

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ

ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών:

‘Ενεργειακές και Περιβαλλοντικές Χημικές Τεχνολογίες’



Διπλωματική εργασία με τίτλο:

**«Ανοδικοί καταλύτες για κυψελίδες καυσίμου
χαμηλών/ενδιαμέσων θερμοκρασιών:
Μελέτη της αντίδρασης επιλεκτικής οξείδωσης (PROX)
του CO παρουσία H₂»**

ΜΠΟΛΜΠΟΥ ΑΛΕΞΑΝΔΡΑ

(Α.Μ. 2011040303)

Επιβλέπων καθηγητής: Γεντεκάκης Β. Ιωάννης

Χανιά, Απρίλιος 2013

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Ανοδικοί καταλύτες για κυψελίδες καυσίμου χαμηλών/ενδιαμέσων θερμοκρασιών: Μελέτη της αντίδρασης επιλεκτικής οξειδωσης (PROX) του CO παρουσία H_2 » πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της μεταπτυχιακής εκπαίδευσής μου στο Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών «Ενεργειακές και Περιβαλλοντικές Χημικές Τεχνολογίες» στο Γενικό Τμήμα του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Επιβλέπων καθηγητής της εργασίας ήταν ο Ιωάννης Β. Γεντεκάκης στον οποίο και εκφράζω την ευγνωμοσύνη μου που μου έδωσε την ευκαιρία με την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος και με καθοδήγησε με τις πολύτιμες γνώσεις και εμπειρία του.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα και τον επίκουρο καθηγητή Μιχάλη Κονσολάκη για τις συμβουλές και την καθοδήγησή του σε δυσκολίες που προέκυψαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Κονσολάκη και την κ. Μαραβελάκη που μου έκαναν την τιμή να αποτελέσουν μέλη της εξεταστικής επιτροπής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον υποψήφιο διδάκτορα Ελευθέριο Ζαμπετάκη για τη στήριξή του και την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη διδάκτορα Γραμματική Γούλα για τις σημαντικές παρεμβάσεις και την καθοδήγηση στην εκτέλεση των πειραμάτων, αλλά και το υπόλοιπο προσωπικό του εργαστηρίου (Ν.Βακάκης, Γ. Μποτζολάκη) για το ευχάριστο κλίμα συνεργασίας.

Από τις ευχαριστίες δε θα μπορούσα να εξαιρέσω την οικογένεια και τους φίλους μου που είναι κοντά μου και παίζουν καθοριστικό ρόλο.

Αλεξάνδρα Μπόλμπου

Χανιά, Απρίλιος 2013

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια – στα πλαίσια της γενικότερης τάσης για εύρεση εναλλακτικών μεθόδων παραγωγής ενέργειας αλλά και βελτιστοποίηση αυτών των μεθόδων – είναι ιδιαίτερα έντονο το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη καταλυτών για την αποτελεσματική απομάκρυνση του μονοξειδίου του άνθρακα από τα αναμορφωμένα μίγματα υδρογονανθράκων που χρησιμοποιούνται στις κυψελίδες καυσίμου. Η χρήση των κυψελίδων καυσίμου μπορεί πλέον να επεκταθεί σε πλήθος εφαρμογών και είναι επιτακτική η ανάγκη να εντοπίζονται και να βελτιώνονται συνεχώς τα «αδύναμα» σημεία της λειτουργίας των κυψελών καυσίμου. Ένα από αυτά τα σημεία είναι η ποσότητα CO που παραμένει στο μίγμα καυσίμου που εισέρχεται στο κελί καυσίμου και ουσιαστικά αποτελεί δηλητήριο για την άνοδο και επιδρά έτσι αρνητικά στη λειτουργία και τη διάρκεια ζωής του κελιού.

Η επιλεκτική οξείδωση του CO (γνωστή ως αντίδραση PROX) είναι μία πολλά υποσχόμενη μέθοδος στην αντιμετώπιση του προβλήματος καθώς συνδυάζει την αποτελεσματικότητα με το χαμηλό κόστος. Κατά την PROX, η οξείδωση του CO ανταγωνίζεται την οξείδωση του H₂ και στόχος των ερευνητών είναι η εύρεση ενεργών και εκλεκτικών ως προς την οξείδωση του CO (έναντι του H₂) καταλυτών.

Σκοπός της εργασίας είναι η σύνθεση και αξιολόγηση καταλυτικών συστημάτων ως προς την ενεργότητα και εκλεκτικότητα οξείδωσης του CO παρουσία περίσσειας H₂ στο μίγμα τροφοδοσίας. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν καταλύτες με Pt υποστηριγμένοι σε φορέα Al₂O₃ τροποποιημένο με αναγωγίμα οξειδία μετάλλων (CeO₂, La₂O₃) και διμεταλλικοί καταλύτες που συνίσταντο από Pt και Ni υποστηριγμένοι σε CeO₂-Gd₂O₃ (CGO). Επίσης, σε κάποιους καταλύτες προστέθηκε ποσότητα Na για την ενίσχυση της απόδοσης.

Προκειμένου να αξιολογηθεί η καταλυτική απόδοση πραγματοποιήθηκαν πειράματα καταλυτικής ενεργότητας για την εκλεκτική οξείδωση του CO σε συνθήκες PROX. Βρέθηκε ότι ένα μέγιστο υψηλής απόδοσης εμφανίστηκε σε χαμηλές θερμοκρασίες (80-150 °C). Η ενίσχυση του υποστρώματος με αναγωγίμα οξειδία μετάλλων έδειξε να επιδρά στην απόδοση των μονομεταλλικών καταλυτών προς την επιθυμητή κατεύθυνση. Επιπλέον, η προσθήκη ηλεκτροθετικού προωθητή (Na εν προκειμένω) βελτίωσε περαιτέρω τη συμπεριφορά των διμεταλλικών καταλυτών.

Absract

Over the last few decades significant progress has occurred - as part of the overall tendency to find alternative methods of power generation and optimization of those processes - in the development of catalysts for the effective removal of carbon monoxide from reformed hydrocarbon mixtures used in fuel cells. The use of fuel cells can now be extended to many applications and it is imperative to identify and continually improve the "weak" points of operation of fuel cells. One of these points is the amount of CO remaining in the fuel mixture entering the fuel cell and is substantially poison for the anode and thus it has negative effects on the function and the life of the cell.

The selective oxidation of CO (known as reaction PROX) is a promising method to address the problem as it combines efficiency with low cost. In PROX, oxidation of CO competes oxidation of H_2 and the goal of researchers is finding active and selective catalysts in the oxidation of CO (versus H_2).

The aim of this work is the synthesis and the evaluation of catalytic systems for activity and selectivity of oxidation of CO under conditions of excess H_2 in the feedstock. More specifically, supported Pt catalysts of Al_2O_3 modified with reducible metal oxides (CeO_2 , La_2O_3) and bimetallic catalysts consisting of Pt and Ni supported on CeO_2 - Gd_2O_3 (CGO) were prepared. Small amounts of Na were also added to some catalysts.

In order to evaluate the catalytic performance, catalytic activity experiments for the selective oxidation of CO were carried out. It was found that a high performance maximum occurred at low temperatures (80-150 °C). The modification of the substrate with reducible metal oxides affected the performance of catalysts to the desired direction. The addition of electropositive promoter (Na here) further improved the behavior of bimetallic catalysts.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1. Κυψέλες Καυσίμου – Το μέλλον της Ηλεκτροπαραγωγής	7
1.1 Αρχές Λειτουργίας και Χαρακτηριστικά των Κυψελών Καυσίμου	8
1.2 Ιστορικά Στοιχεία	10
1.3 Τύποι Κυψελών Καυσίμου	11
1.3.1 Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC)	11
1.3.2 Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC)	12
1.3.3 Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC)	13
1.3.4 Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC)	13
1.3.5 Κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης ή μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC)	15
1.3.6 Κυψέλες καυσίμου απευθείας μετατροπής μεθανόλης (DMFC)	16
1.4 Η χρήση του Υδρογόνου στα Οχήματα Κυψελών Καυσίμου (Fuel Cell Vehicles)	18
Βιβλιογραφικές αναφορές 1^{ου} κεφαλαίου	21
Κεφάλαιο 2. Η ετερογενής Κατάλυση και ο ρόλος της στις κυψέλες καυσίμου	22
2.1 Βασικές Έννοιες στην κατάλυση	22
2.2 Μέθοδοι Παρασκευής στηριζόμενων Καταλυτών	23
2.3 Διεργασίες Απενεργοποίησης Καταλυτών	26
2.4 Επεμβάσεις στη Δραστηκότητα καταλυτικών Επιφανειών	28
Βιβλιογραφικές αναφορές 2^{ου} κεφαλαίου	30
Κεφάλαιο 3. Η Αντίδραση Εκλεκτικής Οξειδωσης CO (PROX)	31
3.1 Επεξεργασία Καυσίμων για τις Εφαρμογές Κυψελών Καυσίμου	31
3.1.1 Διεργασίες παραγωγής αερίου σύνθεσης (H_2/CO)	32
3.2 Η Εναπόθεση Άνθρακα στους Ανοδικούς Καταλύτες	33
3.3 Η PROX αντίδραση ως Μέθοδος Αντιμετώπισης της Εναπόθεσης Άνθρακα στις Κυψελίδες Καυσίμου	35
3.3.1 Απαιτήσεις κατά την επιλογή καταλύτη για την αντίδραση PROX	36
3.4 Συνήθεις Καταλύτες στην έρευνα της PROX Αντίδρασης	38
3.4.1 Στηριζόμενοι καταλύτες ευγενών μετάλλων	38
3.4.2 Οι καταλύτες μικτών οξειδίων χαλκού και δημητρίου $CuO-CeO_2$	40
3.5 Ενίσχυση της συμπεριφοράς των καταλυτικών συστημάτων με χρήση προωθητών	41

3.5.1 Ο ρόλος των προσμίξεων Ce, La και Zr στα εμπλουτισμένα με $Ce_{1-x-y}Zr_xLa_yO_δ$ επιστρώματα $\gamma-Al_2O_3$	41
3.5.2 Ηλεκτροθετικοί Προωθητές – Ενίσχυση του καταλυτικού συστήματος Pt/ $\gamma-Al_2O_3$ με Na	42
3.6 Μηχανιστικά μοντέλα για την PROX με καταλύτες ευγενών μετάλλων (κυρίως Pt/ Al_2O_3) και υποστρώματα αναγωγικών οξειδίων	43
Βιβλιογραφικές αναφορές 3^{ου} κεφαλαίου	47

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 4. Πειραματική Διαδικασία	50
4.1 Εισαγωγή	50
4.2 Πειραματική Διάταξη/ Οργανολογία	51
4.3 Παρασκευή Καταλυτών	52
4.3.1 Παρασκευή Καταλυτών Α ομάδας	52
4.3.2 Παρασκευή Καταλυτών Β ομάδας	54
4.4 Πειραματικός έλεγχος καταλυτικής απόδοσης	55
4.4.1 Υπολογισμός Μετατροπής και Εκλεκτικότητας	60
Βιβλιογραφικές αναφορές 4^{ου} κεφαλαίου	62
Κεφάλαιο 5. Αποτελέσματα - Επεξεργασία & Συζήτηση Αποτελεσμάτων	63
5.1 Αποτελέσματα καταλυτικής ενεργότητας	63
5.1.1 Εκλεκτικότητα και Μετατροπές CO και O_2 στους καταλύτες της Α ομάδας	64
5.1.2 Εκλεκτικότητα και Μετατροπές CO και O_2 στους καταλύτες της Β ομάδας	67
5.2 Σχολιασμός επί των αποτελεσμάτων	73
5.3 Συμπεράσματα	78
Βιβλιογραφικές αναφορές 5^{ου} κεφαλαίου	81

Κεφάλαιο 1. ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ – ΤΟ ΜΕΛΛΟΝ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

Η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου (γνωστές και ως κυψελίδες ή κελιά καυσίμου) έχει αναπτυχθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια και προκαλεί έντονο ενδιαφέρον τόσο στον επιστημονικό όσο και στον βιομηχανικό κόσμο, αφού έχει πλήθος ενεργειακών εφαρμογών μικρής και μεγάλης κλίμακας. Οι κυψέλες καυσίμου αποτελούν ηλεκτροχημικές διατάξεις που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια του καυσίμου σε ηλεκτρική χωρίς να μεσολαβήσει καύση· είναι κατά βάση ανοιχτά θερμοδυναμικά συστήματα. Λειτουργούν βάσει ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και καταναλώνουν το αντιδρόν από μια εξωτερική πηγή. Τα καύσιμα υδρογόνου και υδρογονανθράκων περιέχουν σημαντική χημική ενέργεια σε σχέση με τα υλικά μπαταρίας και έτσι σε υψηλό ποσοστό εξοικονομείται ενέργεια. Επιπλέον, οι κυψέλες καυσίμου αποτελούν ευνοϊκές εναλλακτικές ως προς τις συμβατικές μεθόδους παραγωγής ενέργειας καθώς αποτελούν «καθαρές» τεχνολογίες με περιορισμένη έως καθόλου ρυπογόνο απόδοση. [1-7]

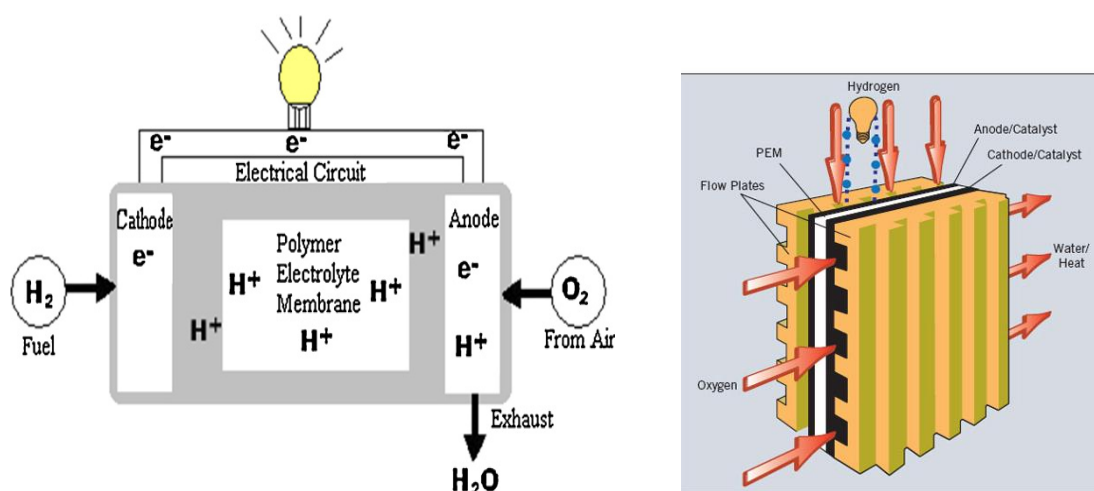
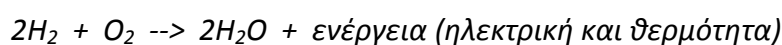


Εικόνα 1.1. Μερικές από τις χρήσεις των κυψελίδων καυσίμου (μεγάλες σταθερές εγκαταστάσεις, μικρότερα συστήματα, φορητές συσκευές, μεταφορά, διακίνηση υλικών).

1.1 Αρχές λειτουργίας και χαρακτηριστικά των κυψελών καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου παράγουν ηλεκτρική και θερμική ενέργεια μέσω ηλεκτροχημικής αντίδρασης η οποία στην πραγματικότητα είναι η αντίστροφη αντίδραση ηλεκτρόλυσης. Συμβαίνει μεταξύ του οξυγόνου και του υδρογόνου προς σχηματισμό νερού. Υπάρχει ποικιλία σχεδίων στις κυψέλες καυσίμου τα οποία έχουν κοινή αρχή λειτουργίας αλλά διαφέρουν κυρίως στα χημικά χαρακτηριστικά του ηλεκτρολύτη.

Παρακάτω περιγράφεται η ηλεκτροχημική αντίδραση και στο σχήμα 1.1 απεικονίζεται η βασική αρχή λειτουργίας των κυψελών καυσίμου.

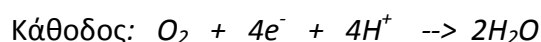
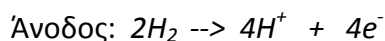


Σχήμα 1.1. Σχηματική παράσταση της αρχής λειτουργίας ενός κελιού καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (τύπου PEM) και H_2 ως καύσιμο.

Μια κυψέλη καυσίμου αποτελείται από τέσσερα κύρια μέρη: την άνοδο, την κάθοδο, τον ηλεκτρολύτη και το εξωτερικό κύκλωμα. Η κάθοδος τροφοδοτείται συνεχώς με οξειδωτικό (αέρα) ενώ η άνοδος με αναγωγικό (καύσιμο). Στην άνοδο το υδρογόνο οξειδώνεται σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια, ενώ στην κάθοδο το οξυγόνο ανάγεται σε ιόντα οξυγόνου και αντιδρά με τα ιόντα υδρογόνου σχηματίζοντας νερό. Ο ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι ένα υγρό ή ένα στερεό και εκτός του ότι λειτουργεί ως μια ιοντική γέφυρα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, της ανόδου και της καθόδου, από πρακτική άποψη παίζει και το ρόλο του διαχωριστή των αντιδρώντων στα δύο μέρη της κυψέλης. Ανάλογα με τον ηλεκτρολύτη, είτε πρωτόνια είτε ιόντα οξειδίων μεταφέρονται μέσω του ηλεκτρολύτη που φέρεται

ως αγωγός για τα ιόντα και ως μονωτής για τα ηλεκτρόνια, ενώ τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος για να παρέχουν ηλεκτρική ενέργεια. Ωστόσο, οι κυψέλες καυσίμου συχνά παράγουν πολύ μικρή ποσότητα ρεύματος εξαιτίας της μικρής περιοχής επαφής μεταξύ των ηλεκτροδίων, του ηλεκτρολύτη και του αερίου. Ένα άλλο στοιχείο που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη είναι η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων. Για να αυξηθεί η απόδοση των κυψελών καυσίμου και να μεγιστοποιηθεί η περιοχή επαφής χρειάζεται ένα λεπτό στρώμα ηλεκτρολύτη με επίπεδα πορώδη ηλεκτρόδια για τη διείσδυση του αερίου.

Η αντίδραση μεταξύ οξυγόνου και υδρογόνου προς παραγωγή νερού διαφέρει ανάλογα με τον τύπο του κελιού καυσίμου. Σε μια κυψέλη καυσίμου με ηλεκτρολύτη οξέος, ηλεκτρόνια και πρωτόνια αποδεδμεύονται από το αέριο υδρογόνο που ιοντίζεται στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια περνάνε μέσα από ένα ηλεκτρικό κύκλωμα και κινούνται προς την κάθοδο ενώ τα πρωτόνια διακινούνται μέσω ηλεκτρολύτη προς την κάθοδο. Αυτή η ανταλλαγή αποδίδει ηλεκτρική ενέργεια. Ταυτόχρονα, το νερό σχηματίζεται ως αποτέλεσμα της αντίδρασης μεταξύ ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο και πρωτονίων από τον ηλεκτρολύτη. Έτσι, η ηλεκτροχημική αντίδραση επιτελείται σε δύο μέρη ή αλλιώς δύο ημιαντιδράσεις ή αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου πραγματοποιούνται στα δύο ηλεκτρόδια του κελιού:



Στο εξωτερικό κύκλωμα επομένως ρέουν ηλεκτρόνια, σε αντίθεση με το εσωτερικό του κελιού (στον ηλεκτρολύτη) όπου μετακινούνται ιόντα. Η μεταφορά των ιόντων γίνεται αυθόρμητα και η κατευθυνόμενη αυτή κίνησή τους συνεχίζεται όσο τα τμήματα του κελιού τροφοδοτούνται συνεχώς με καύσιμο και οξειδωτικό και εφόσον το εξωτερικό κύκλωμα είναι κλειστό με κάποιο εξωτερικό φορτίο αντίστασης, ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί ο κύκλος του ηλεκτρονιακού φορτίου.

Ανάλογα με το καύσιμο που χρησιμοποιείται και τον ηλεκτρολύτη πραγματοποιούνται διαφορετικές χημικές αντιδράσεις. Κύριο προϊόν της λειτουργίας όλων των κελιών είναι το ηλεκτρικό ρεύμα. Οι αντιδράσεις σε μία απλή κυψέλη καυσίμου μπορούν να παράγουν μεταξύ 0,5 και 0,9 Volts (συνήθως 0,7V). Προκειμένου να παραχθούν μεγαλύτερες τάσεις, είναι απαραίτητο να συνδυαστούν

αρκετές μεμονωμένες κυψέλες οι οποίες τοποθετούνται σε σειρά και αποτελούν τη συστοιχία κελιών καυσίμου (fuel cell stack). [1-7]

1.2 Ιστορικά στοιχεία

Ο Ουαλός Sir William Robert Grove πρωτοστάτησε στην ανακάλυψη των κυψελών καυσίμου το 1839 και εισήγαγε την έννοια της κυψέλης καυσίμου υδρογόνου με την ανακάλυψη της μπαταρίας αερίου. Βυθίζοντας δύο ηλεκτρόδια λευκοχρύσου από τη μία άκρη σε διάλυμα θειικού οξέος και τις άλλες άκρες χωριστά σε δοχεία οξυγόνου και υδρογόνου, περνούσε ένα σταθερό ρεύμα μεταξύ των ηλεκτροδίων. Τα σφραγισμένα δοχεία περιείχαν και νερό μαζί με τα αντίστοιχα αέρια και ο Grove παρατήρησε ότι το επίπεδο του νερού ανυψωνόταν καθώς περνούσε το ρεύμα. Η πιο σημαντική παρατήρηση του Grove ήταν η ανάγκη για μια ικανή περιοχή δράσης μεταξύ του αερίου, του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτροδίου. Οι Mond και Langer βελτίωσαν το κελί του Grove δημιουργώντας τη νέα γενιά κελιών καυσίμου, όπου τα ηλεκτρόδια ήταν πορώδη και σε σχήμα τριών διαστάσεων. Επίσης, με την εδραίωση του άνθρακα ως καύσιμο διαπίστωσαν ότι μπορεί να αποτελέσει πηγή υδρογόνου για το κελί καυσίμου υδρογόνου, αντίθετα με τον Grove που πίστευε ότι μπορούσε να χρησιμοποιηθεί μόνο το υδρογόνο.

