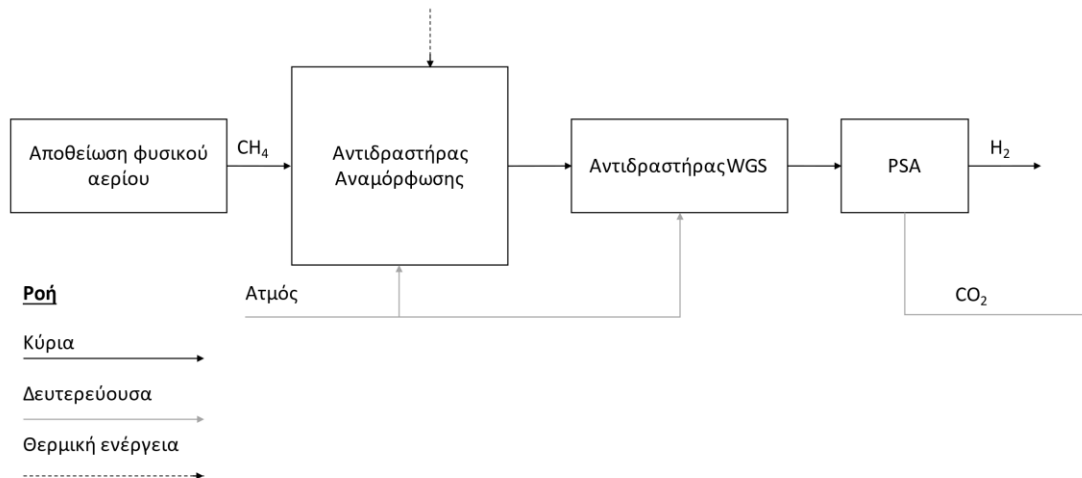


Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, οι παράμετροι που καθορίζουν τη θέση της χημικής ισορροπίας είναι η θερμοκρασία, η πίεση και η συγκέντρωση των αντιδρώντων/προϊόντων. Στη προκειμένη περίπτωση, η αντίδραση SRM ευνοείται θερμοδυναμικά από την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς πρόκειται για μια ενδόθερμη αντίδραση ($\Delta H > 0$). Επίσης, οι αυξημένες πιέσεις ευνοούν θετικά την αντίδραση καθώς υπάρχει αναλογία μορίων π.χ. 2/4 για την περίπτωση αναμόρφωσης του μεθανίου. Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των αερίων που λαμβάνουν χώρα στην SRM, όσο αυξάνονται οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, η χημική ισορροπία θα κατευθύνεται προς τα δεξιά ενώ το αντίστροφο ισχύει όταν αυξάνεται η συγκέντρωση των προϊόντων. Ωστόσο, η επιλογή περισσειας συγκέντρωσης σε CH_4 οδηγεί στην αυξημένη εναπόθεση στερεού άνθρακα (Αντίδραση 1.9) [15].

Παρόλο που η περίσσεια ατμού ευνοεί τις δύο κύριες αντιδράσεις (SMR και WGS) προς παραγωγή H_2 , ενώ παράλληλα εμποδίζει την εναπόθεση άνθρακα, μπορεί να τροποποιήσει την ενεργό φάση του καταλύτη μετατρέποντας τον στην οξειδωμένη του μορφή και συνεπώς σε λιγότερο ενεργό καταλύτη [9]. Έτσι, οι ποσότητες των αντιδρώντων επιλέγονται με βάση το λόγο S/C (Steam to Carbon ratio) ο οποίος εκφράζει την αναλογία ατμού προς άνθρακα (π.χ. μεθάνιο) για την επίτευξη συγκεκριμένης σύστασης στο αέριο ρεύμα εξόδου.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι καταλληλότερες συνθήκες λειτουργίας της SMR είναι σε θερμοκρασίες 700-900 °C, πιέσεις μεταξύ 1.5 και 3.0 MPa και αναλογία S/C μεταξύ 2.5 και 5. Ένας τυπικός καταλύτης που χρησιμοποιείται για την αντίδραση SMR είναι καταλύτης νικελίου υποστηριγμένος σε οξείδιο του αλουμινίου (15-25%Ni/Al₂O₃) [15], [16].

Αρχικά, μία τυπική ογκομετρική σύσταση του φυσικού αερίου είναι $\text{CH}_4 = 95\%$, $\text{C}_{2+} = 3.5\%$, $\text{N}_2 = 1\%$, $\text{CO}_2 = 0.5\%$ ενώ υπάρχει και ένα μικρό ποσοστό θειούχων ενώσεων. Η παρουσία θείου συνήθως ως υδρόθειο (H_2S) ή ενωμένο σε υδρογονάνθρακες λειτουργεί ως δηλητήριο για τους καταλύτες της SRM (Ni/Al₂O₃). Για το λόγο αυτό απαιτείται η υδρογόνωση των υδρογονανθράκων για να αποδεσμευτεί το θείο και στη συνέχεια η αποθείωση του με οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) [16].

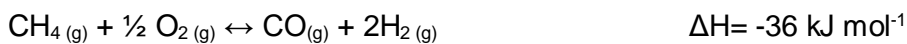


Σχήμα 1. 6: Διάγραμμα ροής SRM [16].

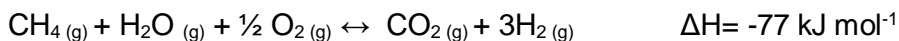
Για τη περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του υδρογόνου και τη μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του άνθρακα (CO), μετά την έξοδο του αντιδραστήρα αναμόρφωσης, ακολουθούν δύο αντιδραστήρες, εκ των οποίων ο πρώτος λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες και ο δεύτερος σε χαμηλές, όπου πραγματοποιείται η αντίδραση WGS (Αντίδραση 1.5). Τέλος, ο διαχωρισμός του υδρογόνου από εναπομείναντα προϊόντα γίνεται με τη μέθοδο προσρόφησης σε υψηλές πιέσεις (Pressure Swing Adsorption, PSA) επιτυγχάνοντας περιεκτικότητα υδρογόνου ίση με 99.999% και την απορρόφηση του εναπομείναντος CO₂ [16].

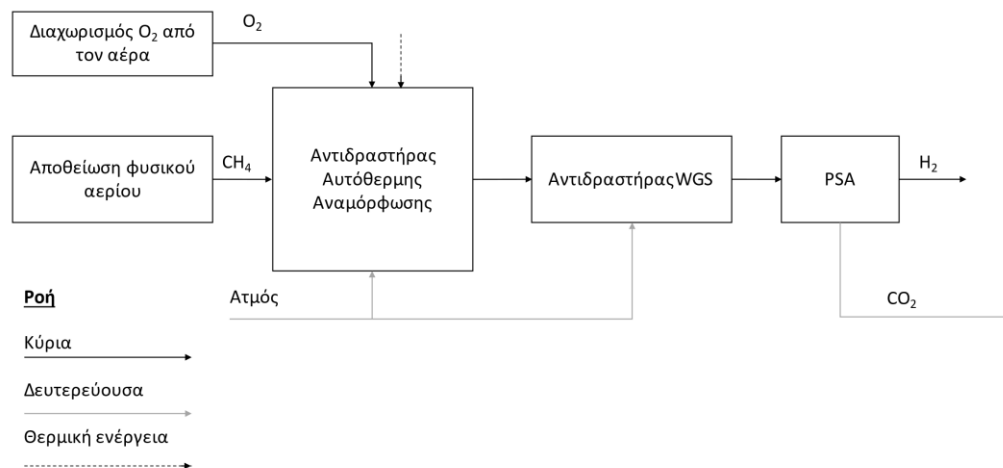
Μία ακόμα υποκατηγορία της SRM είναι η αυτόθερμη αναμόρφωση του μεθανίου (Autothermal reforming of methane, ARM) που βασίζεται στη μερική οξείδωση του μεθανίου (Partial methane Oxidation, PMO) (Αντίδραση 1.10) αξιοποιώντας τη παραγόμενη θερμότητα της εξώθερμης αντίδρασης PMO για τις θερμικές ανάγκες της ενδόθερμης αντίδρασης SRM δίνοντας τη συνολική αντίδραση (Αντίδραση 1.11) η οποία συνήθως πραγματοποιείται παρουσία καταλύτη (Ni/Al₂O₃-MgO) [15].

Αντίδραση 1.10: Partial Methane Oxidation.



Αντίδραση 1.11: Auto Thermal Reforming.





Σχήμα 1. 7: Διάγραμμα Ροής ARM.

Η αεριοποίηση είναι μία σύνθετη θερμική επεξεργασία με ελεγχόμενη ατελή καύση υλικών άνθρακα προς παραγωγή αερίου σύνθεσης που αποτελείται από H_2 , CO , κορεσμένους υδρογονάνθρακες, CH_4 και CO_2 [17]. Επίσης, λόγω παράλληλων αντιδράσεων όπως αυτή της θερμικής διάσπασης (πυρόλυσης) προκύπτουν έλαια, ενεργός άνθρακας και πίσσα [3]. Αναλόγως τη τροφοδοσία, μπορεί να διαφέρουν η σύσταση και τα προϊόντα του αερίου, στερεού και υγρού μείγματος. Η τροφοδοσία μπορεί να είναι κάρβουνο, βιομάζα, αστικά ή βιομηχανικά απόβλητα κ.α. Η προσθήκη όμως πιο σύνθετων αποβλήτων μπορεί να οδηγήσει στη παραγωγή και κάποιων παραπροϊόντων που πρέπει να απομακρυνθούν όπως το υδροχλώριο (HCl), το υδροκυάνιο (HCN), το υδρόθειο (H_2S) κ.α. δυσκολεύοντας την επεξεργασία των απαερίων [15].

Με την αεριοποίηση του άνθρακα (CG-Coal Gasification) το τελικό προϊόν έχει μεγαλύτερη ενεργειακή αξία σε σύγκριση με άλλα υλικά άνθρακα [18]. Ωστόσο, παράγεται αναλογικά λιγότερο H_2 ως προς το CO_2 σε σχέση με τη μέθοδο της υγρής αναμόρφωσης ενώ παράλληλα πρόκειται για πιο σύνθετη διάταξη και προτείνεται μόνο όταν το CH_4 είναι ακριβότερο από τον άνθρακα [14]. Οι κύριοι τύποι αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται για την αεριοποίηση του άνθρακα είναι οι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης (fixed-bed gasifier), ρευστοποιημένης κλίνης (fluidized – bed gasifier), ταυτόχρονης εισόδου των αντιδρώντων (entrained-flow gasifier) και πλάσματος (plasma gasifier) όπου αναλόγως τις συνθήκες λειτουργίας και το σχεδιασμό του αντιδραστήρα ευνοούνται και διαφορετικές αντιδράσεις. Παρακάτω αναγράφονται οι κυριότερες [17].

Αρχικά, εισέρχεται το οξειδωτικό μέσο, οξυγόνο (O_2), για την αύξηση της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα λόγω των εξώθερμων αντιδράσεων (Αντίδραση 1. 12 και Αντίδραση 1. 13) ενώ στη

συνέχεια εισέρχεται ατμός ως οξειδωτικό οδηγώντας στην ενδόθερμη αντίδραση (Αντίδραση 1. 14). Όταν μειωθεί η θερμοκρασία στο εσωτερικό, τότε εισέρχεται ξανά O₂ για τη διατήρηση της [19].

Αντίδραση 1. 12: Partial Oxidation of Coke.



Αντίδραση 1. 13: Complete Oxidation.

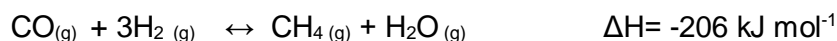


Αντίδραση 1. 14: Water Gas Reaction.

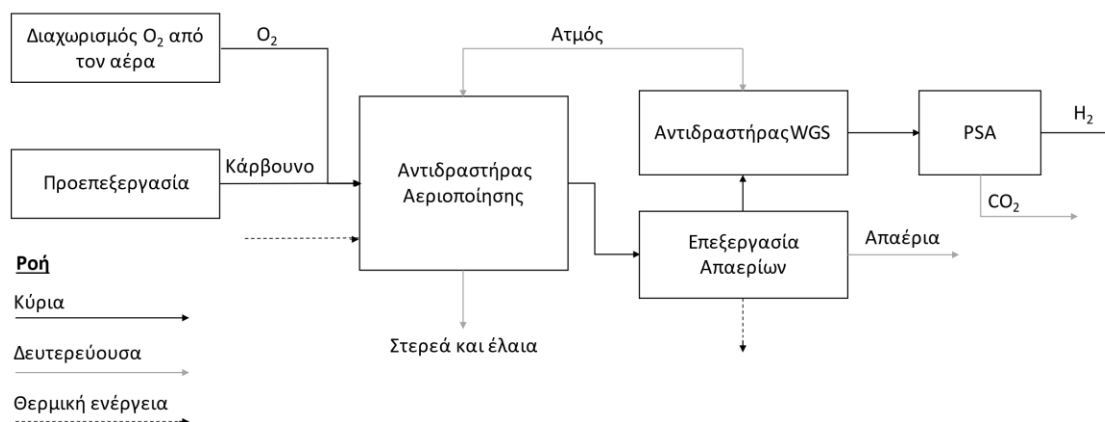


Το παραγόμενο CO μπορεί επίσης να οδηγήσει στην ενίσχυση των αντιδράσεων WGS και Boudouard (Αντίδραση 1.5 και Αντίδραση 1.8) καθώς της μεθανοποίησης του CO (Αντίδραση 1. 15) με τη χρήση κατάλληλων καταλυτών.

Αντίδραση 1. 15: Methanation of Carbon Monoxide.



Τα στερεά και υγρά παραπροϊόντα (έλαια, στάχτη, πίσσα κ.α.) που παράγονται κυρίως από την αεριοποίηση υδρογονανθράκων, επηρεάζονται άμεσα από την παρουσία καταλύτη καθώς και τις συνθήκες λειτουργίας δίνοντας αντιδράσεις πυρόλυσης, υγρής και ξηρής αναμόρφωσης [17]. Τα απαέρια που εξέρχονται από τον αντιδραστήρα GC χρήζουν επεξεργασία για την απομάκρυνση των επικίνδυνων ουσιών αλλά και το διαχωρισμό τους από τα προϊόντα. Στη συνέχεια ακολουθεί αντιδραστήρας WGS και PSA για την περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε H₂.



Σχήμα 1. 8: Διάγραμμα Ροής CG [17], [20].

1.6.2 Μπλε Υδρογόνο

Το μπλε υδρογόνο θεωρείται μία λύση μετάβασης προς μία πράσινη τεχνολογία για τις ήδη ανεπτυγμένες βιομηχανίες συμβατικών καυσίμων που χρησιμοποιούν τις παραπάνω διεργασίες (SRM, CG) για τη παραγωγή υδρογόνου με σκοπό να μειωθούν οι εκπομπές τους σε CO₂. Η διαφοροποίηση των δύο χρωμάτων προκύπτει από τη τελική επεξεργασία του αέριου προϊόντος όπου το παραγόμενο υδρογόνο θεωρείται “μπλε” όταν συμπεριλαμβάνει κάποια τεχνολογία δέσμευσης και αποθήκευσης ή αξιοποίησης του παραγόμενου CO₂ (Carbon Capture and Storage, CCS – Carbon Capture and Utilization, CCU). Ωστόσο, η συγκεκριμένη προσθήκη αφήνει ένα σημαντικό αποτύπωμα CO₂ ακόμα και αν και η ηλεκτρική ενέργεια που χρησιμοποιείται για τις τεχνολογίες CCS-CCU προέρχεται από ΑΠΕ. Με το μπλε υδρογόνο επιτυγχάνεται μία μείωση του παραγόμενου CO₂ στην ατμόσφαιρα έως κατά 50% από το CO₂ που παράγεται, σε σχέση με το γκρι υδρογόνο, αλλά ταυτόχρονα η ενέργεια που καταναλώνεται για τη λειτουργία του CCS ή CCU συστήματος μειώνει τη συνολική απόδοση των τεχνολογιών παραγωγής υδρογόνου κατά 5-15% [13]. Οι τεχνολογίες συλλογής άνθρακα και αποθήκευσης ή επαναχρησιμοποίησης του, CCS ή CCU αντίστοιχα, στοχεύουν στην απομάκρυνση του CO₂ από την έξοδο στατικών πηγών όπως εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας, αντιδραστήρες αεριοποίησης ή αναμόρφωσης στη πετρελαιοβιομηχανία. Η σημαντικότερη διαφορά μεταξύ των CCS και CCU είναι η κατάληξη του CO₂ όπου στη πρώτη περίπτωση το CO₂ μεταφέρεται σε ειδικούς χώρους, είτε στο υπέδαφος είτε υποθαλάσσια σε ειδικές δεξαμενές, και αποθηκεύεται μακροχρόνια ενώ στη δεύτερη περίπτωση το CO₂ που συλλέγεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί από άλλες βιομηχανίες όπως σε διεργασίες μετατροπής του CO₂ σε καύσιμα (Fischer-Tropsch) [21].

Αναλόγως τις ανάγκες της βιομηχανίας, υπάρχει και μία αντίστοιχη τεχνολογία απομάκρυνσης του CO₂. Οι κυριότερες κατηγορίες είναι η post-conversion-capture (POCC) και η pre-conversion-capture (PRCC). Η κατηγορία POCC αφορά την απομάκρυνση του CO₂ από τα απαέρια στην έξοδο μίας βιομηχανίας όπου δεν αποτελούν προϊόντα αλλά απόβλητα π.χ. εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας από συμβατικά καύσιμα. Μερικές τεχνολογίες POCC αναγράφονται παρακάτω [21].

Πίνακας 1. 5: Τεχνολογίες POCC και τα χαρακτηριστικά τους [21].

POCC	Τεχνολογία	Υλικά	Εφαρμογές
Προσρόφηση	Χημικοί διαλύτες	Αλκαλικά Διαλύματα πχ NaOH, αμίνες	Μεταλλουργία, Πετρελαιοβιομηχανία
	Στερεοί ροφητές	Ανθρακικά αλκάλια πχ CaCO ₃	-
	Μεμβράνες	Πολυμερικές, Ανόργανες, Υβριδικές	Βελτίωση Φυσικού αερίου
	Προσρόφηση σε κενό	Ζεόλιθοι, ενεργός άνθρακας	Παραγωγή Ηλεκτρισμού

Οι PRCC στοχεύουν στη προσεκτική απομάκρυνση του CO₂, που αποτελεί δευτερεύον προϊόν-παραπροϊόν από το αέριο παραγωγής της βιομηχανίας, με σκοπό να μην επηρεαστούν αρνητικά οι ιδιότητες και η χημική σύσταση του προϊόντος. Τέτοιες εγκαταστάσεις είναι η παραγωγή υδρογόνου μέσω της αναμόρφωσης καυσίμων με ατμό και της αεριοποίησης. Μερικές τεχνολογίες PRCC φαίνονται παρακάτω [21].

Πίνακας 1. 6: Τεχνολογίες PRCC και τα χαρακτηριστικά τους [21].

PRCC	Τεχνολογία	Υλικά	Εφαρμογές
Απορρόφηση	Φυσικοί διαλύτες	σελεξόλη, ρεκτισόλη	IGCC (Intergrated Gasification Combines Cycle)
	Χημικοί διαλύτες	μονοεθανολαμίνη	Παραγωγή Αμμωνίας
Προσρόφηση	Πορώδη ροφητικά πλαίσια	οργανικές μεμβράνες	Διαχωρισμός αερίων

1.6.3 Γαλάζιο Υδρογόνο

Το γαλάζιο υδρογόνο παράγεται από την τεχνολογία πυρόλυσης του μεθανίου (CH₄) η οποία συμβαίνει απουσία οξυγόνου δίνοντας έτσι στερεά προϊόντα άνθρακα και αέριο μείγμα που περιέχει κυρίως H₂ και CH₄. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο, ως παραπροϊόν προκύπτει ένα εξανθράκωμα – ίνες άνθρακα το οποίο αναλόγως της καθαρότητας του έχει διαφορετική αξία στην αγορά (κάρβουνο, ενεργός άνθρακας) [13].

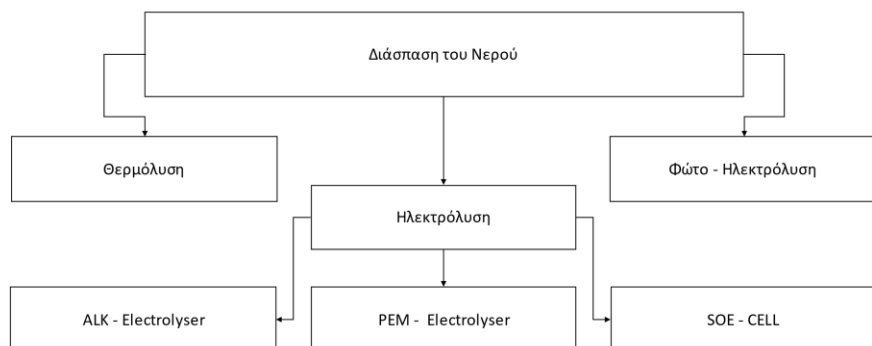
Αντίδραση 1. 16: Decomposition of Methane.



Υπάρχουν τρεις κύριες διεργασίες πυρόλυσης με τη θερμική διάσπαση του CH₄ να αποτελεί την πιο ανεπτυγμένη μέθοδο πυρόλυσης και με συνθήκες λειτουργίας T = 1000 °C σε ατμοσφαιρική πίεση. Η καταλυτική διάσπαση του CH₄, που ξεκινά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τη θερμική διάσπαση (T = 800 °C), δεν έχει αναπτυχθεί αρκετά για την παραγωγή υδρογόνου καθώς ο στερεός άνθρακας, που αποτελεί κύριο προϊόν της αντίδρασης, εναποτίθεται στην επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα τη σταδιακή απενεργοποίησή του. Η πολυπλοκότητα και το κόστος του καταλύτη αποτελούν τους κύριους απαγορευτικούς παράγοντες για τους οποίους η συγκεκριμένη τεχνολογία δεν θεωρείται ακόμα μία καρποφόρα μέθοδος παραγωγής υδρογόνου ενώ παράλληλα ανταγωνίζεται την SRM (Αντίδραση 1.4) που πετυχαίνει μεγαλύτερη απόδοση σε H₂ λόγω του ατμού που ανάγεται σε H₂ δίνοντας από 1 mol CH₄, 3 mol H₂ σε αντίθεση με τη πυρόλυση του CH₄ (Αντίδραση 1. 16) η οποία δίνει 2 mol H₂. Τέλος, η αποσύνθεση του CH₄ με τη χρήση πλάσματος αποτελεί μία αρκετά σύνθετη διεργασία που λαμβάνει χώρα σε T = 2000 °C και χρησιμοποιείται κυρίως για τη παραγωγή μαύρου άνθρακα [22].