Κορυφαίοι ερευνητές στα τέλη του 19^{ου} και αρχές 20^{ου} αιώνα στον τομέα των κυψελών καυσίμου ήταν οι William W. Jacques και Emil Baur. Αναμφισβήτητα, ο Thomas Francis Bacon σημείωσε σπουδαία πρόοδο στην τεχνολογία των κυψελών· ανέπτυξε το πρώτο κελί καυσίμου με πρακτική εφαρμογή. Το κελί μετέτρεπε αέρα και νερό απευθείας σε ηλεκτρισμό μέσω ηλεκτροχημικών διεργασιών. Το 1939 κατασκεύασε κελί με ηλεκτρόδια νικελίου που λειτουργούσε σε υψηλή πίεση (200 atm) ώστε να εμποδίσει τη διαρροή του ηλεκτρολύτη στους πόρους των ηλεκτροδίων. Το 1959 με τη στήριξη της εταιρίας Marshall Aerospace παρουσίασε μια μονάδα κυψέλης καυσίμου με 40 κελιά από 5kW και 60% απόδοση. Η NASA επίσης περιέλαβε τις κυψέλες καυσίμου στις δραστηριότητές της και τις χρησιμοποίησε στα προγράμματα Gemini (PEMFCs) και Apollo (ACFCs).

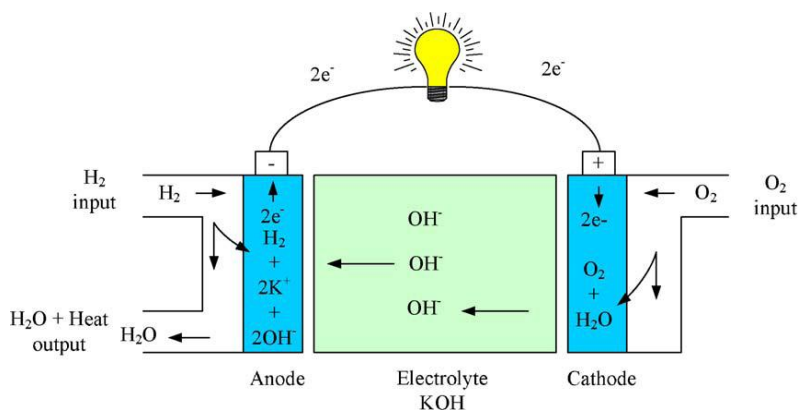
Συνεχείς δοκιμές και πειράματα πραγματοποιήθηκαν τις δεκαετίες του 20^{ου} αιώνα από διάφορους ερευνητές. Η ανάπτυξη από το 1970 και μετά χαρακτηρίζεται από τους εξής στόχους: την καταστολή των περιορισμών διάχυσης στα ηλεκτρόδια ώστε να επιτευχθεί μεγαλύτερη περιοχή δράσης, μείωση στα κόστη των καταλυτών, αυξημένη απόδοση και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής.

1.3 Τύποι κυψελών καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου διαφέρουν σύμφωνα με τη θερμοκρασία λειτουργίας τους, την απόδοση, τις εφαρμογές και το κόστος. Κατηγοριοποιούνται με βάση το καύσιμο και τον ηλεκτρολύτη σε 6 κύριες ομάδες:

1.3.1 Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC – Alkaline Fuel Cells)

Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου παράγουν ηλεκτρική ενέργεια χρησιμοποιώντας αλκαλικό ηλεκτρολύτη καυστικού καλίου (KOH) σε υδατικό διάλυμα. Η παρουσία των ιόντων υδροξυλίου που κινούνται μέσω του ηλεκτρολύτη επιτρέπει στο κύκλωμα να λειτουργήσει και να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια (σχ. 1.2).



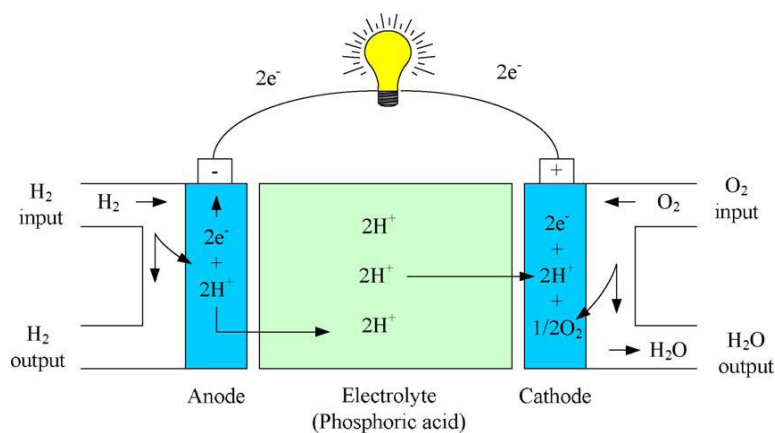
Σχήμα 1.2. Αρχή λειτουργίας αλκαλικών κυψελών καυσίμου (AFC) [4].

Τα αλκαλικά κελιά καυσίμου γενικά λειτουργούν σε θερμοκρασίες μεταξύ 60 και 90°C, αν και πιο πρόσφατοι σχεδιασμοί μπορούν να λειτουργήσουν και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ταξινομούνται ως κελιά καυσίμου με χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας και χαμηλό κόστος καταλύτη. Ο πιο κοινός καταλύτης σε αυτό τον τύπο κελιών είναι το νικέλιο. Η ηλεκτρική απόδοσή τους είναι περίπου 60% και η απόδοση συμπαραγωγής πάνω από 80%.

Τα αλκαλικά κελιά καυσίμου έχουν το πλεονέκτημα ότι παρέχουν τις υψηλότερες ηλεκτρικές αποδόσεις από όλα τα κελιά αλλά λειτουργούν σωστά μόνο με τροφοδοσία πολύ καθαρών αερίων και αυτός είναι σημαντικός περιορισμός στη χρήση τους. [2]

1.3.2 Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cells)

Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος χρησιμοποιούν ηλεκτρόδια χαρτιού άνθρακα και ηλεκτρολύτη υγρό φωσφορικό οξύ (H_3PO_4). Η ιοντική αγωγιμότητα του φωσφορικού οξέος είναι χαμηλή σε χαμηλές θερμοκρασίες και έτσι τα PAFC λειτουργούν στο εύρος 150-220 °C. Ο φορέας φορτίου είναι το ιόν υδρογόνου (H^+ ή πρωτόνιο). Περνάνε από την άνοδο στην κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη και τα ηλεκτρόνια που αποβάλλονται επιστρέφουν στην κάθοδο μέσω του εξωτερικού κυκλώματος παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα. Στην πλευρά της καθόδου σχηματίζεται το νερό ως αποτέλεσμα της αντίδρασης μεταξύ ηλεκτρονίων, πρωτονίων και οξυγόνου παρουσία καταλύτη λευκοχρύσου για να επιταχύνει τις αντιδράσεις.

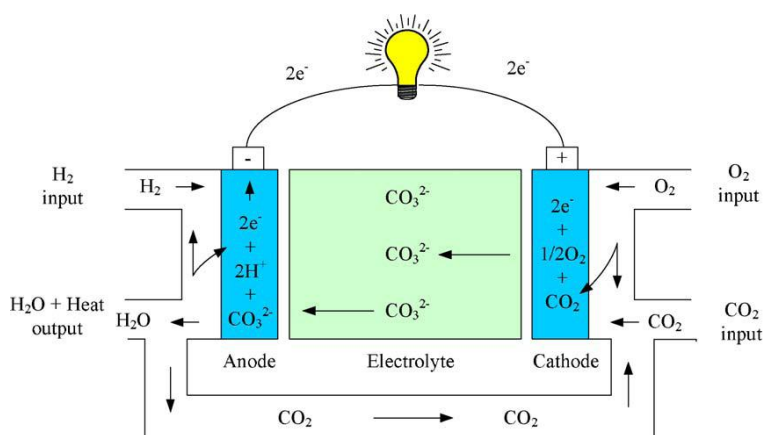


Σχήμα 1.3. Αρχή λειτουργίας κελιών καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC) [4].

Τα PAFC δε χρειάζονται καθαρό οξυγόνο για τη λειτουργία τους αφού το CO_2 δεν επηρεάζει τον ηλεκτρολύτη ή την απόδοση του κελιού. Μπορούν να λειτουργήσουν με αέρα ή και με αναμορφωμένα ορυκτά καύσιμα. Επιπλέον, το φωσφορικό οξύ έχει χαμηλότερη πτητικότητα και μακροχρόνια σταθερότητα. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά τους καθώς και η απλή κατασκευή τους τα κατέστησαν προϊόντα που εισήχθησαν νωρίτερα στο εμπόριο σε σχέση με τους υπόλοιπους τύπους κυψελών καυσίμου. Χρησιμοποιούνται κυρίως σε στατικές μονάδες παραγωγής ισχύος. Η ηλεκτρική απόδοσή τους είναι μεταξύ 40 και 50% και η απόδοση συμπαραγωγής περίπου 85%. [2,4,7]

1.3.3 Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cells)

Τα MCFC είναι κελιά καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας (600-700 °C), γεγονός που αποτελεί πλεονέκτημα αλλά και μειονέκτημα για τη χρήση τους. Ως ηλεκτρολύτη χρησιμοποιούν μείγμα τηγμένου ανθρακικού άλατος αιωρημένο σε μια πορώδη, χημικώς αδρανή μήτρα στερεού ηλεκτρολύτη β-αλούμινας (σχ. 1.4). Στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας τους οφείλεται η δυνατότητα για εσωτερική αναμόρφωση. Στην άνοδο πραγματοποιούνται αντιδράσεις αναμόρφωσης και οξείδωσης από τα ανθρακικά ιόντα και παράγονται ηλεκτρόνια, ενώ στην κάθοδο με αναγωγή παράγονται νέα ανθρακικά ιόντα.



Σχήμα 1.4. Αρχή λειτουργίας κελιών καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC) [4].

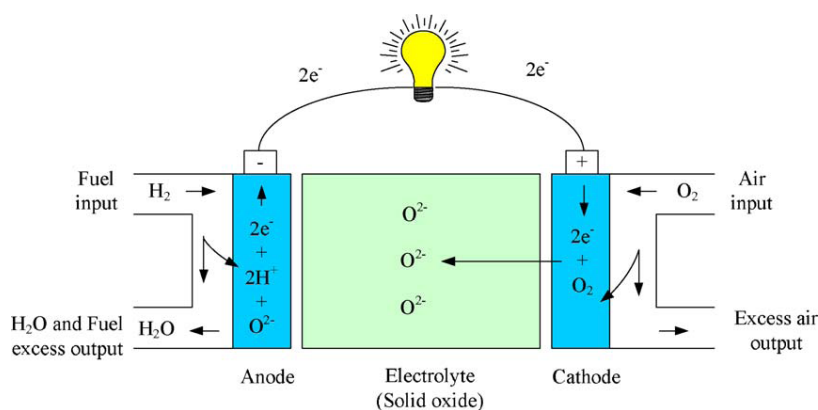
Τα κελιά καυσίμου αυτού του τύπου μπορούν να επιτύχουν ηλεκτρική απόδοση 50% ή και 70% εφόσον συνδυαστούν με άλλες πηγές παραγωγής ισχύος. Μπορούν απευθείας να τροφοδοτούνται με υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα, φυσικό αέριο και προπάνιο. Επιπλέον, για τη λειτουργία τους δεν απαιτούνται καταλύτες πολύτιμων μετάλλων ή ιδιαίτερη υποδομή για την εγκατάστασή τους. Ωστόσο, χρειάζεται μεγάλο χρονικό διάστημα για να φτάσουν τη θερμοκρασία λειτουργίας και την παραγωγή ενέργειας. [2,4,7]

1.3.4 Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC – Solid Oxide Fuel Cells)

Οι κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη είναι κελιά υψηλής θερμοκρασίας (συνήθως 800-1000°C) με στερεό κεραμικό ηλεκτρολύτη μεταλλικού οξειδίου και

θεωρούνται τα πλέον υποσχόμενα κελιά για παραγωγή ενέργειας μεγάλης κλίμακας.

Τα SOFC γενικά χρησιμοποιούν ένα μείγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα που σχηματίζεται από την εσωτερική αναμόρφωση καυσίμου υδρογονανθράκων και αέρα ως οξειδωτικό. Η ζιρκόνια σταθεροποιημένη με ύτριο (YSZ) είναι ο πλέον χρησιμοποιημένος ηλεκτρολύτης για αυτό τον τύπο κελιών εξαιτίας της χημικής και θερμικής σταθερότητάς του και της καθαρής ιοντικής αγωγιμότητας. Για τα ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται μέταλλα όπως το νικέλιο ή το κοβάλτιο. Το οξυγόνο ανάγεται στην αντίδραση αναγωγής στην κάθοδο (ηλεκτρόδιο αέρα) στους 1000 °C, ενώ η οξείδωση του καυσίμου γίνεται στην άνοδο (σχ. 1.5).



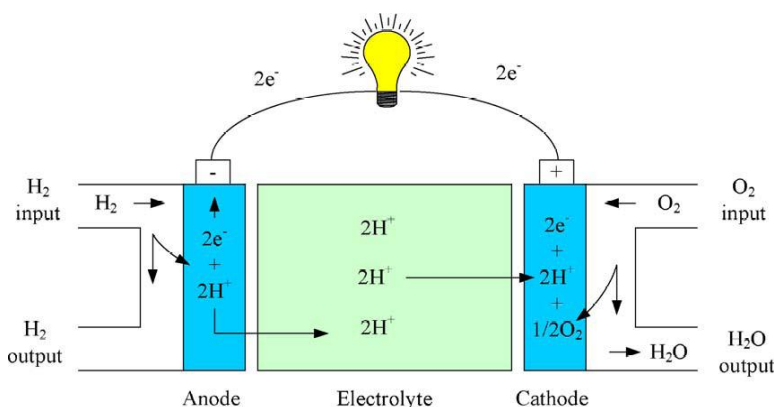
Σχήμα 1.5. Αρχή λειτουργίας κυψελών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) [4].

Οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας των SOFC πέραν της εσωτερικής αναμόρφωσης προσφέρουν και τη δυνατότητα απευθείας οξείδωσης του καυσίμου στην άνοδο ενώ είναι πιθανός και ο συνδυασμός τους με άλλα συστήματα παραγωγής ενέργειας επιτυγχάνοντας απόδοση συμπαραγωγής έως και 70-80%. Επιπλέον, είναι θετικό ότι ο ηλεκτρολύτης είναι στερεός και δεν υπάρχουν διαρροές όπως μπορεί να συμβεί στα MCFC. Από την άλλη πλευρά, οι μεγάλοι χρόνοι εκκίνησης και ψύξης καθώς και διάφορα θέματα μηχανικής και χημικής συμβατότητας περιορίζουν τη χρήση τους. Τα SOFC όπως τα MCFC μπορούν να προσεγγίσουν 50-60% ηλεκτρική απόδοση και 85% ολική θερμική απόδοση. [2,4,7]

1.3.5 Κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης ή μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC – Proton Exchange Membrane/Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells)

Στις κυψέλες καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων το υδρογόνο ενεργοποιείται από τον καταλύτη για να σχηματίσει ιόν πρωτονίου και να αποβάλλει ηλεκτρόνιο στην άνοδο. Το πρωτόνιο περνάει μέσα από τη μεμβράνη πολυμερούς ενώ το ηλεκτρόνιο αναγκάζεται να περάσει από το εξωτερικό κύκλωμα και να παράγει ηλεκτρισμό. Το ηλεκτρόνιο τότε ρέει πίσω προς στην κάθοδο και αλληλεπιδρά με το οξυγόνο και το ιόν πρωτονίου προς σχηματισμό νερού (σχ. 1.6).

Τα PEMFC αποτελούνται από διπολικές πλάκες και διάταξη μεμβρανών ηλεκτροδίων. Η διάταξη ηλεκτροδίων συνίσταται από ένα στρώμα διεσπαρμένου καταλύτη, επίστρωση άνθρακα ή στρώμα διάχυσης αερίου και τη μεμβράνη. Η μεμβράνη είναι για να μεταφέρει τα πρωτόνια από την άνοδο στην κάθοδο και να εμποδίσει τη διέλευση των ηλεκτρονίων και των αντιδρώντων. Το στρώμα διάχυσης αερίου είναι για την ομοιόμορφη πρόσβαση του καυσίμου.

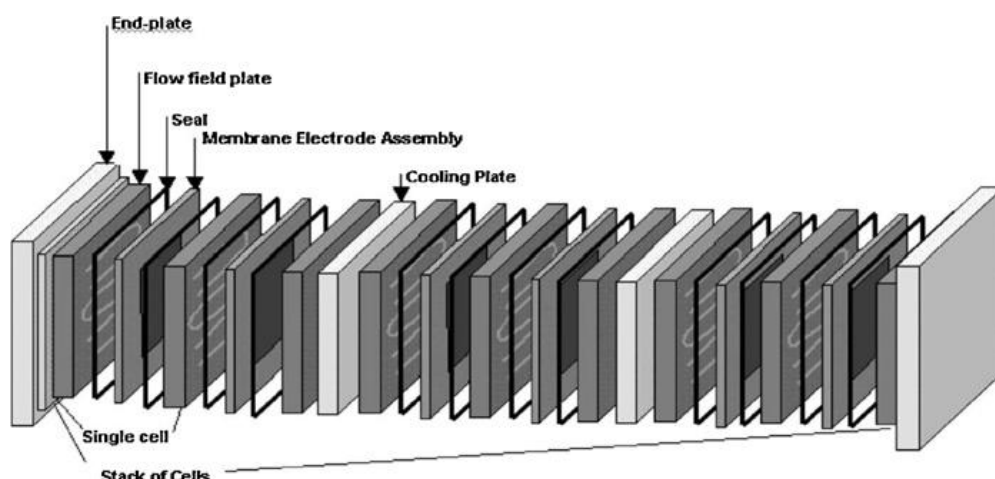


Σχήμα 1.6. Αρχή λειτουργίας κυψελών καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC) [4].

Τα PEMFC είναι κελιά καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας μεταξύ 60 και 100 °C. Αποτελούν συμπαγή συστήματα χαμηλού βάρους με ταχεία διαδικασία εκκίνησης. Επίσης έχουν μεγάλο χρόνο ζωής και είναι οικονομική η κατασκευή τους. Από άποψη απόδοσης, επιτυγχάνεται υψηλότερη απόδοση όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία λειτουργίας και αυτό οφείλεται στον υψηλότερο ρυθμό αντίδρασης. Ωστόσο, θερμοκρασίες λειτουργίας πάνω από 100 °C μπορούν να εξατμίσουν το νερό προκαλώντας αφυδάτωση στη μεμβράνη η οποία οδηγεί σε μείωση της

αγωγιμότητας των πρωτονίων της μεμβράνης. Η ηλεκτρική απόδοσή τους είναι μεταξύ 40 και 50%.

Οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης χρησιμοποιούνται συνήθως σε κινητές και σταθερές οικιακές/εμπορικές εφαρμογές. Ωστόσο, πιο κατάλληλη θεωρείται η χρήση τους στον τομέα μεταφορών αφού παρέχουν συνεχή ηλεκτρική ενέργεια με υψηλή απόδοση και πυκνότητα ισχύος. Τα PEMFC παρέχουν μία τάξη μεγέθους υψηλότερη πυκνότητα ισχύος από κάθε άλλο τύπο κελιού. Η χρήση στερεού πολυμερικού ηλεκτρολύτη ελαχιστοποιεί τα θέματα διάβρωσης και ασφάλειας που σχετίζονται με τα κελιά καυσίμου υγρού ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, δεν απαιτούν ιδιαίτερη συντήρηση καθώς δεν περιέχουν κινούμενα μέρη στις συστοιχίες κελιών (σχ. 1.7) παραγωγής ενέργειας. Ιδιαίτερη όμως προσοχή απαιτείται για την απομάκρυνση του CO, καθώς οι ανοδικοί καταλύτες σε αυτό τον τύπο κυψελίδων είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι στην παρουσία του μονοξειδίου του άνθρακα. [2,4,5,7]



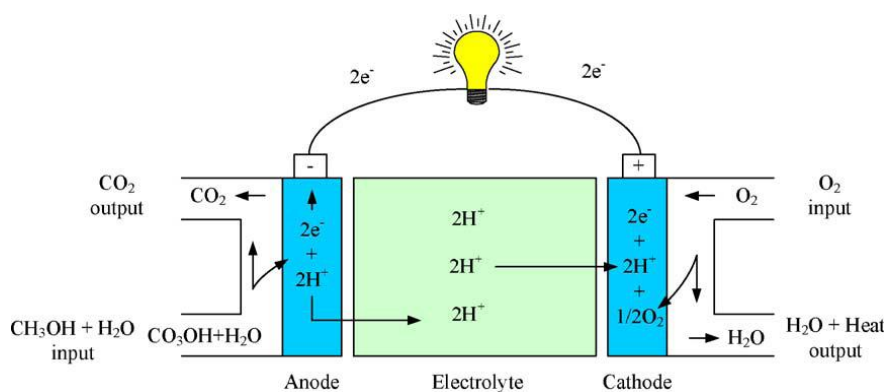
Σχήμα 1.7. Συστοιχία κυψελών καυσίμου (PEMFC).