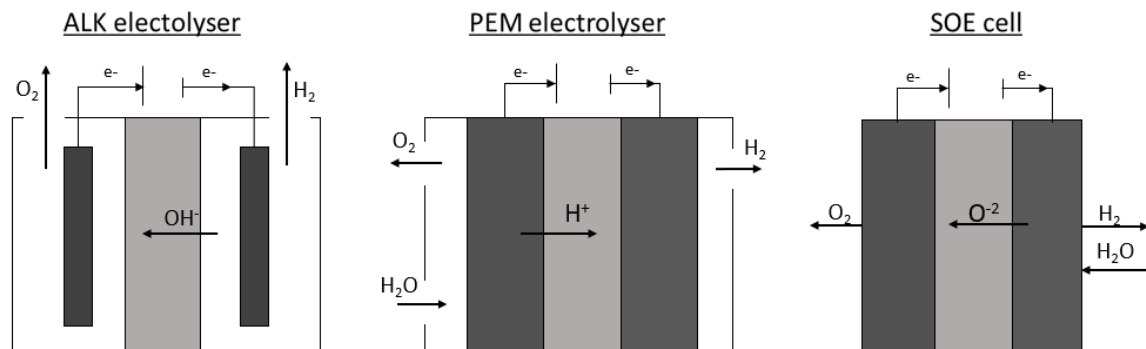
1.6.4 Πράσινο Υδρογόνο

Το πράσινο υδρογόνο προέρχεται από την ηλεκτρόλυση του νερού που τροφοδοτείται με ηλεκτρικό ρεύμα προερχόμενο από ΑΠΕ. Πρόκειται για την καθαρότερη τεχνολογία παραγωγής υδρογόνου καθώς η διάσπαση του μορίου του νερού δίνει υπερ-καθαρό υδρογόνο χωρίς να παράγονται αέρια του θερμοκηπίου [13]. Παρόμοια τεχνολογία αποτελεί η φωτο – ηλεκτρόλυση (φωτόλυση) όπου βασίζεται σε μία σύνθετη συσκευή φωτο – ηλεκτρολυτικού συστήματος (Photoelectrochemical Cell, PEC) [14].



Σχήμα 1. 9: Μέθοδοι διάσπασης του νερού [3].

Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι μία υποκατηγορία διάσπασης του νερού και αποτελεί τη δημοφιλέστερη από τις τρεις διεργασίες (Σχήμα 1. 9) αλλά και τη πιο καθαρή μέθοδο παραγωγής υδρογόνου δίνοντας εμμέσως ρύπους αναλόγως τη μέθοδο παραγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος που τροφοδότησε τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης. Με την ηλεκτρόλυση επιτυγχάνεται υπερ-καθαρό υδρογόνο με μόνο περιορισμό το κόστος κατασκευής και της τροφοδοσίας [14]. Οι τεχνολογίες που απαρτίζουν το συγκεκριμένο τομέα είναι ηλεκτρολύτες αλκαλίου (Alkaline water electrolysis, ALK), πολυμερούς μεμβράνης (Polymer electrolyte membrane electrolysis, PEM) και οι στερεοί ηλεκτρολύτες (Solid oxide electrolyzer cell, SOEC). Οι συγκεκριμένοι ηλεκτρολύτες έχουν αναφερθεί και στην ενότητα των κυψελίδων καυσίμου καθώς όπως είναι γνωστό η αντίδραση του νερού είναι αμφίδρομη και ένας καταλύτης μπορεί να καταλύσει μία αντίδραση και προς τις δύο κατευθύνσεις (Αντίδραση 1. 1).



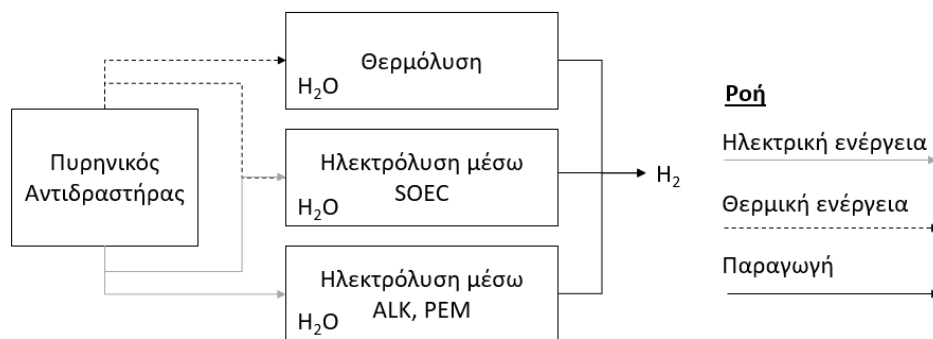
Σχήμα 1. 10: Κύριες τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης.

1.6.5 Κίτρινο Υδρογόνο

Το κίτρινο υδρογόνο χρησιμοποιείται ως έννοια όταν το υδρογόνο προέρχεται από την ηλεκτρόλυση του νερού με κύρια πηγή τροφοδοσίας την ηλιακή ακτινοβολία [23].

1.6.6 Ροζ Υδρογόνο

Το ροζ υδρογόνο εκφράζει το υδρογόνο που προέρχεται από την ηλεκτρόλυση του νερού με πηγή τροφοδοσίας ηλεκτρική ενέργεια παραγόμενη από πυρηνικούς αντιδραστήρες. Συνεπώς, εκτός από υδρογόνο, παράγονται εμμέσως πυρηνικά απόβλητα με αποτέλεσμα το ροζ υδρογόνο να αποτελεί ξεχωριστή κατηγορία. Οι αυξημένες θερμοκρασίες των πυρηνικών αντιδραστήρων μπορούν να αξιοποιηθούν με τη μεταφορά της θερμότητας προς τη διεργασία θερμόλυσης (Σχήμα 1. 10) που αποτελεί αρκετά αποδοτική μέθοδο με κύριο περιορισμό τα υλικά που απαιτούνται ώστε να συμβαδίζουν με τις θερμοκρασίες λειτουργίας. Η χρήση πυρηνικής ενέργειας για την παραγωγή υδρογόνου αποτελεί πεδίο ενδιαφέροντος για χώρες όπως η Ρωσία και η Κίνα [13], [14].



Σχήμα 1. 11: Διάγραμμα αξιοποίησης της πυρηνικής ενέργειας [24]

1.6.7 Άσπρο Υδρογόνο

Το άσπρο υδρογόνο αποτελεί μία κατηγορία που βρίσκεται ακόμα υπό μελέτη και αφορά τεχνολογίες οι οποίες χαρακτηρίζονται ως CO₂—ουδέτερες, δηλαδή, η παραγωγή CO₂ είναι ίση με την κατανάλωση του CO₂. Μία τεχνολογία λευκού υδρογόνου θα μπορούσε να θεωρηθεί η αξιοποίηση της βιομάζας ή του βιοαερίου ως αντιδρών. Η βιομάζα αποτελεί μία ΑΠΕ καθώς αποτελείται από οργανικά αστικά, φυτικά ή ζωικά απόβλητα και συνεπώς το CO₂ που παράγεται από την καύση της είναι ίσο με το CO₂ που είχε δεσμευτεί από τα φυτά κατά τη διάρκεια της ζωής τους μέσω της φωτοσύνθεσης. Για το λόγο αυτό, η αξιοποίηση της βιομάζας ως καύσιμο ή ως αντιδρών για τη παραγωγή υδρογόνου αποτελεί μία CO₂—ουδέτερη τεχνολογία. Η αξιοποίηση της βιομάζας μπορεί να γίνει είτε με θερμοχημικές διεργασίες, δηλαδή με την τεχνολογία της αεριοποίησης ή της πυρόλυσης είτε με βιολογικές διεργασίες μικροοργανισμών [13]. Το βιοαέριο αντίστοιχα είναι το αέριο προϊόν που προκύπτει από βιολογικές διεργασίες της βιομάζας σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (αερόβια-αναερόβια χώνευση) και αποτελείται κυρίως από μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο, άζωτο και κάποια ίχνη άλλων παραπροϊόντων

($\text{CH}_4 = 35 - 75\%$, $\text{CO}_2 = 25 - 65\%$, $\text{H}_2 = 1 - 5\%$, $\text{N}_2 = 0.3 - 3\%$). Η παρόμοια περιεκτικότητα του με αυτή του φυσικού αέριου επιτρέπει την αξιοποίηση του βιοαερίου είτε για την υγρή αναμόρφωση, αν προηγηθεί η κατάλληλη προεπεξεργασία του, είτε για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου όπου κύρια αντιδρώντα είναι το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα. Το κύριο μειονέκτημα της βιομάζας και του βιοαερίου είναι η μη σταθερή σύσταση του αρχικού μείγματος που έχει καθοριστικό ρόλο στη ποιότητα του τελικού προϊόντος. Συνεπώς, είναι δύσκολη η διαχείριση τους για την επίτευξη συγκεκριμένης σύστασης προϊόντος με αποτέλεσμα να θεωρούνται έως τώρα μη σταθερές πηγές για την παραγωγή συγκεκριμένης σύστασης καυσίμου – υδρογόνου [25].

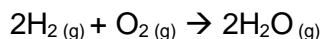
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

2.1 Ορισμός και Βασικά Χαρακτηριστικά ενός Καταλύτη

Καταλύτης είναι ένα υλικό που μετατρέπει τα αντιδρώντα μίας αντίδρασης σε προϊόντα μέσω μία σειράς ενδιάμεσων βημάτων χωρίς να καταναλώνεται κατά τη διάρκεια της. Με τη προσθήκη ενός καταλύτη επηρεάζεται ο ρυθμός της αντίδρασης χωρίς να αλλάζει τη θερμοδυναμική της συμβάλλοντας στην επίτευξη της χημικής ισορροπίας ταχύτερα. Όταν μία αντίδραση είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτή, άλλα υπόκεινται σε κινητικούς περιορισμούς, η παρουσία ενός καταλύτη είναι απαραίτητη για την επίτευξη ρεαλιστικών ρυθμών αντίδρασης [26], [27].

Για παράδειγμα, η Αντίδραση 2. 1, ενώ λαμβάνει χώρα αυθόρμητα καθώς η μεταβολή της πρότυπης ενέργειας Gibbs (ελεύθερης ενέργειας) είναι αρνητική ($\Delta G = -457 \text{ kJ mol}^{-1}$), έχει εξαιρετικά μικρό ρυθμό αντίδρασης αδυνατώντας να πραγματοποιηθεί σε συνθήκες περιβάλλοντος λόγω της υψηλής ενέργειας ενεργοποίησης [28].

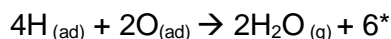
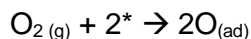
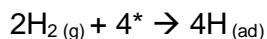
Αντίδραση 2. 1: Οξείδωση του υδρογόνου.



Ο καταλύτης προσφέρει νέα μονοπάτια (reaction pathways) για την αντίδραση με χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης μέσω επί μέρους εσωτερικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του και χωρίς να επηρεάζει τη θέση της χημικής ισορροπίας – θερμοδυναμική της αντίδρασης. Επίσης, σε αμφίδρομες αντιδράσεις ένας καταλύτης επιταχύνει το ρυθμό και των δύο κατευθύνσεων στον ίδιο βαθμό [28], [29].

Για παράδειγμα, η χρήση λευκόχρυσου (Pt) ως καταλύτη οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης (Αντίδραση 2. 1) μέσω ενδιάμεσων αντιδράσεων με την εξής κυκλική διαδικασία:

Αντίδραση 2. 2: Επί μέρους αντιδράσεις [28].

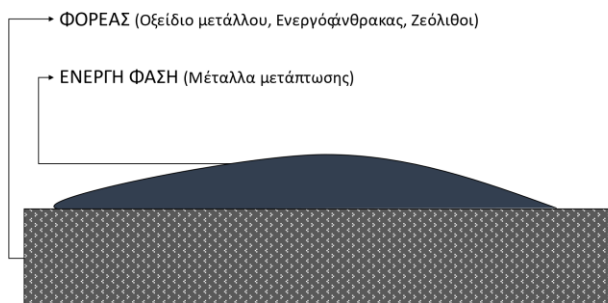


Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιείται ρόφηση των αντιδρώντων (H_2 , O_2) στην επιφάνεια του καταλύτη (Pt) η οποία προκαλεί την ανακατανομή των ηλεκτρονίων μεταξύ των προσροφημένων αερίων και του καταλύτη με επακόλουθο το σχηματισμό δεσμών μεταξύ τους (χημορρόφηση). Οι θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη (*) στις οποίες πραγματοποιείται η αντίδραση ονομάζονται **ενεργές θέσεις** (The principle of active sites, Langmuir). Μετά την ολοκλήρωση των επιμέρους εσωτερικών αντιδράσεων, ο καταλύτης έχει επιστρέψει αναλλοίωτος στην αρχική του κατάσταση και νέα μόρια αντιδρώντων μπορούν να

ροφηθούν ακολουθώντας την ίδια διαδικασία. Επομένως, η ισχύς των δεσμών που σχηματίζονται μεταξύ των ενδιάμεσων προϊόντων πρέπει να τέτοια ώστε να είναι δυνατή η παραγωγή τους και ακολούθως η εκρόφησή τους από την καταλυτική επιφάνεια (Sabatier's Principle) [26], [28].

2.2 Δομή ενός Καταλύτη

Το υλικό που περιέχει τις ενεργές θέσεις ονομάζεται **ενεργός φάση**. Όταν ένας καταλύτης αποτελείται μόνο από την ενεργή φάση τότε ονομάζεται **μη-υποστηριγμένος καταλύτης** και αναλόγως τη δομή του, μπορεί να είναι ένα πορώδες υλικό π.χ. ενεργός άνθρακας ή ένα μη πορώδες όπως φλοίδες νικελίου. Διαφορετικά, η ενεργή φάση (π.χ. **ενεργό μέταλλο**) μπορεί να βρίσκεται διεσπαρμένη σε κάποιο **φορέα** (π.χ. πορώδες υλικό) και τότε ο καταλύτης θεωρείται **υποστηριγμένος καταλύτης** [26], [30].



Σχήμα 2. 1: Θεωρητική απεικόνιση υποστηριγμένου καταλύτη.

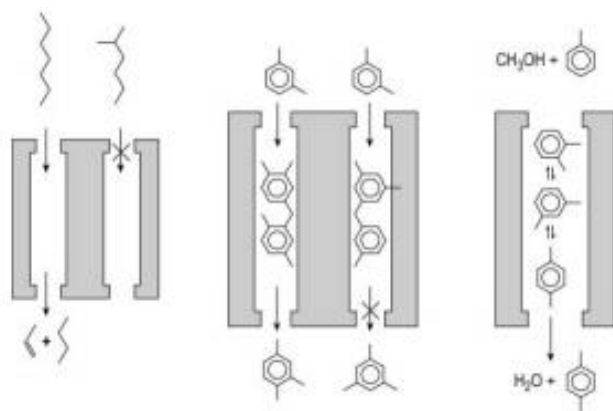
Συνήθως, επιλέγεται η διασπορά μετάλλων σε πορώδη υλικά όπως οξείδια μετάλλων, ενεργός άνθρακας ή ζεόλιθοι. Η διασπορά στο φορέα έχει στόχο την αύξηση της επιφάνειας της ενεργούς φάσης και συνεπώς των ενεργών θέσεων καθώς αξιοποιείται μεγαλύτερο μέρος του ενεργού μετάλλου ενώ παράλληλα αυξάνεται η θερμική και η μηχανική αντοχή του καταλύτη [28], [30].

Οι στερεοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικούς αντιδραστήρες μπορούν να έχουν ποικίλα σχήματα όπως σφαιρικά, κυλινδρικά ή σκόνης [31]. Μερικές μορφές παρουσιάζονται ακολούθως:



Σχήμα 2. 2: Φωτογραφική απεικόνιση διάφορων μορφών των καταλυτών που εμφανίζονται στη βιομηχανία σε σύγκριση με μία ασπιρίνη [31].

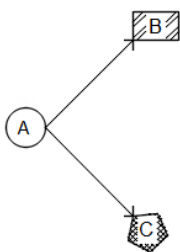
Το μέγεθος των κρυσταλλιτών που βρίσκονται διεσπαρμένοι στο φορέα πολλές φορές αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην απόδοση ενός καταλύτη καθώς αλλάζει η γεωμετρία και το σημείο των ενεργών θέσεων (Taylor's principle). Οι αντιδράσεις που επηρεάζονται από αυτή την παράμετρο ονομάζονται δομικά ευαίσθητες (structure sensitive reactions). Επίσης, η εκλεκτικότητα μπορεί να επηρεαστεί από το σχήμα των πόρων ενός φορέα, όπως στη περίπτωση των ζεόλιθων που αποτελούν συμμετρικά πορώδη υλικά με συγκεκριμένη κατανομή πόρων, επιτυγχάνοντας τη παραγωγή συγκεκριμένου οργανικού προϊόντος (Σχήμα 2. 3) (Shape – selectivity concept). Τέλος, μπορεί να υπάρχει ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση μεταξύ του μετάλλου και του φορέα (Metal - Support Interaction, MSI / Strong Metal - Support Interaction, SMSI) βελτιώνοντας ή δυσχεραίνοντας τα χαρακτηριστικά του [26].



Σχήμα 2. 3: Η επίδραση του σχήματος των πόρων στη δομή του προϊόντος [26].

2.3 Ιδιότητες ενός Καταλύτη

Η ικανότητα του καταλύτη να συμβάλει στη μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης ονομάζεται **καταλυτική ενεργότητα**. Ένας αποτελεσματικός καταλύτης πρέπει να επιτυγχάνει μεγάλους ρυθμούς μετατροπής των αντιδρώντων σε προϊόντα σε ρεαλιστικό χρόνο επαφής των αντιδρώντων στην επιφάνεια του. Η ενεργότητα μπορεί να υπολογιστεί από το **βαθμό μετατροπής** (conversion) του αντιδρώντος A (Εξίσωση 2. 1). Μία άλλη μέθοδος υπολογισμού της ενεργότητας είναι ο **ρυθμός κατανάλωσης** (consumption rate) (Εξίσωση 2. 2) ενός αντιδρώντος ανά επιφάνεια ή μάζα καταλύτη. Στη περίπτωση μάλιστα όπου μπορεί να προσδιοριστεί ο αριθμός των ενεργών θέσεων τότε μπορεί να υπολογιστεί η **συχνότητα αναστροφής** (Turnover Frequency) σύμφωνα με την (Εξίσωση 2. 3) (Principles of catalytic cycle) η οποία εκφράζει το ρυθμό μετατροπής ενός αντιδρώντος ανά ενεργό θέση [26], [30], [31].



Σχήμα 2. 4: Πιθανά μονοπάτια ενός αντιδρώντος.

Εξίσωση 2. 1: Ποσοστιαία μετατροπή του αντιδρώντος [31].

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_{At}}{n_{A0}}$$

n_{A0} = μόρια του αντιδρώντος A για $t=0$

n_{At} = μόρια του αντιδρώντος A για μία χρονική στιγμή

Εξίσωση 2. 2: Ρυθμός κατανάλωσης του αντιδρώντος A [31].

$$r = C \cdot \frac{d(n_{A0} - n_{At})}{V_i \cdot dt} \cdot (\text{mol}_A) \cdot (\text{s}^{-1}) \cdot (\text{C units})$$

$$C = \frac{1}{\text{μάζα καταλύτη (g)}} \text{ ή } \frac{1}{\text{επιφάνεια καταλύτη (cm}^2\text{)}}$$

V_i = ο όγκος

Εξίσωση 2. 3: Συχνότητα αναστροφής του καταλύτη [31].

$$\text{TOF} = \frac{N_A}{S} \cdot \frac{d(n_{A0} - n_{At})}{V_i \cdot dt} \cdot (\text{mol}_A) \cdot (\text{s}^{-1}) \cdot (\text{active sites}^{-1})$$

N_A = Avogadro number ($6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

S = Αριθμός ενεργών θέσεων

Μία ακόμα εξίσου σημαντική ιδιότητα ενός καταλύτη είναι η δυνατότητα κατεύθυνσης μίας αντίδρασης προς συγκεκριμένα προϊόντα. Κάποια αντιδρώντα μπορούν να δώσουν διαφορετικά προϊόντα ή και παραπροϊόντα μέσω παράλληλων αντιδράσεων που μπορούν να λάβουν χώρα σε έναν αντιδραστήρα. Σε αυτή τη περίπτωση, η επιλογή του κατάλληλου καταλύτη μπορεί να οδηγήσει προς την εκλεκτική παραγωγή συγκεκριμένων προϊόντων και τον περιορισμό των παράλληλων αντιδράσεων. Αυτό εκφράζεται μέσω της έννοιας της **εκλεκτικότητας** (selectivity). Αναλόγως αν οι αντιδράσεις είναι διαδοχικές ή παράλληλες προκύπτει διαφορετικά η έννοια της εκλεκτικότητας.

Στη περίπτωση των παράλληλων αντιδράσεων στο Σχήμα 2. 4, η εκλεκτικότητα ως προς το B θα είναι:

Εξίσωση 2. 4: Εκλεκτικότητα προς το B [31].

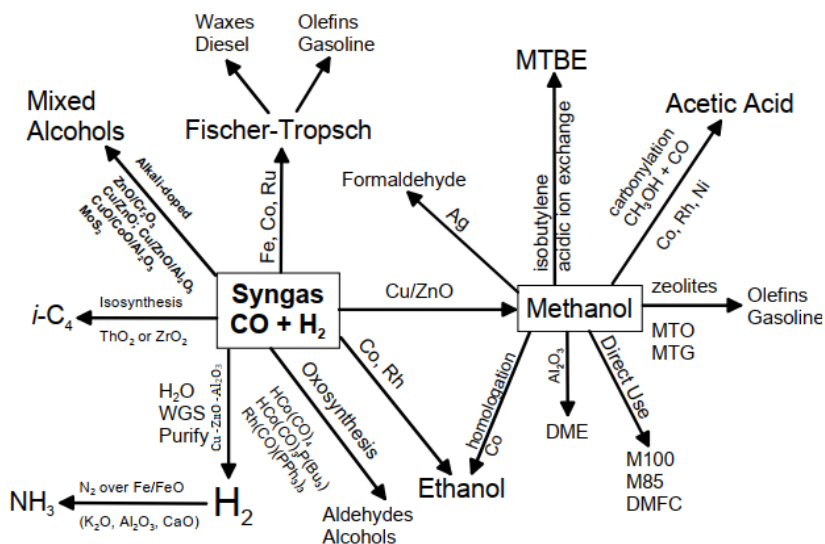
$$S_B = \frac{n_{Bt}}{n_{A0} - n_{At}}$$

n_{Bt} = μόρια του προϊόντος B για μία χρονική στιγμή t

n_{A0} = μόρια του αντιδρώντος A για t=0

n_{At} = μόρια του αντιδρώντος A για μία χρονική στιγμή t

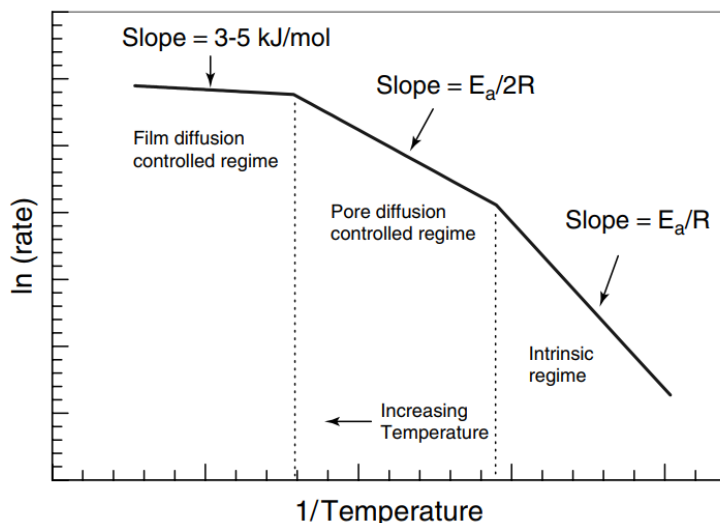
Για παράδειγμα το αέριο σύνθεσης (syn-gas), αναλόγως τον καταλύτη και τις συνθήκες λειτουργίας αποδίδει διαφορετικά προϊόντα. Μερικές καταλυτικές αντιδράσεις στις οποίες το αέριο σύνθεσης αποτελεί το αντιδρών μείγμα φαίνονται παρακάτω:



Σχήμα 2. 5: Διάφορες εφαρμογές του syn-gas [30], [32].