1.3.6 Κυψέλες καυσίμου απευθείας μετατροπής μεθανόλης (DMFC – Direct Methanol Fuel Cells)

Οι κυψέλες καυσίμου απευθείας μετατροπής μεθανόλης είναι προχωρημένος τύπος των PEMFC. Είναι κατάλληλη πηγή ενέργειας για σκοπούς φορητής

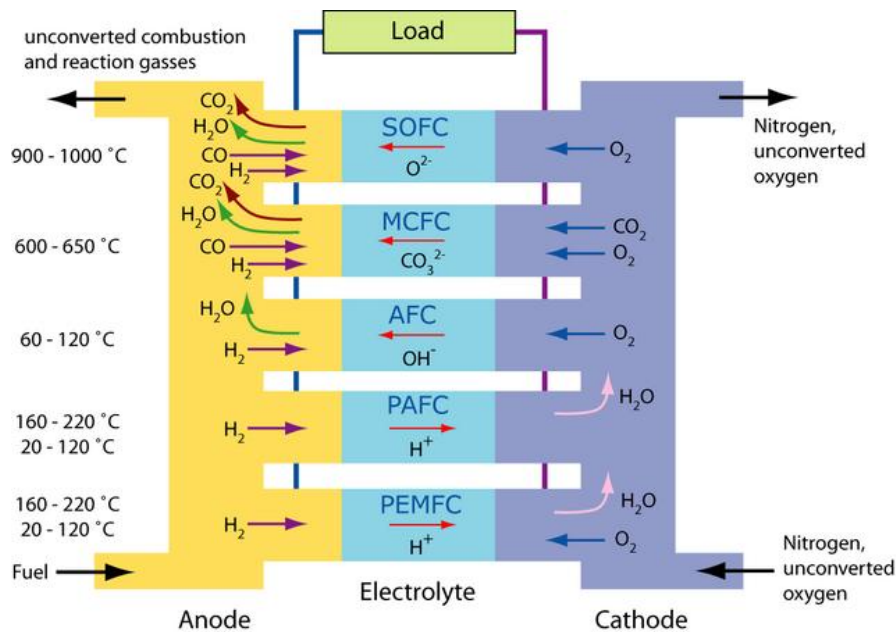
παραγωγής, λόγω της λειτουργίας τους σε χαμηλές θερμοκρασίες (60-200 °C), του μεγάλου χρόνου ζωής και του γρήγορου ανεφοδιασμού τους.

Η ενεργειακή πηγή των συστημάτων DMFC είναι η μεθανόλη. Στην άνοδο η μεθανόλη μετασχηματίζεται σε διοξείδιο του άνθρακα, ενώ στην κάθοδο ατμός ή νερό σχηματίζεται από οξυγόνο του αέρα (σχ. 1.8). Η μεθανόλη αποτελεί μια ενδιαφέρουσα επιλογή καυσίμου γιατί μπορεί να παραχθεί από το φυσικό αέριο ή από βιομάζα, που είναι ανανεώσιμη πηγή. Έχει το πλεονέκτημα της υψηλής ειδικής πυκνότητας ενέργειας (αφού είναι σε υγρή μορφή στις συνθήκες λειτουργίας) και η ήδη υπάρχουσα υποδομή καυσίμων μπορεί να προσαρμοστεί εύκολα στη μεθανόλη. Τα κελιά αυτά μπορούν να λειτουργήσουν με υγρά ή αέρια μίγματα μεθανόλης-νερού.



Σχήμα 1.8. Αρχή λειτουργίας κυψελών καυσίμου απευθείας μετατροπής μεθανόλης (DMFC) [4].

Παρόλο που οι κυψέλες καυσίμου λειτουργούν με παρόμοιο τρόπο, τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά κάθε είδους οδηγούν στις εξής εκτιμήσεις: οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC) είναι οι πιο αποδοτικές (60%), ακολουθούμενες από τις κυψέλες πολυμερικής μεμβράνης (58%) και τηγμένων ανθρακικών (47%) όσον αφορά την απόδοση ισχύος. Ενώ οι AFC είναι οι πιο αποδοτικές, οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης ή μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) είναι ιδανικές για εφαρμογές μεταφοράς, όπως σε αυτοκίνητα και λεωφορεία. Οι κυψελίδες τύπου DMFC και PAFC είναι οικονομικά αποτελεσματικές, ωστόσο πάσχουν από χαμηλή απόδοση. Οι κυψελίδες τύπου SOFC και MCFC παρουσιάζουν υψηλή απόδοση συμπαραγωγής (CHP). [2, 4, 7]



Σχήμα 1.9. Μηχανισμοί και θερμοκρασίες λειτουργίας των διάφορων τύπων κελιών [12].

1.4 Η χρήση του υδρογόνου στα οχήματα κυψελών καυσίμου (Fuel Cell Vehicles- FCVs)

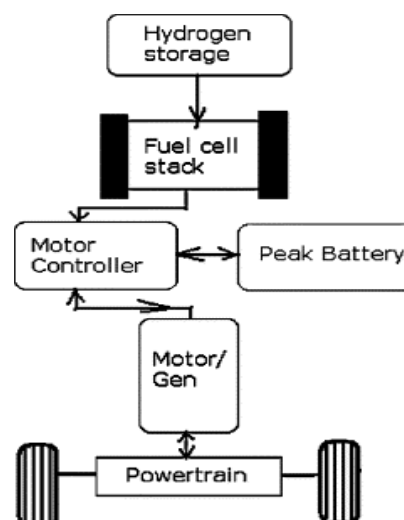
Πολλές αυτοκινητοβιομηχανίες έχουν στρέψει τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον τους στην έρευνα και την κατασκευή οχημάτων που λειτουργούν με κυψέλες καυσίμου υδρογόνου. Τα οχήματα κυψελών καυσίμου με υδρογόνο σε σχέση με τα συμβατικά οχήματα μηχανής εσωτερικής καύσης παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα και αποτελούν υποσχόμενα υποκατάστατα, καθώς είναι πιο αποδοτικά, απλά, ασφαλή και με αφθονία καυσίμου χωρίς περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Μια μηχανή βενζίνης είναι λιγότερο από 20% αποδοτική στη μετατροπή της χημικής ενέργειας της βενζίνης σε ηλεκτρική ενέργεια που κινεί το όχημα υπό κανονικές συνθήκες οδήγησης. Τα FCVs είναι πολύ περισσότερο αποδοτικά, αφού χρησιμοποιούν το 40-60% της ενέργειας του καυσίμου που αντιστοιχεί σε περισσότερο από 50% μείωση στην κατανάλωση καυσίμου. Επιπλέον, το έργο εξόδου των FCVs ποικίλει από 50 έως 250kW και παράγουν μεγαλύτερο έργο εξόδου σε σχέση με τα συμβατικά οχήματα για την ίδια ποσότητα καυσίμου. Η απόδοση των FCVs είναι μεγαλύτερη κατά 30-90% και έχουν μηδενικές εκπομπές ρύπων, αφού παράγουν μόνο θερμότητα, νερό και ηλεκτρισμό. Επίσης, έχουν πολύ απλή δομή· είναι στερεές διατάξεις χωρίς κινούμενα μέρη και έτσι είναι εκ φύσεως

αθόρυβες συσκευές και με μικρούς κραδασμούς. Η απουσία μηχανικών μερών σημαίνει επίσης σημαντική μείωση του κόστους συντήρησης που απαιτείται στα συμβατικά οχήματα.

Το υδρογόνο ως ενεργειακός φορέας είναι εξαιρετικά υποσχόμενο για το μέλλον καθώς έχει πλήθος θετικών χαρακτηριστικών. Είναι το αφθονότερο στοιχείο στη φύση και έτσι ο παγκόσμιος ανεφοδιασμός του είναι θεωρητικά ανεξάντλητος. Μπορεί να ληφθεί από όλες τις παρούσες μορφές παραγωγής ενέργειας (π.χ. ορυκτά καύσιμα, πυρηνική ενέργεια, ανανεώσιμες πηγές). Βασικές διεργασίες παραγωγής μίγματος πλούσιου σε υδρογόνο αποτελούν η ηλεκτρόλυση, αεριοποίηση του άνθρακα ή της βιομάζας και η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων. Το ποσό ενέργειας που παράγεται από την καύση του υδρογόνου είναι μεγαλύτερο από αυτό που ελευθερώνεται από κάθε άλλο καύσιμο με κατώτερη θερμογόνο δύναμη 2,4, 2,8 και 4 φορές υψηλότερη από αυτή του μεθανίου, της βενζίνης και του άνθρακα αντίστοιχα.

Σχήμα 1.10. Τυπική παράσταση ενός οχήματος κυψέλης καυσίμου. Περιλαμβάνονται το σύστημα αποθήκευσης υδρογόνου, η συστοιχία κελιών καυσίμου, ο συσσωρευτής, ο ηλεκτρικός κινητήρας και το σύστημα μετάδοσης κίνησης [10].



Ωστόσο, υπάρχουν και ορισμένα βασικά προβλήματα που σχετίζονται με τη χρήση του υδρογόνου στις κυψέλες καυσίμου, τα οποία ακόμα δεν έχουν επιλυθεί, και καθιστούν την εφαρμογή και διάδοση των τεχνολογιών των κελιών ακόμα πιο δύσκολη. Τα προβλήματα αυτά αφορούν κυρίως την παραγωγή, αποθήκευση και μεταφορά του υδρογόνου και το υψηλό κόστος που απαιτείται σε όλα αυτά τα στάδια ώστε να μπορεί πρακτικά να χρησιμοποιηθεί στα κινούμενα οχήματα.

Το υδρογόνο είναι τόσο καθαρό όσο και η μέθοδος παραγωγής του, γεγονός που δημιουργεί περιορισμούς στη χρήση του στις κυψέλες καυσίμου τύπου PEM που απαιτούν υδρογόνο υψηλής καθαρότητας. Επίσης, οικονομικά αλλά και περιβαλλοντικά θέματα στις διάφορες μεθόδους παραγωγής υδρογόνου παρακωλύουν την ενσωμάτωσή του στο ενεργειακό δίκτυο. Επιπλέον, εφόσον παραχθεί το υδρογόνο, η μεταφορά και αποθήκευσή του έχει υψηλό κόστος και είναι δύσκολη, εξαιτίας της χαμηλής ενεργειακής του πυκνότητας κατ' όγκο. Η ενεργειακή πυκνότητα του υδρογόνου είναι περίπου 20 kWh/kg ενώ η αντίστοιχη τιμή για το μεθάνιο είναι 10 kWh/kg και για την περίπτωση μίγματος μεθανόλης – νερού, η αντίστοιχη τιμή περιορίζεται σε 2 kWh/kg. Όμως, σε κατ' όγκο θεώρηση μειώνεται σημαντικά η ενεργειακή πυκνότητα του αερίου ή υγροποιημένου υδρογόνου. Στους τρόπου αποθήκευσης υδρογόνου αναφέρονται τα συστήματα αποθήκευσης (i) συμπιεσμένου αερίου H_2 , (ii) υδριδίου μετάλλου, (iii) υγρού υδρογόνου. Στα μειονεκτήματα της χρήσης υδρογόνου προστίθεται και ο περιορισμένος αριθμός σταθμών ανεφοδιασμού και η περιορισμένη αυτονομία σε σχέση με τα συμβατικά οχήματα.

Παρά τα πολλά και σπουδαία πλεονεκτήματα που εμφανίζει το υδρογόνο ως καύσιμο, οι παραπάνω λόγοι περιορίζουν την ευρεία χρήση του στις κινητές εφαρμογές. Το υδρογόνο μπορεί με κατάλληλους τρόπους να παράγεται σε εγκαταστάσεις και να αποθηκεύεται στο όχημα ή να παράγεται επιτόπου στο όχημα (on-board) σε μια μονάδα επεξεργασίας καυσίμου που μετατρέπει καύσιμα όπως φυσικό αέριο, βενζίνη ή μεθανόλη σε ένα αέριο μίγμα πλούσιο σε υδρογόνο. Σχετικά με την επεξεργασία των καυσίμων για τη χρήση τους στις κυψέλες καυσίμου γίνεται αναφορά στο κεφάλαιο 3.

Βιβλιογραφικές αναφορές 1^{ου} Κεφαλαίου

- [1] Ι. Γεντεκάκης 'Ατμοσφαιρική Ρύπανση · Επιπτώσεις, έλεγχος & εναλλακτικές τεχνολογίες' Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2^η έκδοση (2010), κεφ.13
- [2] S. Mekhilef, R. Saidur, A. Safari 'Comparative study of different fuel cell technologies' Renewable and Sustainable Energy Reviews 2012, v.16, p.981
- [3] Γ. Γούλα 'Κινητική, ηλεκτροκινητική συμπεριφορά και ηλεκτροδιακά φαινόμενα σε κυψελίδες καυσίμου για αντιδράσεις που σχετίζονται με τον έλεγχο ρυπογόνων εκπομπών', Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης 2009
- [4] J.M. Andu' jar, F. Segura 'Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries' Renewable and Sustainable Energy Reviews 2009, v.13, p. 2309
- [5] A. F. Ghenciu 'Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems' Current Opinion in Solid State and Materials Science 2002, v.6, p.389
- [6] Η. Γαβριελάτος, «Ανθεκτικά στην εναπόθεση άνθρακα διμεταλλικά ανοδικά ηλεκτρόδια κυψελίδων καυσίμου με στερεό ηλεκτρολύτη», Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών 2008
- [7] Chunshan Song 'Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century' Catalysis Today 2002, v.77, p.17
- [8] G. Marban, T. Valdes-Solis 'Towards the hydrogen economy?' International Journal of Hydrogen Energy 2007, v.32, p.1625
- [9] S. Blanchette Jr. 'A hydrogen economy and its impact on the world as we know it' Energy Policy 2008, v.36, p.522
- [10] V. Ananthackar, J.J. Duffy 'Efficiencies of hydrogen storage systems onboard fuel cell vehicles' Solar Energy 2005, v.78, p.687
- [11] A. Ersoz, H. Olgun, S. Ozdogan, 'Reforming options for hydrogen production from fossil fuels for PEM fuel cells' Journal of Power Sources 2006, v.154, p. 67
- [12] <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/printall.php> (University of Cambridge)

Κεφάλαιο 2.

Η ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΣΤΙΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Η κατάλυση αποτελεί μια από τις σπουδαιότερες τεχνολογίες στη σύγχρονη βιομηχανική οικονομία. Περίπου 90% των χημικών και των υλικών παράγονται χρησιμοποιώντας την κατάλυση σε κάποιο στάδιο. Η πιο διαδεδομένη εφαρμογή κατάλυσης συναντάται στην αυτοκίνηση, όπου στα οχήματα προσαρμόζονται καταλυτικοί μετατροπείς για τη μείωση των ρύπων. Μια άλλη πολύ γνωστή εφαρμογή είναι η παραγωγή της αμμωνίας με καταλύτη Fe. Πρακτικά η κατάλυση εφαρμόζεται σε πλήθος αντιδράσεων και διεργασιών και η ζωή στο σύγχρονο κόσμο εξαρτάται από αυτή.

Η λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου είναι άλλη μια διαδικασία που βασίζεται σε καταλυτικές διεργασίες, και ειδικότερα στην ετερογενή κατάλυση, καθώς οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μπορούν να ευνοηθούν (ή το αντίθετο) από τα υλικά και τις συνθήκες λειτουργίας των κυψελίδων. Η επιλογή των υλικών που χρησιμοποιούνται στους διάφορους τύπους κελιών καυσίμου γίνεται έπειτα από ενδελεχή έρευνα σχετικά με την επίδραση των υλικών αυτών στις αντιδράσεις και στην τελική απόδοση του κελιού.

2.1 Βασικές έννοιες στην κατάλυση

Σύμφωνα με έναν απλοποιημένο ορισμό, η κατάλυση είναι η διαδικασία κατά την οποία μια αντίδραση πραγματοποιείται ταχύτερα με την παρουσία ενός καταλύτη. Ο καταλύτης είναι υλικό/ουσία που αυξάνει το ρυθμό της αντίδρασης και ενώ είναι άρρηκτα εμπλεκόμενο στην αλληλουχία της αντίδρασης, δε μεταβάλλει τη θερμοδυναμική ισορροπία της, δεν καταναλώνεται και αναγεννάται στο τέλος της. Εν γένει οι καταλύτες αποτελούνται από τρία μέρη: το φορέα, την ενεργό ύλη (φάση) και τους προωθητές. Η καταλυτική ενεργότητα αναφέρεται στο ρυθμό με τον οποίο επιτυγχάνεται η καταλυτική αντίδραση. Ένας άλλος πολύ σημαντικός όρος είναι η καταλυτική εκλεκτικότητα που αναφέρεται στο μέτρο της επιτάχυνσης της αντίδρασης που παράγει τα επιθυμητά προϊόντα έναντι αυτών

που παράγουν ανεπιθύμητα προϊόντα (σε περίπτωση που περισσότερες από μία αντιδράσεις είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτές).

Η βιομηχανική κατάλυση χωρίζεται σε δύο τύπους· την ετερογενή και την ομογενή. Οι περισσότερες βιομηχανικά καταλυόμενες διεργασίες ευρείας κλίμακας πραγματοποιούνται με ετερογενή κατάλυση, όπου ο καταλύτης και τα αντιδρώντα είναι σε διαφορετικές φάσεις. Για αυτό τον τύπο αντιδράσεων η διεπιφάνεια είναι κρίσιμη για την αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Η φύση του επιφανειακού στρώματος των ατόμων καθορίζει πόσο γρήγορα λαμβάνει χώρα μια αντίδραση και μικρές ποσότητες προσθέτων μπορούν να μειώσουν (δηλητηριάσουν) ή να αυξήσουν (προωθήσουν) το ρυθμό αντίδρασης. Δεν είναι μόνο η ποσότητα της επιφανειακής περιοχής, αλλά και η λεπτομερής σύνθεση και δομή που είναι σημαντικά για την απόδοση της αντίδρασης. [1-5]

2.2 Μέθοδοι παρασκευής στηριζόμενων καταλυτών

Πολλές είναι οι ιδιότητες του καταλύτη που πρέπει να ληφθούν υπόψη στα στάδια του σχεδιασμού και της παραγωγής προκειμένου να είναι αποτελεσματικός ο καταλύτης για μια συγκεκριμένη αντίδραση. Η καταλυτική ενεργότητα, η εκλεκτικότητα, τα χαρακτηριστικά απενεργοποίησης, η σταθερότητα, μηχανικές ιδιότητες και υδροδυναμικά χαρακτηριστικά είναι βασικά κριτήρια που χρησιμοποιούνται στην εκτίμηση ενός καταλύτη.

Τα θεμέλια στην παραγωγή του καταλύτη είναι οι σωστές κινητικές παράμετροι αντίδρασης, δηλαδή η υψηλή απόδοση προϊόντος στη μονάδα χρόνου και, έτσι, η σωστή ενεργός φάση είναι η βάση στην προετοιμασία του καταλύτη. Για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης, ο καταλύτης πρέπει συνήθως να έχει μεγάλη επιφάνεια εκτεθειμένη στο αντιδρόν, παρόλο που για κάποιες αντιδράσεις προτιμάται μέτρια ή μικρή επιφάνεια για να αποφευχθεί περαιτέρω αντίδραση ενδιάμεσου προϊόντος. Επίσης η μακροβιότητα είναι σημαντική παράμετρος στο σχεδιασμό του καταλύτη, και ενώ συχνά αγνοείται, είναι κρίσιμη για την αποτελεσματικότητα του κόστους μιας διεργασίας.

Οι στηριζόμενοι ή υποστηριγμένοι καταλύτες αποτελούνται από μία ενεργό φάση διεσπαρμένη σε ένα φορέα (υπόστρωμα). Η καταλυτική αντίδραση λαμβάνει χώρα στην εσωτερική επιφάνεια (π.χ. στους πόρους) του καταλύτη. Στο υπόστρωμα χρησιμοποιούνται σκληρά και χημικώς αδρανή υλικά με μεγάλη επιφάνεια, υψηλό πορώδες και υψηλά σημεία τήξης (π.χ. Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 κ.α.). Τα καλά υποστρώματα συνδυάζουν την καλή διασπορά (ομοιογένεια και σταθερότητα) με τον υψηλό

βαθμό θερμικής σταθερότητας. Επιπλέον, το υπόστρωμα θα πρέπει να καθιστά δυνατή τη δημιουργία ενός σωματιδίου μεγάλου σχήματος που να συνίσταται σε πολύ μικρούς κρυστάλλους ενεργού φάσης παρεμποδίζοντας όμως τη σύντηξή τους.

Η μέθοδος παρασκευής των καταλυτών καθώς και η ποιότητα των πρώτων υλών αναμφίβολα επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες του παραγόμενου καταλύτη. Ποικίλες μέθοδοι και τεχνικές σύνθεσης των καταλυτών έχουν αναπτυχθεί πειραματικά και εμπειρικά. Η επιλογή μιας εργαστηριακής μεθόδου για την παρασκευή συγκεκριμένου καταλύτη εξαρτάται από τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά που είναι επιθυμητά στην τελική του σύνθεση. Οι περισσότεροι καταλύτες είναι είτε μέταλλα διεσπαρμένα στη μορφή μικρών κρυσταλλιτών στην επιφάνεια ενός φορέα ή μεταλλοξείδια σε φορέα ή χωρίς φορέα. Οι πιο κοινές μέθοδοι παρασκευής στηριζόμενων καταλυτών είναι ο εμποτισμός, η ιοντοανταλλαγή, η προσρόφηση, η μέθοδος 'sol-gel' και η συγκαταβύθιση. Ακολουθεί η περιγραφή των δυο μεθόδων που χρησιμοποιούνται ευρέως και εφαρμόστηκαν και στην παρούσα εργασία.

2 Εμποτισμός ή Εμβάπτιση (impregnation). Είναι ίσως η απλούστερη και ευκολότερη μέθοδος για τη σύνθεση καταλυτών. Είναι μια διαδικασία κατά την οποία ορισμένος όγκος διαλύματος που περιέχει την πρόδρομη της ενεργού φάσης έρχεται σε επαφή με το στερεό υπόστρωμα, το οποίο στη συνέχεια ξηραίνεται για να απομακρυνθεί ο εμποτισμένος διαλύτης. Διακρίνονται δύο τεχνικές εμποτισμού, ανάλογα με τον όγκο του διαλύματος· ο ξηρός και ο υγρός εμποτισμός. Στον ξηρό εμποτισμό ο όγκος του διαλύματος κατάλληλης συγκέντρωσης είναι ίσος ή ελαφρώς μικρότερος από τον όγκο των πόρων του υποστρώματος. Η μέγιστη φόρτιση περιορίζεται από τη διαλυτότητα της πρόδρομης ουσίας στο διάλυμα. Στον υγρό εμποτισμό χρησιμοποιείται περίσσεια διαλύματος. Το σύστημα αφήνεται να ωριμάσει για ορισμένο χρόνο υπό ανάδευση και έπειτα χωρίζεται το στερεό με διήθηση και η περίσσεια διαλύτη απομακρύνεται με ξήρανση. Σε κάθε περίπτωση το εμποτισμένο υλικό ξηραίνεται τελικά και έπειτα πυρώνεται συνήθως σε ορισμένη θερμοκρασία που διασπά την πρόδρομη ένωση της ενεργού φάσης για να παράγει την τελική ενεργό φάση. Ο καταλύτης ενεργοποιείται με αναγωγή της μεταλλικής ένωσης και το μέγεθος και σχήμα του καταλύτη ορίζονται από το φορέα.

Και στις δύο τεχνικές εμποτισμού η μεταβλητή λειτουργίας είναι η θερμοκρασία η οποία επηρεάζει και τη διαλυτότητα της πρόδρομης και το ιξώδες του διαλύματος, και, κατά συνέπεια το χρόνο διαβροχής.

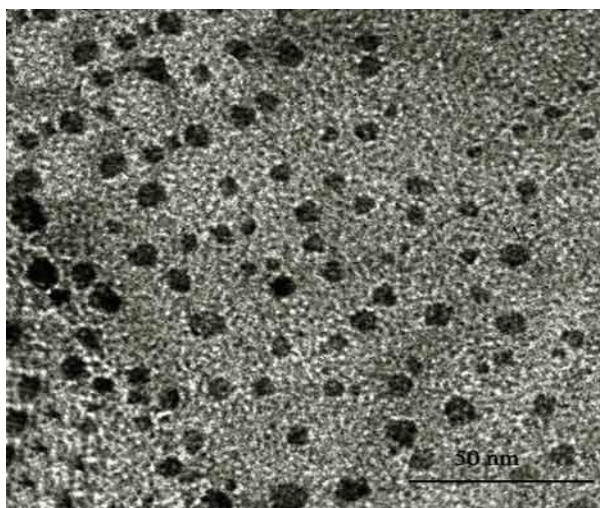
Γενικά, ο υγρός εμποτισμός χρησιμοποιείται στη σύνθεση καταλυτών χαμηλής φόρτισης και συγκεκριμένα καταλυτών με πολύτιμα μέταλλα όπου η διασπορά πρέπει να είναι υψηλή για να επιτευχθεί υψηλή ενεργότητα. [3, 5]

2 Καθίζηση (precipitation) και συγκαταβύθιση (co-precipitation). Η μέθοδος της καθίζησης περιλαμβάνει την ανάμιξη δύο ή περισσότερων διαλυμάτων τα οποία προκαλούν καθίζηση. Στη συγκαταβύθιση αναμιγνύονται τα πρόδρομα συστατικά και μετά πραγματοποιείται συγκαταβύθιση σε συγκεκριμένο pH με προσθήκη αλάτων, οξέων ή βάσεων. Η καθίζηση ακολουθείται από πλύση, ξήρανση, μορφοποίηση και πύρωση (στην περίπτωση μεταλλικών καταλυτών απαιτείται και αναγωγή).

Ένα καλό παράδειγμα αυτής της μεθόδου αποτελεί η παρασκευή του καταλύτη για τη σύνθεση της αμμωνίας: ένα μίγμα νιτρικών χαλκού, ψευδαργύρου και αργιλίου συγκαταβυθίζονται υπό ταχεία προσθήκη Na_2CO_3 . Το πηγμα που προκύπτει ωριμάζει (αφήνεται να αλλάξει αργά χημική και φυσική δομή), πλένεται ώστε να απομακρυνθούν τα ιόντα Na τα οποία θα άλλαζαν την εκλεκτικότητα προς μεθανόλη, και τελικά υφίσταται ξήρανση και πύρωση. Το τελικό ενεργό προϊόν είναι ένα μείγμα οξειδίου του χαλκού, οξειδίου του ψευδαργύρου και αλούμινας ως υπόστρωμα.

Η μέθοδος της καθίζησης στη σύνθεση των καταλυτών παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα, όπως, ότι παρέχει συνήθως πιο ομοιόμορφη ανάμιξη των διαφόρων συστατικών του καταλύτη και το τελικό σχήμα και μέγεθος του καταλύτη δεν περιορίζεται σ' αυτά των φορέων. Επίσης, μπορεί να γίνει καλύτερος έλεγχος του μεγέθους των πόρων και της κατανομής του. Ωστόσο, απαιτείται ο έλεγχος πολλών μεταβλητών στη διαδικασία, όπως η αποτελεσματική μίξη, η διαδικασία και η σειρά προσθήκης των διαλυμάτων, η θερμοκρασία, ο χρόνος ωρίμανσης του ιζήματος, η διήθηση και η διαδικασία πλύσης. Πρόβλημα μπορεί να παρουσιαστεί όταν ο καταλύτης αποτελείται από δύο ή περισσότερες μεταλλικές ενώσεις. Τότε η καθίζησή τους μπορεί να γίνει με διαφορετικούς ρυθμούς ή ακόμα και σε σειρά αντί συγχρόνως, επηρεάζοντας έτσι σημαντικά την τελική δομή του καταλύτη. Για την αποφυγή αυτού, πρέπει να ελέγχεται προσεκτικά η τιμή και οι μεταβολές του pH εφόσον πρόκειται για σύστημα πολλών συστατικών.

Η καθίζηση είναι η μέθοδος που προτιμάται για τη σύνθεση καταλυτών με φόρτιση μετάλλου μεγαλύτερη από 10-15%. [3, 5]



Εικόνα 2.1. Αποτύπωση υλικού λεπτών σωματιδίων σε υψηλή μεγένθυση. Καταλύτης Pt σε αλούμινα. Τα σωματίδια μετάλλου φαίνονται καλά διεσπαρμένα και με ομοιόμορφα μεγέθη. (Πηγή: *Centre national de la recherche scientifique* [7])

2.3 Διεργασίες απενεργοποίησης καταλυτών

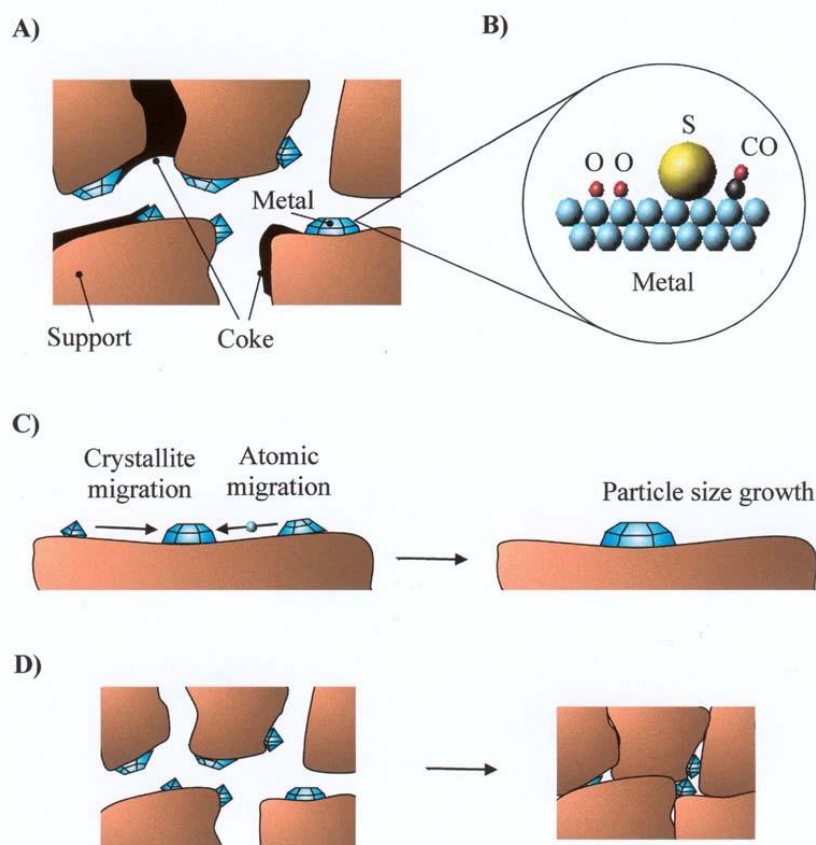
Η λειτουργία ενός βιομηχανικού καταλυτικού ετερογενούς αντιδραστήρα υπόκειται σε απώλειες ενεργότητας με το πέρασμα του χρόνου, εξαιτίας της απενεργοποίησης του καταλύτη που συμβαίνει με διάφορους τρόπους. Ο χρόνος απενεργοποίησης ποικίλει σημαντικά και εξαρτάται από τη διεργασία που λαμβάνει χώρα στον αντιδραστήρα. Αν και η απενεργοποίηση είναι αναπόφευκτη στη λειτουργία των καταλυτικών αντιδραστήρων, είναι όμως δυνατό να παρεμποδιστεί η διεργασία ή να ελαχιστοποιηθούν οι επιπτώσεις της, για παράδειγμα με τη δημιουργία καταλυτών ανθεκτικών στην απενεργοποίηση ή με τη λειτουργία του αντιδραστήρα στις βέλτιστες συνθήκες ή με ειδικές διεργασίες αναγέννησης του καταλύτη. Γενικά υπάρχουν τρεις κύριοι μηχανισμοί απενεργοποίησης των καταλυτών: η δηλητηρίαση (poisoning), η συσσωμάτωση (sintering/aging) και η εναπόθεση άνθρακα (coking).

- Δηλητηρίαση. Λαμβάνει χώρα μέσω ισχυρής χημειρόφησης ακαθαρσιών (που περιέχονται συνήθως στην τροφοδοσία) στα ενεργά κέντρα που είναι διαθέσιμα για την επιθυμητή αντίδραση. Η προσρόφηση δηλητηρίου είναι μια ταχεία διεργασία που λαμβάνει χώρα στους πόρους του υποστρώματος στην εξωτερική μεριά του καταλύτη. Τα δηλητήρια μπορούν να ταξινομηθούν ως «εκλεκτικά» και «μη εκλεκτικά» ανάλογα με τις θέσεις ενεργών κέντρων που καταλαμβάνουν και ως «αντιστρεπτά» και «μη αντιστρεπτά» ανάλογα με τη δυνατότητα αναγέννησης του καταλύτη. Έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι από

τους ερευνητές για την αποφυγή της δηλητηρίασης και κάποιες απ' αυτές έχουν υιοθετηθεί από την βιομηχανία. Η πιο προφανής μέθοδος είναι η επεξεργασία της τροφοδοσίας ώστε να μειωθεί η συγκέντρωση του δηλητηρίου κάτω από το αποδεκτό όριο. Μια άλλη αποτελεσματική μέθοδος είναι η προσθήκη κάποιας ουσίας, η οποία θα προσροφάει επιλεκτικά το δηλητήριο. Η αλλαγή στις συνθήκες της αντίδρασης (π.χ. αύξηση της θερμοκρασίας) μπορεί να επιδράσει στην ικανότητα ρόφησης του δηλητηρίου στην επιφάνεια του καταλύτη αποδυναμώνοντας τη σύνδεση μεταξύ των μορίων του δηλητηρίου και των ενεργών κέντρων του καταλύτη.

- Συσσωμάτωση. Ο όρος συσσωμάτωση (δημιουργία συσσωματωμάτων) στην κατάλυση αναφέρεται στην απώλεια ενεργού επιφάνειας λόγω αλλαγών στη δομή του καταλύτη. Η συσσωμάτωση συμβαίνει σε όλα τα στάδια του κύκλου ζωής ενός καταλύτη, από την προετοιμασία, την αναγωγή του, την αντίδραση μέχρι και την αναγέννησή του. Στους υποστηριγμένους μεταλλικούς καταλύτες, η μικρότερη επιφάνεια μπορεί να οφείλεται στην ανάπτυξη μεταλλικών κρυσταλλιτών. Ο πιο συνήθης λόγος για τη συσσωμάτωση είναι η παρατεταμένη έκθεση σε περιβάλλον υψηλής θερμοκρασίας. Υψηλότερες θερμοκρασίες προκαλούν μεγαλύτερες απώλειες στην ενεργό επιφάνεια του καταλύτη. Η συσσωμάτωση μπορεί να επιβραδυνθεί αποτελεσματικά επιλέγοντας προσεκτικά το θερμοκρασιακό εύρος που θα χρησιμοποιηθεί για τις διάφορες διεργασίες που θα λάβουν χώρα κατά τη διάρκεια ζωής του καταλύτη.

- Εναπόθεση άνθρακα. Στις καταλυτικές διεργασίες που περιλαμβάνουν υδρογονάνθρακες πραγματοποιούνται παράπλευρες αντιδράσεις στην καταλυτική επιφάνεια που οδηγούν στο σχηματισμό καρβιδικών υπολειμμάτων τα οποία τείνουν να καλύψουν την ενεργή επιφάνεια. Οι αποθέσεις κωκ μπορούν να φτάσουν το 15-20% του καταλύτη και αντίστοιχα μπορούν να απενεργοποιήσουν τον καταλύτη είτε καλύπτοντας τα ενεργά κέντρα είτε μπλοκάροντας τους πόρους. Η εναπόθεση άνθρακα ειδικά, θεωρείται απ' τις πιο σημαντικές προκλήσεις στη διεργασία της αναμόρφωσης με ατμό, όπου τα είδη άνθρακα που εναποτίθενται δρουν ως φράγμα απαγορεύοντας την πρόσβαση στα αντιδρώντα είδη, υδρογονάνθρακα και νερό. Για την ελαχιστοποίηση της εναπόθεσης άνθρακα, έχουν αναπτυχθεί καταλύτες με ανθεκτικότητα στην εναπόθεση. Επίσης είναι σημαντικό να λειτουργεί ο αντιδραστήρας (ή τα κελιά καυσίμου) σε συνθήκες που ελαχιστοποιούν την εναπόθεση άνθρακα. Συνεπώς οι συνθήκες της αντίδρασης (θερμοκρασία, πίεση, λόγος νερού προς άνθρακα) πρέπει να επιλεγούν με τρόπο που να επιτρέπει ελάχιστη συσσώρευση άνθρακα.



Σχήμα 2.1. Μηχανισμοί απενεργοποίησης. (Α) Εναπόθεση άνθρακα, (Β) Δηλητηρίαση, (C) και (D) συσσωμάτωση σωματιδίων μετάλλων ενεργού φάσης και μεταπτώσεις στερεάς φάσης

2.4 Επεμβάσεις στη Δραστικότητα Καταλυτικών Επιφανειών

Οι ερευνητές μπορούν για μια συγκεκριμένη αντίδραση να επεξεργαστούν τις ιδιότητες κάποιου καταλύτη με οποιαδήποτε διεργασία που να αλλάζει τις ιδιότητες της επιφάνειας του. Κανονικά, ο καταλύτης διανύει μια περίοδο ζωής κατά την οποία η απόδοση είναι ασταθής καθώς μεταβάλλεται η επιφάνεια του καταλύτη από συσσωματώματα ή διαχωρισμούς και όταν μένουν σταθερές οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων στην επιφάνεια. Τότε η απόδοση φτάνει συνήθως ένα μέγιστο και μετά υποχωρεί. Σε κάποιο σημείο παύει να είναι οικονομική η χρήση του καταλύτη με χαμηλή αποδοτικότητα και πρέπει να αντικατασταθεί.

Ποικίλες επεμβάσεις μπορούν να γίνουν για να βελτιωθεί η απόδοση του καταλύτη σε κάποια αντίδραση. Για παράδειγμα, είναι γνωστό ότι αλλάζοντας το μέγεθος των ενεργών σωματιδίων αλλάζει η ενεργότητα του καταλύτη— με τα μικρότερα σωματίδια να είναι πιο ενεργά λόγω της μεγαλύτερης επιφανειακής

ενέργειας. Ωστόσο, τουλάχιστον για πολύ μικρά σωματίδια (λιγότερο από 3 nm διάμετρο) μπορούν να επηρεαστούν και άλλοι παράγοντες λόγω πιθανών συσσωματώσεων.

Επίσης, για τα πολύ μικρά σωματίδια η μεταφορά φορτίου από/προς το υπόστρωμα μπορεί να είναι σημαντική και να επηρεάσει την κατάλυση θετικά ή αρνητικά, ανάλογα με τη φύση της αντίδρασης. Αν έχουν σημασία οι αντιδράσεις στη διεπιφάνεια μεταξύ του υποστρώματος και της ενεργού φάσης, τότε γίνονται λιγότερο σημαντικές όσο αυξάνεται το μέγεθος των σωματιδίων. Κάποιες φορές όμως, μπορεί να είναι απαραίτητο να έχουμε περιοχές χαμηλότερης ενεργότητας είτε για να προλάβουμε την αυτο-δηλητηρίαση με ισχυρά ροφημένα υλικά ή για να ευνοήσουμε μια πιο εκλεκτική σύνθεση. Η αλλαγή του υποστηρικτικού υλικού (υποστρώματος) μπορεί να έχει δραματικές συνέπειες για πολλές διεργασίες. Αυτές εντείνονται όταν η ενεργός φάση είναι πολύ διεσπαρμένη και υπάρχει συχνά μια ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα, η οποία μπορεί να επιφέρει φόρτιση του σωματιδίου.

Στις περισσότερες βιομηχανικές διεργασίες χρησιμοποιούνται πρόσθετα που δρουν ως τροποποιητές στη χημεία της επιφάνειας του καταλύτη. Οι προωθητές είναι ουσίες οι οποίες χρησιμοποιούνται σε πάρα πολύ μικρές συγκεντρώσεις και όταν προστίθενται στον καταλύτη, βελτιώνουν μία ή περισσότερες ιδιότητες του υλικού σε σχέση με το σχηματισμό του επιθυμητού προϊόντος. Η δράση των προωθητών μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της ενεργότητας, της εκλεκτικότητας ή του χρόνου ζωής του καταλύτη. Συνήθως είναι κάποιο αλκαλικό μέταλλο ή γενικά κάποιο ηλεκτροθετικό στοιχείο (ηλεκτρονιοδότης) π.χ. K, Na, Cs, La. Οι ουσίες που δρουν ως δηλητήρια μπλοκάρουν ενεργές περιοχές στην επιφάνεια του καταλύτη μειώνοντας έτσι το ρυθμό της αντίδρασης. Συχνά επίσης επάγουν ένα πεδίο αντίθετης πολικότητας στους προωθητές, το οποίο με τη σειρά του αυξάνει τα επίπεδα μοριακής ενέργειας σχετικά με τη μη δηλητηριασμένη επιφάνεια, μειώνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων και εξασθενεί τη σύνδεση ροφημένων ουσιών. Συνήθως αυτές οι ουσίες είναι ηλεκτραρνητικά στοιχεία (ηλεκτρονιοδέκτες), όπως Cl, S, P, και C.