Τέλος, ο **χρόνος ζωής** ενός καταλύτη είναι το χρονικό διάστημα που ο καταλύτης παραμένει δραστήσιος και ικανός να καταλύσει μία αντίδραση προς τα επιθυμητά προϊόντα ενώ παράλληλα διατηρεί μία **σταθερότητα** στην απόδοση του υπό συνθήκες λειτουργίας ώστε να μην χρήζει αναγέννηση και αντικατάσταση βραχυπρόθεσμα. Ο **αριθμός αναστροφών** (Number of turnovers) είναι μία μέθοδος υπολογισμού του χρόνου ζωής και εκφράζει τις φορές που επαναλήφθηκε ο καταλυτικός κύκλος των ενδιάμεσων βημάτων [26], [28].

Κατά τη διάρκεια μίας καταλυτικής αντίδρασης, τα αντιδρώντα καθώς και τα προϊόντα υπόκεινται σε διάφορες διεργασίες όπως είναι η διάχυση τους προς τη καταλυτική επιφάνεια, η προσρόφηση τους στις ενεργές θέσεις του καταλύτη, οι επιφανειακές αντιδράσεις προς το σχηματισμό-μετατροπή ενδιάμεσων προϊόντων και εν συνεχεία η εκρόφηση και η απομάκρυνση τους από τον καταλύτη. Οι παραπάνω διεργασίες έχουν διαχωριστεί σε τρία μέρη (Film Diffusion, Pore Diffusion, Intrinsic Reaction Kinetics (Σχήμα 2. 6)) όπου εξηγούνται αναλυτικότερα στο βιβλίο των Dumesic J. et al. [27]. Το πιο αργό βήμα είναι αυτό που καθορίζει τον ρυθμό της αντίδρασης. Για τη μελέτη του ρυθμού και τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης E_a της αντίδρασης, επιλέγεται η διεξαγωγή της αντίδρασης να πραγματοποιηθεί σε διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης, δηλαδή για μετατροπές αντιδρώντων <10% με σκοπό την αποφυγή φαινομένων μεταφοράς μάζας [27].



Σχήμα 2. 6: Η επίδραση της θερμοκρασίας στη καταλυτική ενεργότητα [27].

2.4 Φαινόμενα Απενεργοποίησης

Ένας καταλύτης επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους, λόγω των συνθηκών που επικρατούν σε έναν αντιδραστήρα, όπως αυξημένες θερμοκρασίες, μεγάλες πιέσεις ή/και τη παρουσία ουσιών που δεν λαμβάνουν χώρα στην κύρια αντίδραση αλλά πιθανό να αλληλοεπιδρούν με τον καταλύτη με αποτέλεσμα τη μεταβολή των χαρακτηριστικών του και συνεπώς τη μεταβολή στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα και το χρόνο ζωής του προς τη ζητούμενη αντίδραση.

Η **θερμική γήρανση** (thermal degradation) είναι η απενεργοποίηση του καταλύτη λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας στη καταλυτική κλίνη που μπορεί να οφείλεται στις προκαθορισμένες συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα είτε σε αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό του απελευθερώνοντας θερμότητα (εξώθερμες αντιδράσεις) με αποτέλεσμα την υπερθέρμανση τοπικών σημείων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (hot spots). Η θερμική γήρανση του καταλύτη μπορεί να εμφανιστεί ως **συρρίκνωση** (shrinkage) των πόρων του φορέα είτε ως **σύντηξη** (sintering) των κρυσταλλιτών της ενεργούς φάσης οδηγώντας σε μείωση της ενεργής επιφάνειας του καταλύτη.

Η **δηλητηρίαση** (poisoning) ενός καταλύτη οφείλεται στη δράση ορισμένων χημικών στοιχείων ή χημικών ενώσεων που μπορεί να υπάρχουν στην τροφοδοσία οι οποίες σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς με τις ενεργές θέσεις του καταλύτη μειώνοντας την απόδοση του καταλυτικού συστήματος. Δηλητηρία, αναλόγως τον καταλύτη, μπορεί να είναι βαρέα μέταλλα, αλογόνα, ενώσεις θείου κ.α. Υποκατηγορία της δηλητηρίασης αποτελεί η **εξάχνωση του ενεργού μετάλλου** (volatilization) όπου συνήθως συμβαίνει λόγω σχηματισμού πτητικών ενώσεων μεταξύ του καταλύτη και των συγκεκριμένων ουσιών, π.χ. σε αυξημένες θερμοκρασίες η παρουσία χλωρίου (Cl_2) οδηγεί στο σχηματισμό πτητικών χλωριδίων των μετάλλων (Cu, Fe, Pt) [26], [33]. Τέλος, πιθανή είναι και η **φυσική δηλητηρίαση** (fouling) που συνήθως γίνεται μέσω της εναπόθεσης ρύπων στην επιφάνεια του καταλύτη. Ένας κοινός εχθρός για καταλυτικές αντιδράσεις που περιλαμβάνουν ενώσεις που περιέχουν άνθρακα, είναι ο σχηματισμός της στερεής μορφής του που τείνει να φράζει τους πόρους του φορέα και συνεπώς να αχρηστεύει τις ενεργές θέσεις

του ενεργού υλικού που είναι διεσπαρμένο. Μερικές άμεσες λύσεις αποφυγής της απενεργοποίησης του καταλύτη αναφέρονται στον ακόλουθο πίνακα [33].

Πίνακας 2. 1: Μέθοδοι ελαχιστοποίησης της καταλυτικής απενεργοποίησης [33].

Πρόβλημα	Πιθανή Λύση
Δηλητηρίαση	Απομάκρυνση των δηλητηρίων σε ξεχωριστές κλίνες. Αλλαγή των συνθηκών λειτουργίας (Πίεση, Θερμοκρασία, Ροή) για την ελαχιστοποίηση σχηματισμού ενώσεων.
Κατακάλυψη από άνθρακα	Μείωση θερμοκρασίας λειτουργίας. Αύξηση του H_2O ή H_2 . Χρήση φορέων με μεγάλους πόρους. Χρήση μονόλιθων / Εξωτερική επίστρωση.
Θερμική γήρανση	Μείωση θερμοκρασίας λειτουργίας. Μείωση του H_2O .

2.5 Ενίσχυση ενός Καταλύτη

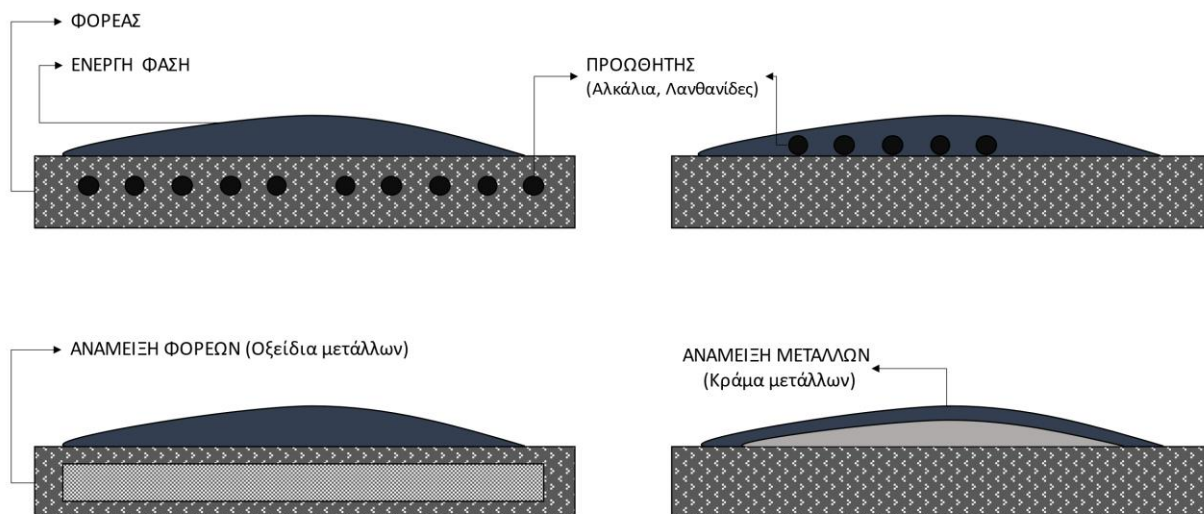
Πέρα από τον καλύτερο σχεδιασμό του αντιδραστήρα (περισσότερες κλίνες, διαφορετικό σχήμα), την επιλογή των κατάλληλων συνθηκών λειτουργίας του (πίεση, θερμοκρασία, παροχή αντιδρώντων), τις άμεσες αλλαγές στον καταλύτη (σχήμα, μέγεθος φορέα, χρήση εξωτερικού κελύφους), ή την επιλογή της κατάλληλης σύστασης του καταλύτη, ο καταλύτης μπορεί να τροποποιηθεί μέσω της μεθόδου της **ενίσχυσης** (promotion) [33].

Η προσθήκη ουσιών ή ακόμα η διασπορά σε συγκεκριμένο φορέα μπορεί να αλλάξει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ενός καταλύτη λόγω ηλεκτρονιακών **αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου και φορέα** (Metal - Support Interaction, MSI) όπως να προκαλέσει μεταβολή της θερμικής ή μηχανικής αντοχής, της αντοχής σε δηλητήρια, της δραστηρότητας και της εκλεκτικότητας. Δηλαδή, πέρα από τη δραστική φάση/ενεργές θέσεις του καταλύτη, υπάρχει και η φάση των ενισχυτών. Ένας ενισχυτής μπορεί να παρουσιάζει λίγο ή και καθόλου δραστηρότητα προς μία αντίδραση. Η συνύπαρξη του όμως με τη δραστική φάση μπορεί να μεταβάλει σημαντικά κάποιες ιδιότητες του καταλύτη. Μάλιστα, όταν γίνει η προσθήκη της ουσίας σε συγκεκριμένη ποσότητα, μπορεί να επιτευχθεί ισχυρότερη αλληλεπίδραση μεταξύ τους από την αναμενόμενη έχοντας φαινόμενα **συνέργειας** (synergistic phenomena) [26], [31].

Η διασπορά του ενεργού μετάλλου σε συγκεκριμένο φορέα μπορεί να βελτιώσει τη θερμική του αντοχή. Τα ευγενή μέταλλα και τα μέταλλα μετάπτωσης τείνουν να ελαττώνουν την επιφάνειά τους με τη συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών τους (sintering). Η διασπορά τους όμως σε συγκεκριμένους φορείς μπορεί να ευνοήσει τη σταθεροποίηση των κρυσταλλιτών του μετάλλου λόγω νέων δεσμών που σχηματίζονται μεταξύ των δύο επιφανειών τους [26]. Επίσης, η προσθήκη κάποιας ουσίας που ονομάζεται **ενισχυτής** (promoter), όπως αλκάλια, αλκαλικές γαίες, λανθανίδες στο καταλυτικό σύστημα, μπορεί επίσης να συμβάλει θετικά ή αρνητικά στην εκλεκτικότητα ως προς παράπλευρες αντιδράσεις. Τέλος, η χρήση κράματος οξειδίων ως φορέα ή κράματος του ενεργού μετάλλου μπορεί ακόμα να

βελτιστοποιήσει τις φυσικοχημικές ιδιότητες και να μειώσει και το κόστος παρασκευής πχ. χρήση οικονομικού μετάλλου για τη παρασκευή διμεταλλικού καταλύτη [30].

Τέλος, η μέθοδος παρασκευής μπορεί να επηρεάσει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ενός καταλύτη επιτυγχάνοντας διαφορετικές δομές, διασπορές και σχήματα στον καταλύτη. Οι πιο γνωστές μέθοδοι παρασκευής είναι ο υγρός εμποτισμός (impregnation), η συγκαταβύθιση (coprecipitation) και η μέθοδος λύματος-πυκτώματος (sol – gel process) [29], [26].

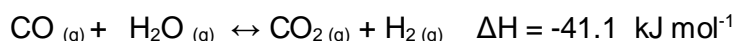


Σχήμα 2. 7: Μέθοδοι ενίσχυσης ενός καταλύτη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΗΣ ΤΟΥ CO ΜΕ ΑΤΜΟ (WATER – GAS SHIFT)

3.1 Ιστορική Αναδρομή

Η αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (Water – gas shift, WGS) ανακαλύφθηκε το 1780 από το φυσικό Felice Fontana και χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά το 1888 από τους Ludwig Mond και Carl Langer σε εφαρμογές πάνω σε FC με τη χρήση αερίου, παραγόμενο από τη διεργασία CG, όπου έχει ονομαστεί προς τιμήν του, Mond Gas (MG) και αποτελείται κυρίως από (N₂, H₂, CO₂, CO, CH₄). Οι L. Mond και C. Langer ήταν οι πρώτοι που χρησιμοποίησαν την έννοια “Fuel Cell” έχοντας αναπτύξει το πρώτο λειτουργικό κελί καυσίμου (Mond Battery) που τροφοδοτούταν με MG. Το πρόβλημα με το συγκεκριμένο FC, που παραμένει το ίδιο σε ορισμένα σημερινά FC, είναι η παρουσία του CO που δηλητηριάζει τα ηλεκτρόδια Pt [34]. Το πρόβλημα περιορίστηκε με την προ επεξεργασία του MG με την αντίδραση WGS σε αντιδραστήρα με θερμοκρασία T = 400 °C παρουσία καταλύτη Ni όπου εισερχόταν το αέριο μείγμα MG μαζί με ατμό δίνοντας την παρακάτω αντίδραση:



Ο αρχικός σχεδιασμός του αντιδραστήρα αποτελούταν από ένα στάδιο σε θερμοκρασίες περίπου 450–600°C με τη χρήση καταλύτη κράματος οξειδίων σιδήρου με χρωμίου (Fe₂O₃ – Cr₂O₃) με τελική περιεκτικότητα του CO στην έξοδο περίπου 1% (10,000 ppm) [34]. Μία σημαντική βελτίωση στη λειτουργία της αντίδρασης WGS αποτέλεσε ο διαχωρισμός της σε δύο στάδια (High temperature WGS, HT-WGS / Low Temperature –WGS, LT-WGS) προσθέτοντας μία δεύτερη κλίνη όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση σε θερμοκρασίες T = 320 - 360 °C με τη χρήση καταλύτη οξειδίου του χαλκού και οξειδίου του ψευδαργύρου (CuO – ZnO). Με τη προσθήκη της συγκεκριμένης διάταξης, η τελική συγκέντρωση του CO κυμαίνονταν στο εύρος 0.1 – 0.3% (1000 – 3000 ppm) [35].

3.2 Θερμοδυναμική

Η αμφίδρομη αντίδραση WGS αναγράφεται παρακάτω (Αντίδραση 3. 1). Λόγω του εξώθερμου χαρακτήρα της (ΔH<0), η μετατροπή του CO σε CO₂ ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, η πίεση δεν επηρεάζει τη χημική ισορροπία καθώς πρόκειται για στοιχειομετρική αντίδραση (2:2) ενώ η παρουσία αυξημένων συγκεντρώσεων σε αντιδρώντα μετατοπίζει τη χημική ισορροπία προς τα δεξιά και αντίστοιχα η προσθήκη των προϊόντων της προς τα αριστερά (Le Chatelier's Principle) [35], [36].

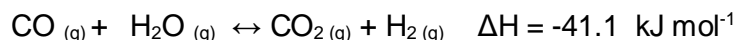
Στην αντίδραση WGS, όπως και στη περίπτωση της SRM, η αναλογία των αντιδρώντων ατμού/άνθρακα συμβολίζεται ως S/C (Steam to Carbon ratio) δηλαδή H₂O προς CO και CO₂ και όπως θα συζητηθεί παρακάτω η παρουσία περίσσειας ατμού συμβάλει σημαντικά στην αύξηση της μετατροπής του CO.

Όσον αφορά την κινητική της, ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας περιορίζει την WGS, οδηγεί ταυτόχρονα σε αύξηση του ρυθμού της ενώ παρόλο που η μεταβολή της πίεσης δεν επηρεάζει τη χημική ισορροπία, η αύξηση της ολικής πίεσης επίσης αυξάνει το ρυθμό παραγωγής H₂.

Η βέλτιστη ως τώρα διάταξη του αντιδραστήρα WGS είναι δύο κλινών όπου στη πρώτη κλίνη οι θερμοκρασίες λειτουργίας κυμαίνονται μεταξύ 320 και 450 °C (High Temperature – WGS, HT-WGS) και επιτυγχάνεται γρήγορη και ποσοτική μετατροπή του CO, ενώ στη δεύτερη κλίνη οι θερμοκρασίες

λειτουργίας κυμαίνονται μεταξύ 150 και 250 °C (Low Temperature – WGS, LT-WGS) επιτυγχάνοντας περαιτέρω μείωση της περιεκτικότητας του CO στα επιθυμητά επίπεδα [35].

Αντίδραση 3. 1: Water - Gas Shift.



Εξίσωση 3. 1: Η σταθερά ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας [37].

$$K_P = \exp \left(\frac{4980.56}{T} - 0.3186 \cdot \ln T + 1.5372 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2.3162 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 3.8233 \right)$$

Εφόσον πρόκειται για μία αμφίδρομη αντίδραση, αν συμβολιστούν οι συγκεντρώσεις των αερίων CO, H₂O, CO₂ και H₂ ίσες με a, b, c και d αντίστοιχα, τότε η σταθερά χημικής ισορροπίας μπορεί να γραφεί ως συναρτήσει των συγκεντρώσεων χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 3. 2 [37]:

Πίνακας 3. 1: Θεωρητική αναπαράσταση της αντίδρασης WGS.

mol	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂
Αρχικά	a	b	c	d
Αντιδρούν/Παράγονται	-ax	-ax	ax	ax
Ισορροπία	a(1-x)	b - ax	c + ax	d + ax

Εξίσωση 3. 2: Η σταθερά ισορροπίας συναρτήσει των συγκεντρώσεων των αερίων.

$$K_P = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{(c + ax) \cdot (d + ax)}{a \cdot (1-x) \cdot (b - ax)}$$

Εξίσωση 3. 3: Η μετατροπή του CO συναρτήσει των συγκεντρώσεων και της σταθεράς ισορροπίας.

$$x = \frac{[K_P \cdot (a + b) + c + d] \cdot a - \sqrt{[K_P \cdot (a + b) + c + d]^2 \cdot a^2 - 4 \cdot a^2 \cdot (K_P - 1) \cdot (K_P \cdot a \cdot b - c \cdot d)}}{2 \cdot a^2 \cdot (K_P - 1)}$$

Αν αντικατασταθούν οι συγκεντρώσεις a, b, c, d των στοιχείων στην Εξίσωση 3. 3 με τις συγκεντρώσεις των αερίων που πραγματοποιήθηκαν στη παρούσα διπλωματική εργασία (Πίνακας 3. 2) και το αντίστοιχο θερμοκρασιακό εύρος του πειράματος T=200-700 °C (T = 473-973 K) στην Εξίσωση 3. 1, μπορεί να δοθεί η καμπύλη της μέγιστης δυνατής μετατροπής του CO σε συνάρτηση με τη θερμοκρασίας (Σχήμα 3. 1) όπως προβλέπεται με βάση τη θερμοδυναμική της. Οι ροές των αερίων στην είσοδο του αντιδραστήρα φαίνονται παρακάτω:

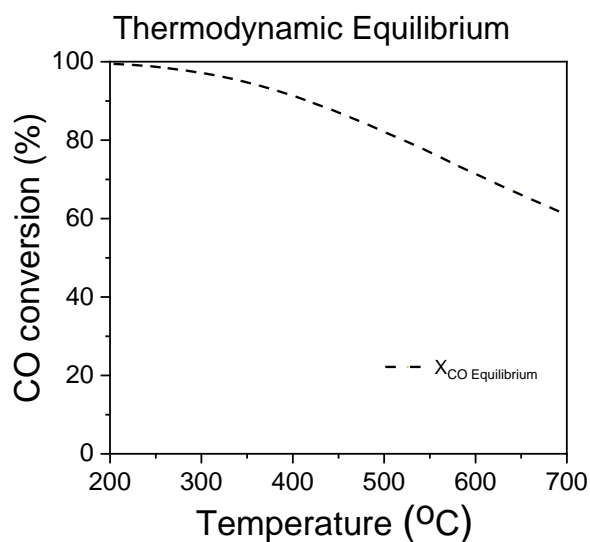
Πίνακας 3. 2: Η ροή του αέριου μείγματος που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία (S/C=2.33).

Αντιδρώντα	Ροή Αντιδρώντων ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$)	Περιεκτικότητα
Ar	60	40%
CO	15	10%
H ₂ O	52.5	35%
CO ₂	7.5	5%
H ₂	15	10%

Το Ar δεν συμβάλει στην αντίδραση WGS αλλά η προσθήκη του γίνεται για την αραίωση του αντιδρώντος μείγματος στις επιθυμητές περιεκτικότητες αερίων. Επομένως, οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων/προϊόντων αναγράφονται στον επακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 3. 3: Οι ποσοστιαίες περιεκτικότητες των αντιδρώντων/προϊόντων του πειράματος (S/C=2.33).

WGS	Περιεκτικότητα
CO	10%
H ₂ O	35%
CO ₂	5%
H ₂	10%



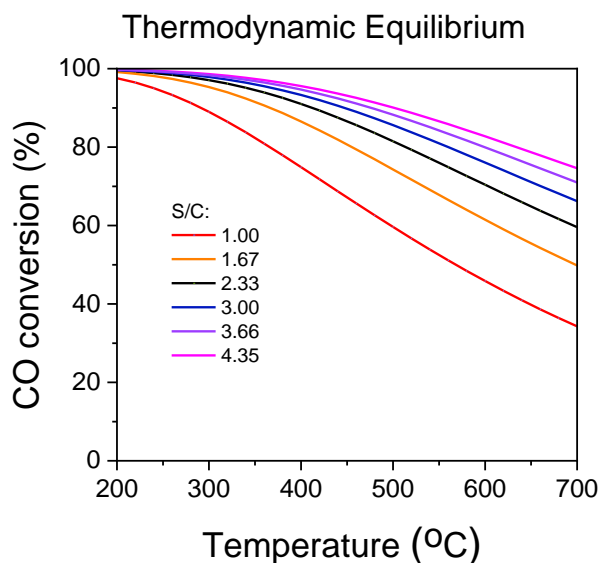
Σχήμα 3. 1: Διάγραμμα μετατροπής του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Το συγκεκριμένο διάγραμμα θα χρησιμοποιηθεί στα πειραματικά αποτελέσματα για τη σύγκριση των καταλυτών έχοντας ως μέγιστη δυνατή μετατροπή αυτή της θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Στο Σχήμα 3. 2 παρουσιάζεται η επίδραση του λόγου $S/C \left(= \frac{[H_2O]}{[CO]+[CO_2]} \right)$ στην καμπύλη θερμοδυναμικής ισορροπίας. Παρατηρείται ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του ατμού στην τροφοδοσία ευνοεί τη μετατροπή του CO.

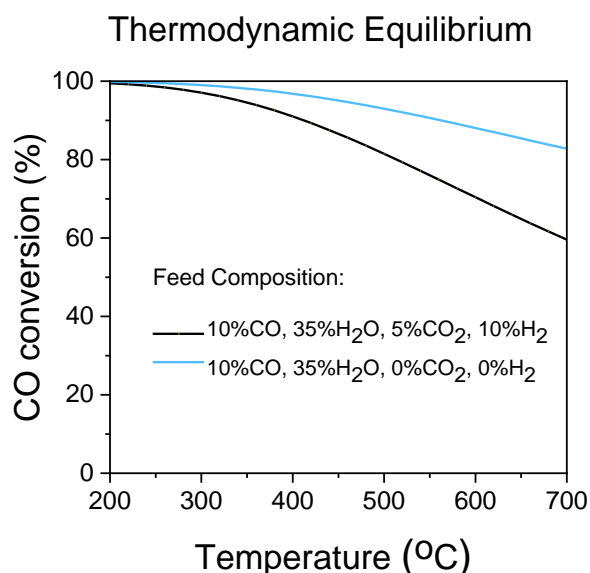
Πίνακας 3. 4: Οι περιεκτικότητες των ενώσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση WGS για διάφορα S/C.