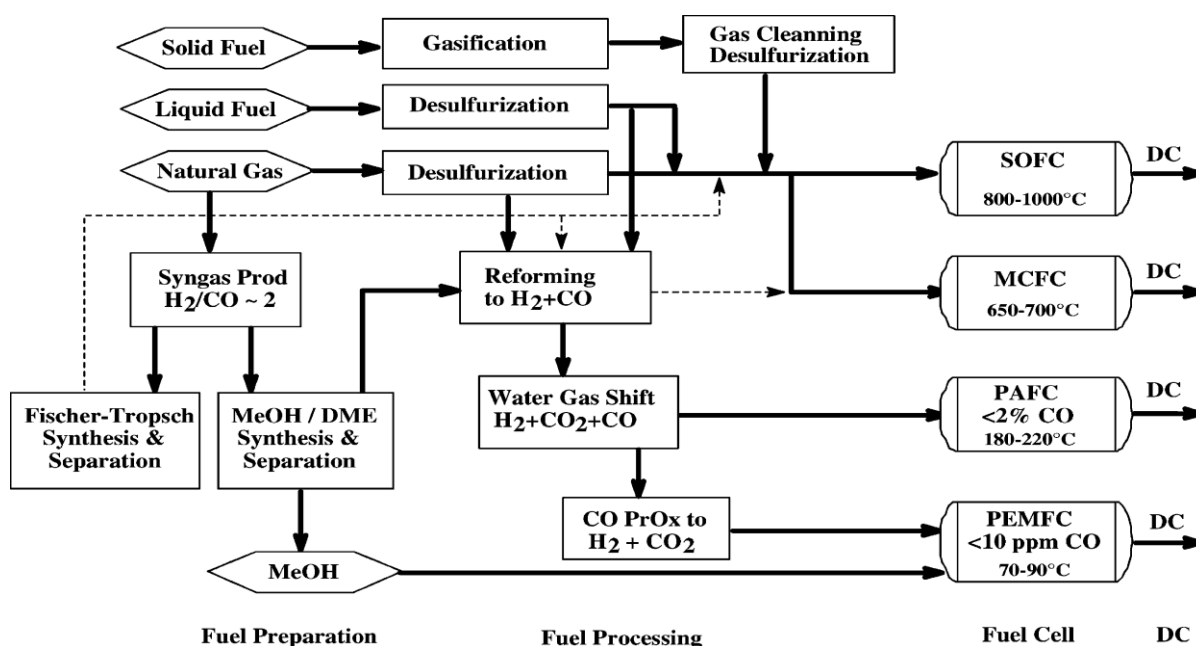
Βιβλιογραφικές αναφορές 2^{ου} Κεφαλαίου

- [1] M. Bowker *'The Basics and Applications of Heterogeneous Catalysis'* Oxford Science Publications 1998
- [2] Ξ. Βερύκιος «Κινητική Χημικών Αντιδράσεων και Σχεδιασμός Χημικών Αντιδραστήρων» Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πάτρας, 1992.
- [3] F. Pinna, *'Supported metal catalysts preparation'* Catalysis Today 1998, vol.41, p.129
- [4] Φ. Ρουμπάνη – Καλατζοπούλου *'Χημική Κινητική και Κατάλυση'* Αθήνα 2005, εκδόσεις ΕΜΠ
- [5] M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari *'Fundamentals in the preparation of heterogenous catalysts'*, Catalysis Today 2003 , vol.77, p.299
- [6] <http://www.rsc.org/ebooks/archive/free/CL9780851865546/CL9780851865546-00001.pdf>
- [7] Centre national de la recherche scientifique (http://temsamprep.in2p3.fr/phototheque.php?lang=eng&typ_mat=&arte=&fich=&tech=&pg=10)
- [8] Η. Γαβριελάτος, «Ανθεκτικά στην εναπόθεση άνθρακα διμεταλλικά ανοδικά ηλεκτρόδια κυψελίδων καυσίμου με στερεό ηλεκτρολύτη» Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών 2008
- [9] P. Forzatti, L.Lietti *'Catalyst deactivation'* Catalysis Today 1999, v.52, p.165
- [10] U. Lassi *'Deactivation Correlations of Pd/Rh Three-way Catalysts Designed for Euro IV Emission Limits: Effect of Ageing Atmosphere, Temperature and Time'* University of Oulu 2003 (<http://herkules.oulu.fi/isbn9514269543/html/x546.html>)

Κεφάλαιο 3. Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ CO (PROX)

3.1 Επεξεργασία καυσίμων για τις εφαρμογές κυψελών καυσίμου

Σε ένα συμβατικό σύστημα καύσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ποικιλία αερίων, υγρών και στερεών καυσίμων, ενώ τα κυρίαρχα καύσιμα για απευθείας χρήση στα κελιά καυσίμου είναι το υδρογόνο, το αναμόρφωμα (πλούσιο σε υδρογόνο αέριο που προέρχεται από την αναμόρφωση καυσίμων) και η μεθανόλη. Τα πιο αντιπροσωπευτικά καύσιμα είναι το φυσικό αέριο (CH_4) και το υγραέριο (LPG) για τις σταθερές εφαρμογές και οι υγροί υδρογονάνθρακες (C_mH_n), η μεθανόλη (MeOH) και άλλες αλκοόλες για τις κινητές εφαρμογές κυψελίδων καυσίμου.



Σχήμα 3.1. Βήματα και διεργασίες στην επεξεργασία στερεών, υγρών και αερίων καυσίμων για εφαρμογές κυψελών καυσίμου χαμηλής και υψηλής θερμοκρασίας [1].

Στο σχήμα 3.1 φαίνονται οι βασικές διεργασίες που απαιτούνται κατά την επεξεργασία των καυσίμων πριν τη χρήση τους στις κυψελίδες. Οι θειούχες ενώσεις στα καύσιμα υδρογονανθράκων δηλητηριάζουν τον καταλύτη στον επεξεργαστή και

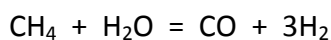
στα κελιά καυσίμου και πρέπει να απομακρυνθούν. Το αέριο σύνθεσης (μείγμα υδρογόνου/διοξειδίου του άνθρακα) μπορεί να παραχθεί από την αναμόρφωση υδρογονανθράκων. Το αναμόρφωμα (αέριο σύνθεσης και άλλα συστατικά όπως ατμός και διοξείδιο του άνθρακα) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για υψηλής θερμοκρασίας κελιά καυσίμου όπως τα SOFC και τα MCFC, για τα οποία τα στερεά, υγρά ή αέρια καύσιμα πρέπει να τροποποιηθούν. Το υδρογόνο είναι το ιδανικό καύσιμο για τα χαμηλής θερμοκρασίας κελιά καυσίμου όπως του τύπου PEMFC και PAFC και μπορεί να ληφθεί από την αναμόρφωση των καυσίμων στο χώρο για σταθερές εφαρμογές ή επί οχήματος για εφαρμογές αυτοκίνησης.

Λαμβάνοντας υπόψη τα γνωστά προβλήματα αποθήκευσης και διανομής που σχετίζονται με τη χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο, προτείνεται η εφαρμογή μιας επί οχήματος μονάδας επεξεργασίας καυσίμου που μετατρέπει ένα συμβατικό καύσιμο σε αέριο μίγμα πλούσιο σε υδρογόνο.

3.1.1 Διεργασίες παραγωγής αερίου σύνθεσης (H₂/CO)

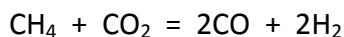
Υπάρχουν κάποιες βασικές μέθοδοι για τη μετατροπή των υδρογονανθράκων και την παραγωγή αερίου σύνθεσης.

- Η πιο συνηθισμένη μέθοδος είναι η **αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό**:

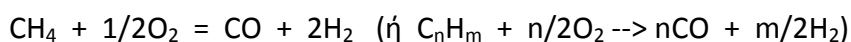


(ή γενικά των υδρογονανθράκων $\text{C}_n\text{H}_m + n\text{H}_2\text{O} = n\text{CO} + (n+m/2)\text{H}_2$)

- Η δεύτερη περίπτωση είναι η **ξηρή αναμόρφωση ή αναμόρφωση με διοξείδιο του άνθρακα**, όπου αντί για ατμό χρησιμοποιείται το CO₂ για να αντιδράσει με τους υδρογονάνθρακες:



- Η τρίτη αντίδραση είναι ελαφρώς εξώθερμη, σε αντίθεση με τις προηγούμενες δύο ενδόθερμες αντιδράσεις. Πρόκειται για τη **μερική οξείδωση** του μεθανίου (υδρογονάνθρακα):



Επίσης, αναφέρεται η **αυτόθερμη αναμόρφωση** που αποτελεί στην ουσία ένα συνδυασμό της αναμόρφωσης με ατμό και της μερικής οξείδωσης με αέρα, με την τελευταία εξώθερμη να «οδηγεί» την ενδόθερμη αναμόρφωση με ατμό.

Η επιλογή της διαδικασίας αναμόρφωσης βασίζεται στον τύπο κυψελίδας καυσίμου, τις απαιτήσεις και τον όγκο του συστήματος, και τη στρατηγική διαχείρισης θερμότητας. Η αυτόθερμη αναμόρφωση είναι πρακτική για μικρού ή μεσαίου

μεγέθους επεξεργαστές καυσίμου και μπορεί να επιτευχθεί υψηλή απόδοση -χωρίς να απαιτείται πολύπλοκο υποσύστημα για τη διαχείριση θερμότητας- σε ποικιλία καυσίμων, όπως φυσικό αέριο, υγραέριο, βενζίνη, diesel ή μεθανόλη.

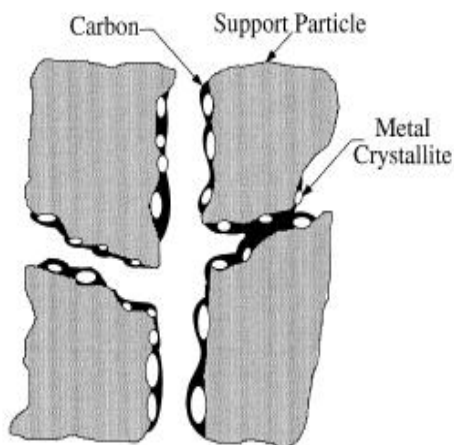
[1, 2, 4, 20, 22]

3.2 Η Εναπόθεση Άνθρακα στους Ανοδικούς Καταλύτες

Στα κελιά καυσίμου είναι επιτακτικό η καταλυτική ενεργότητα της ανόδου να παραμένει υψηλή για μεγάλο χρονικό διάστημα. Γι' αυτό είναι απαραίτητο να μη δηλητηριάζεται η άνοδος από ακαθαρσίες της αέριας τροφοδοσίας ή από καρβιδικά υπολείμματα στην περίπτωση που ως καύσιμο χρησιμοποιείται κάποιος υδρογονάνθρακας. Βασικό πρόβλημα που δυσχεραίνει τις διεργασίες αναμόρφωσης, και κυρίως την αναμόρφωση με ατμό και την ξηρή αναμόρφωση υπό συνθήκες εσωτερικής αναμόρφωσης, είναι το φαινόμενο της εναπόθεσης άνθρακα που είναι πιθανόν να εκδηλωθεί. Η εναπόθεση μεγάλων ποσοτήτων γραφιτικού άνθρακα οδηγεί στην απενεργοποίηση των καταλυτών και πιο συγκεκριμένα στην απενεργοποίηση της ανόδου, τη σημαντική μείωση της απόδοσης και της σταθερότητας της κυψελίδας και την περιορισμένη διάρκεια ζωής της.

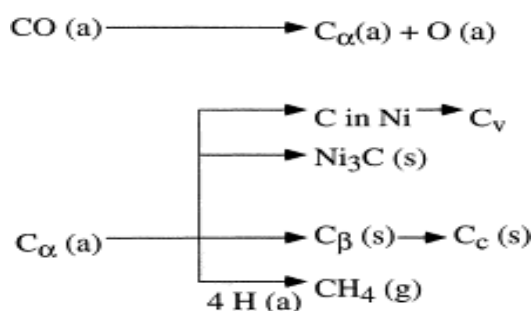
Η διεργασία της εναπόθεσης άνθρακα κατά τη διάρκεια της αναμόρφωσης με ατμό συμβαίνει κυρίως μέσω της αφυδρογόνωσης υδρογονανθράκων ή μέσω της αντίδρασης Boudouard ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$). Ο άνθρακας μπορεί:

- να χημειοροφηθεί ισχυρά ως μονόστρωμα ή να προσροφηθεί φυσικά σε πολυστρώματα, αλλά σε κάθε περίπτωση μπλοκάρει την πρόσβαση των αντιδρώντων στα ενεργά κέντρα του καταλύτη,
- να τοποθετήσει σε κάψουλα κάποιο καταλυτικό σωματίδιο με αποτέλεσμα την πλήρη απενεργοποίησή του,
- να εισχωρήσει στους πόρους εμποδίζοντας την πρόσβαση των αντιδρώντων στους μεταλλικούς κρυσταλλίτες που υπάρχουν στο εσωτερικό των πόρων [2-4].



Σχήμα 3.2. Η εναπόθεση άνθρακα τοποθετεί σε κάψουλα τους μεταλλικούς κρυσταλλίτες ή κλείνει τους πόρους του καταλύτη [3].

Στο σχήμα 3.3 παρουσιάζονται οι αντιδράσεις σχηματισμού άνθρακα κατά την αναμόρφωση των υδρογονανθράκων. Διαφορετικά είδη άνθρακα που ποικίλουν σε μορφολογία και ενεργότητα σχηματίζονται στις αντιδράσεις αυτές. Για παράδειγμα, το μονοξείδιο του άνθρακα διασπάται στην επιφάνεια του καταλύτη για να σχηματίσει $C_{\alpha}(a)$, ένα ροφημένο ατομικό άνθρακα και ροφημένο ατομικό οξυγόνο. Ο άνθρακας $C_{\alpha}(a)$ μπορεί να μετασχηματιστεί σε άνθρακα $C_{\beta}(s)$, ένα πολυμερικό φιλμ άνθρακα ή σε γραφιτικό άνθρακα, $C_c(s)$, να σχηματίσει καρβίδιο του μετάλλου, Ni_3C , ή ακόμη να διαλυθεί στον κυρίως όγκο του μετάλλου για να δώσει ινώδη άνθρακα, C_v . Μπορεί και να αντιδράσει με ροφημένα άτομα υδρογόνου για να δώσει αέριο μεθάνιο. Οι πιο ενεργές άμορφες καταστάσεις του άνθρακα (C_{α} και C_{β}) που σχηματίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες μετασχηματίζονται στις υψηλές θερμοκρασίες (>773K) με τη πάροδο του χρόνου σε εξαιρετικά σταθερές γραφιτικές μορφές. [2,3]



Σχήμα 3.3. Σχηματισμός, μετασχηματισμός και αεριοποίηση του άνθρακα σε καταλύτη νικελίου [3].

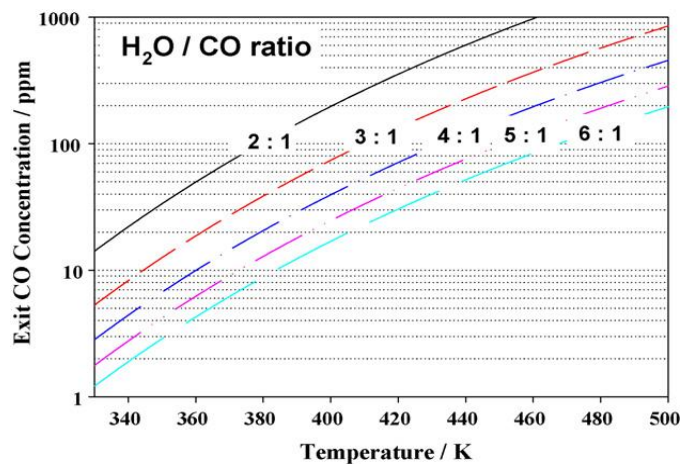
Κάποιες μορφές άνθρακα καταλήγουν σε απώλεια της καταλυτικής ενεργότητας, ενώ άλλες όχι. Για παράδειγμα, στις χαμηλές θερμοκρασίες τα φιλμ c_{β} και στις υψηλότερες θερμοκρασίες τα γραφιτικά φιλμ άνθρακα κλείνουν σε κάψουλες τα

μεταλλικά σωματίδια των καταλυτών αναμόρφωσης. Απενεργοποίηση των καταλυτών αυτών στις υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να προκληθεί από καταβύθιση ατομικού (καρβιδικού) άνθρακα διαλυμένου σε στρώματα της μεταλλικής επιφάνειας. Αν συσσωρευθεί στη μεταλλική επιφάνεια ο ατομικός άνθρακας μπορεί να απενεργοποιήσει θέσεις για ρόφηση ή/και αντίδραση [2].

Βέβαια, το ενδεχόμενο του σχηματισμού άνθρακα, καθώς και η έκταση του φαινομένου στις κυψελίδες καυσίμου εξαρτάται από έναν συνδυασμό παραγόντων, όπως η θερμοκρασία λειτουργίας τους, οι αναλογίες στην τροφοδοσία του αέριου μίγματος, η ακριβής σύσταση και δομή του ανοδικού καταλύτη, καθώς και η πυκνότητα του ρεύματος υπό την οποία λειτουργεί η κυψελίδα. Επίσης, κάποιοι από αυτούς τους παράγοντες και γενικότερα οι συνθήκες λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου καθορίζουν τη μορφή του άνθρακα (γραφιτικός, καρβιδικός, πολυμερικός, προσροφημένος) ο οποίος θα σχηματιστεί στο ανοδικό υλικό [4].

3.3 Η PROX αντίδραση ως μέθοδος αντιμετώπισης της εναπόθεσης άνθρακα στις κυψελίδες καυσίμου

Ένα αναμορφωμένο αέριο μίγμα συνήθως περιέχει 45-75%κ.ο.H₂, 15-25% CO₂, 0.5-2% CO, H₂O και N₂. Μετά την αναμόρφωση, το CO μετατρέπεται μερικώς σε CO₂ μέσω της εξώθερμης αντίδρασης ‘water gas shift (WGS)’: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$. Λόγω θερμοδυναμικών περιορισμών όμως της αντίδρασης, στο αέριο ρεύμα τροφοδοσίας παραμένει το CO σε επίπεδα 0,5-2%. Η συγκέντρωση του CO κάτω από 100 ppm δεν μπορεί να επιτευχθεί μόνο μέσω της αντίδρασης WGS ακόμα και με υψηλό λόγο H₂O/CO και θερμοκρασία αντίδρασης πάνω από 470K (σχ. 3.4). Δυστυχώς, τα ηλεκτρόδια των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM είναι υπερβολικά ευαίσθητα ακόμα και σε χαμηλά επίπεδα μονοξειδίου του άνθρακα. Συνεπώς, για να αποφευχθεί η δηλητηρίαση της ανόδου και να επιτευχθεί βέλτιστη απόδοση στο κελί, η τροφοδοσία υδρογόνου στην άνοδο θα πρέπει να είναι σχεδόν απαλλαγμένη από CO· η αποδεκτή συγκέντρωση CO είναι κάτω από 10 ppm σε ανόδους Pt και κάτω από 100 ppm σε ανθεκτικά στο CO ανοδικά κράματα.

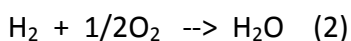
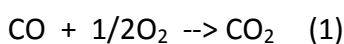


Σχήμα 3.4. Υπολογισμένη συγκέντρωση CO σε διάφορες θερμοκρασίες και διαφορετικούς αρχικούς λόγους H₂O/CO [14].

Για την απομάκρυνση του CO από την άνοδο έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνολογίες και στρατηγικές που περιλαμβάνουν την προσρόφηση, την αναγωγή ή την οξείδωση. Μεταξύ αυτών, η πιο υποσχόμενη προσέγγιση και με το χαμηλότερο κόστος τεχνική φαίνεται να είναι η **εκλεκτική απομάκρυνση του CO μέσω καταλυτικής οξείδωσης** ή αλλιώς **αντίδραση PROX (Preferential Oxidation)**, στην οποία αναφέρθηκαν πρώτοι οι Oh και Sinkevitch το 1993 [6]. Οι διεργασίες προσρόφησης συνήθως απαιτούν τεράστιους όγκους προσροφητών. Τα στάδια αναγωγής, όπως η μεθανίωση ($\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) φαίνονται ελκυστικά, ωστόσο, μειώνεται το περιεχόμενο άνθρακα CO του αναμορφώματος με συνακόλουθο την απώλεια υδρογόνου και επομένως μειώνεται η ενεργειακή αξία του αναμορφωμένου αερίου [6, 7].

3.3.1 Απαιτήσεις κατά την επιλογή καταλύτη για την αντίδραση PROX

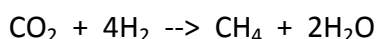
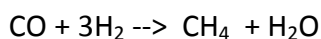
Η επιλογή του κατάλληλου καταλύτη είναι ιδιαίτερα σημαντική στην αντίδραση εκλεκτικής οξείδωσης του CO, καθώς ο καταλύτης πρέπει να πληρεί ορισμένες προϋποθέσεις για να χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση. Στον αντιδραστήρα PROX πραγματοποιούνται δύο ανταγωνιστικές αντιδράσεις:



Και οι δύο αντιδράσεις είναι ισχυρά εξώθερμες. Η (2) έχει μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης από την (1) και η θερμοότητα της (1) είναι υψηλότερη από της (2), δύο λόγοι που ευνοούν την οξείδωση του CO [7, 11].

Ένας αποτελεσματικός PROX καταλύτης πρέπει να έχει υψηλή δραστηριότητα οξείδωσης του C προς CO₂, να εμφανίζει υψηλή εκλεκτικότητα ως προς την ανεπιθύμητη οξείδωση του H₂ και να ανθίσταται στην απενεργοποίηση από το CO₂ και H₂O που υπάρχουν στην τροφοδοσία. Το αναμόρφωμα μετά την αντίδραση WGS περιέχει σημαντική ποσότητα νερού. Ωστόσο λίγες μελέτες έχουν ασχοληθεί με την επίδραση του H₂O και του CO₂ στην καταλυτική απόδοση, διότι ενώ το CO₂ φαίνεται ότι εμποδίζει την εκλεκτική οξείδωση του CO, η επίδραση του νερού παραμένει αμφιλεγόμενη. Ο καταλύτης πρέπει, επίσης, να λειτουργεί σε ένα εύρος αναλογιών, θερμοκρασιών εισόδου, και συγκεντρώσεων ατμού CO, H₂, CO₂ ώστε να ανταποκρίνεται στις μεταβαλλόμενες απαιτήσεις ισχύος του κελιού καυσίμου. Η μετατροπή και εκλεκτικότητα του CO έχοντας επιλέξει τον καταλύτη εξαρτώνται από τις θερμοκρασίες εισόδου και εξόδου, τη χωροταχύτητα και το λόγο O₂/CO [8, 9, 10, 15, 20].

Κατά τη διάρκεια της PROX αντίδρασης μπορούν να συμβούν δευτερογενείς αντιδράσεις, όπως η αντίστροφη WGS ($CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$) και η μεθανίωση του CO, ανάλογα με τη θερμοκρασία, το λόγο O₂/CO και το χρόνο επαφής [7, 20]. Το μονοξείδιο και το διοξείδιο του άνθρακα στο αναμόρφωμα μπορεί να αντιδράσουν με το υδρογόνο και να παράγουν μεθάνιο και νερό και οι αντίστοιχες **αντιδράσεις μεθανίωσης** είναι:



Οι παραπάνω αντιδράσεις είναι και οι δύο εξώθερμες και καταλήγουν στην κατανάλωση υδρογόνου. Συνεπώς, κατά την PROX θα πρέπει να ελέγχεται και η απόδοση μεθανίου [7].