	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂	S/C ratio
Περιεκτικότητα αντιδρώντων (%)	12.5	18.8	6.3	12.5	1.00
	11.1	27.8	5.6	11.1	1.67
	10.0	35.0	5.0	10.0	2.33
	9.1	40.9	4.5	9.1	3.00
	8.3	45.8	4.2	8.3	3.66
	7.7	50.0	3.8	7.7	4.35



Σχήμα 3. 2: Επίδραση του λόγου S/C στη μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας όπως προβλέπεται από τη θερμοδυναμική.

Αν διατηρηθεί σταθερή η παροχή των CO και H₂O σε 10 και 35%, αντίστοιχα, αλλά μηδενιστεί η παροχή των CO₂ και H₂, δίνοντας S/C = 3.5, προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 3. 3). Συγκρίνοντας τις καμπύλες παρουσία και απουσία των CO₂ και H₂ παρατηρείται ότι η απουσία τους καταστέλλει σημαντικά την αντίστροφη αντίδραση WGS οδηγώντας σε υψηλότερες μετατροπές ισορροπίας για το CO.



Σχήμα 3. 3: Επίδραση της παρουσίας των CO₂ και H₂ στη μετατροπή ισορροπίας του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας.

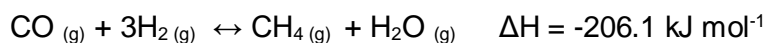
3.3 Παράπλευρες Αντιδράσεις

Όπως έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 1, η αντίδραση WGS είναι τεράστιας σημασίας στη παραγωγή υδρογόνου προερχόμενη από CG και SRM. Το αέριο σύνθεσης προερχόμενο από αυτές τις δύο μεθόδους παραγωγής υδρογόνου βασίζεται σε μεγάλο βαθμό στην αντίδραση WGS για την βελτίωση της ποιότητας του καυσίμου H₂ καθώς η αντίδραση συμβάλει στη μείωση της συγκέντρωσης του CO, που είναι επιβλαβές για τις εφαρμογές FC, ενώ παράλληλα οδηγεί σε αύξηση της περιεκτικότητας του H₂.

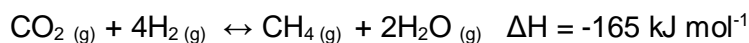
Το αέριο μείγμα εισόδου στη περίπτωση που προέρχεται από αντιδραστήρες SRM ή CG, περιέχονται ποσότητες CH₄, CO₂, H₂ μαζί με το CO και το H₂O. Μάλιστα, στη περίπτωση της διεργασίας CG, θα μπορούσαν να υπάρχουν και μικρές ποσότητες S [38]. Έχοντας την ικανότητα να αφαιρεθεί το εναπομείναν S, το αέριο εισόδου στον αντιδραστήρα WGS αποτελείται εξολοκλήρου από CO, H₂O, CO₂, και H₂. Ανάλογα με τον καταλύτη που χρησιμοποιείται και τις συνθήκες αντίδρασης, η παρουσία H₂ και CO₂ οδηγεί σε παράπλευρες αντιδράσεις μεθανοποίησης των CO και CO₂ που λαμβάνουν χώρα στον

αντιδραστήρα WGS λόγω ανταγωνιστικής ρόφησης των συστατικών που περιέχονται στο μείγμα της αντίδρασης στις ίδιες ενεργές θέσεις του καταλύτη.

Αντίδραση 3. 2: Methanation of CO.



Αντίδραση 3. 3: Methanation of CO₂.



Τέλος, πέρα από τις προαναφερόμενες αντιδράσεις, πιθανό να λαμβάνει χώρα η αντίδραση Boudouard (Αντίδραση 3. 4) η οποία οδηγεί στο σχηματισμό στερεού άνθρακα που μπορεί να απενεργοποιήσει τον καταλύτη (φυσική απενεργοποίηση).

Αντίδραση 3. 4: Boudouard.



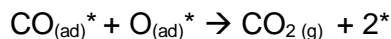
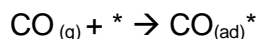
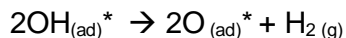
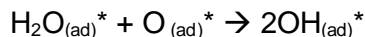
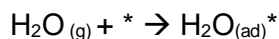
3.4 Μηχανισμός

Για την αντίδραση WGS έχουν προταθεί δύο διαφορετικοί μηχανισμοί με αρκετές μελέτες να αντικρούουν η μία την άλλη σχετικά με τα επιμέρους βήματα και τα ενδιάμεσα είδη που σχηματίζονται υπό συνθήκες αντίδρασης. Οι δύο μηχανισμοί που φαίνεται να περιγράφουν ικανοποιητικά την αντίδραση WGS είναι ο οξειδοαναγωγικός μηχανισμός (redox mechanism) και ο συνδυαστικός μηχανισμός (associative mechanism) [37].

3.4.1 Οξειδοαναγωγικός Μηχανισμός

Ο οξειδοαναγωγικός μηχανισμός βασίζεται στην οξειδοαναγωγή του καταλύτη ξεκινώντας με την οξείδωση του από το νερό, απελευθερώνοντας το υδρογόνο, και στη συνέχεια στην αναγωγή του από το CO οδηγώντας στο σχηματισμό του CO₂. Αναλυτικότερα, το νερό που προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη διασπάται σε υδρογόνο (H₂) και οξυγόνο (O) το οποίο οξειδώνει το φορέα του καταλυτικού συστήματος. Στη συνέχεια, η απελευθέρωση του H₂ από την επιφάνεια του καταλύτη, οδηγεί στην αντικατάσταση των ελεύθερων θέσεων από το CO που αλληλεπιδρά με το καταλυτικό σύστημα και ροφάται στις ενεργές θέσεις του καταλύτη προκαλώντας την αναγωγή του φορέα και την οξείδωση του CO προς CO₂. Τέλος, το CO₂ αποδεσμεύεται από τον καταλύτη απελευθερώνοντας τις ενεργές θέσεις για να επαναληφθεί η διαδικασία [36], [37].

Μηχανισμός 1: Οξειδοαναγωγικός [36].

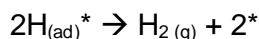
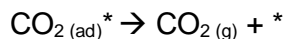
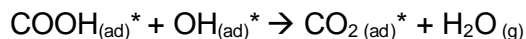
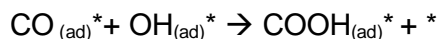
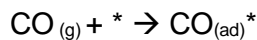
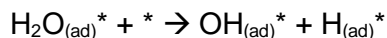
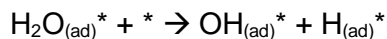
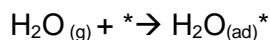


Υπάρχει συμφωνία ότι σε καταλύτες Fe-Cr, κυριαρχεί ο συγκεκριμένος μηχανισμός [36]. Έρευνα των S. Sourav et al. [39] όπου μελέτησαν καταλύτες Fe-Cu ενισχυμένους με Ca, Ni και Co επίσης συμπέραναν ότι στις επιφάνειες τους κυριαρχεί ο οξειδοαναγωγικός μηχανισμός καθώς και στο καταλυτικό σύστημα Fe-Cu-Cr στη HT-WGS. Ένα αρκετά ενεργό οξείδιο που φαίνεται να ευνοεί τον οξειδοαναγωγικό μηχανισμό είναι το οξείδιο του τιτανίου (TiO_2) όπου επίσης φαίνεται να υπάρχει συμφωνία ότι η WGS στο καταλυτικό σύστημα Pt- TiO_2 περιγράφεται από το συγκεκριμένο μηχανισμό [40], [41]. Επίσης, ο καταλύτης Pt υποστηριγμένος σε οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) περιγράφεται αντιστοίχως από το συγκεκριμένο μηχανισμό ενώ η αντίδραση WGS στην επιφάνεια καταλύτη Pt/ CeO_2 ή/και Pt/ CeO_2 - TiO_2 περιγράφεται από τον οξειδοαναγωγικό μηχανισμό μόνο στη LT-WGS [40].

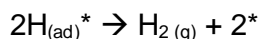
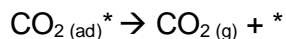
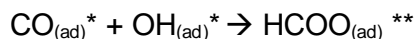
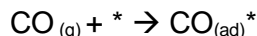
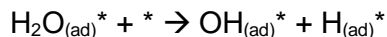
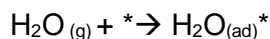
3.4.2 Συνδυαστικός Μηχανισμός

Ο συνδυαστικός μηχανισμός προχωρά μέσω σχηματισμού ενός ενδιάμεσου προϊόντος η φύση του οποίου διαφέρει αναλόγως τον καταλύτη και τις συνθήκες λειτουργίας. Στο συγκεκριμένο μηχανισμό γίνεται η ρόφηση των αντιδρώντων CO και H_2O στην επιφάνεια του καταλύτη σχηματίζοντας ένα ενδιάμεσο φορμικό (HCOO) ή καρβοξυλικό (COOH) είδος το οποίο στη συνέχεια διασπάται στα προϊόντα H_2 και CO_2 [26], [36], [41].

Μηχανισμός 2: Σχηματισμός Καρβοξυλίου [27], [42].



Μηχανισμός 3: Σχηματισμός Φορμικού είδους [43].



Όσον αφορά την εμφάνιση του φορμικού ή του καρβοξυλικού είδους, αξίζει να σημειωθεί ότι πολλές φορές μπορεί ο σχηματισμός του ενός να έχει χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης από το άλλο οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι ευνοείται ο αντίστοιχος μηχανισμός. Ωστόσο, στη περίπτωση όπου η διάσπαση του συγκεκριμένου ενδιάμεσου προϊόντος έχει μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης από τη διάσπαση του άλλου τότε το ενδιάμεσο προϊόν HCOO ή COOH αποτελεί παρατηρητή στην αντίδραση και εκφράζεται ως MASI (Most abundant surface intermediate) ενώ αντίθετα τα ενδιάμεσα προϊόντα που οδηγούν στο τελικό προϊόν MARI (Most abundant reactive species). Τα MASI παρεμποδίζουν την αντίδραση καθώς καταλαμβάνουν ενεργές θέσεις στο καταλύτη εμποδίζοντας την αντίδραση [43].

Το παραπάνω φαινόμενο παρατηρείται στην έρευνα των Grabow et al. [44] όπου έδειξε ότι ο καταλύτης Pt(111) ακολουθεί το συνδυαστικό μηχανισμό με σχηματισμό καρβοξυλίου (Μηχανισμός 2) όπως ο καταλύτης Cu με την εμφάνιση φορμικών ως MASI. Επίσης έρευνα των S. Aranifard et al. [45] καταλύτες Pt/CeO₂(111) ακολουθούν των ίδιο μηχανισμό. Ωστόσο, έρευνα των G. Jacobs et al. [46] σε καταλύτες Pt/CeO₂ έδειξε ότι για υψηλούς λόγους S/C πιθανόν να ευνοείται ο σχηματισμός των φορμικών ειδών (Μηχανισμός 3) ενώ η μελέτη που έγινε από τους Vignatti C. et al. [47] επιβεβαιώνει το μονοπάτι των φορμικών ως το βασικό.

3.5 Καταλύτες για την Αντίδραση WGS

Οι κύριοι καταλύτες που χρησιμοποιούνται από τη βιομηχανία για την αντίδραση της WGS είναι διαφορετικοί για την HT-WGS και LT-WGS. Οι κυριότεροι είναι οι καταλύτες σιδήρου – χρωμίου (Fe-Cr) για την HT – WGS και οι καταλύτες χαλκού-ψευδαργύρου (Cu –Zn) για την LT – WGS.

3.5.1 Καταλύτες Υψηλών Θερμοκρασιών

Οι HT – WGS καταλύτες λειτουργούν σε ένα εύρος θερμοκρασιών T = 310 – 450 °C [35]. Οι κυριότεροι καταλύτες της HT – WGS είναι καταλύτες Fe-Cr (75%Fe₂O₃ – Cr₂O₃) με τον αιματίτη (Fe₂O₃) να ανάγεται σε μαγνητίτη (Fe₃O₄) και να αποτελεί το ενεργό μέταλλο ενώ το οξείδιο του χρωμίου (Cr₂O₃) να λειτουργεί

ως σταθεροποιητής, εμποδίζοντας τη συσσωμάτωση (sintering) του ενεργού μετάλλου, αλλά και ως δομικός ενισχυτής καθώς αυξάνει την ενεργότητα του Fe_3O_4 . Ο χρόνος ζωής των καταλυτών Fe-Cr είναι περίπου 3-5 χρόνια και εξαρτάται σημαντικά από τη παρουσία δηλητηρίων (περίσσεια νερού, φωσφορικές ενώσεις, ανόργανα άλατα, ενώσεις θείου) αλλά και από τη θερμική γήρανση [35]. Η περιεκτικότητα του CO στην έξοδο του αντιδραστήρα είναι περίπου 3-1%. Η μείωση του λόγου S/C οδηγεί στην αναγωγή του Fe_3O_4 στη καρβική του μορφή ενισχύοντας τις αντιδράσεις μεθανοποίησης (Αντίδραση 3. 2 και Αντίδραση 3. 3). Μία βελτίωση των συγκεκριμένων καταλυτών μπορεί να επιτευχθεί με την ενίσχυση τους με χαλκό (Cu) ο οποίος λειτουργεί ως δομικός προωθητής αυξάνοντας τον αριθμό των ενεργών θέσεων και μειώνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης και την εκλεκτικότητα προς την αντίδραση μεθανοποίησης [35], [36].

Ένα μειονέκτημα των καταλυτών Fe-Cu-Cr ήταν η μείωση της θερμικής σταθερότητας λόγω της ευαισθησίας του Cu στη συσσωμάτωση των κρυστάλλων του (sintering). Το πρόβλημα λύθηκε με την προσθήκη οξειδίου του αλουμινίου (Al_2O_3) το οποίο οδήγησε στην αύξηση της ενεργής επιφάνειας και στη μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα του καταλύτη [48]. Μάλιστα, η προσθήκη του οξειδίου του δημητρίου (CeO_2) σε συνδυασμό με το Al_2O_3 μπορεί να αντικαταστήσει πλήρως το Cr_2O_3 στους καταλύτες Fe το οποίο θεωρείται τοξικό για το περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα, το εξασθενές χρώμιο (Cr^{+6}) είναι τοξικό για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Αν και οι καταλύτες Fe-Cr αποτελούνται κυρίως από την τρισθενή του μορφή (Cr^{+3}), μπορεί να συνυπάρχει στη δομή του καταλύτη και το Cr^{+6} το οποίο διαλύεται εύκολα από τον καταλύτη μέσω των υδρατμών και απομακρύνεται μέσω της συμπύκνωσης τους μετατρέποντας το νερό σε τοξικό. Τέλος, οι καταλύτες Fe-Cu-Al-Ce εμφανίζουν μεγαλύτερη καταλυτική δράση από τους καταλύτες Fe-Cu-Cr [36].

Αναλόγως των συνθηκών και της σύστασης του αερίου μείγματος εισόδου υπάρχουν διαφορετικοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία. Οι καταλύτες κοβαλτίου-μολυβδενίου (Co - Mo) παρουσιάζουν εκλεκτικότητα προς αντιδράσεις μεθανοποίησης όταν δεν υπάρχει περίσσεια H_2O αλλά είχαν τεράστια σημασία όταν το αέριο εισόδου περιείχε υδρόθειο (H_2S) το οποίο αποτελούσε δηλητήριο για τους καταλύτες της HT-WGS και της LT - WGS, ειδικά στη περίπτωση των καταλυτών Cu ([35], [36]), καθώς προσροφάται στις ενεργές θέσεις καταστέλλοντας την ενεργότητα τους. Έτσι, όταν το αέριο εισόδου περιέχει H_2S , οι καταλύτες Co-Mo υποστηριγμένοι σε Al_2O_3 μπορούν να καταλύσουν ικανοποιητικά την αντίδραση WGS. Ένα ακόμα πλεονέκτημα των συγκεκριμένων καταλυτών είναι η λειτουργία τους σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες (230-350 °C) αρκετά χαμηλότερες από αυτή των καταλυτών Fe-Cr της HT- WGS (350 - 450 °C) επιτυγχάνοντας μεγαλύτερες μετατροπές CO. Το πρόβλημα με τους συγκεκριμένους καταλύτες είναι ότι η ενεργότητα και εκλεκτικότητα προς την αντίδραση WGS αυξάνεται αναλογικά με την περιεκτικότητα σε H_2S με αποτέλεσμα να χρειάζεται η διατήρηση μιας περιεκτικότητας μεγαλύτερης από 300ppm H_2S για την καταλυτική λειτουργία τους [35], [36]. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι καταλύτες Co-Mo ($\text{CoNi-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$) αποτέλεσαν κινητήρια δύναμη για την αξιοποίηση των Cu-Zn καταλυτών όπου είναι εξαιρετικά ευαίσθητοι προς το H_2S λόγω της ικανότητας να απομακρύνουν το θείο (S) από το αέριο εισόδου [49].

Τέλος, η ανάπτυξη καταλυτών WGS βασιζόμενοι σε περοβσκίτες όπως LaFeO_3 μπορούν να καταλύσουν την αντίδραση σε θερμοκρασίες $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ με μεγαλύτερη ενεργότητα από τους HT-WGS καταλύτες επιτρέποντας ενδεχομένως τη χρήση τους σε απευθείας τροφοδοσία από αναμορφωτές καυσίμων [48].

3.5.2 Καταλύτες Χαμηλών Θερμοκρασιών

Η LT – WGS λαμβάνει χώρα στο θερμοκρασιακό εύρος $T = 200 - 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ με συγκεντρώσεις σε CO στην τροφοδοσία $< 1\%$. Έτσι, για την περαιτέρω μείωση του CO, υπάρχει ανάγκη για εξαιρετικά ενεργούς και εκλεκτικούς καταλύτες σε χαμηλή θερμοκρασία. Παρόλο που ο χαλκός (Cu) καλύπτει τις προαναφερόμενες προδιαγραφές ως καταλύτης, είναι εξαιρετικά ευαίσθητος σε δηλητήρια όπως το υδρόθειο (H_2S) και σε ενώσεις που περιέχουν αλογόνα (πχ. Cl). Η ανάπτυξη καταλυτών κοβαλτίου - μολυβδαινίου (Co – Mo), ικανών να απομακρύνουν το H_2S από το αέριο εισόδο μέσω τεχνολογιών αποθείωσης, έδωσε το πράσινο φως στην ανάπτυξη καταλυτών Cu [49]. Οι αρχικοί καταλύτες Cu – Zn ήταν υπό τη μορφή οξειδίου του χαλκού ($15\text{-}35\%\text{CuO}$) διεσπαρμένο σε οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) που βοηθά στη περαιτέρω αύξηση της αντοχής σε H_2S και εν συνεχεία, η ενίσχυση τους με οξείδιο του αλουμινίου (Al_2O_3) αύξησε σημαντικά τη θερμική αντοχή στη συσσωμάτωση των κρυσταλλινών και σμίκρυνση των πόρων (sintering – shrinkage), πετυχαίνοντας περιεκτικότητα σε CO στην έξοδο $< 0.1\%$ και χρόνο ζωής 2-3 χρόνια [35].

Άλλα υποστρώματα αποτελούν τα μεικτά οξείδια $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, σύμφωνα με έρευνα των Park et al. [50], τα οποία επιτυγχάνουν 3-4 φορές μεγαλύτερη ενεργότητα από άλλα απλά υποστρώματα και 8-12 φορές μεγαλύτερη ενεργότητα από τους καταλύτες Cu-Zn [36].

Τέλος, το Ni αποτελεί ένα αρκετά ενεργό μέταλλο για την WGS με κύριο μειονέκτημα την εκλεκτικότητα που παρουσιάζει προς τις αντιδράσεις μεθανοποίησης. Η ενίσχυση του με Cu και η χρήση κατάλληλου υποστρώματος (CeO_2) και ενισχυτή (La) οδηγεί σε ένα αρκετά ενεργό καταλύτη [35].

3.5.3 Καταλύτες Ευγενών Μετάλλων

Η ανάγκη για τη περαιτέρω μείωση της περιεκτικότητας σε CO με σκοπό τη παραγωγή καυσίμου (υδρογόνου) για τη τεχνολογία των FC, επιβάλλει τη δημιουργία νέων καταλυτών με ακόμα μεγαλύτερη δραστηριότητα και εκλεκτικότητα προς την αντίδραση WGS. Ο όγκος και το βάρος των καταλυτών Cu, Fe που χρειάζονται για την επίτευξη μηδαμινής συγκέντρωσης του CO είναι ένα από τα κύρια αίτια αναζήτησης νέων καταλυτών. Επίσης, οι καταλύτες Fe και Cu, λόγω του πυροφορικού χαρακτήρα τους, τείνουν να αναφλέγονται παρουσία οξυγόνου (O_2) σε συνθήκες περιβάλλοντος και απενεργοποιούνται παρουσία υγρασίας, με αποτέλεσμα οι μέθοδοι αποθήκευσής τους να είναι αρκετά σύνθετοι. Επιπλέον, η περίσσεια ατμού που απαιτείται για την αποφυγή εναπόθεσης άνθρακα ή σχηματισμού καρβιδίων και μεθανίου μπορεί αντιστοίχως να τους οξειδώσει [37].

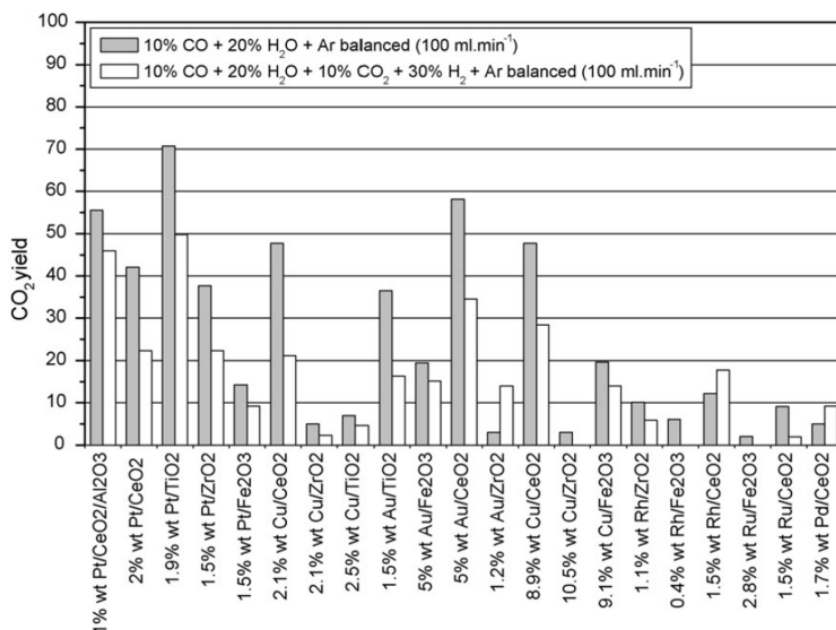
Επομένως, τις τελευταίες δεκαετίες γίνονται προσπάθειες ανάπτυξης καινοτόμων καταλυτών οι οποίοι θα είναι ικανοί να καταλύουν την αντίδραση WGS, βασιζόμενοι σε ευγενή μέταλλα που παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη ενεργότητα προς την αντίδραση WGS σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και υψηλούς λόγους R.

Τα ευγενή μέταλλα έχουν δείξει ήδη την αξία τους ως καταλύτες αυτοκινήτων (Three Way catalysts) που εξακολουθεί να αποτελεί ένα πεδίο μεγάλου ενδιαφέροντος. Η αντίδραση WGS έχει μελετηθεί σε καταλύτες ρόδιου, ρουθηνίου, παλλαδίου, λευκόχρυσου και χρυσού (Rh, Ru, Pd, Pt, Au) υποστηριγμένοι σε οξείδια όπως οξείδια του δημητρίου, ζirkονίου, αλουμινίου και τιτανίου (Ce, Zr, Al, Ti). Το ενδιαφέρον με τους συγκεκριμένους καταλύτες είναι η επίδραση του φορέα (των οξειδίων) στη καταλυτική ενεργότητα

καθώς φαίνεται ότι τόσο ο φορέας όσο και το μέταλλο συμμετέχουν στην αντίδραση WGS. Συγκεκριμένα, έχει προταθεί ότι το νερό ροφάται στο φορέα και το CO στο μέταλλο [36].

Για παράδειγμα, οι καταλύτες Rh, αναλόγως το φορέα που χρησιμοποιείται, παρουσίασαν σημαντικές διαφοροποιήσεις στην ενεργότητα προς την αντίδραση WGS οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι η αντίδραση δε λαμβάνει χώρα στο μέταλλο αλλά στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα. Για παράδειγμα, το Rh υποστηριγμένο σε οξείδιο του δημητρίου (CeO_2) παρουσίασε ενεργότητα προς την αντίδραση WGS ενώ το ίδιο μέταλλο υποστηριγμένο σε οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) ήταν ανενεργό. Επίσης, η μέθοδος παρασκευής επηρεάζει πολλές φορές την ενεργότητα του καταλυτικού συστήματος όπως στη περίπτωση του Ru υποστηριγμένο σε οξείδια Fe ($\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$) καθώς ο καταλύτης προερχόμενος από τη πρόδρομη ένωση του $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ παρουσίαζε μεγαλύτερη ενεργότητα από την αντίστοιχη του εκδοχή που χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομη ένωση το άλας RuCl_3 [36].

Οι ερευνητές O. Thion et al. [51] σύγκριναν στις ίδιες βιομηχανικές συνθήκες (10%CO, 10%CO₂, 20%H₂O, 30%H₂, 20%Ar) (Σχήμα 3. 4) καταλύτες Rh, Ru, Pt, Au, Cu υποστηριγμένους σε CeO_2 , TiO_2 και ZrO_2 και συμπέραναν ότι οι καταλύτες Rh και Ru παρουσιάζουν μεγάλη εκλεκτικότητα ως προς τη μεθανοποίηση του CO ξεπερνώντας έτσι την καμπύλη μετατροπών της θερμοδυναμικής ισορροπίας για την WGS εξηγώντας έτσι τη μεγάλη ενεργότητα που φαίνεται να έχουν. Οι καταλύτες-Pd κραματοποιημένοι με ψευδάργυρο (Zn) μπορούν να φτάσουν έως και το 90% ικανότητα ρόφησης του CO ενώ το Zn περιορίζουν τις αντιδράσεις μεθανοποίησης. Αντίστοιχα, οι καταλύτες Au βρέθηκαν αποδοτικότεροι για την LT-WGS ενώ οι καταλύτες Pt για την HT-WGS. Παρακάτω φαίνεται ένα συνοπτικό διάγραμμα της μελέτης τους όπου συνοψίζονται τα αποτελέσματά τους ως προς το σχηματισμό CO₂. Η παρουσία H₂ και CO₂ επηρεάζει σημαντικά την ενεργότητα των καταλυτών προς την αντίδραση WGS λόγω συμμετοχής τους στη μεθανοποίηση των CO και CO₂ [36], [51].



Σχήμα 3. 4: Σύγκριση αποδόσεων σε CO₂ καταλυτών ευγενών μετάλλων σε πανομοιότυπες συνθήκες λειτουργίας. T=300 °C [51].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 Σκοπός της Διπλωματικής Εργασίας

Σκοπός της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης του φορέα στη συμπεριφορά καταλυτών λευκόχρυσου (Pt), για την αντίδραση WGS, καθώς και η μελέτη της ενίσχυσης καταλυτών Pt με αλκάλια. Ως φορείς χρησιμοποιήθηκαν οξειδία αλουμινίου, ζirkονίου, και δημητρίου (Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2) ενώ ως ενισχυτές τα αλκάλια λίθιο, νάτριο, κάλιο και καίσιο (Li, Na, K, Cs). Έτσι, παρασκευάστηκαν καταλύτες Pt (0.5 wt.%) υποστηριγμένοι σε πυρωμένους και μη πυρωμένους φορείς Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 και ενισχυμένοι με Li, Na, K, Cs πυρωμένοι καταλύτες Pt/ Al_2O_3 , Pt/ ZrO_2 και Pt/ CeO_2 σε περιεκτικότητες τέτοιες ώστε η αναλογία ατόμων αλκαλίου προς ατόμων λευκόχρυσου να είναι 1:1 (alkali:Pt = 1) δίνοντας έτσι 0.018 wt.%Li, 0.059 wt.%Na, 0.1 wt.% K και 0.34 wt.% Cs.

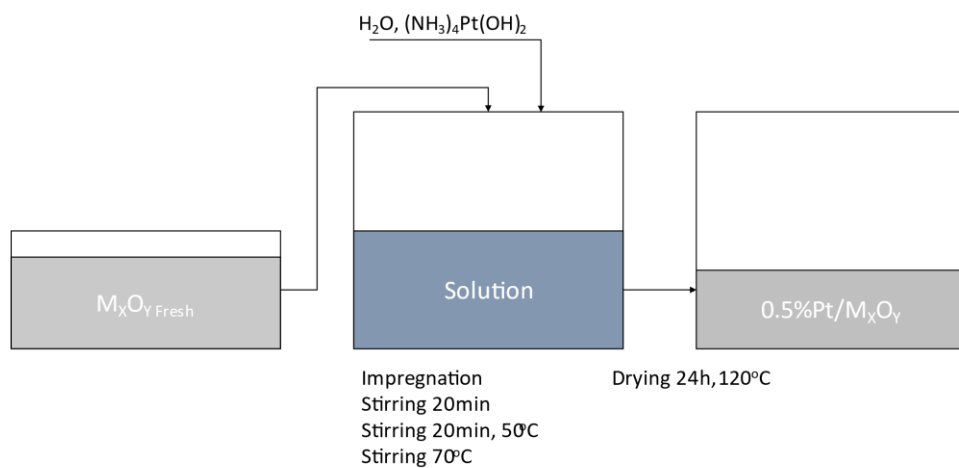
Τα πειράματα της καταλυτικής συμπεριφοράς για την αντίδραση WGS πραγματοποιήθηκαν στο θερμοκρασιακό εύρος $T = 200 - 650\text{ }^\circ\text{C}$ με σύσταση τροφοδοσίας όμοια με αυτή που απαντάται στην έξοδο αντιδραστήρα ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου.

4.2 Παρασκευή Καταλυτών

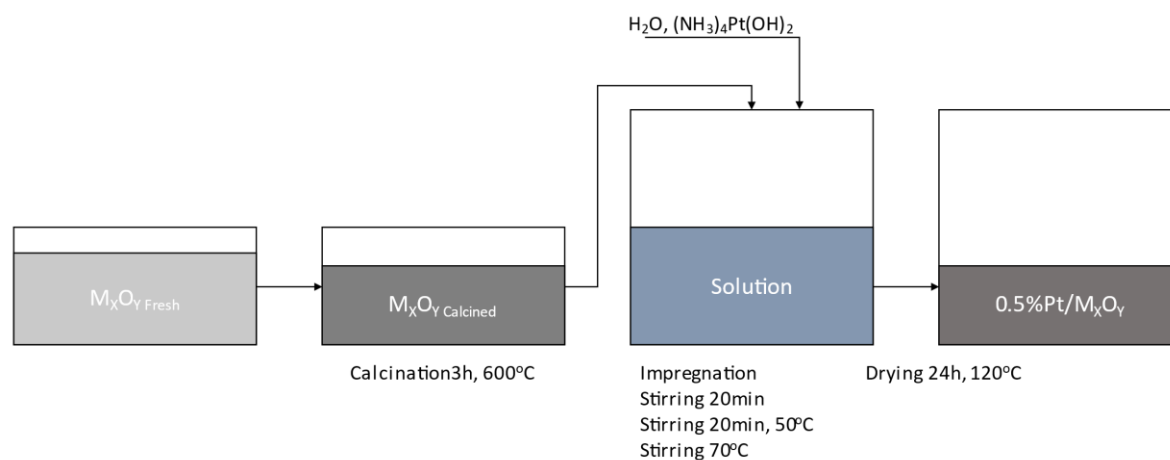
4.2.1 Διαδικασία παρασκευής καταλυτών Pt υποστηριγμένων σε φορείς οξειδίων μετάλλων (Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2)

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή καταλυτών Pt (0.5 wt.%) ήταν η μέθοδος του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση του λευκοχρύσου το άλας $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{OH})_2$. Οι φορείς που χρησιμοποιήθηκαν ήταν εμπορικά οξειδία (Al_2O_3 , CeO_2 και ZrO_2) της Alfa Aesar (Σχήμα 4. 1) εκ των οποίων παρασκευάστηκαν και οι πυρωμένες εκδοχές τους (Σχήμα 4. 2). Η πύρωση των φορέων έγινε σε κλίβανο στους $600\text{ }^\circ\text{C}$ για 3 h με ρυθμό θέρμανσης $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει διάλυση της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου σε απιονισμένο νερό και εν συνεχεία προσθήκη προζυγισμένης ποσότητας φορέα υπό συνεχή ανάδευση. Το αιώρημα που σχηματίστηκε παρέμεινε στους $25\text{ }^\circ\text{C}$ για 20 min υπό ανάδευση. Ακολούθησε αύξηση της θερμοκρασίας στους $50\text{ }^\circ\text{C}$ για 20 min και τέλος στους $70\text{ }^\circ\text{C}$ έως ότου εξατμιστεί το νερό. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ξήρανση των υλικών στους $120\text{ }^\circ\text{C}$ για 24 h και αναγωγή των καταλυτών με H_2 στους $300\text{ }^\circ\text{C}$ για 2 h.



Σχήμα 4. 1: Σύνθεση καταλυτών Pt υποστηριγμένων σε μη πυρωμένους φορείς Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 .



Σχήμα 4. 2: Σύνθεση καταλυτών Pt υποστηριγμένων σε πυρωμένους φορείς Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 .

4.2.2 Διαδικασία παρασκευής καταλυτών Pt υποστηριγμένων σε ενισχυμένους με αλκάλια φορείς οξειδίων μετάλλων (Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2)

Παρασκευάστηκαν επίσης καταλύτες Pt (0.5 wt.%) υποστηριγμένοι σε ενισχυμένους με αλκάλια (Li, Na, K, Cs) πυρωμένους φορείς (Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2) με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού.

Αρχικά έγινε ο υγρός εμποτισμός της πρόδρομης ένωσης των αλκαλίων (Πίνακας 4. 3) στο φορέα και ακολούθησε η ξήρανση του. Στη συνέχεια έγινε η πύρωση του και τέλος ο υγρός εμποτισμός του ενισχυμένου φορέα με τη πρόδρομη ένωση του Pt (Σχήμα 4. 3). Οι συνθήκες πύρωσης, ανάδευσης (διάρκεια υγρού εμποτισμού) και ξήρανσης ήταν πανομοιότυπες για όλους τους καταλύτες.

Η αναλογία Pt : Αλκαλίου των ενισχυμένων καταλυτών ήταν 1:1 (alkali:Pt = 1)

Επομένως, γνωρίζοντας ότι η περιεκτικότητα του Pt πρέπει να είναι 0.5 wt.% και ότι το γραμμομοριακό βάρος του είναι $M_r = 195.09 \text{ g mol}^{-1}$, οι απαιτούμενες ποσότητες αλκαλίων και φορέα που χρησιμοποιήθηκαν για τη παρασκευή 5g ενισχυμένων φορέων περιγράφονται στον παρακάτω Πίνακα :

Πίνακας 4. 1: Ποσότητες αλκαλίων και φορέων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των ενισχυμένων φορέων.

Αλκάλιο	Μοριακό Βάρος (g mol^{-1})	Πριεκτικότητα ($\text{g alkali/g catalyst}$)	Μάζα Αλκαλίου (g alkali)	Μάζα Φορέα (g)
Li	6.94	0.018	0.0009	4.9991
Na	22.98	0.059	0.0029	4.9971
K	39.09	0.100	0.0050	4.9950
Cs	132.9	0.340	0.0170	4.9830

Γνωρίζοντας τις γραμμομοριακές μάζες των αλκαλίων και των πρόδρομων ενώσεων (Πίνακας 4. 2), μπορεί να υπολογιστεί η μάζα των πρόδρομων ενώσεων που θα χρησιμοποιηθεί.

Εξίσωση 4. 1: Υπολογισμός μαζών των πρόδρομων αλκαλικών αλάτων.

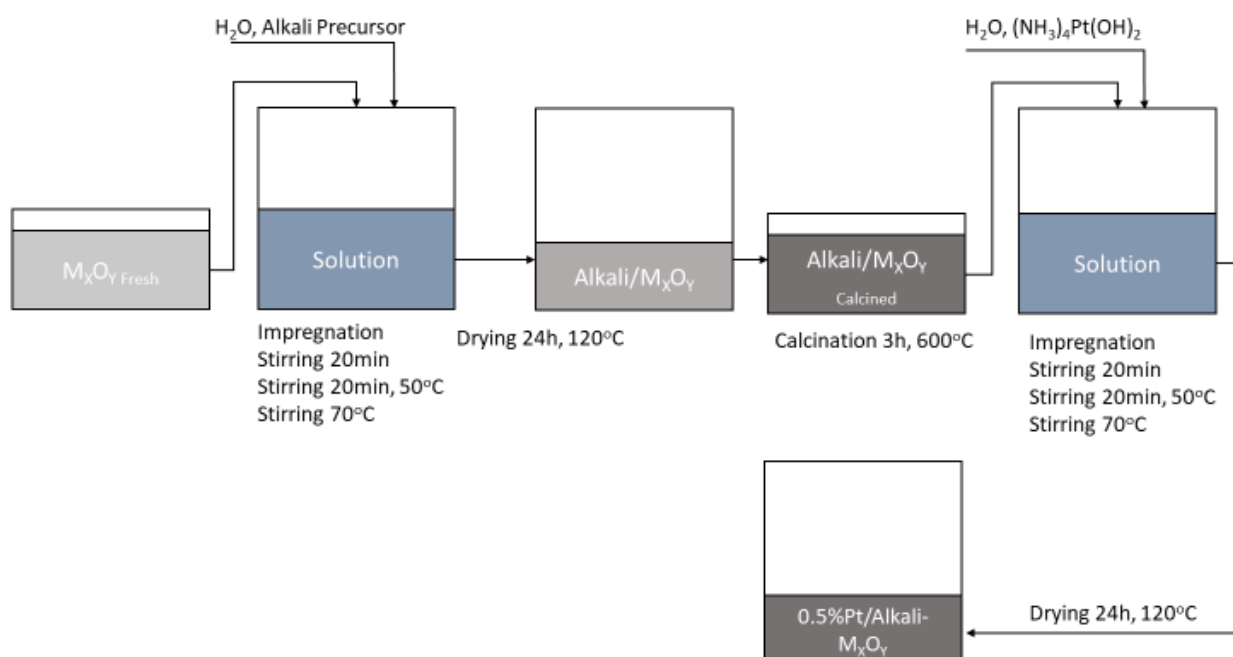
$$\frac{M_r(\text{Alkali})}{M_r(\text{Precursor})} = \frac{m(\text{Alkali})}{m(\text{Precursor})} \rightarrow$$

$$m(\text{Precursor}) = \frac{m(\text{Alkali})}{M_r(\text{Alkali}) \cdot z(\text{Alkali})} \cdot M_r(\text{Precursor})$$

Όπου z = αριθμός ατόμων του αλκαλίου στη πρόδρομη ένωση.

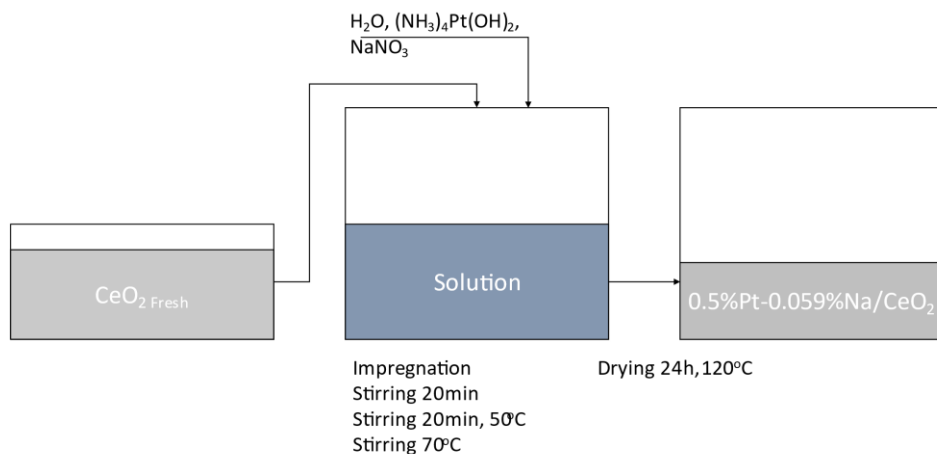
Πίνακας 4. 2: Στοιχεία πρόδρομων ενώσεων των αλκαλίων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των ενισχυμένων φορέων.

Άλας Αλκαλίου	Μοριακό Βάρος (g mol ⁻¹)	Μάζα Άλατος (g)
Li ₂ CO ₃	73.89	0.0047
NaNO ₃	84.99	0.0109
KNO ₃	101.1	0.0129
CsNO ₃	194.91	0.0249



Σχήμα 4. 3: Σύνθεση καταλυτών Pt υποστηριγμένων σε προωθημένους με αλκάλια φορείς Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 .

Τέλος, με σκοπό τη περαιτέρω μελέτη του βέλτιστου καταλυτικού συστήματος που παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ($0.5\%Pt/0.059\%Na-CeO_2$), παρασκευάστηκε μία αντίστοιχη εκδοχή του συγκεκριμένου καταλύτη με διαφοροποίηση στα βήματα της μεθόδους παρασκευής. Η προσθήκη του Na έγινε ταυτόχρονα με την προσθήκη του Pt χωρίς να ακολουθήσει πύρωση του υλικού που παρασκευάστηκε.



Σχήμα 4. 4: Σύνθεση καταλύτη Pt-Na υποστηριγμένο σε φορέα CeO_2 .

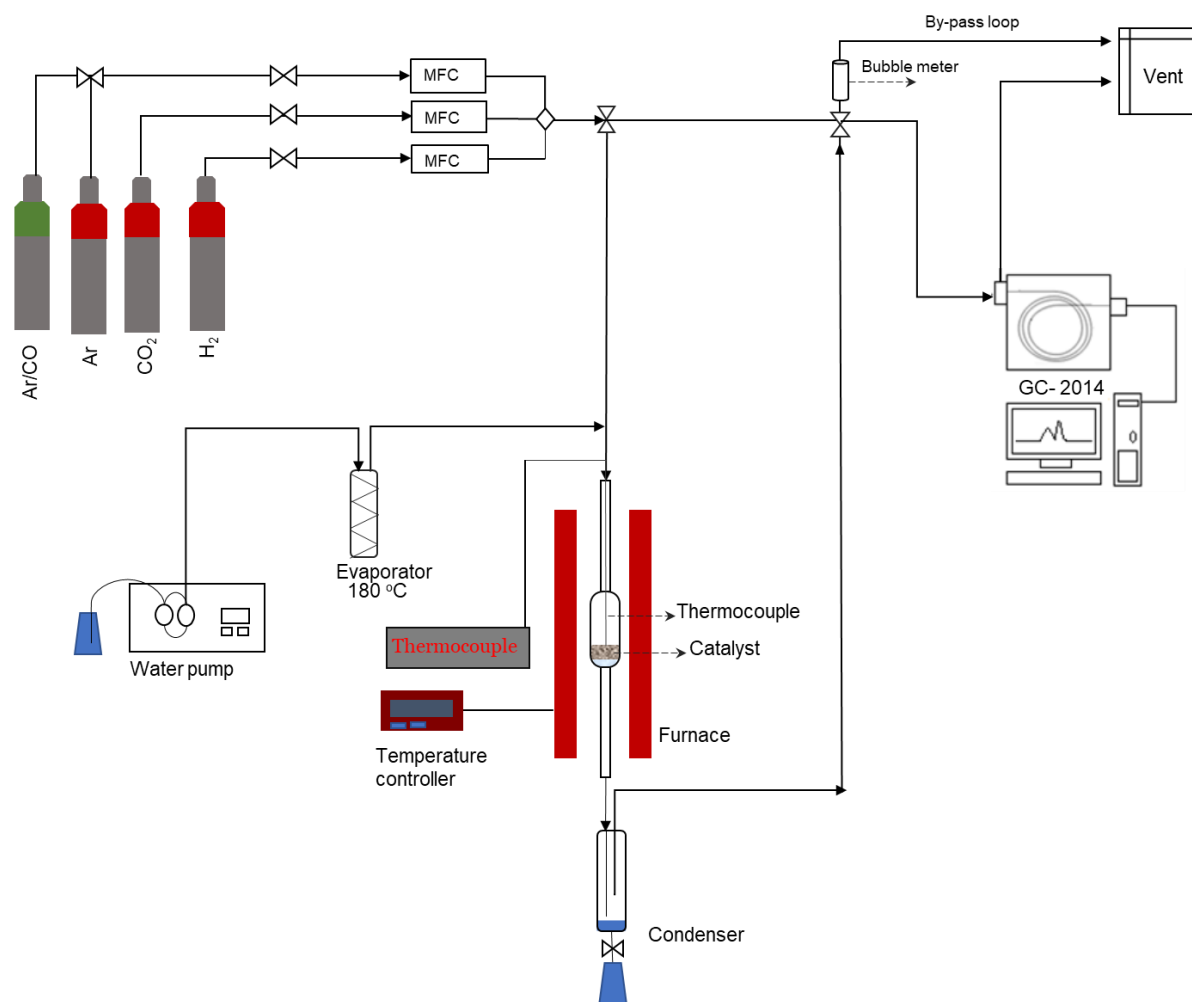
4.2.3 Αναγωγή Καταλυτών

Το τελευταίο στάδιο της παρασκευής είναι η αναγωγή των καταλυτών όπου αρχικά ο καταλύτης τοποθετείται στον αντιδραστήρα και θερμαίνεται υπό ροή Ar ($60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) έως τους 200°C . Στο σημείο αυτό τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα μείγμα $50\% \text{ H}_2 + 50\% \text{ Ar}$ και η θερμοκρασία αυξάνεται στους 300°C . Στη συνέχεια διακόπτεται η παροχή αργού και ο καταλύτης ανάγεται υπό ροή καθαρού H_2 στους 300°C για 2 h.