Ο **λόγος O₂/CO** είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας στον καθαρισμό του αερίου του υδρογόνου. Ένας υψηλότερος λόγος O₂/CO μειώνει τη θερμοκρασία στην οποία επιτυγχάνεται ο μεγαλύτερος ρυθμός μετατροπής, αλλά αυξάνει την απόδοση μεθανίου. Η εκλεκτικότητα μειώνεται με την άυξηση του λόγου O₂/CO καθώς η περίσσεια οξυγόνου πέρα από την πλήρη οξείδωση του CO καταναλώνεται από την αντίδραση οξείδωσης του υδρογόνου. Υψηλή PROX εκλεκτικότητα επιτυγχάνεται με στοιχειομετρική τροφοδοσία οξυγόνου (O₂/CO=0,5). Έχει δημοσιευτεί ότι όταν ο λόγος O₂/CO διπλασιάζεται από τη στοιχειομετρική του τιμή, ο μέγιστος ρυθμός μετατροπής του CO αυξάνει από 51% σε 98%, ενώ η εκλεκτικότητα μειώνεται από 55% σε 50%. Επιπλέον, ο ρυθμός μετατροπής CO μπορεί να αυξηθεί περαιτέρω αν η PROX αντίδραση πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας λόγους O₂/CO μεγαλύτερους από 3. Ωστόσο,

ενώ είναι ωφέλιμος ένας υψηλότερος λόγος O_2/CO για τη μετατροπή του CO , το O_2 αντιδρά με το H_2 κατά την PROX διεργασία και έτσι μειώνεται η απόδοση υδρογόνου [7, 10].

Η απόδοση της αντίδρασης PROX επηρεάζεται από την επιλογή των υλικών του καταλύτη (μέταλλο ή/και τροποποίηση υποστρώματος) και από τις συνθήκες της αντίδρασης (θερμοκρασία, σύσταση αέριου μίγματος).

3.4 Συνήθεις καταλύτες στην έρευνα της PROX αντίδρασης

Αρκετά καταλυτικά συστήματα έχουν εξεταστεί για την PROX αντίδραση. Αφού η άνοδος λειτουργεί σε αναγωγική ατμόσφαιρα υποψήφια υλικά αποτελούν οι μεταλλικοί καταλύτες. Οξειδία μετάλλων, στηριζόμενοι καταλύτες ευγενών μετάλλων καθώς και καταλύτες μικτών οξειδίων χαλκού έχουν βρεθεί κατάλληλοι για την αντίδραση. Στόχος των ερευνητών είναι η εύρεση ενός καταλυτικού συστήματος με υψηλή απόδοση, να συνδυάζει δηλαδή υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα στην οξείδωση του CO στις συνθήκες της αντίδρασης PROX και να διατηρεί σταθερή συμπεριφορά σε ορισμένο χρονικό διάστημα.

3.4.1 Στηριζόμενοι καταλύτες ευγενών μετάλλων

Τα ευγενή μέταλλα θεωρούνται αρκετά ενεργά στην οξείδωση του καθαρού μονοξειδίου του άνθρακα και ήταν από τους πρώτους καταλύτες που διερευνήθηκαν για την PROX αντίδραση. Οι Oh και Sinkevitch μελέτησαν διάφορα καταλυτικά συστήματα βασισμένα στα ευγενή μέταλλα. Στα ευγενή μέταλλα περιλαμβάνονται ο λευκόχρυσος (Pt), το ιρίδιο (Ir), το ρόδιο (Rh), το ρουθίνιο (Ru), το παλλάδιο (Pd), ο χρυσός (Au) κ.α.

Οι στηριζόμενοι καταλύτες Ru έχουν εφαρμοστεί ενεργά στο σύστημα PROX, από τότε που οι Oh και Sinkevitch δημοσίευσαν ότι ο Ru/Al_2O_3 ήταν ο πιο δραστήσιμος από τους εμπορικούς καταλύτες [6]. Σύμφωνα με έρευνες, ο στηριζόμενος καταλύτης ρουθινίου επηρεάζεται αισθητά από τις παραμέτρους προετοιμασίας, όπως τις πρόδρομες Ru, τα αναγωγικά μέσα και τις συνθήκες προκατεργασίας. Ένα πλεονέκτημα των στηριζόμενων καταλυτών Ru είναι ότι μπορεί να επιτευχθεί ταυτόχρονα οξείδωση και υδρογόνωση. Αυτό μπορεί να παρέχει το εκτεταμένο φάσμα θερμοκρασίας για να επιτευχθεί η αποδεκτή απομάκρυνση CO . Συγκριτικά με τους καταλύτες Ru, οι στηριζόμενοι καταλύτες Rh και Ir έχουν βρεθεί λιγότερο

εκλεκτικοί για την PROX αντίδραση. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι το ρόδιο και το ρουθίνιο είναι εξαιρετικά ακριβά μέταλλα, γεγονός που δυσχεραίνει περισσότερο τη χρήση τους [14].

Οι υποστηριγμένοι καταλύτες χρυσού έχουν αναφερθεί ως αρκετά ενεργοί για την PROX αντίδραση ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες (<120 °C). Σε σχέση με τους καταλύτες Pt είναι περισσότερο εκλεκτικοί. Ωστόσο, η εκλεκτικότητα μειώνεται με γρήγορους ρυθμούς με την αύξηση της θερμοκρασίας, απενεργοποιούνται πιο γρήγορα σε μακοπρόθεσμη λειτουργία και η απόδοσή τους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη μέθοδο παρασκευής τους. Επίσης, δεν είναι αρκετά ανθεκτικοί στην απενεργοποίηση από το CO₂ και το H₂O όταν παρίστανται στην τροφοδοσία. Παραδείγματα ενεργών καταλυτών χρυσού αποτελούν οι Au/Mn₂O₃, Au/MOx/Al₂O₃ (M = Mg, Mn), Au/CeO₂, Au/Fe₂O₃ και Au/TiO₂. [13, 14, 16, 25]

Οι στηριζόμενοι καταλύτες λευκοχρύσου έχουν μελετηθεί εκτενώς και εμφανίζουν αξιοσημείωτη ενεργότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ένα σύνηθες πρόβλημα των PROX καταλυτών είναι ότι το 'παράθυρο λειτουργίας' είναι πολύ στενό. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά σε μικρό θερμοκρασιακό εύρος και παρουσία περίσσειας οξυγόνου [13]. Ο υποστηριγμένος λευκόχρυσος μπορεί να έχει υψηλή μετατροπή CO σε υψηλές θερμοκρασίες (150-250°C) αλλά η ενεργότητα μειώνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες (<100°C) [16].

Έχουν δοκιμαστεί διάφορες τεχνικές στους καταλύτες λευκοχρύσου ώστε να ενισχυθεί η ενεργότητα και εκλεκτικότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες· κάποιες από αυτές είναι η προσθήκη προωθητών, η προεπεξεργασία με νερό ή με τη χρήση αναγωγικών οξειδίων ως υπόστρωμα. Είναι γνωστό ότι η μεγάλη ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου των αναγωγικών οξειδίων, κυρίως του CeO₂, βελτιώνει την καταλυτική απόδοση αποθηκεύοντας οξυγόνο κατά τη διάρκεια της οξείδωσης και αποδεδεσμένοντάς το κατά την αναγωγή [16]. Η προκατεργασία του καταλύτη Pt με υδρατμούς μειώνει το μέγεθος σωματιδίων του μεταλλικού Pt και ενισχύει έτσι την καταλυτική ενεργότητα για την PROX [14].

Μια άλλη προσέγγιση είναι τα διμεταλλικά καταλυτικά συστήματα, απαρτιζόμενα από ένα ευγενές μέταλλο σε συνδυασμό με ένα δεύτερο μέταλλο. Ένας καταλύτης που αποτελείται από Pt και ένα τουλάχιστον μέταλλο από την ομάδα Co, Ni, Cu και Mn θεωρείται κατάλληλος PROX καταλύτης. Οι καταλύτες Pt-Ru στηριζόμενοι σε αλούμινα, πυρίτια και μορδενίτη έχουν βρεθεί ανώτεροι από τους μονομεταλλικούς καταλύτες Pt. Πολλοί έχουν δημοσιεύσει ότι η προσθήκη ενός δεύτερου μετάλλου όπως Sn, Fe, Ce, Mn, Co, Ni, Nb και αλκαλιμετάλλων μπορεί επίσης να ενισχύσει την ενεργότητα των καταλυτών λευκοχρύσου [14].

Επιθυμητό είναι το δεύτερο μέταλλο να είναι οικονομικότερο του ευγενούς μετάλλου. Το νικέλιο παρ'όλο που δεν είναι τόσο ανθεκτικό στην εναπόθεση άνθρακα, όπως τα ευγενή μέταλλα, προτιμάται επειδή έχει χαμηλό κόστος, εξαιρετικά μηχανικά και ηλεκτρικά χαρακτηριστικά και είναι καλός καταλύτης για την αντίδραση αναμόρφωσης [4, 21].

Σχετικά με τη συμπεριφορά των καταλυτών πολύτιμων μετάλλων όπως αναφέρουν οι Oh και Sinkevitch, έχει παρατηρηθεί ότι εμφανίζουν ένα μέγιστο στη μετατροπή του CO αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Η πτώση της μετατροπής CO σε αυξημένες θερμοκρασίες δε συμβαίνει εξαιτίας μιας αναντίστρεπτης μεταβολής στους καταλύτες. Η παρατηρούμενη μείωση της μετατροπής με τη θερμοκρασία φαίνεται να σχετίζεται με την ισορροπία της WGS που περιορίζει τη μετατροπή σε υψηλότερες θερμοκρασίες οδηγώντας σε κατανάλωση του περιορισμένου O₂ στην τροφοδοσία από H₂ κατά προτίμηση έναντι του CO. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε ένα πείραμα με τροφοδοσία χωρίς υδρογόνο, που περιείχε μόνο CO και O₂ δεν υπήρχε μέγιστο στη μετατροπή συναρτήσει της θερμοκρασίας. Γενικά, θεωρείται ανεπιθύμητη η λειτουργία της PROX αντίδρασης σε υψηλές θερμοκρασίες με καταλύτες ευγενών μετάλλων, καθώς θα απομακρυνόταν εκλεκτικά το H₂ (καύσιμο) παρά το CO (ακαθαρότητα) από την καταλυτική οξείδωση. [6]

Όσον αφορά τις αντιδράσεις μεθανίωσης, έχει βρεθεί ότι μειωμένη ένταση της δραστηριότητας μεθανίωσης παρατηρήθηκε στη χρήση καταλυτών βασισμένων σε Ru, Ir, Ni, Co, Os, Pt, Fe, Mo, Pd και Ag αντίστοιχα. Οι καταλύτες Pt χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλή απόδοση μεθανίου στο θερμοκρασιακό εύρος 60-240 °C. Η απόδοση μεθανίου σχετίζεται άμεσα με το επίπεδο προσθήκης ευγενούς μετάλλου και αυξάνεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 160 °C [7].

3.4.2 Οι καταλύτες μικτών οξειδίων χαλκού και δημητρίου CuO-CeO₂

Οι καταλύτες μικτών οξειδίων CuO-CeO₂ έχουν προταθεί ως πολλά υποσχόμενοι υποψήφιοι καταλύτες για την εκλεκτική απομάκρυνση του CO από ρεύματα αναμορφωμένων καυσίμων. Σε αυτό τον τύπο καταλύτη η απορρόφηση CO (και H₂) υποτίθεται ότι λαμβάνει χώρα στις περιοχές χαλκού ενώ το CeO₂ παρέχει την πηγή οξυγόνου. Κατ' αυτό τον τρόπο οι αντιδράσεις οξείδωσης προχωρούν στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος. Επίσης, η παρουσία του CeO₂ αυξάνει τη διασπορά οξειδίου του χαλκού και βελτιώνει την οξειδοαναγωγική συμπεριφορά των ιόντων χαλκού, και με τη σειρά του ο χαλκός αυξάνει την αναγωγικότητα της δημητρίου. [8, 12]

Αυτοί οι καταλύτες μπορούν να λειτουργήσουν στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-200 °C με πολύ υψηλή εκλεκτικότητα. Η απόδοσή τους είναι ανώτερη από αυτή της ομάδας καταλυτών που βασίζονται στο λευκόχρυσο, καθώς είναι πιο ενεργοί και αξιοσημείωτα περισσότερο εκλεκτικοί κατά τη λειτουργία τους σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Σε σύγκριση με τους καταλύτες χρυσού, είναι λιγότερο ενεργοί αλλά πολύ περισσότερο εκλεκτικοί. [8, 9,25]

3.5 Ενίσχυση της συμπεριφοράς των καταλυτικών συστημάτων με χρήση προωθητών

Παρ' όλο που η απόδοση των συμβατικών ετερογενών μεταλλικών καταλυτών τυπικά ενισχύεται με την προσθήκη προωθητών που χρησιμοποιούνται για να τροποποιήσουν την εγγενή χημεία της μεταλλικής επιφάνειας, ο ακριβής τους ρόλος στην ετερογενή κατάλυση είναι κατανοητός για περιορισμένο αριθμό συστημάτων. Αυτό εν μέρει αποδίδεται στη δυσκολία *in situ* ελέγχου της συγκέντρωσης του προωθητή στην ενεργή καταλυτική επιφάνεια στις συνθήκες αντίδρασης.

3.5.1 Ο ρόλος των προσμίξεων Ce, La και Zr στα εμπλουτισμένα με $Ce_{1-x-y}Zr_xLa_yO_{\delta}$ επιστρώματα $\gamma-Al_2O_3$

Τα αναγωγίμα οξείδια και ιδιαίτερα τα οξείδια βασισμένα στη δημήτρια χρησιμοποιούνται εκτενώς στην τροποποίηση των καταλυτικών συστημάτων και είναι και τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα συστατικά στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς. Αυτά τα οξείδια χρησιμοποιούνται κυρίως ως προωθητές και ως υλικά αποθήκευσης οξυγόνου.

Λόγω της μη στοιχειομετρικής συμπεριφοράς της η δημήτρια μπορεί να υποβληθεί σε ταχείς οξειδοαναγωγικούς κύκλους ($2CeO_2 \rightarrow Ce_2O_3 + 1/2O_2$) και να δράσει ως ενδιάμεση αποθήκη οξυγόνου, αποθηκεύοντας ή ελευθερώνοντας O_2 σε οξειδωτικές ή αναγωγικές συνθήκες, αντίστοιχα. Αυτή η εγγενής ιδιότητα της δημήτριας που είναι γνωστή ως ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity- OSC), αντισταθμίζει τις διακυμάνσεις μερικής πίεσης οξυγόνου ώστε να διατηρήσει σταθερό το λόγο αέρα/καυσίμου γύρω από τη στοιχειομετρική του τιμή όπου και επιτυγχάνεται υψηλότερη μετατροπή για όλους τους ρυπαντές (CO , H/Cs , NOx). Παρ' όλο που η κύρια θετική επίδραση του οξειδίου του δημητρίου οφείλεται στην ικανότητά του να αποθηκεύει οξυγόνο, πρόσφατες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην επιρροή της δημήτριας στην ηλεκτρονιακή κατάσταση του μετάλλου (αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα στον ανηγμένο Pt^0) και τη

συνακόλουθη καταλυτική ενεργότητα των μεταλλικών περιοχών που διασυνδέονται με το CeO_2 [19, 27].

Η καθαρή δημήτρια σπάνια χρησιμοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω της χαμηλής θερμικής σταθερότητας, η οποία προκαλεί απώλεια της ειδικής επιφάνειας μέσω των αλλαγών στο πορώδες και το μέγεθος των κρυσταλλιτών σε θερμοκρασίες πάνω από 900°C , μειώνοντας έτσι τις ωφέλιμες ιδιότητές της. Έχει αναφερθεί ότι η προσθήκη ζirkονίου είναι ο πιο αποτελεσματικός τρόπος για τη σταθεροποίηση της δημητριάς. Το στερεό διάλυμα δημητριάς-ζirkονίας εμφανίζει μεγαλύτερη 'OSC', βελτιωμένες οξειδοαναγωγικές ιδιότητες, καλύτερη θερμική αντίσταση και καταλυτική δράση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το βέλτιστο ποσοστό ζirkονίου στο στερεό διάλυμα Ce/Zr είναι υπό συζήτηση στη βιβλιογραφία, ωστόσο, έχει βρεθεί ότι υψηλή περιεκτικότητα Zr επιταχύνει την οξειδοαναγωγική συμπεριφορά με μείωση της 'OSC' λόγω της μικρότερης φόρτισης Ce .

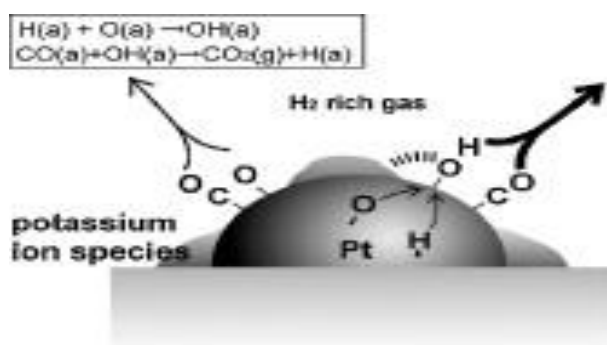
Περαιτέρω βελτίωση των καταλυτικών ιδιοτήτων και της θερμικής σταθερότητας μπορεί να επιτευχθεί με προσθήκη τρισθενών ιόντων M^{3+} ($\text{M} = \text{La}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$) στο μίγμα οξειδίων $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Τα τρισθενή ιόντα σταθεροποιούν το στερεό διάλυμα $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ δημιουργώντας κενά οξυγόνου και αποδεσμεύοντας έτσι την πίεση που δημιουργείται από την εισαγωγή των μικρότερων Zr^{4+} στο πλέγμα CeO_2 . Συγκεκριμένα το La_2O_3 (που χρησιμοποιείται στους καταλύτες της παρούσας εργασίας) θεωρείται υποσχόμενος προωθητής/σταθεροποιητής σε αρκετά καταλυτικά συστήματα αφού έχει δείξει σημαντικές βελτιώσεις στη σταθεροποίηση του υποστρώματος Al_2O_3 και στη διασπορά των πολύτιμων μετάλλων και την καταλυτική ενεργότητά τους.

Η αλούμινα προστίθεται για να διατηρήσει τα σωματίδια CZ διεσπαρμένα, παρεμποδίζοντας με αυτό τον τρόπο τη θρόμβωση και το διαχωρισμό φάσης σε υψηλές θερμοκρασίες. Η σταθεροποίηση μεταξύ της αλούμινας και των σωματιδίων CZ είναι γνωστή από τη στιγμή που τα σωματίδια CZ δρουν ως φραγμοί διάχυσης περιορίζοντας την επαφή των σωματιδίων αλούμινας και συνεπώς καθυστερώντας το μετασχηματισμό της μετασταθούς γ σε $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. [17, 19, 23, 27]

3.5.2 Ηλεκτροθετικοί Προωθητές – Ενίσχυση του καταλυτικού συστήματος $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ με Na

Οι ηλεκτροθετικοί προωθητές όπως τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες επιδρούν στη χημεία των καταλυτών και χρησιμοποιούνται συχνά ως πρόσθετα για τη βελτίωση της απόδοσης των καταλυτικών συστημάτων σε ορισμένες καταλυτικές αντιδράσεις. Μια θεωρητική εξήγηση για τη δράση των ηλεκτροθετικών

προωθητών έχει ως εξής: οι ηλεκτροθετικοί προωθητές επάγουν την ενίσχυση των δεσμών χημειορόφησης των προσροφημένων δεκτών ηλεκτρονίων (π.χ. CO, NO, O₂ και τα προϊόντα διάσπασής τους) προωθώντας την απορρόφησή τους· αντίστοιχα οι δεσμοί χημειορόφησης των δοτών ηλεκτρονίων (π.χ. υδρογονάνθρακες) εξασθενούν εμποδίζοντας την απορρόφησή τους.



Σχήμα 3.5. Προτεινόμενη δράση κατά την αντίδραση PROX παρουσία ιόντων K [29].

Όπως προαναφέρθηκε, η ενσωμάτωση οξειδίων σπανίων γαιών (CeO₂ και LaO₂) στο υπόστρωμα της αλούμινας μεταβάλλει σημαντικά την οξειδωτική κατάσταση του λευκοχρύσου σε Pt⁰ με θετικές επιδράσεις στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα του καταλύτη. Η προσθήκη Na οδηγεί σε ακόμα πιο αποτελεσματική ηλεκτρονιακή προώθηση του Pt με εκτεταμένη απορρόφηση καρβονυλίων στις περιοχές Pt που είναι πλούσιες σε ηλεκτρόνια (πλήρως ανηγμένες).