4.3 Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη απαρτίζεται από τρία κύρια μέρη. Το πρώτο μέρος αποτελείται από τις φιάλες υψηλής πίεσης των αερίων οι οποίες ελέγχονται μέσω ηλεκτρονικών ρυθμιστών ροής (Mass Flow Controllers) και τροφοδοτούνται στον αντιδραστήρα μέσω σωληνώσεων από ανοξείδωτο χάλυβα. Το δεύτερο μέρος είναι ο αντιδραστήρας (κυλινδρικός σωλήνας quartz) με ελάχιστη ποσότητα υαλοβάμβακα στο εσωτερικό του για τη συγκράτηση του καταλύτη. Ο αντιδραστήρας είναι ανθεκτικός σε υψηλές θερμοκρασίες και τοποθετείται στο εσωτερικό ενός ηλεκτρικού φούρνου (Thermansys RCT-BW-1200) μαζί με θερμοστοιχείο (τύπου K) το οποίο τοποθετείται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα για τη μέτρηση της θερμοκρασίας. Η παροχή του νερού στο σύστημα γίνεται με τη χρήση αντλίας υψηλής πίεσης (LD-Class Pump High Pressure Dual Piston Pump) ακολουθούμενη από έναν εξατμιστή για τον σχηματισμό υδρατμών. Η θερμοκρασία λειτουργίας του εξατμιστή είναι $T=180^\circ\text{C}$ για την αποφυγή της συμπύκνωσης του ατμού στις σωληνώσεις πριν την είσοδο του στον αντιδραστήρα και οι σωληνώσεις είναι επιπλέον καλυμμένες με μονωτικό υλικό (υαλοβάμβακα) για τη περαιτέρω μείωση των απωλειών θερμότητας. Η έξοδος του αντιδραστήρα είναι συνδεδεμένη με έναν συμπυκνωτή για την απομάκρυνση του νερού πριν την εισαγωγή των προϊόντων στο σύστημα ανάλυσης. Ο συμπυκνωτής βρίσκεται βυθισμένος σε πάγο με σκοπό τη διατήρηση της θερμοκρασίας του ($T=0^\circ\text{C}$). Το τρίτο μέρος που χρησιμοποιείται για την

ανάλυση και επεξεργασία των δεδομένων είναι ο αέριος χρωματογράφος (GC-2014 Shimadzu) που συνδέεται με έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή. Ο GC λειτουργεί με φέρον αέριο Ar και είναι εφοδιασμένος με έναν ανιχνευτή TCD και δύο στήλες (Carboxen και Porapak). Παρακάτω παρουσιάζονται το διάγραμμα ροής καθώς και η φωτογραφία της πειραματικής διάταξης στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής Κατάλυσης.



Σχήμα 4. 5: Σχεδιάγραμμα της πειραματικής διάταξης.



Σχήμα 4. 6: Φωτογραφική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης.

4.4 Βαθμονόμηση Αέριου Χρωματογράφου

Η βαθμονόμηση έχει ως στόχο την ποσοτικοποίηση των αερίων που εξέρχονται από τον αντιδραστήρα. Η χρωματογραφική στήλη του GC που χρησιμοποιήθηκε για το διαχωρισμό των αερίων είναι η Carboxen. Το πρόγραμμα λειτουργίας του GC διαρκεί 28 min όπου στα πρώτα 22 min, όπου χρειάζονται για τον διαχωρισμό όλων των αερίων από τη χρωματογραφική στήλη, η θερμοκρασία είναι 100 °C. Στο επόμενο 1 min πραγματοποιείται αύξηση της θερμοκρασίας στους 120 °C ($\beta=20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) όπου παραμένει για τα υπόλοιπα 5 min με σκοπό την απομάκρυνση τυχόν υδρατμών. Όπως έχει προαναφερθεί, τα αέρια που λαμβάνουν χώρα στο συγκεκριμένο πείραμα και εισέρχονται στο GC είναι το υδρογόνο (H_2), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) καθώς και το μεθάνιο (CH_4) που αποτελεί παραπροϊόν από παράλληλες αντιδράσεις μεθανοποίησης (Αντίδραση 3. 2 και Αντίδραση 3. 3).

Αρχικά, έγινε η βαθμονόμηση του χρωματογράφου για το κάθε αέριο ξεχωριστά, δηλαδή για συγκεκριμένες ροές όπου ελήφθησαν 3 μετρήσεις για την κάθε περιεκτικότητα αερίου. Ολοκληρώνοντας τις κορυφές που προκύπτουν από το πρόγραμμα ανάλυσης του αέριου χρωματογράφου προκύπτει ο συντελεστής απόκρισης με τη βοήθεια του οποίου υπολογίζονται οι περιεκτικότητες των αερίων κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Η συνολική ροή που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα καταλυτικής συμπεριφορά ήταν $150\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ και η σύσταση τροφοδοσίας ήταν $10\%\text{CO}+5\%\text{CO}_2+10\%\text{H}_2+35\%\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ (Πίνακας 4. 3).

Πίνακας 4. 3: Η ροή και οι περιεκτικότητες των αερίων για το συγκεκριμένο πείραμα (S/C=2.33).

Αντιδρώντα	Ροή Αντιδρώντων ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$)	Περιεκτικότητα
Ar	60	40%
CO	15	10%
H ₂ O	52.5	35%
CO ₂	7.5	5%
H ₂	15	10%

4.5 Πειράματα Καταλυτικής Συμπεριφοράς

Η αντίδραση WGS πραγματοποιήθηκε στο θερμοκρασιακό εύρος 200-650 °C και σε κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 100 mg καταλύτη με ίδια κοκκομετρία ($180\mu\text{m} < d < 250\mu\text{m}$). Πριν την έναρξη του πειράματος ακολουθούσε η αναγωγή του καταλύτη για 1h σε θερμοκρασία 300 °C υπό ροή 50%H₂-50%Ar ($60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Στη συνέχεια ακολουθούσε θέρμανση στους 500 °C υπό ροή Ar και τέλος η εισαγωγή του μείγματος τροφοδοσίας (Πίνακας 4. 3). Ακολούθησε ένα μικρό διάστημα (15 min) για τη σταθεροποίηση του καταλύτη και εν συνεχεία άρχιζαν να λαμβάνονται μετρήσεις μειώνοντας σταδιακά τη θερμοκρασία μέχρι ο καταλύτης να καταστεί ανενεργός. Σε κάθε θερμοκρασία λαμβάνονταν τουλάχιστον 2 μετρήσεις. Γνωρίζοντας τη περιεκτικότητα του αερίου σε CO στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα, μέσω του GC, μπορεί να υπολογιστεί η μετατροπή του CO (X_{CO}) αλλά και ο ρυθμός κατανάλωσης CO (r_{CO}). Να σημειωθεί ότι το r_{CO} υπολογίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες όπου $X_{\text{CO}} < 15\text{-}20\%$ ώστε να διασφαλιστούν διαφορικές συνθήκες αντίδρασης για τον ακριβέστερο υπολογισμό του ρυθμού.

Εξίσωση 4. 2: CO Conversion.

$$X_{\text{CO}} = \frac{[\text{CO}]_{\text{in}} - [\text{CO}]_{\text{out}}}{[\text{CO}]_{\text{in}}} \cdot 100\%$$

Εξίσωση 4. 3: CO Consumption Rate.

$$r_{\text{CO}} = \frac{\frac{X_{\text{CO}}}{100} \cdot 150 \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}\right) \cdot \left(\frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}}\right) \cdot [\text{CO}]_{\text{in}}}{m_{\text{catalyst}} (\text{g}) \cdot 22400 \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\right)}$$

Τέλος, ο ρυθμός κατανάλωσης r_{CO} παρουσιάζεται σε διαγράμματα Arrhenius. Θεωρώντας ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων/προϊόντων δεν μεταβάλλονται σημαντικά, προκύπτει ευθεία της μορφής ($y=bx + a$) όπου η κλίση της ευθείας (b) δίνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης (E_a) αν πολλαπλασιαστεί με τη σταθερά των αερίων ($R=8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 Επίδραση της φύσης του φορέα και της μεθόδους παρασκευής στη καταλυτική συμπεριφορά των υποστηριγμένων καταλυτών Pt για την αντίδραση WGS

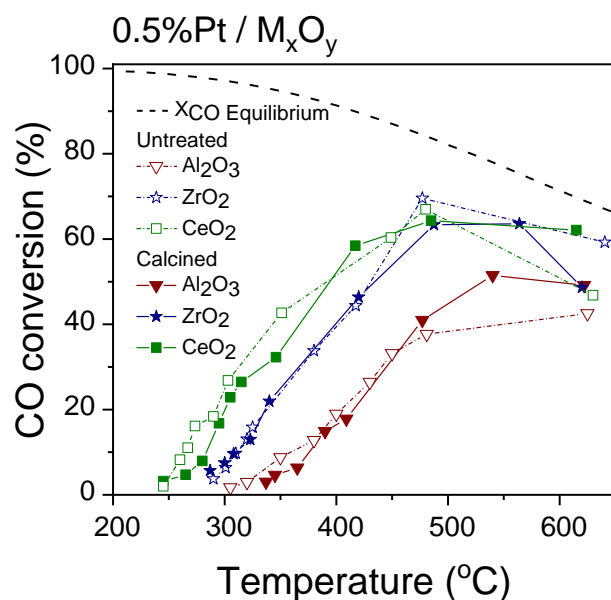
Αρχικά, γίνεται η σύγκριση των καταλυτών Pt σε μη πυρωμένους και πυρωμένους φορείς οξειδίων αλουμινίου, ζirkονίου και δημητρίου (Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2). Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2, το υπόστρωμα πέρα από φορέας διασποράς του ενεργού μετάλλου, μπορεί να συμβάλει ενεργά μέσω αλληλεπιδράσεων μετάλλου – φορέα. Το Al_2O_3 είναι ένα μη αναγώγιμο οξείδιο (non reducible oxide) [52] όπου μελετάται κυρίως για τη μεγάλη θερμική του σταθερότητα και τη μεγάλη ειδική του επιφάνεια [53]. Αντιθέτως, το ZrO_2 είναι μερικώς αναγώγιμο οξείδιο (partially reducible oxide) [54], [55]. Τέλος, το CeO_2 είναι ένα αναγώγιμο οξείδιο (reducible oxide) έχει δηλαδή την ικανότητα να απελευθερώνει και να αποθηκεύει άτομα οξυγόνου στο κρυσταλλικό του πλέγμα (oxygen vacancies) με αποτέλεσμα να ανάγεται όταν προσροφηθεί στην επιφάνεια του CO προς σχηματισμό CO_2 και να οξειδώνεται στην αρχική του κατάσταση από το νερό [56]. Τα δύο είδη καταλυτών διαφέρουν ως προς την επεξεργασία του φορέα (των οξειδίων) πριν τη προσθήκη του Pt. Οι διαφοροποιήσεις στη μέθοδο παρασκευής ενός καταλύτη μπορούν να μεταβάλουν ορισμένα χαρακτηριστικά του δίνοντας έτσι διαφορετική απόδοση. Μέσω της πύρωσης, οι φυσικές ή μηχανικές ιδιότητες, καθώς και το μέγεθος των πόρων του φορέα πιθανό να αλλάξουν [26].

Οι μετατροπές του CO για τους έξι καταλύτες συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσιάζονται στο Σχήμα 5. 1 όπου συγκρίνονται με τη θερμοδυναμικά επιτρεπτή μετατροπή. Είναι φανερό ότι η φύση του φορέα επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση WGS δείχνοντας ότι το αναγώγιμο CeO_2 αποτελεί τον ενεργότερο φορέα. Αντιθέτως, η πύρωση δεν έχει μεγάλη επίδραση στην απόδοση των ZrO_2 και CeO_2 καθώς δε μεταβάλλει σημαντικά τη μετατροπή του CO παρατηρώντας μάλιστα μία μείωση στην απόδοση τους κατά 6% και 3% με μέγιστες μετατροπές $X_{\text{CO}} = 69.6\%$ σε $T=477\text{ }^\circ\text{C}$, και $X_{\text{CO}} = 66.9\%$ σε $T=480\text{ }^\circ\text{C}$, αντίστοιχα. Εξάιρεση αποτελεί το υπόστρωμα Al_2O_3 με τη χρήση του οποίου επιτυγχάνεται μία αύξηση στη μετατροπή του CO κατά 10% σε υψηλές θερμοκρασίες. Αντίθετα, σε χαμηλές θερμοκρασίες, φαίνεται ότι όταν ο Pt διασπείρεται σε μη πυρωμένο φορέα οδηγεί σε έναν ελάχιστο ενεργότερο καταλύτη για τους φορείς Al_2O_3 και CeO_2 ενώ η ενεργότητα του καταλύτη Pt/ ZrO_2 παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστη από τη πύρωση του φορέα. Σημαντική παρατήρηση αποτελεί ότι κανένας από τους έξι καταλύτες δεν προσεγγίζει τη μετατροπή ισορροπίας. Σε υψηλές θερμοκρασίες παράγονται ίχνη μεθανίου ($<0.2\%$) η περιεκτικότητα των οποίων φαίνεται στο Σχήμα 5. 2 υποδεικνύοντας ότι λαμβάνει χώρα σε πολύ μικρό βαθμό η αντίδραση μεθανοποίησης του CO ή/και του CO_2 (Αντίδραση 3. 2 ή/και Αντίδραση 3. 3) χωρίς ωστόσο η περιεκτικότητα του παραγόμενου μεθανίου να παρουσιάζει κάποια τάση με τη καταλυτική συμπεριφορά.

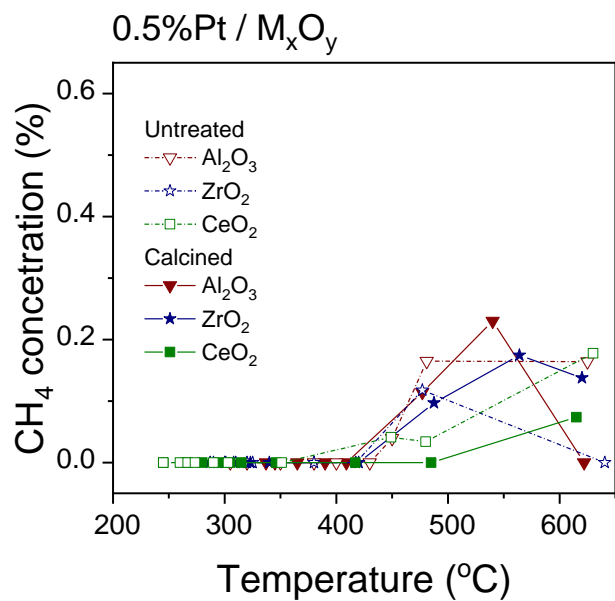
Ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης παρουσιάζεται στο διάγραμμα τύπου Arrhenius (Σχήμα 5. 3) στο οποίο παρατηρείται ότι ο ρυθμός μετατροπής του CO ανά γραμμάριο καταλύτη επηρεάζεται επίσης σημαντικά από τη φύση του φορέα ακολουθώντας τη σειρά $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Pt}/\text{ZrO}_2 < \text{Pt}/\text{CeO}_2$. Η πύρωση του φορέα φαίνεται να επιδρά αρνητικά στο ρυθμό για τους φορείς Al_2O_3 και CeO_2 ενώ για το φορέα ZrO_2 φαίνεται να μην μεταβάλλεται. Η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) της αντίδρασης για τον κάθε καταλύτη υπολογίστηκε από τις κλίσεις των ευθειών του διαγράμματος Arrhenius και συνοψίζονται στο Πίνακα 5. 1. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η τιμή της E_a κυμαίνεται μεταξύ 25.2 και 52.1 kJ mol^{-1} .

Συνοψίζοντας, το CeO_2 αποτελεί τον ενεργότερο φορέα για τη συγκεκριμένη αντίδραση καθώς εμφανίζει τις μεγαλύτερες μετατροπές και τον υψηλότερο ρυθμό μετατροπής του CO. Η αυξημένη ενεργότητα των

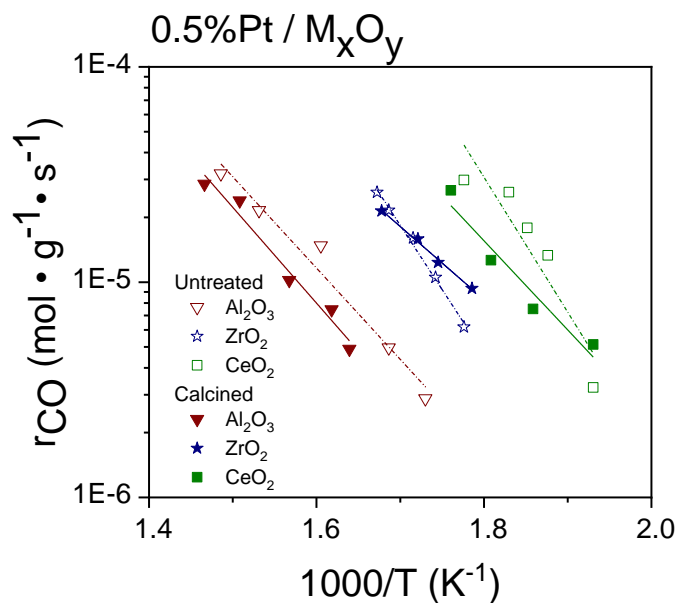
ευγενών μετάλλων σε αναγωγίμα οξειδία έναντι των μη αναγωγίμων, για την αντίδραση WGS, έχει παρατηρηθεί σε αρκετές έρευνες και αποδίδεται στη συμμετοχή του πλεγματού οξυγόνου του φορέα στο μηχανισμό της αντίδρασης [56]–[60]. Το Al_2O_3 οδηγεί πράγματι στις μικρότερες μετατροπές του CO συγκριτικά με τους υπόλοιπους φορείς. Ωστόσο, η πύρωση για το συγκεκριμένο φορέα έχει μικρή επίδραση στη μετατροπή του CO η οποία βελτιώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Τέλος, ο καταλύτης Pt/ZrO_2 εμφανίζει ενδιάμεση συμπεριφορά ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσιάζει συγκρίσιμη συμπεριφορά με τον καταλύτη Pt/CeO_2 .



Σχήμα 5. 1: Επίδραση της φύσης και της επεξεργασίας του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση WGS.



Σχήμα 5. 2: Επίδραση της φύσης και της επεξεργασίας του φορέα στην περιεκτικότητα του παραγόμενου CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 5. 3: Επίδραση της φύσης και της επεξεργασίας του φορέα στο ρυθμό μετατροπής του CO για την αντίδραση WGS.

Πίνακας 5. 1: Η ενέργεια ενεργοποίησης των καταλυτών Pt υποστηριγμένων στους πυρωμένους ή μη πυρωμένους φορείς Al_2O_3 , ZrO_2 και CeO_2 .

E_a (kJ mol ⁻¹)	Al_2O_3	ZrO_2	CeO_2
Untreated	35.2	49.6	52.1
Calcined	37.0	28.2	34.4

5.2 Επίδραση της ενίσχυσης με αλκάλια των υποστηριγμένων καταλυτών Pt στη καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση WGS

Η προσθήκη μικρής ποσότητας κάποιου ενισχυτή μπορεί να συμβάλει στη μεταβολή των ιδιοτήτων ενός καταλύτη ενισχύοντας ή δυσχεραίνοντας την ενεργότητα για την υπό μελέτη αντίδραση ή αντίστοιχα για τις παράπλευρες σε αντιδράσεις. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης της προσθήκης των αλκαλίων (Li, Na, K, Cs) στην ενεργότητα καταλυτών Pt υποστηριγμένων στα οξείδια Al_2O_3 , ZrO_2 και CeO_2 για την αντίδραση WGS. Η προσθήκη των αλκαλίων οδηγεί σε μεταβολή των χημороφητικών ιδιοτήτων των μετάλλων (π.χ. Pt) ως προς τα δραστικά μόρια (αντιδρώντα ή/και ενδιάμεσα παραγόμενα είδη) που συμμετέχουν στην υπό μελέτη αντίδραση. Οι επιδράσεις αυτές προκαλούνται είτε μέσω ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων (π.χ. τροποποίηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του ενισχυμένου με αλκάλια μετάλλου) ή/και μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων που συνδέονται με τα ιόντα των αλκαλίων [61]–[63].

5.2.1 Επίδραση της φύσης του αλκαλίου στη συμπεριφορά του καταλύτη 0.5%Pt/ Al_2O_3

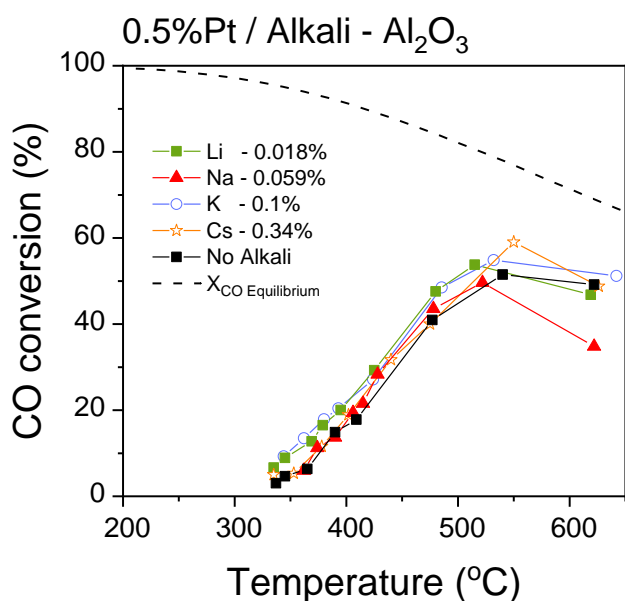
Στο Σχήμα 5. 4 παρουσιάζεται η μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.5%Pt/ Al_2O_3 . Επειδή οι ενισχυμένοι με αλκάλια φορείς έχουν πυρωθεί στους 600 °C, τα αποτελέσματα συγκρίνονται με αυτά που ελήφθησαν από καταλύτη Pt υποστηριγμένο στον πυρωμένο φορέα Al_2O_3 . Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ενίσχυση του Al_2O_3 δε βελτίωσε σημαντικά τη καταλυτική συμπεριφορά επιτυγχάνοντας μία μικρή αύξηση στη μετατροπή του CO κατά 2% και 3% με μέγιστες μετατροπές $X_{\text{CO}} = 53.8\%$ στους 515 °C και $X_{\text{CO}} = 54.8\%$ στους 532 °C, για τους καταλύτες που ενισχύθηκαν με Li και K. Η ενίσχυση με Na και Cs πρακτικά δεν οδήγησε σε καμία βελτίωση με τη μετατροπή του CO να είναι όμοια με αυτή του μη ενισχυμένου δείγματος.

Ίχνη CH_4 , που παρατηρήθηκαν στο θερμοκρασιακό εύρος 400-600 °C (Σχήμα 5. 5) φανερώνουν ότι λαμβάνουν χώρα σε μικρό βαθμό οι αντιδράσεις μεθανοποίησης των CO ή/και CO_2 (Αντίδραση 3. 2 Αντίδραση 3. 3).

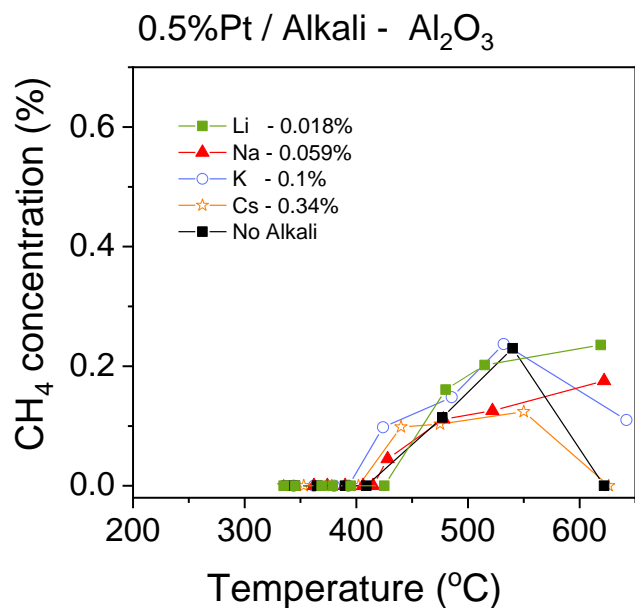
Τέλος, στο διάγραμμα Arrhenius (Σχήμα 5. 6) παρουσιάζονται οι ρυθμοί κατανάλωσης του CO για τους πέντε καταλύτες που εξετάστηκαν. Παρατηρείται ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης, όπου ελήφθησαν οι μετρήσεις του ρυθμού της αντίδρασης, επιτυγχάνεται αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης κατά ένα παράγοντα για τους ενισχυμένους με Li και K σε σχέση με το μη ενισχυμένο δείγμα. Συμπερασματικά, η προσθήκη των αλκαλίων οδηγεί σε μηδαμινή βελτίωση της συμπεριφοράς του καταλύτη 0.5%Pt/ Al_2O_3 σύμφωνα με τη σειρά:

$\text{Na} \approx \text{No Alkali} < \text{Cs} < \text{Li} < \text{K}$

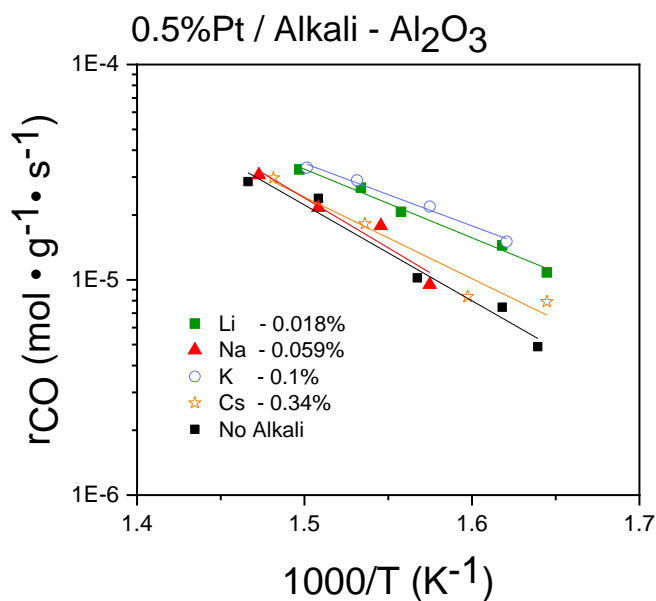
Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.5%Pt/Al₂O₃ (Πίνακας 5. 2) λαμβάνει τιμές μεταξύ 24.1 kJ mol⁻¹ για τον ενισχυμένο με K καταλύτη έως 37.0 kJ mol⁻¹ για το μη ενισχυμένο δείγμα. Παρόμοια έρευνα των H. Pazmiño et al. [64] που μελέτησαν την επίδραση της φύσης του αλκαλίου σε καταλύτες 0.8%Pt/Al₂O₃ οδήγησε στο συμπέρασμα ότι πράγματι υπάρχει το φαινόμενο της ενίσχυσης από τα αλκάλια λόγω ταχύτερης διάσπασης των ενδιάμεσα παραγόμενων φορμικών ειδών (Μηχανισμός 3) στην επιφάνεια του καταλύτη. Αυτό επιβεβαιώνεται στο διάγραμμα Arrhenius όπου η ενίσχυση του καταλύτη 0.5%Pt/Al₂O₃ οδηγεί σε ελάχιστα μεγαλύτερο ρυθμό κατανάλωσης του CO για τα αλκάλια Cs και Na και ορατά παραπάνω για τα αλκάλια Li και K. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές οι οποίοι μελέτησαν αναλογίες alkali:Pt > 7 έδειξαν ότι το Na απέδωσε το μεγαλύτερο ρυθμό παραγωγής H₂ σε σύγκριση με τα Li και K για την ίδια αναλογία. Ας σημειωθεί ότι είναι δύσκολο να συγκριθούν αποτελέσματα ερευνών όταν οι καταλύτες έχουν διαφορετική σύσταση, έχουν παρασκευαστεί χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθόδους και διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις καθώς και όταν η μελέτη της αντίδρασης έχει γίνει σε διαφορετικές συνθήκες.



Σχήμα 5. 4: Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.5%Pt/Al₂O₃.



Σχήμα 5. 5: Συγκέντρωση του παραγόμενου CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.5%Pt/ Al_2O_3 .



Σχήμα 5. 6: Διάγραμμα Arrhenius για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.5%Pt/ Al_2O_3 .

Πίνακας 5. 2: Η ενέργεια ενεργοποίησης των ενισχυμένων με αλκάλια καταλυτών 0.5%Pt/Al₂O₃.

0.5%Pt/Alkali-Al ₂ O ₃	E _a (kJ mol ⁻¹)
0.018%Li	26.5
0.059%Na	38.5
0.1%K	24.1
0.34%Cs	31.5
No alkali	37.0

5.2.2 Επίδραση της φύσης του αλκαλίου στη συμπεριφορά του καταλύτη 0.5%Pt/ZrO₂

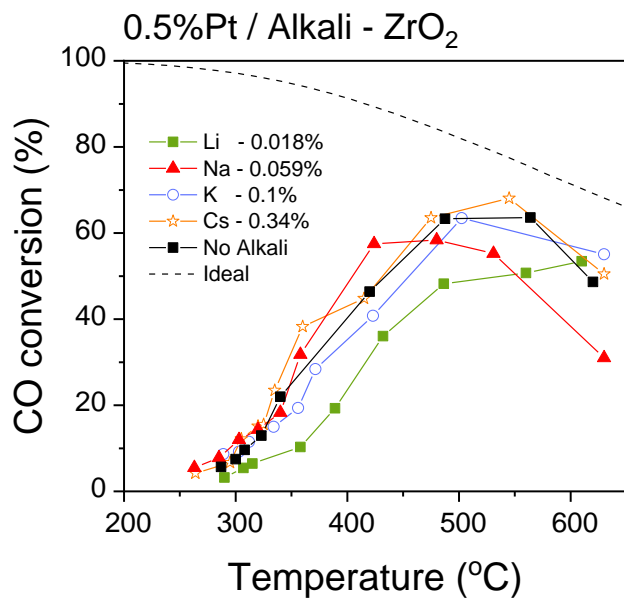
Η επίδραση της ενίσχυσης με αλκάλια μελετήθηκε επίσης σε καταλύτες Pt/ZrO₂ και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5. 7, όπου παρατηρείται ότι η προσθήκη Na και Cs οδηγεί σε μία μικρή αύξηση της μετατροπής του CO μόνο μεταξύ 350 και 450 °C και σε όμοια συμπεριφορά με το μη ενισχυμένο καταλύτη σε χαμηλότερες και υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης. Αντιθέτως, η ενίσχυση με Li και K οδηγεί σε χειρότερη συμπεριφορά σε σχέση με αυτή του μη ενισχυμένου δείγματος με την καμπύλη μετατροπής του CO να μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Ας σημειωθεί ότι όλοι οι ενισχυμένοι με αλκάλια καταλύτες Pt/ZrO₂ οδήγησαν στην παραγωγή ιχνών μεθανίου στο θερμοκρασιακό εύρος 400-600 °C (Σχήμα 5. 8), σε περιεκτικότητες οι οποίες φτάνουν μέχρι και 0.6% για τον καταλύτη Pt/Na-ZrO₂ και είναι σε όλες τις περιπτώσεις μεγαλύτερες από αυτές του μη ενισχυμένου δείγματος.

Τέλος, ο ρυθμός μετατροπής του CO ανά γραμμάριο καταλύτη (Σχήμα 5. 9), είναι ελαφρώς μεγαλύτερος για τους ενισχυμένους με K, Na και Cs καταλύτες ενώ εμφανίζεται σημαντικά μικρότερος για τον καταλύτη Pt/Li-ZrO₂ συγκριτικά με το μη ενισχυμένο καταλύτη Pt/ZrO₂.

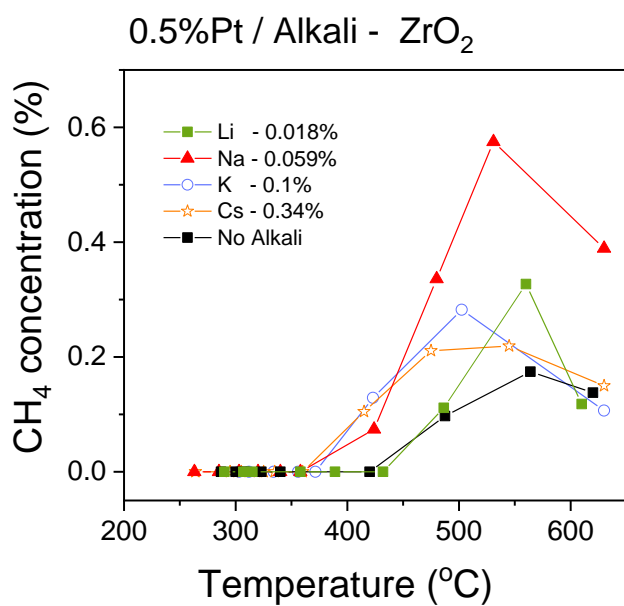
Συμπερασματικά, η ενίσχυση του φορέα ZrO₂ με αλκάλια δεν επιφέρει βελτίωση στην καταλυτική συμπεριφορά η οποία βελτιώνεται σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά:



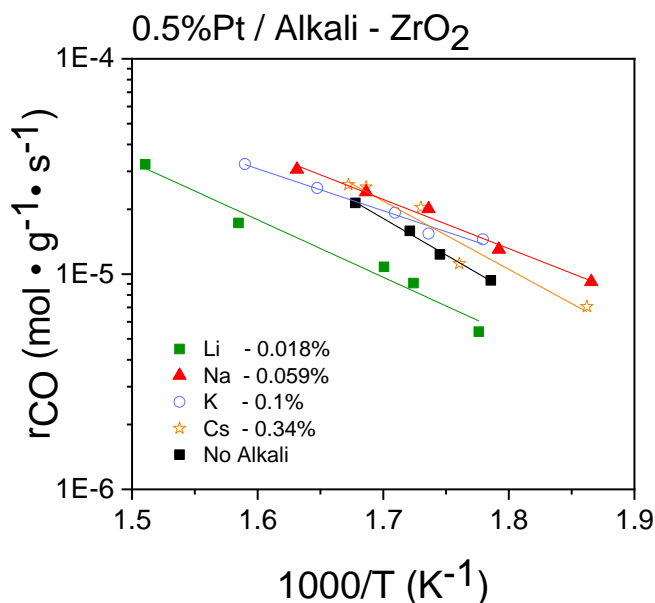
Αντίθετα αποτελέσματα δημοσιεύτηκαν από τους J. Pigos et al. [65] σε καταλύτες 2%Pt/ZrO₂ και αναλογία alkali:Pt περίπου 10. Οι ερευνητές ανέφεραν ότι τα αλκάλια στο συγκεκριμένο φορέα επηρέασαν σημαντικά το ρυθμό αναστροφής των ενδιάμεσα παραγόμενων φορμικών ειδών (Μηχανισμός 3) επιδρώντας θετικά στο ρυθμό της αντίδρασης. Τονίζεται μάλιστα ότι υπάρχει μια εντονότερη ενίσχυση από τα αλκάλια Na και K σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας. Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.5%Pt/ZrO₂ (Πίνακας 5. 3) λαμβάνει τιμές μεταξύ 16.2 kJ mol⁻¹ για τον ενισχυμένο με K καταλύτη έως 28.2 kJ mol⁻¹ για το μη ενισχυμένο δείγμα.



Σχήμα 5. 7: Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.5%Pt/ZrO₂.



Σχήμα 5. 8: Συγκέντρωση του CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.5%Pt/ZrO₂.



Σχήμα 5. 9: Διάγραμμα Arrhenius για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.5%Pt/ZrO₂.

Πίνακας 5. 3: Η ενέργεια ενεργοποίησης των ενισχυμένων με αλκάλια καταλυτών 0.5%Pt/ZrO₂.

0.5%Pt/Alkali-ZrO ₂	E _a (kJ mol ⁻¹)
0.018%Li	22.2
0.059%Na	19.0
0.1%K	16.2
0.34%Cs	26.4
No alkali	28.2

5.2.3 Επίδραση της φύσης του αλκαλίου στη συμπεριφορά του καταλύτη 0.5%Pt/CeO₂

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η διασπορά του ενεργού μετάλλου Pt στο φορέα CeO₂ οδήγησε στη μεγαλύτερη μετατροπή του CO από τους τρεις φορείς που εξετάστηκαν για την αντίδραση WGS. Φαίνεται πως η προώθηση του με αλκάλια βελτιώνει περαιτέρω την καταλυτική συμπεριφορά οδηγώντας σε σημαντική μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής του CO (Σχήμα 5. 10) προς χαμηλότερες θερμοκρασίες για όλα τα αλκάλια που εξετάστηκαν σε σχέση με το μη ενισχυμένο καταλύτη. Βέλτιστη συμπεριφορά παρουσίασε ο καταλύτης Pt/Na-CeO₂, προσεγγίζοντας τη καμπύλη θερμοδυναμικής ισορροπίας, ακολούθησαν οι καταλύτες Pt/Li-CeO₂ και Pt/K-CeO₂, και τέλος ο καταλύτης Pt/Cs-CeO₂.

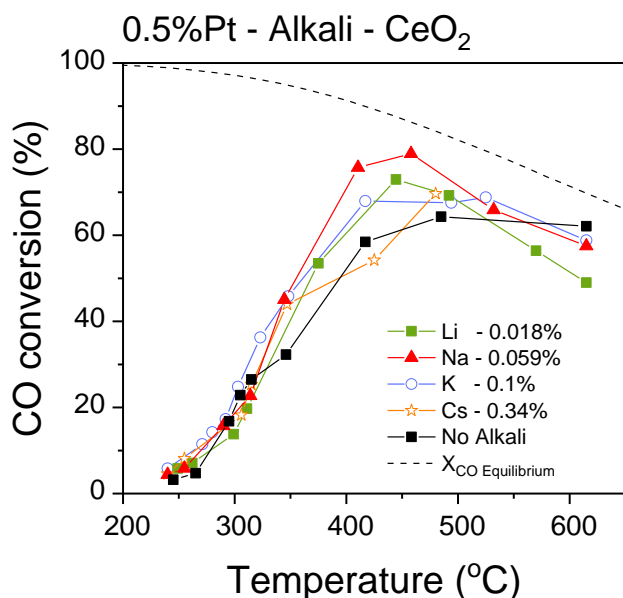
Στο Σχήμα 5. 11 όπου παρουσιάζεται η συγκέντρωση του CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρατηρείται ότι οι ενισχυμένοι με αλκάλια καταλύτες Pt/CeO₂, ευνοούν τις αντιδράσεις

μεθανοποίησης σε σχέση με το μη ενισχυμένο καταλύτη αλλά σε πολύ μικρότερο βαθμό σε σχέση με τους ενισχυμένους καταλύτες Pt/ZrO₂ και Pt/Al₂O₃, μιας και μικρές συγκεντρώσεις μεθανίου ανιχνεύτηκαν πάνω από τους 500 °C.

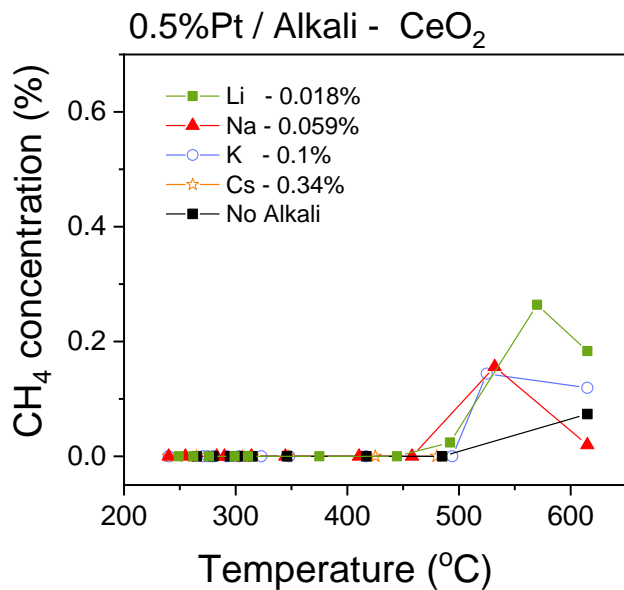
Τέλος, από το διάγραμμα Arrhenius (Σχήμα 5. 12) φαίνεται ότι η προσθήκη αλκαλίων στο φορέα CeO₂ οδηγεί στην αύξηση του ρυθμού μετατροπής του CO και για τα τέσσερα αλκάλια ακολουθώντας τη σειρά:

No alkali < Li < Cs < K < Na

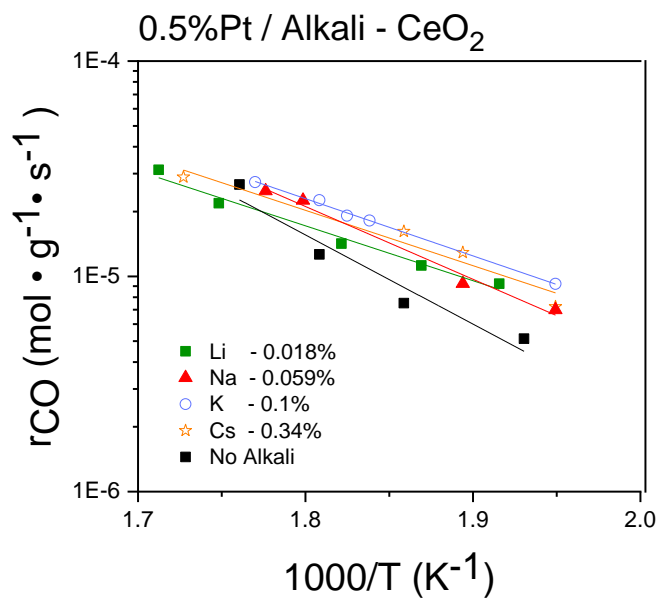
Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης είναι μικρότερη για τους ενισχυμένους καταλύτες 0.5%Pt/CeO₂ (Πίνακας 5. 4) λαμβάνοντας τιμές από 21.2 kJ mol⁻¹ για τον ενισχυμένο με Li καταλύτη έως 34.4 kJ mol⁻¹ για το μη ενισχυμένο δείγμα. Αντίστοιχη έρευνα των H. N. Evini et al. [66] απέδωσε την αύξηση της ενεργότητας καταλύτη 2%Pt/CeO₂ παρουσία αλκαλίων Na και K με αναλογία alkali:Pt ίση με 0.5 σε αύξηση του ρυθμού αναστροφής των ενδιάμεσα παραγόμενων φορμικών ειδών (Μηχανισμός 3) για τους συγκεκριμένους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες όπου οδήγησε στον αυξημένο ρυθμό κατανάλωσης του CO σε χαμηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 5. 10: Μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.5%Pt/CeO₂.



Σχήμα 5. 11: Συγκέντρωση του CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.5%Pt/CeO₂.



Σχήμα 5. 12: Διάγραμμα Arrhenius για τους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες 0.5%Pt/CeO₂.

Πίνακας 5. 4: Η ενέργεια ενεργοποίησης των ενισχυμένων με αλκάλια καταλυτών 0.5%Pt/CeO₂.

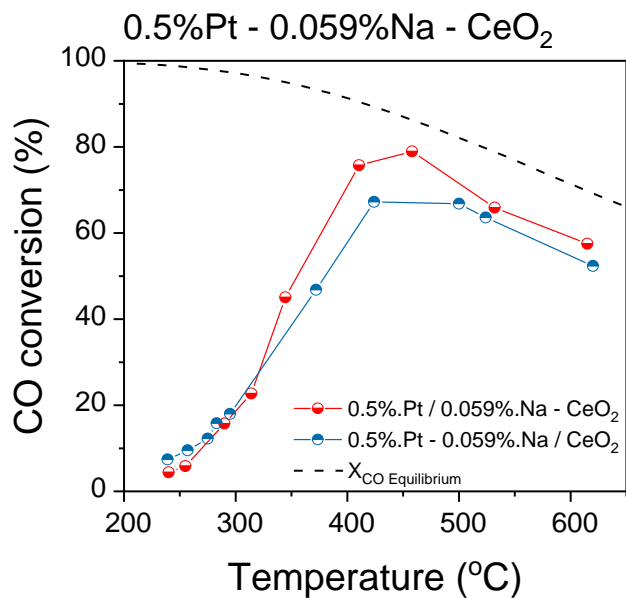
0.5%Pt/Alkali-CeO ₂	E _a (kJ mol ⁻¹)
0.018%Li	21.2
0.059%Na	28.1
0.1%K	22.1
0.34%Cs	21.4
No alkali	34.4

5.3 Επίδραση της μεθόδους παρασκευής του ενισχυμένου με Na καταλύτη 0.5%Pt/CeO₂ για την αντίδραση WGS

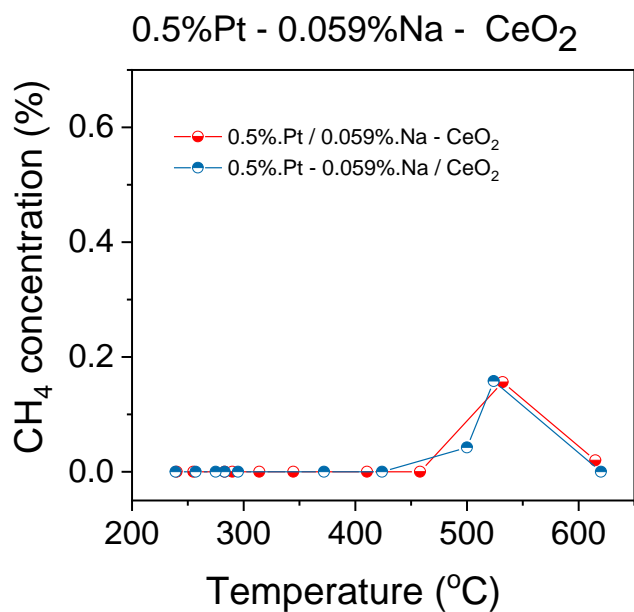
Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως η προσθήκη αλκαλίων στους καταλύτες που εξετάστηκαν μέχρι στιγμής έγινε στο φορέα και εν συνεχεία πραγματοποιήθηκε η διασπορά του Pt. Με σκοπό να εξεταστεί αν και κατά πόσο επηρεάζει η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την ενίσχυση των καταλυτών, παρασκευάστηκε ένας ενισχυμένος με 0.059%Na καταλύτης 0.5%Pt/CeO₂ με τη διαφορά ότι η προσθήκη του Na έγινε ταυτόχρονα με τη προσθήκη του Pt. Η διαφοροποίηση της μεθόδους παρασκευής μπορεί να οδηγήσει σε μεταβολές του καταλυτικού συστήματος μέσω της επίτευξης διαφορετικών χαρακτηριστικών που πιθανό να προκαλέσουν φαινόμενα ενίσχυσης ή συνέργειας.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5. 13 και συγκρίνονται με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τον καταλύτη στον οποίο η προσθήκη Na έγινε στο φορέα. Παρατηρείται ότι η προσθήκη Na στο CeO₂ φαίνεται να δίνει ελαφρώς υψηλότερες μετατροπές CO σε θερμοκρασίες > 350 °C σε σχέση με την ταυτόχρονη προσθήκη Na και Pt στο CeO₂, ενώ σε θερμοκρασίες < 350 °C οι καμπύλες μετατροπής του CO είναι όμοιες. Η περιεκτικότητα του παραγόμενου παραπροϊόντος μεθανίου (Σχήμα 5. 14) είναι ίδια ανεξάρτητα από τη μέθοδο προσθήκης του Na και γενικά, ασήμαντη (<0.2%).