Επίσης, έχει βρεθεί ότι η προώθηση με Na επιφέρει μεγάλες βελτιώσεις στην απόδοση των καταλυτών Pt/ γ-Al₂O₃ κατά τη μετατροπή NO, CO και προπενίου σε προσομοιωμένα καυσαέρια υπό στοιχειομετρικές συνθήκες. Συγκεκριμένα για την αντίδραση PROX έχει βρεθεί ότι επιδρούν θετικά τα αλκαλιμέταλλα Li, Na, K, Ru, Cs και η καταλυτική απόδοση επηρεάζεται από τη βασικότητα και την ποσότητα του προστιθέμενου αλκαλιμετάλλου. [19, 26, 28, 29]

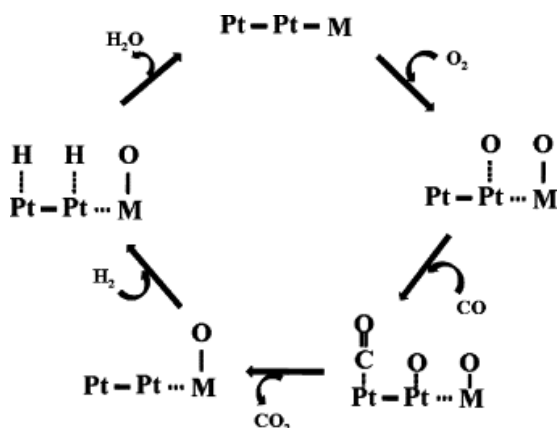
3.6 Μηχανιστικά μοντέλα για την PROX με καταλύτες ευγενών μετάλλων (κυρίως Pt/Al₂O₃) και υποστρώματα αναγωγίμων οξειδίων

Ο καταλύτης λευκοχρύσου υποστηριγμένος σε φορέα αλούμινας είναι αυτός που έχει μελετηθεί περισσότερο καθώς αποτελεί πολύ συχνά τη βάση στην έρευνα της PROX αντίδρασης. Η μέγιστη εκλεκτικότητα ως προς την οξείδωση του CO που εμφανίζεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας στην περίπτωση του καταλύτη

Pt/Al₂O₃ έχει εξηγηθεί από την ανταγωνιστική κινητική Langmuir-Hinshelwood: Το Pt προσροφά όλα τα αντιδρώντα και το οξυγόνο εναλλακτικά αντιδρά με το H₂ ή το CO. Η εκλεκτικότητα έναντι στην οξείδωση του CO θα εξαρτιόταν μόνο από το λόγο κάλυψης, δηλαδή το λόγο του θ_{CO} προς θ_{H_2} . Υπενθυμίζεται ότι η θερμότητα προσρόφησης του CO στον Pt είναι περίπου 17kJ/mol υψηλότερη από αυτή του υδρογόνου. Κατά συνέπεια, ο λόγος $\theta_{CO} : \theta_{H_2}$ μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και η εκλεκτικότητα για την οξείδωση του CO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας θα έπρεπε διαδοχικά να μειώνεται. Η καταλυτική ενεργότητα στην οξείδωση του CO του Pt/Al₂O₃ είναι «φτωχή» σε χαμηλή θερμοκρασία (T<150°C) είτε απουσία είτε παρουσία H₂. Η οξείδωση του υδρογόνου με τη σειρά της είναι ακαριαία ακόμη και σε θερμοκρασίες δωματίου στον Pt/Al₂O₃. Έτσι σε χαμηλή θερμοκρασία, με φτωχή καταλυτική ενεργότητα, η οξείδωση του H₂ προτιμάται ακόμα κι αν η κάλυψη του (θ_{H_2}) είναι πολύ μικρή σε σχέση με αυτή του CO (θ_{CO}). Σε αυτή τη θερμοκρασία η σταθερά ρυθμού είναι ο περιοριστικός παράγοντας και είναι προφανώς υψηλότερη για το H₂ [13].

Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της ολικής καταλυτικής ενεργότητας και τότε ο λόγος $\theta_{CO} : \theta_{H_2}$ είναι υψηλός · η εκλεκτικότητα για την οξείδωση του CO αυξάνεται. Αντίθετα, σε υψηλότερη θερμοκρασία (T>190°C) η μετατροπή οξυγόνου είναι ολική και το προσβάσιμο οξυγόνο περιορίζει το ρυθμό. Η κάλυψη CO δεν είναι πια κοντά στον κορεσμό και έτσι ο λόγος $\theta_{CO} : \theta_{H_2}$ μειώνεται σημαντικά. Από το σημείο αυτό το υδρογόνο και το CO ανταγωνίζονται για το οξυγόνο. Ο λόγος κάλυψής τους ρυθμίζει την εκλεκτικότητα που θα έπρεπε να μειώνεται [13].

Από την άλλη πλευρά, η δημητρία και τα μικτά οξείδια δημητρίου-ζirkονίου είναι αναγωγίμα υποστρώματα, ενεργά στην αποθήκευση οξυγόνου, και ένας μη ανταγωνιστικός Langmuir-Hinshelwood μηχανισμός μπορεί να φανταστεί κανείς ότι συμβαίνει στη διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου. Τέτοιος μη ανταγωνιστικός μηχανισμός είχε προταθεί για την αντίδραση PROX σε Pt/Al₂O₃ προωθημένο με Fe, διμεταλλικούς καταλύτες Pt/Sn και Au/Fe₂O₃. Η θερμότητα προσρόφησης των διάφορων μορίων στα Pt σωματίδια όντως επηρεάζεται δύσκολα από την παρουσία υποστρώματος δημητρίας. Αντίθετα, στη διεπιφάνεια μετάλλου-δημητρίας η κινητική για τη διάχυση οξυγόνου ίσως παίζει πιο σημαντικό ρόλο από τη θερμότητα προσρόφησης μετρημένη σε συνθήκες ισορροπίας [13].



Σχήμα 3.6. Το σχήμα αντίδρασης για την επιλεκτική οξείδωση CO σε στηριζόμενους καταλύτες Pt-M (M=Co ή Ni) [14].

Δύο πιθανά συμπεράσματα που έχουν καταλήξει οι ερευνητές είναι ότι:

- Η οξείδωση CO εκλεκτικά πραγματοποιείται στη διεπιφάνεια μετάλλου/υποστρώματος
- Το υδρογόνο μπορεί να οξειδώνεται εκλεκτικά από διαφορετικές διαδρομές, σε σωματίδια μετάλλου ή πιθανώς επί του υποστρώματος μόνο.

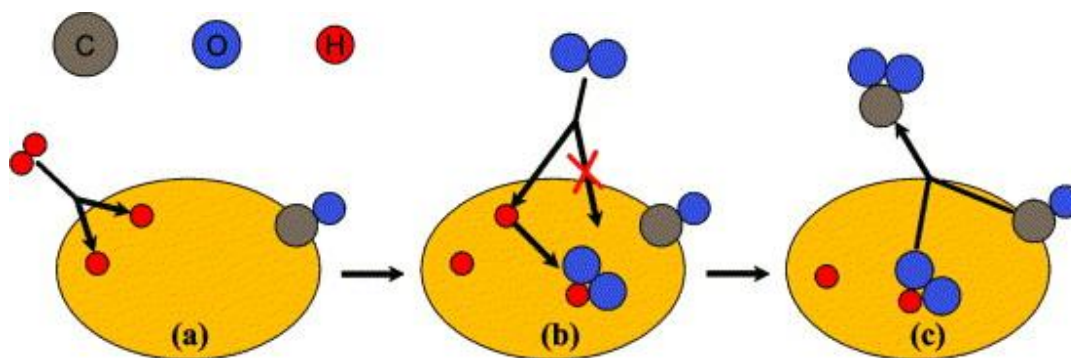
Με βάση τη βιβλιογραφία, είναι αναμενόμενο ο Pt υποστηριγμένος σε αναγωγίμα οξείδια (CeO_2 , ZrO_2) να παρουσιάζει υψηλότερη ενεργότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες από τους καταλύτες βασισμένους σε αλούμινα και πυρίτια. Για τα μη αναγωγίμα οξείδια, μόνο η μεταλλική επιφάνεια εμπλέκεται στην οξείδωση CO (ένας ανταγωνιστικός μηχανισμός Langmuir-Hinshelwood): το CO και το O_2 απορροφούνται και τα δύο στον κρυσταλλίτη πλατίνας και αντιδρούν μαζί. Για αναγωγίμα οξείδια, ένας μη ανταγωνιστικός μηχανισμός Langmuir-Hinshelwood πραγματοποιείται στη διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου: το ροφημένο CO στην επιφάνεια λευκοχρύσου αντιδρά με τα άτομα οξυγόνου που είναι χωριστά απορροφημένα στην επιφάνεια υποστρώματος και έπειτα διαχέεται στο σωματίδιο Pt [16].

Για να εξηγηθεί η χαμηλότερη μετατροπή CO σε καταλύτες στηριζόμενους σε αναγωγίμα οξείδια και η μείωση της εκλεκτικότητας με τη θερμοκρασία, είναι απαραίτητο να κατανοηθεί το μηχανιστικό μοντέλο που περιλαμβάνει τις περιοχές απορρόφησης CO και H_2 . Σε χαμηλές θερμοκρασίες (και υψηλές καλύψεις CO) η απορρόφηση του υδρογόνου και η οξείδωση πρακτικά εμποδίζονται, εφόσον περιορίζονται από την εκρόφηση CO (η θερμότητα απορρόφησης CO στο Pt είναι μεγαλύτερη από αυτή για το H_2). Με αύξηση της θερμοκρασίας, η κάλυψη CO μειώνεται, οδηγώντας σε μείωση της εκλεκτικότητας λόγω του αυξανόμενου ρυθμού οξείδωσης του H_2 . Η εκρόφηση CO είναι ευκολότερη στην επιφάνεια

δημήτριας και ζιρκονίας σε σχέση με το υπόστρωμα αλούμινας ή πυρίτιας, ξεκινώντας από χαμηλές θερμοκρασίες [16].

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι οι ακόλουθες διαδικασίες είναι πιθανές [13]:

- Η ανταγωνιστική Langmuir-Hinshelwood οξείδωση CO και H₂ στα σωματίδια Pt, κυρίως στην περίπτωση Pt/Al₂O₃,
- Ο μη ανταγωνιστικός Langmuir-Hinshelwood μηχανισμός στη διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου, στην περίπτωση αναγωγίμου υποστρώματος,
- Η απευθείας οξείδωση υδρογόνου στο υπόστρωμα δημητρίας(-ζιρκονίας), και
- Η αντίδραση WGS σε υψηλή θερμοκρασία, ιδιαίτερα στα δείγματα που περιέχουν δημητρία.



Σχήμα 3.7. Πιθανός μηχανισμός οξείδωσης του CO παρουσία H₂ που περιλαμβάνει (a) την απορρόφηση του CO και του H₂ και τη διάσπαση του H₂ σε ένα σωματίδιο χρυσού, (b) την αντίδραση μεταξύ του O₂ αέριας φάσης με το ροφημένο άτομο H και (c) την αντίδραση των παραγόμενων οξειδωτικών ειδών με το ροφημένο CO προς CO₂ [30].

Στο σχήμα 3.7 παρουσιάζεται ένας πιθανός μηχανισμός για την αντίδραση PROX σε σωματίδιο χρυσού σύμφωνα με την ομάδα Rousset et al που μελέτησαν τους καταλύτες Au/Al₂O₃, Au/ZrO₂ και Au/TiO₂. Στην έρευνα αυτή οι ρυθμοί οξείδωσης του CO ήταν παρόμοιοι για όλα τα υποστρώματα και δεν παρατηρήθηκε επίδραση του υποστρώματος αλλά επίδραση του H₂ στο ρυθμό οξείδωσης του CO. Εφόσον είναι γενικά αποδεκτό ότι η διάσπαση του O₂ δε λαμβάνει χώρα στα σωματίδια χρυσού, ένας μηχανισμός τύπου Eley-Rideal είναι πιθανό να εμπλέκεται στην οξείδωση του H₂, δηλαδή διάσπαση του H₂ στο σωματίδιο χρυσού ακολουθούμενη από την αντίδραση με ένα μόριο O₂ από την αέρια φάση. Τότε η αντίδραση PROX θα προχωρούσε μέσω της αντίδρασης, στο σωματίδιο χρυσού, του ροφημένου μορίου CO και ενός ροφημένου είδους H-O-O [5, 30].

Βιβλιογραφικές αναφορές 3^{ου} Κεφαλαίου

- [1] Chunshan Song 'Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century' Catalysis Today 2002, v.77, p.17
- [2] Η. Γαβριελάτος, «Ανθεκτικά στην εναπόθεση άνθρακα διμεταλλικά ανοδικά ηλεκτρόδια κυψελίδων καυσίμου με στερεό ηλεκτρολύτη», Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών 2008 (<http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/1242/1/PhDHlias.pdf>)
- [3] C. H. Bartholomew 'Mechanisms of catalysts deactivation' Applied Catalysis A: General 2001, v.212, p.17
- [4] Γ. Γούλα «Κινητική, ηλεκτροκινητική συμπεριφορά και ηλεκτροδιακά φαινόμενα σε κυψελίδες καυσίμου για αντιδράσεις που σχετίζονται με τον έλεγχο ρυπογόνων εκπομπών», Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης 2009
- [5] F. Marin~o, C. Descorme, D. Duprez 'Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX)' Applied Catalysis B: Environmental 2005, v.58, p.175
- [6] Se H. Oh, R. Sinkevitch 'Carbon Monoxide Removal from Hydrogen-Rich fuel cell feedstreams by Selective Catalytic Oxidation' Journal of Catalysis 1993, v.142, p.254
- [7] Chih-Yung Huang, Yan-Yi Chen, Chin-Chia Su, Chuan-Fu Hsu, 'The cleanup of CO in hydrogen for PEMFC applications using Pt, Ru, Co and Fe in PROX reaction' Journal of Power sources 2007, v.174, p.294
- [8] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Ch. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar, H. K. Matralis 'A comparative study of Pt/ γ -Al₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ and CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen' Catalysis Today 2002, v.75, p.157
- [9] G. Avgouropoulos, J. Papavasiliou, T. Ioannides 'PROX reaction over CuO-CeO₂ catalyst with reformat gas containing methanol', Catalysis Communications 2008, v.9, p.1656
- [10] Q. Zhang, L. Shore, R. Farrauto 'Selective CO oxidation over a commercial PROX monolith catalyst for hydrogen fuel cell applications' International Journal of Hydrogen Energy 2012, v.37, p.10874
- [11] Yu-Wen Chen, Der-Shing Lee, Hsin-Ju Chen 'Preferential oxidation of CO in H₂ stream on Au/ZnO-TiO₂ catalysts' International Journal of Hydrogen Energy 2012, v.37, p.15140
- [12] F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez 'Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX)' Applied Catalysis B: Environmental 2004, v.54, p.59
- [13] A. Wootsch, C. Descorme, D. Duprez 'Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over ceria-zirconia and alumina supported Pt catalysts' Journal of Catalysis 2004, v.225, p.259
- [14] Eun Duck Park, Doohwan Lee, Hyun Chul Lee 'Recent progress in selective CO removal in a H₂-rich stream' Catalysis Today 2009, v.139, p.280

- [15] Γ. Αυγουρόπουλος, «Ανάπτυξη καταλυτικής διεργασίας για την εκλεκτική οξείδωση του CO παρουσία περίσσειας H_2 », Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών 2003
- [16] M.V.M. Souza, N.F.P. Ribeiro, M. Schmal 'Influence of the support in selective CO oxidation on Pt catalysts for fuel cell applications' International Journal of Hydrogen Energy 2007, v.32, p.425
- [17] A. Papavasiliou, A. Tsetsekou, V. Matsouka, M. Konsolakis, I.V. Yentekakis 'An investigation of the role of Zr and La dopants into $Ce_{1-x-y}Zr_xLa_yO_\delta$ enriched $\gamma-Al_2O_3$ TWC washcoats' Applied Catalysis A: General 2010, v.382, p.73
- [18] M. Konsolakis, N. Macleod, J. Isaac, I.V. Yentekakis, R.M. Lambert 'Strong Promotion by Na of Pt/ $\gamma-Al_2O_3$ Catalysts Operated under Simulated Exhaust Conditions' Journal of Catalysis 2000, v.193, p.330
- [19] V. Matsouka, M. Konsolakis, R.M. Lambert, I.V. Yentekakis 'In situ DRIFTS study of the effect of structure ($CeO_2-La_2O_3$) and surface (Na) modifiers on the catalytic and surface behaviour of Pt/ $\gamma-Al_2O_3$ catalyst under simulated exhaust conditions' Applied Catalysis B: Environmental 2008, v.84, p.715
- [20] A. F. Ghenciu 'Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems' Current Opinion in Solid State and Materials Science 2002, v.6, p.389
- [21] T. Papadam, G. Goula, I.V. Yentekakis 'Long-term operation stability tests of intermediate and high temperature Ni-based anodes' SOFCs directly fueled with simulated biogas mixtures' International Journal of Hydrogen Energy 2012, v.37, p.16680
- [22] P. M. Urban, A. Funke, J. T. Müller, M. Himmen, A. Docter 'Catalytic processes in solid polymer electrolyte fuel cell systems' Applied Catalysis A: General 2001, v.221, p.459
- [23] A. Papavasiliou, A. Tsetsekou, V. Matsouka, M. Konsolakis, I.V. Yentekakis, N. Boukos 'Development of a Ce-Zr-La modified Pt/ $\gamma-Al_2O_3$ TWC's washcoat: Effect of synthesis procedure on catalytic behaviour and thermal durability' Applied Catalysis B: Environmental 2009, v.90, p. 162
- [24] A. Manasilp, E. Gulari 'Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cells applications' Applied Catalysis B: Environmental 2002, v.37, p.17
- [25] G. Avgouropoulos, T. Ioannides 'Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method' Applied Catalysis A: General 2003, v.244, p.155
- [26] V. Tellou, I.V. Yentekakis 'Successful use of electropositive promoters in De-NOx Pt-group metals catalytic chemistry' 8th International Conference on Environmental Science & Technology 2003, Lemnos Island (<http://www.srcosmos.gr/srcosmos/showpub.aspx?aa=3920>)
- [27] M. Konsolakis, C. Drosou, I.V. Yentekakis 'Support mediated promotional effects of rare earth oxides (CeO_2 and La_2O_3) on N_2O decomposition and N_2O reduction by CO or C_3H_6 over Pt/ Al_2O_3 structured catalysts' Applied Catalysis B: Environmental 2012, v.123-124, p. 405
- [28] I.V. Yentekakis, G. Moggridge, C.G. Vagenas, R.M. Lambert 'In situ controlled Promotion of Catalyst Surfaces via NEMCA: The effect of Na on the Pt -catalyzed CO oxidation' Journal of Catalysis 1994, v.146, p.292

[29] H. Tanaka, M. Kuriyama, Y. Ishida, S. Ito, T. Kubota, T. Miyao, S. Naito, K. Tomishige, K. Kunimori '*Preferential CO oxidation in hydrogen-rich stream over Pt catalysts modified with alkali metals, Part II. Catalyst characterization and role of alkali metals*' Applied Catalysis A: General 2008, v.343, p.125

[30] C. Rossignol, S. Arrii, F. Morfin, L. Piccolo, V. Caps, J. Rousset '*Selective oxidation of CO over model gold-based catalysts in the presence of H₂*' Journal of Catalysis 2005, v.230, p.476

Κεφάλαιο 4.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 Εισαγωγή

Στο πειραματικό μέρος περιλαμβάνονται η αναλυτική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας και η επεξεργασία και παρουσίαση των αποτελεσμάτων που ελήφθησαν από αυτή.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση καταλυτών λευκοχρύσου, καθώς και λευκοχρύσου-νικελίου υποστηριγμένων σε αλούμινα ενισχυμένη με οξείδια μετάλλων (στους καταλύτες Pt) και δημήτρια με γαδολίνια (στους καταλύτες Pt-Ni). Επίσης, επιχειρήθηκαν δοκιμές βελτίωσης της ενεργότητας ορισμένων καταλυτών με την προσθήκη προωθητών.

Για τη διευκόλυνση της δομής του πειραματικού μέρους οι καταλύτες της εργασίας ομαδοποιήθηκαν με βάση το μέταλλο της ενεργού φάσης και τον φορέα. Προέκυψαν, λοιπόν, οι παρακάτω ομάδες καταλυτικών συστημάτων:

Α ΟΜΑΔΑ

Καταλύτες διαφορετικής φόρτισης λευκοχρύσου σε φορέα αλούμινας ενισχυμένο με οξείδια δημητρίου και λανθανίου.

1. 0,5%κ.β. Pt/80%Al₂O₃ – 20%Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9}
2. 2% κ.β. Pt/80%Al₂O₃ – 20%Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9}
3. 5% κ.β. Pt/80%Al₂O₃ – 20%Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9}
4. 0,1% Na + 2% κ.β. Pt/80%Al₂O₃ – 20%Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9}

Όπως θα εξηγηθεί και στο κεφάλαιο 5, από τους τρεις πρώτους καταλύτες επιλέχτηκε ο A2 ο οποίος επέδειξε την καλύτερη συμπεριφορά στην PROX αντίδραση και ενισχύθηκε με μικρή ποσότητα Na (A4).

Β ΟΜΑΔΑ

Διμεταλλικοί καταλύτες λευκοχρύσου – νικελίου σε φορέα δημήτριας (CeO_2) ντοπαρισμένης με γαδολίνια (Gd_2O_3). Σε αυτή την ομάδα συμπεριλαμβάνεται και ένας καταλύτης νικελίου (χωρίς Pt) ώστε να εξεταστεί η ενεργότητα του Ni απουσία του ευγενούς μετάλλου και να αναδειχτεί η συμβολή του λευκοχρύσου στην αποδοτικότητα του διμεταλλικού συστήματος στην αντίδραση PROX.

1. 2% κ.β.Pt- 48% κ.β.Ni/50%CGO
2. 25% κ.β.Pt- 25% κ.β. Ni/ CGO
3. 0,1%Na + 25% κ.β.Pt-25% κ.β.Ni /50%CGO
4. 1%Na + 25% κ.β.Pt-25% κ.β.Ni / CGO
5. 50% κ.β.Ni /CGO

Και στους διμεταλλικούς καταλύτες μικρή φόρτιση Na χρησιμοποιήθηκε ως προωθητής για να ενισχύσει την ενεργότητά τους.

Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζονται συνοπτικά και με τυπικό συμβολισμό οι καταλύτες της εργασίας.

Πίνακας 4.1. Παρουσίαση και συμβολισμός των καταλυτών που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο.