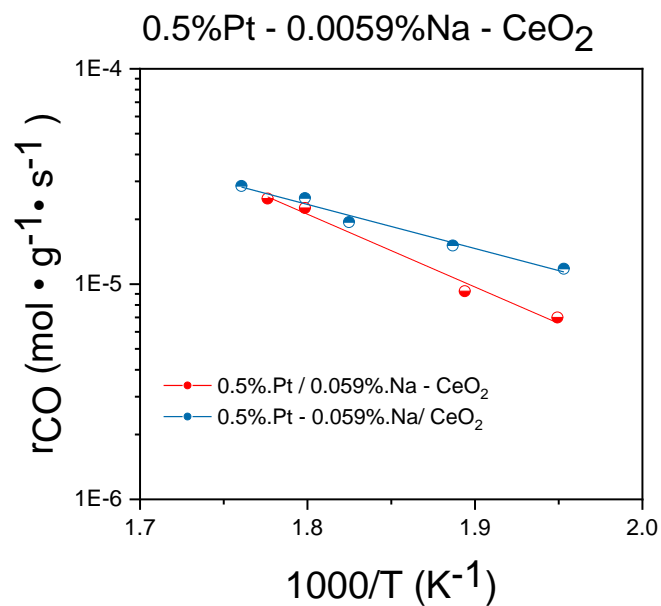
Τέλος, από το διάγραμμα Arrhenius (Σχήμα 5. 15) φαίνεται ότι η ταυτόχρονη προσθήκη Na και Pt οδηγεί σε ελαφρώς μεγαλύτερους ρυθμούς μετατροπής του CO ενώ η ενέργεια ενεργοποίησης βρέθηκε μικρότερη (E_a = 17.0 kJ mol⁻¹) σε σχέση με τον καταλύτη Pt/0.059%-CeO₂ (Πίνακας 5. 5).



Σχήμα 5. 13: Επίδραση της μεθόδου προσθήκης Na σε καταλύτες 0.5%Pt/CeO₂ στη μετατροπή του CO.



Σχήμα 5. 14: Συγκέντρωση του CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους ενισχυμένους με Na καταλύτες 0.5%Pt/CeO₂.



Σχήμα 5. 15: Επίδραση της μεθόδου προσθήκης Na σε καταλύτες 0.5%Pt/CeO₂ στο ρυθμό της αντίδρασης.

Πίνακας 5. 5: Η ενέργεια ενεργοποίησης των δύο εκδοχών προσθήκης Na σε καταλύτες 0.5%Pt/CeO₂.

Catalyst	$E_a \text{ (kJ mol}^{-1} \text{)}$
0.5% Pt / 0.059%Na-CeO ₂	28.1
0.5% Pt-0.059%Na / CeO ₂	17.0

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη παρούσα μελέτη:

- Η φύση του φορέα επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση WGS. Ο φορέας CeO_2 οδήγησε σε υψηλότερες μετατροπές CO, ακολούθησε το ZrO_2 και τέλος ο φορέας Al_2O_3 .
- Η πύρωση ευνοεί ελαφρώς το φορέα Al_2O_3 σε υψηλές θερμοκρασίες, σε αντίθεση με το CeO_2 όπου υπήρξε ελάχιστη βελτίωση και το ZrO_2 όπου παρέμεινε αμετάβλητο. Ωστόσο, για τους τρεις φορείς παρατηρήθηκε μικρότερος ρυθμός μετατροπής CO σε χαμηλές θερμοκρασίες για τους πυρωμένους σε σχέση με τους μη πυρωμένους φορείς.
- Η παρουσία των H_2 και CO_2 στη τροφοδοσία, οδηγεί στο σχηματισμό ιχνών CH_4 που προέρχονται από παράπλευρες αντιδράσεις μεθανοποίησης των CO και CO_2 με τρόπο που εξαρτάται από τη φύση του φορέα.
- Η ενίσχυση των φορέων με τα αλκάλια Li, Na, K και Cs (alkali:Pt = 1) αύξησε σημαντικά την απόδοση του καταλύτη 0.5%Pt/ CeO_2 με τον ενισχυμένο με Na καταλύτη να προσεγγίζει τη μετατροπή ισορροπίας σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Για τον καταλύτη 0.5%Pt/ ZrO_2 η ενίσχυση λειτούργησε κατασταλτικά δίνοντας ελάχιστα μεγαλύτερους ρυθμούς μετατροπής για τα αλκάλια Na, K, Cs.
- Ο καταλύτης 0.5%Pt/ Al_2O_3 παρουσίασε μηδαμινή βελτίωση παρουσία αλκαλίων με τα αλκάλια Li και K να οδηγούν σε μεγαλύτερους ρυθμούς μετατροπής του CO και το Na να οδηγεί σε μετατόπιση της καμπύλης μετατροπής του CO προς ελάχιστα χαμηλότερες θερμοκρασίες.
- Η μέθοδος παρασκευής του καταλύτη Pt-Na- CeO_2 έχει επίδραση στην ενεργότητα του καταλύτη. Η ταυτόχρονη προσθήκη του Pt και Na στο φορέα CeO_2 (0.5%Pt-0.059%Na/ CeO_2) οδήγησε σε ελάχιστα μεγαλύτερο ρυθμό κατανάλωσης του CO ενώ η προσθήκη τους σε ξεχωριστά βήματα (0.5%Pt/0.059%Na- CeO_2) απέδωσε ορατά μεγαλύτερη μετατροπή του CO.

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Προτείνεται ως μελλοντική έρευνα:

- Ο χαρακτηρισμός των καταλυτών με τις τεχνικές (α) εκλεκτικής χημειορόφησης με H_2 ή CO με σκοπό να υπολογιστεί η διασπορά και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του Pt, (β) φυσικής ρόφησης αζώτου με σκοπό να προσδιοριστεί η ειδική επιφάνεια των καταλυτών και (γ) H_2 -TPR με σκοπό να προσδιοριστεί η αναγωγιμότητα των φορέων.
- Η μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης WGS στους ενισχυμένους με αλκάλια καταλύτες Pt/CeO₂ με τη τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας FTIR με σκοπό να προσδιοριστούν τα ενδιάμεσα είδη και οι δραστικές θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη που οδηγούν σε βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας.
- Η μελέτη της σταθερότητας του καταλύτη Pt/CeO₂ και των ενισχυμένων με αλκάλια καταλυτών Pt/CeO₂ ώστε να προσδιοριστεί η επίδραση της παρουσίας των αλκαλίων στο χρόνο ζωής του καταλύτη καθώς και τυχόν φαινόμενα απενεργοποίησης.
- Εφόσον η ενίσχυση του CeO₂ με Na απέδωσε τις μέγιστες παρατηρούμενες μετατροπές από τους 18 μελετώμενους καταλύτες, θα άξιζε να μελετηθεί το ίδιο καταλυτικό σύστημα με διαφορετικές αναλογίες Na:Pt ως προς την ενεργότητα στις ίδιες συνθήκες λειτουργίας (Σχήμα 3. 1).
- Η μελέτη της χρήσης διαφορετικών πρόδρομων ενώσεων καθώς και διαφορετικών μεθόδων- παρασκευής του βέλτιστου καταλύτη Pt/Na-CeO₂.
- Η μελέτη της χρήσης μεικτών οξειδίων ZrO₂-CeO₂, Al₂O₃-CeO₂ και ZrO₂-Al₂O₃ ως φορείς στην ενεργότητα καταλυτών Pt.
- Η μελέτη της χρήσης διμεταλλικών καταλυτών (Pt-Cu ή Pt-Ni) στον ενεργότερο για την αντίδραση WGS φορέα CeO₂ με σκοπό τη περαιτέρω μείωση της περιεκτικότητας σε Pt και κατ' επέκταση του κόστους του καταλύτη.
- Τέλος, μία θεωρητική προσέγγιση θα ήταν η οικονομική ανάλυση των καταλυτών όσον αφορά τις επιδόσεις τους σε συνάρτηση με τους ενισχυτές και τα βήματα σύνθεσης. Η βελτιστοποίηση επομένως του καταλυτικού συστήματος σε συνάρτηση με την ελαχιστοποίηση του κόστους θα ήταν μία ουσιώδης και καρποφόρα έρευνα που λαμβάνεται υπόψη σε εφαρμογές βιομηχανικής κλίμακας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] B. C. Tashie-Lewis and S. G. Nnabuiife, "Hydrogen Production, Distribution, Storage and Power Conversion in a Hydrogen Economy - A Technology Review," *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 8, pp. 100172–100179, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.100172.
- [2] H. Idriss, M. Scott, and V. Subramani, "Introduction to hydrogen and its properties," in *Compendium of Hydrogen Energy*, Elsevier, 2015, pp. 1–11. doi: 10.1016/B978-1-78242-361-4.00001-7.
- [3] Χ. Αργυρούσης, "Προηγμένες Τεχνολογίες Παραγωγής και Αποθήκευσης Ενέργειας."
- [4] K. Mazloomi and C. Gomes, "Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 5, pp. 3025–3028, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.02.028.
- [5] A. Ugurlu, "An emission analysis study of hydrogen powered vehicles," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 50, pp. 26525–26526, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.05.156.
- [6] H. Fayaz, R. Saidur, N. Razali, F. S. Anuar, A. R. Saleman, and M. R. Islam, "An overview of hydrogen as a vehicle fuel," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 8, pp. 5514–5526, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.06.012.
- [7] A. Ugurlu, "An emission analysis study of hydrogen powered vehicles," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 50, pp. 26525–26526, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.05.156.
- [8] A. Léon, *Hydrogen Technology: Mobile and Portable Applications*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [9] Ι. Γεντεκάκης, *Ατμοσφαιρική Ρύπανση, επιπτώσεις, έλεγχος & εναλλακτικές τεχνολογίες*. Κλειδάριθμος, 2010.
- [10] M. A. Abdelkareem, K. Elsaid, T. Wilberforce, M. Kamil, E. T. Sayed, and A. Olabi, "Environmental aspects of fuel cells: A review," *Science of The Total Environment*, vol. 752, pp. 141806–141810, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141803.
- [11] F. Barbir, *PEM Fuel Cells Theory and Practice*. Academic Press, 2013.
- [12] P. Trens, R. Durand, B. Coq, C. Coutanceau, S. Rousseau, and C. Lamy, "Poisoning of Pt/C catalysts by CO and its consequences over the kinetics of hydrogen chemisorption," *Appl Catal B*, vol. 92, no. 3–4, pp. 280–284, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2009.08.004.
- [13] A. Ajanovic, M. Sayer, and R. Haas, "The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 57, pp. 24139–24143, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.02.094.
- [14] Σ. Βουτεράκης, *Υπάρχουσες τεχνολογίες και τελικές χρήσεις του "καυσίμου του μέλλοντος"* - Υδρογόνο. ΤΕΕ ΤΚΜ, 2010.
- [15] R. Carapellucci and L. Giordano, "Steam, dry and autothermal methane reforming for hydrogen production: A thermodynamic equilibrium analysis," *J Power Sources*, vol. 469, pp. 228392–228393, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228391.

- [16] L. García, "Hydrogen production by steam reforming of natural gas and other nonrenewable feedstocks," in *Compendium of Hydrogen Energy*, Elsevier, 2015, pp. 84–89. doi: 10.1016/B978-1-78242-361-4.00004-2.
- [17] M. Z. Hossain and P. A. Charpentier, "Hydrogen production by gasification of biomass and opportunity fuels," in *Compendium of Hydrogen Energy*, Elsevier, 2015, pp. 138–140. doi: 10.1016/B978-1-78242-361-4.00006-6.
- [18] A. Midilli, H. Kucuk, M. E. Topal, U. Akbulut, and I. Dincer, "A comprehensive review on hydrogen production from coal gasification: Challenges and Opportunities," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 50, pp. 25388–25389, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.05.088.
- [19] M. Ji and J. Wang, "Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 78, pp. 38618–38619, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.09.142.
- [20] P. Nikolaidis and A. Poullikkas, "A comparative overview of hydrogen production processes," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 67, pp. 597–611, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.09.044.
- [21] R. M. Cuéllar-Franca and A. Azapagic, "Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts," *Journal of CO2 Utilization*, vol. 9, pp. 83–86, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.jcou.2014.12.001.
- [22] S. Schneider, S. Bajohr, F. Graf, and T. Kolb, "State of the Art of Hydrogen Production via Pyrolysis of Natural Gas," *ChemBioEng Reviews*, vol. 7, no. 5, pp. 150–158, Oct. 2020, doi: 10.1002/cben.202000014.
- [23] Ash Jones, "The colours of the hydrogen rainbow.," Oct. 2021. <https://industry europe.com/sectors/energy-utilities/the-colours-of-the-hydrogen-rainbow/> (accessed Jan. 31, 2023).
- [24] R. Pinsky, P. Sabharwall, J. Hartvigsen, and J. O'Brien, "Comparative review of hydrogen production technologies for nuclear hybrid energy systems," *Progress in Nuclear Energy*, vol. 123, pp. 103319–103320, May 2020, doi: 10.1016/j.pnucene.2020.103317.
- [25] I. v. Yentekakis and G. Goula, "Biogas Management: Advanced Utilization for Production of Renewable Energy and Added-value Chemicals," *Front Environ Sci*, vol. 5, pp. 1–2, Feb. 2017, doi: 10.3389/fenvs.2017.00007.
- [26] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, and T. Turek, "Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 20,25,48,50,80 p8-14, Ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. doi: 10.1002/14356007.a05_313.pub2.
- [27] J. A. Dumesic, G. W. Huber, and M. Boudart, "Principles of Heterogeneous Catalysis," in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, pp. 1–5. doi: 10.1002/9783527610044.hetcat0001.
- [28] Σ. Λαδός, *Ετερογενής Κατάλυση*. 2017.
- [29] Π. Παναγιωτοπούλου, "Προηγμένες Τεχνολογίες Επεξεργασίας Αέριων Ρύπων.," in *Προηγμένες Τεχνολογίες Επεξεργασίας Αέριων Ρύπων*, 2020.
- [30] J. M. Thomas and W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. 1997.

- [31] X. K. A. Λυκουριώτης, *Κατάλυση*. 2017. Accessed: Feb. 04, 2023. [Online]. Available: <https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/CHEM2094/%CE%9A%CE%B1%CF%84%CE%AC%CE%BB%CF%85%CF%83%CE%B7%20%28%CE%9C%CE%B1%CE%B8%CE%AE%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B1%20%CE%A0%CF%81%CE%BF%CF%80%CF%84%CF%85%CF%87%CE%B9%CE%B1%CE%BA%CE%BF%CF%8D%20%CE%95%CF%80%CE%B9%CF%80%CE%AD%CE%B4%CE%BF%CF%85%29.pdf>
- [32] D. C. D. P.L Spath, *Preliminary Screening — Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas*. 2003.
- [33] C. V. Satyanarayana, D. Srikant, and H. R. Gurav, “Catalyst Deactivation and Regeneration,” in *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, 202,208,213,214 p 188, Ed. Elsevier, 2016, pp. 187–219. doi: 10.1016/B978-0-12-801457-8.00005-7.
- [34] G. K. Reddy and P. G. Smirniotis, “Introduction About WGS Reaction,” in *Water Gas Shift Reaction*, Elsevier, 2015, pp. 1–9. doi: 10.1016/B978-0-12-420154-5.00001-2.
- [35] D. B. Pal, R. Chand, S. N. Upadhyay, and P. K. Mishra, “Performance of water gas shift reaction catalysts: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 93, pp. 549–565, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.05.003.
- [36] E. Baraj, K. Ciahotný, and T. Hlinčík, “The water gas shift reaction: Catalysts and reaction mechanism,” *Fuel*, vol. 288, p. 119817, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.119817.
- [37] Π. Παναγιωτοπούλου, “Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός καινοτόμων καταλυτών για την αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό σε χαμηλές θερμοκρασίες και κινητική μελέτη,” 2008.
- [38] R.-Y. Chein and C.-T. Yu, “Thermodynamic equilibrium analysis of water-gas shift reaction using syngases-effect of CO₂ and H₂S contents,” *Energy*, vol. 141, pp. 1004–1007, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.09.133.
- [39] S. Sourav and I. E. Wachs, “Cr-Free, Cu Promoted Fe Oxide-Based Catalysts for High-Temperature Water-Gas Shift (HT-WGS) Reaction,” *Catalysts*, vol. 10, no. 3, p. 305, Mar. 2020, doi: 10.3390/catal10030305.
- [40] V. Palma *et al.*, “Platinum Based Catalysts in the Water Gas Shift Reaction: Recent Advances,” *Metals (Basel)*, vol. 10, no. 7, p. 866, Jun. 2020, doi: 10.3390/met10070866.
- [41] Ch. Vignatti, M. S. Avila, C. R. Apesteguía, and T. F. Garetto, “Catalytic and DRIFTS study of the WGS reaction on Pt-based catalysts,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 14, pp. 7302–7312, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.180.
- [42] L. C. Grabow, A. A. Gokhale, S. T. Evans, J. A. Dumesic, and M. Mavrikakis, “Mechanism of the Water Gas Shift Reaction on Pt: First Principles, Experiments, and Microkinetic Modeling,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 12, pp. 4608–4617, Mar. 2008, doi: 10.1021/jp7099702.
- [43] J. A. Dumesic, G. W. Huber, and M. Boudart, “Principles of Heterogeneous Catalysis,” in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, pp. 1–5. doi: 10.1002/9783527610044.hetcat0001.
- [44] L. C. Grabow, A. A. Gokhale, S. T. Evans, J. A. Dumesic, and M. Mavrikakis, “Mechanism of the Water Gas Shift Reaction on Pt: First Principles, Experiments, and Microkinetic Modeling,” *The*

Journal of Physical Chemistry C, vol. 112, no. 12, pp. 4608–4617, Mar. 2008, doi: 10.1021/jp7099702.

- [45] S. Aranifard, S. C. Ammal, and A. Heyden, “On the Importance of the Associative Carboxyl Mechanism for the Water-Gas Shift Reaction at Pt/CeO₂ Interface Sites,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 12, pp. 6314–6323, Mar. 2014, doi: 10.1021/jp5000649.
- [46] G. JACOBS, U. GRAHAM, E. CHENU, P. PATTERSON, A. DOZIER, and B. DAVIS, “Low-temperature water?gas shift: impact of Pt promoter loading on the partial reduction of ceria and consequences for catalyst design,” *J Catal*, vol. 229, no. 2, pp. 499–512, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.jcat.2004.11.031.
- [47] Ch. Vignatti, M. S. Avila, C. R. Apesteguía, and T. F. Garetto, “Catalytic and DRIFTS study of the WGS reaction on Pt-based catalysts,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 14, pp. 7302–7312, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.180.
- [48] G. K. Reddy and P. G. Smirniotis, “High-Temperature WGS Reaction,” in *Water Gas Shift Reaction*, Elsevier, 2015, pp. 21–45. doi: 10.1016/B978-0-12-420154-5.00002-4.
- [49] G. K. Reddy and P. G. Smirniotis, “Low-Temperature WGS Reaction,” in *Water Gas Shift Reaction*, Elsevier, 2015, pp. 47–100. doi: 10.1016/B978-0-12-420154-5.00003-6.
- [50] J. B. Park *et al.*, “Gold, Copper, and Platinum Nanoparticles Dispersed on CeO_x/TiO₂ (110) Surfaces: High Water-Gas Shift Activity and the Nature of the Mixed-Metal Oxide at the Nanometer Level,” *J Am Chem Soc*, vol. 132, no. 1, pp. 356–363, Jan. 2010, doi: 10.1021/ja9087677.
- [51] O. THINON, F. DIEHL, P. AVENIER, and Y. SCHUURMAN, “Screening of bifunctional water-gas shift catalysts,” *Catal Today*, vol. 137, no. 1, pp. 29–35, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.cattod.2008.01.001.
- [52] F. M. Pinto, V. Y. Suzuki, R. C. Silva, and F. A. la Porta, “Oxygen Defects and Surface Chemistry of Reducible Oxides,” *Front Mater*, vol. 6, Oct. 2019, doi: 10.3389/fmats.2019.00260.
- [53] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, and T. Turek, “Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 20,25,48,50,80 p8-14, Ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. doi: 10.1002/14356007.a05_313.pub2.
- [54] A. Ruiz Puigdollers, S. Tosoni, and G. Pacchioni, “Turning a Nonreducible into a Reducible Oxide via Nanostructuring: Opposite Behavior of Bulk ZrO₂ and ZrO₂ Nanoparticles Toward H₂ Adsorption,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 28, pp. 15329–15337, Jul. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b05984.
- [55] Z. Helali, A. Jedidi, O. A. Syzgantseva, M. Calatayud, and C. Minot, “Scaling reducibility of metal oxides,” *Theor Chem Acc*, vol. 136, no. 9, p. 100, Sep. 2017, doi: 10.1007/s00214-017-2130-y.
- [56] P. Ebrahimi, A. Kumar, and M. Khraisheh, “A Review of CeO₂ Supported Catalysts for CO₂ Reduction to CO through the Reverse Water Gas Shift Reaction,” *Catalysts*, vol. 12, no. 10, p. 1101, Sep. 2022, doi: 10.3390/catal12101101.

- [57] M. D. Porosoff and J. G. Chen, "Trends in the catalytic reduction of CO₂ by hydrogen over supported monometallic and bimetallic catalysts," *J Catal*, vol. 301, pp. 30–37, May 2013, doi: 10.1016/j.jcat.2013.01.022.
- [58] P. Panagiotopoulou and D. I. Kondarides, "Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water–gas shift reaction," *Catal Today*, vol. 112, no. 1–4, pp. 49–52, Mar. 2006, doi: 10.1016/j.cattod.2005.11.026.
- [59] P. Panagiotopoulou and D. I. Kondarides, "A comparative study of the water-gas shift activity of Pt catalysts supported on single (MO_x) and composite (MO_x/Al₂O₃, MO_x/TiO₂) metal oxide carriers," *Catal Today*, vol. 127, no. 1–4, pp. 319–329, Sep. 2007, doi: 10.1016/j.cattod.2007.05.010.
- [60] P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D. I. Kondarides, and S. Boghosian, "Particle size effects on the reducibility of titanium dioxide and its relation to the water–gas shift activity of Pt/TiO₂ catalysts," *J Catal*, vol. 240, no. 2, pp. 114–125, Jun. 2006, doi: 10.1016/j.jcat.2006.03.012.
- [61] P. Panagiotopoulou and D. I. Kondarides, "Effects of alkali additives on the physicochemical characteristics and chemisorptive properties of Pt/TiO₂ catalysts," *J Catal*, vol. 260, no. 1, pp. 141–149, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.jcat.2008.09.014.
- [62] E. L. Garfunkel, J. E. Crowell, and G. A. Somorjai, "The strong influence of potassium on the adsorption of carbon monoxide on platinum surfaces: a TDS and HREELS study," *J Phys Chem*, vol. 86, no. 3, pp. 310–313, Feb. 1982, doi: 10.1021/j100392a002.
- [63] D. Heskett, "The interaction range in alkali metal-promoted systems," *Surf Sci*, vol. 199, no. 1–2, pp. 67–86, Jan. 1988, doi: 10.1016/0039-6028(88)90397-4.
- [64] J. H. Pazmiño *et al.*, "Metallic Pt as active sites for the water–gas shift reaction on alkali-promoted supported catalysts," *J Catal*, vol. 286, pp. 279–286, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.jcat.2011.11.017.
- [65] J. M. Pigos, C. J. Brooks, G. Jacobs, and B. H. Davis, "Low temperature water–gas shift: The effect of alkali doping on the CH bond of formate over Pt/ZrO₂ catalysts," *Appl Catal A Gen*, vol. 328, no. 1, pp. 14–26, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2007.04.001.
- [66] H. N. Evin, G. Jacobs, J. Ruiz-Martinez, G. A. Thomas, and B. H. Davis, "Low Temperature Water–Gas Shift: Alkali Doping to Facilitate Formate C–H Bond Cleaving over Pt/Ceria Catalysts—An Optimization Problem," *Catal Letters*, vol. 120, no. 3–4, pp. 166–178, Jan. 2008, doi: 10.1007/s10562-007-9297-0.