A ΟΜΑΔΑ – Καταλύτες Pt	B ΟΜΑΔΑ – Καταλύτες Pt-Ni
A1. 0.5Pt/Al-CeLaO	B1. 2Pt-48Ni/CGO
A2. 2Pt/Al-CeLaO	B2. 25Pt-25Ni/ CGO
A3. 5Pt/ Al-CeLaO	B3. 25Pt-25Ni-0.1Na/ CGO
A4. 2Pt-0.1Na/Al-CeLaO	B4. 25Pt-25Ni-1Na/ CGO
	B5. 50Ni/CGO

4.2 Πειραματική διάταξη / Οργανολογία

Για την πραγματοποίηση των πειραματικών μετρήσεων συμπεριλαμβάνοντας την Παρασκευή των καταλυτών και τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας, χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω όργανα/συσκευές :

- Ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (εικ. 4.1)
- Εστία θέρμανσης (εικ. 4.1)
- Φούρνος για ξήρανση και φούρνος για θέρμανση (Nabertherm)(εικ. 4.1)
- Μεταλλικά κόσκινα (εικ. 4.1)
- Σωλήνες χαλαζία (εικ. 4.2)

- Φιάλες αερίων τροφοδοσίας (He, O₂/He, CO/He, H₂) πιστοποιημένες από τη Messer Hellas
- Ροόμετρο φυσαλίδας (Vent)
- Αέριος χρωματογράφος (Schimadzu GC-14B) (εικ. 4.3)
- Η/Υ με κατάλληλο λογισμικό (εικ. 4.3)

Σχετικά με τη χρήση των παραπάνω γίνεται εκτενέστερη αναφορά κατά την περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας στις επόμενες παραγράφους.

4.3 Παρασκευή καταλυτών

Στόχος είναι η Παρασκευή των καταλυτών σε μορφή κόνεων, αλλά ανάλογα με τον τύπο και τη φύση του καταλύτη η διαδικασία διαφοροποιείται στις μεθόδους σύνθεσης και θερμικής επεξεργασίας. Συνοπτικά η διαδικασία προετοιμασίας των καταλυτών περιλαμβάνει τη σύνθεση του εκάστοτε μίγματος καταλύτη (με αντίστοιχη μέθοδο σύνθεσης), πλύση, διήθηση, θερμική επεξεργασία (ξήρανση, πύρωση) και κοσκίνιση.

4.3.1 Παρασκευή καταλυτών Α ομάδας

Οι τρεις καταλύτες της ομάδας Α αποτελούνται από ένα κοινό φορέα και τρεις διαφορετικές φορτίσεις μετάλλου. Πιο συγκεκριμένα, 0,5%, 2% και 5% λευκοχρύσου (Pt) υποστηρίζονται σε φορέα αλούμινας (Al₂O₃) τροποποιημένο με μικτά οξειδία μετάλλων (Ce και La).

Τα υποστρώματα (τροποποιημένοι φορείς γ-αλούμινας) των καταλυτών παρασκευάζονται με τη μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης, όπου τα διαλύματα αναμιγνύονται ταυτόχρονα και η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε ένα στάδιο. Η προσθήκη της ενεργού φάσης και του ενισχυτή Na πραγματοποιείται με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού.

➤ Παρασκευή υποστρώματος Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9} – Al₂O₃ με σύσταση 80% Al₂O₃ και 20% Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9}

Για την προετοιμασία 2g υποστρώματος χρησιμοποιήθηκαν οι εξής πρόδρομες νιτρικές ενώσεις: Ce(NO₃)₂·6H₂O --> 11,769g

La(NO₃)₃·6H₂O --> 0,816g

Al(NO₃)₃·9H₂O --> 0,204g

οι οποίες μεταβιβάζονται σε 67,5ml υπερκαθαρού νερού, με σκοπό να ληφθούν τελικά οι ποσότητες : 1,6g Al_2O_3 , 0,32g CeO_2 , 0,08g La_2O_3 . Την ανάμιξη και διάλυση των πρόδρομων ενώσεων ακολουθεί η προσθήκη υδροξειδίου του αμμωνίου (NH_4OH 13.4M) υπό ανάδευση έως ότου σταθεροποιηθεί το pH στην τιμή 10. Το διάλυμα παραμένει στους 60 °C περίπου για 3-4h ώστε να ομογενοποιηθεί και να σχηματιστεί γαλάκτωμα. Ακολουθεί διήθηση και πλύση του ιζήματος με διάλυμα απιονισμένου νερού και υδροξειδίου του αμμωνίου με pH 10. Στη συνέχεια τοποθετείται σε κάψα και πραγματοποιείται ξήρανση στους 110 °C για 12h. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με έψηση στο φούρνο στους 600 °C για 2h σε ατμόσφαιρα αέρα για τη διάσπαση των νιτρικών των πρόδρομων ενώσεων. Ο φορέας έρχεται σε τελική μορφή στερεών κόκκων με λειοτρίβιση του δείγματος μετά τη θερμική επεξεργασία.

➤ Παρασκευή διαλύματος Pt από χλωροπλατινικό οξύ (H_2PtCl_6)

Με κατάλληλη αραιώση παρασκευάζεται διάλυμα Pt με συγκέντρωση 2mg Pt/ml διαλύματος από υδατικό διάλυμα H_2PtCl_6 (8%wt).

Για να επιτευχθεί η εκάστοτε επιθυμητή φόρτιση στους καταλύτες λαμβάνεται και η αντίστοιχη ποσότητα από το παραπάνω διάλυμα. Δηλαδή:

- για φόρτιση 0,5% Pt και μάζα υποστρώματος 2g λαμβάνονται 4,81ml διαλύματος,
- για φόρτιση 2% Pt και μάζα υποστρώματος 2g λαμβάνονται 18,52ml διαλύματος,
- για φόρτιση 5% Pt και μάζα υποστρώματος 2g λαμβάνονται 54,71ml διαλύματος.

Αφού αναμιχθούν μέσω υγρού εμποτισμού το διάλυμα λευκοχρύσου με το φορέα, θερμαίνεται το σχηματιζόμενο διάλυμα στους 80 °C υπό ανάδευση και το προκύπτον γαλάκτωμα υφίσταται όμοια θερμική κατεργασία με αυτή του φορέα.

Αποτέλεσμα της παραπάνω διαδικασίας ήταν να παρασκευαστούν τελικά 2g για κάθε καταλύτη.

Ο καταλύτης A4 που ενισχύθηκε με 0,1% Na παρασκευάστηκε με υγρό εμποτισμό, δηλαδή κατάλληλη ποσότητα της πρόδρομης ένωσης NaNO_3 (99,995%) προστέθηκε με υγρό εμποτισμό στον ήδη παρασκευασμένο καταλύτη A2.

4.3.2 Παρασκευή καταλυτών Β ομάδας

Οι διμεταλλικοί καταλύτες Pt-Ni παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο υγρού συνεμποτισμού και με χρήση πρόδρομων ενώσεων των μετάλλων της ενεργού φάσης. Συγκεκριμένα, οι ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στη σύνθεση καταλυτών Β ομάδας ήταν:

- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- PtCl_2
- 10%wt Gd_2O_3 - CeO_2 ή CGO (50wt% --> 1g σε όλους τους καταλύτες)

Οι ενώσεις $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και PtCl_2 χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομες της μεταλλικής φάσης ή διμεταλλικής φάσης (Ni και Pt) του καταλύτη. Η δημητρία ντοπαρισμένη με γαδολίνια (CGO) χρησιμοποιήθηκε απευθείας στη σύνθεση του καταλύτη για να έχει το ρόλο του υποστρώματος. Στόχος ήταν η παραλαβή ποσότητας 2g από κάθε καταλύτη, οπότε λήφθηκαν κατάλληλες ποσότητες από καθεμία από τις παραπάνω ενώσεις ανάλογα με την επιθυμητή σύσταση.

Με τη γνωστή διαδικασία του υγρού εμποτισμού παρασκευάστηκε το διάλυμα του και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε πλύση και διήθηση. Το δείγμα εισάγεται στο φούρνο για ξήρανση 12h στους 110 °C και, ακολούθως, πυρολύεται στους 800 °C για 20min. Αναλυτικά, το πρόγραμμα θερμοκρασίας που ακολουθείται είναι:

- Μετάβαση από τους 300 στους 400 °C σε 80 min
- Παραμονή στους 400 για 1 h
- Μετάβαση από τους 400 στους 800 °C σε 80 min
- Παραμονή στους 800 για 20 min
- Επιστροφή από τους 800 στους 30 °C σε 2,5 h

Κοσκίνιση

Όλοι οι καταλύτες μετά το πέρας της θερμικής τους επεξεργασίας και πριν εισαχθούν στον αντιδραστήρα, υποβλήθηκαν σε κοσκίνιση ώστε να ληφθεί το επιθυμητό κλάσμα κόκκων, μεταξύ 120-150μm.



Εικόνα 4.1. Απεικόνιση των συσκευών/οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των καταλυτών (ζυγός, εστία θέρμανσης, φούρνοι ξήρανσης και πύρωσης, κόσκινα).

4.4 Πειραματικός έλεγχος καταλυτικής απόδοσης

Αφού παρασκευαστούν οι καταλύτες σε μορφή σκόνης και διαχωριστούν σύμφωνα με την επιθυμητή κοκκομετρία, είναι έτοιμοι να εισαχθούν στον αντιδραστήρα για τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας και να ελεγχθούν για τη συμπεριφορά τους στην εκλεκτική οξείδωση του CO.

Λαμβάνεται ποσότητα ίση με 50mg από τον εκάστοτε καταλύτη και εισάγεται σε σωλήνα χαλαζία (quartz) μήκους 30 cm και εσωτερικής διαμέτρου 24 mm που αποτελεί και τον αντιδραστήρα (εικ. 4.2). Η σκόνη καταλύτη τοποθετείται περίπου στο κέντρο του αντιδραστήρα ενώ προστίθενται άλλα 100mg Al_2O_3 , από τα οποία 50mg αναμιγνύονται με τον καταλύτη και από 25mg στις δύο άκρες του. Ο καταλύτης σταθεροποιείται στη θέση αυτή τοποθετώντας υαλοβάμβακα στις δύο άκρες του σωλήνα, με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτρέπεται η διέλευση του αέρα και από τις δύο πλευρές (είσοδος και έξοδος).



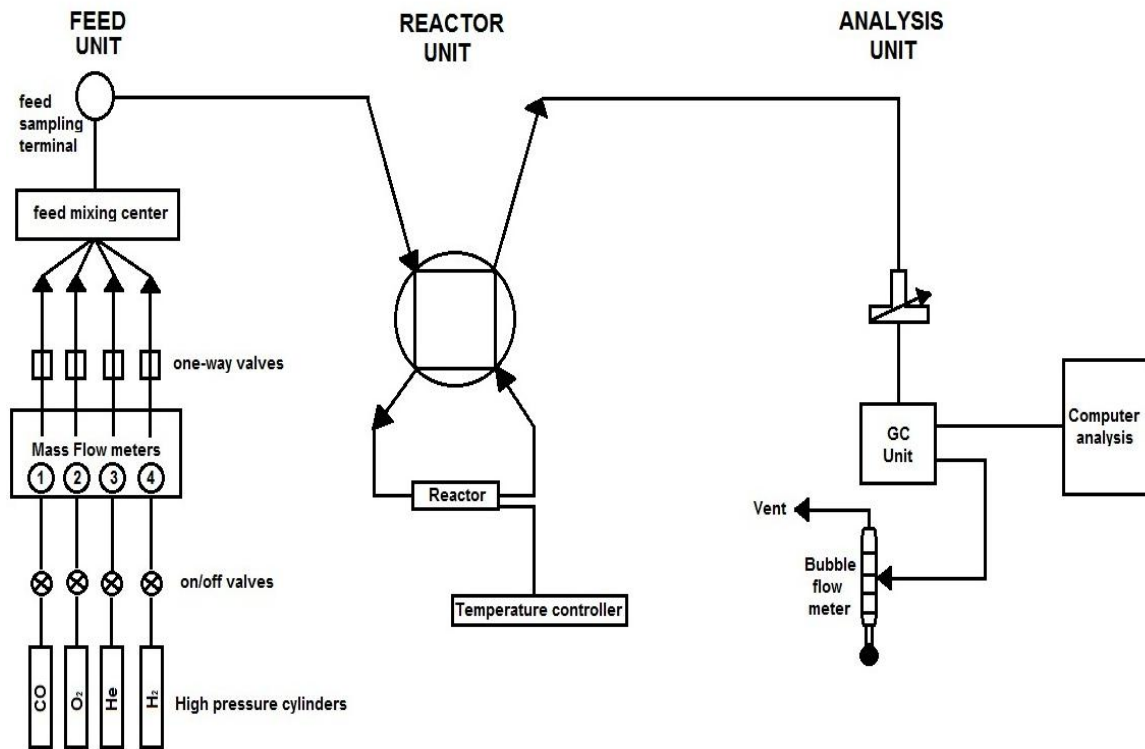
Εικόνα 4.2. Σωλήνες χαλαζία που περιέχουν καταλύτες (μετά τη χρήση τους στο πείραμα καταλυτικής ενεργότητας).

Η εργαστηριακή διάταξη που στήθηκε για τα πειράματα αποτελείται από σύστημα τροφοδοσίας αερίων και ελέγχου ροής αυτών, φούρνο και σύστημα ανάλυσης. Η διάταξη απαρτίζεται από τρεις διακριτές μονάδες: τη μονάδα τροφοδοσίας, τον αντιδραστήρα και τη μονάδα ανάλυσης. Στο σχήμα 4.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής του πειράματος και στην εικόνα 4.3 φωτογραφίες της διάταξης.

Η μονάδα της τροφοδοσίας αποτελείται από φιάλες των επιθυμητών αερίων υψηλής πίεσης (~200 bar). Με χρήση κατάλληλων μανοεκτονωτών οι φιάλες τροφοδοτούν ανεξάρτητα ροόμετρα μάζας (MKS-247), τα οποία ρυθμίζουν την παροχή του κάθε αερίου και έτσι τη σύσταση του αντιδρώντος μίγματος, το οποίο δημιουργείται σε κατάλληλο θάλαμο όπου καταλήγουν όλες οι έξοδοι των ροόμετρων, πριν το αέριο μίγμα τροφοδοτηθεί στον αντιδραστήρα. Οι συνολικές παροχές τόσο των αντιδρώντων όσο και των προϊόντων μπορούν επιπρόσθετα να μετρηθούν με ακρίβεια μέσω ροόμετρου φυσαλίδας, το οποίο βρίσκεται στην έξοδο του συστήματος.

Με τη μονάδα της τροφοδοσίας είναι συνδεδεμένη μια τετράπορτη βαλβίδα (4PV) η οποία οδηγεί τα αντιδρώντα στο υπόλοιπο σύστημα της διάταξης, δηλαδή

είτε απευθείας στη μονάδα της ανάλυσης, είτε στον αντιδραστήρα. Η βαλβίδα αυτή δίνει την δυνατότητα να γίνεται ανάλυση είτε της σύστασης τροφοδοσίας των αντιδρώντων, είτε της σύστασης των προϊόντων μετά τη διοχέτευση των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα.



Σχήμα 4.1. Διάγραμμα ροής πειράματος καταλυτικής ενεργότητας [2].



Εικόνα 4.3. Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης για τη μέτρηση της καταλυτικής απόδοσης.

Αναλυτικότερα, στο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν τα εξής μίγματα αερίων: 9,76% CO/He, 20.29% O₂/He, H₂ (99.999%), He (99.999%). Η σύσταση του μίγματος τροφοδοσίας ήταν 1% CO, 1.25% O₂, 50% H₂, περαιτέρω διαλυμένα σε He και, με συνολική παροχή 100cc/min εισέρχεται στη μία πλευρά (είσοδο) του αντιδραστήρα. Για την επίτευξη της επιθυμητής σύστασης και παροχής του μίγματος τροφοδοσίας, τα αέρια οδηγούνται μέσω ηλεκτρονικών ροομέτρων μάζας στο θάλαμο ανάμιξης, στη συνέχεια διαβιβάζονται στον αντιδραστήρα σε ατμοσφαιρική πίεση και τέλος, στο σύστημα ανάλυσης για τον προσδιορισμό της σύστασης εξόδου. Η παρουσία μιας τετράπορτης βαλβίδας μετά το θάλαμο ανάμιξης παρέχει τη δυνατότητα παράκαμψης της μονάδας του αντιδραστήρα (by pass), κατευθύνοντας το αντιδρόν μίγμα απευθείας στο σύστημα ανάλυσης, για τον προσδιορισμό των αρχικών συγκεντρώσεων των αντιδρώντων. Η συνολική ροή στην έξοδο του συστήματος ελέγχεται με ροόμετρο φυσαλίδας.

Η θέρμανση του αυλωτού αντιδραστήρα επιτυγχάνεται με φούρνο κυλινδρικής διατομής, η θερμοκρασία του οποίου ρυθμίζεται με αναλογικό ρυθμιστή ενώ η μέτρηση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα πραγματοποιείται μέσω θερμοστοιχείου, τοποθετημένου στην έξοδο και κατά την αξονική διεύθυνση του αντιδραστήρα. Ηλεκτρονικές ενδείξεις εμφανίζουν διαρκώς τη θερμοκρασία του αντιδραστήρα και του περιβάλλοντος. Η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα ξεκινά από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος και αυξάνεται σταθερά μέχρι τους 400 °C (κατά 20 °C αν δεν παρατηρηθούν απότομες μεταβολές).

Το σύστημα ανάλυσης περιλαμβάνει χρωματογράφο αερίων (Shimadzu 14-B) εφοδιασμένο με δυο στήλες Molecular Sieve 5A και Porapak N με θερμοκρασία λειτουργίας 80°C, ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και ειδικό λογισμικό πρόγραμμα για την ολοκλήρωση των κορυφών έκλουσης των διαφόρων συστατικών του αερίου μίγματος προς συγκεντρώσεις. Η μία στήλη του χρωματογράφου χρησιμοποιείται για την ανίχνευση του CO και του O₂ και η δεύτερη για την ανίχνευση του CO₂ στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Τελικά, από την παραπάνω διαδικασία συγκεντρώνονται οι μετρήσεις όλων των παραμέτρων που απαιτούνται για την εκτίμηση της ενεργότητας των καταλυτών για την αντίδραση PROX:

- αρχικές συγκεντρώσεις CO και O₂
- τελικές συγκεντρώσεις CO, O₂ και CO₂
- ροή (cc/min)
- θερμοκρασία (°C).

4.4.1 Υπολογισμοί Μετατροπής και Εκλεκτικότητας

Για την εκτίμηση της καταλυτικής απόδοσης σε μια συγκεκριμένη αντίδραση ιδιαίτερο και κρίσιμο ρόλο παίζουν το θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας, η μετατροπή και η εκλεκτικότητα του καταλύτη.

Οι δύο ανταγωνιστικές αντιδράσεις που λαμβάνονται υπόψη είναι η οξείδωση του CO και του H₂: $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ και $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Οι υπολογισμοί της μετατροπής και της εκλεκτικότητας έγιναν με βάση τις συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου των CO, O₂ και CO₂. Πιο συγκεκριμένα, η μετατροπή CO μπορεί να υπολογιστεί από τις σχέσεις:

$$x\text{CO}(\%) = \frac{[\text{CO}]_{in} - [\text{CO}]_{out}}{[\text{CO}]_{in}} \times 100 \quad (1) \quad \text{ή} \quad x\text{CO}(\%) = \frac{[\text{CO}_2]_{out}}{[\text{CO}]_{in}} \times 100 \quad (2)$$

Στην παρούσα εργασία επιλέγεται η σχέση (1) για τους υπολογισμούς καθώς αξιοποιούνται περισσότερα δεδομένα μετρήσεων. Αντίστοιχα υπολογίζεται και η μετατροπή του O₂:

$$x\text{O}_2(\%) = \frac{[\text{O}_2]_{in} - [\text{O}_2]_{out}}{[\text{O}_2]_{in}} \times 100$$

Η εκλεκτικότητα ως προς το CO₂ υπολογίζεται από τη σχέση:

$$S(\%) = 0,5 \times \frac{[\text{CO}]_{in} - [\text{CO}]_{out}}{[\text{O}_2]_{in} - [\text{O}_2]_{out}} \times 100$$

Σε αντιστοιχία με τη σχέση (2) υπολογισμού της μετατροπής, θα μπορούσε και η εκλεκτικότητα να υπολογιστεί από τη σχέση $S'\text{CO}(\%) = 0,5 \times \frac{[\text{CO}_2]_{out}}{[\text{O}_2]_{in} - [\text{O}_2]_{out}} \times 100$, όμως στην εργασία αυτή η σχέση αυτή χρησιμοποιήθηκε για τον έλεγχο και τη σύγκριση των αποτελεσμάτων, ενώ τα αποτελέσματα εξήχθησαν με βάση τις συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου του CO.

Σημειώνεται και ο παράγοντας λ που εξ' ορισμού χαρακτηρίζει την περίσσεια οξυγόνου και πρέπει να λαμβάνεται υπόψη: $\lambda = 2 \cdot \frac{[\text{O}_2]_{in}}{[\text{CO}]_{in}}$, όπου όταν λ=1 σημαίνει

ότι το οξυγόνο είναι σε στοιχειομετρική ποσότητα, όταν $\lambda > 1$ αντιστοιχεί σε περίσσεια οξυγόνου ενώ αν $\lambda < 1$ αντιστοιχεί σε έλλειψη οξυγόνου για την οξείδωση του CO.

Βιβλιογραφικές αναφορές 4^{ου} Κεφαλαίου

- [1] Βασιλική Ματσούκα, Έπίδραση της μεθόδου παρασκευής, σύστασης και δομής στη συμπεριφορά ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτών Pt για αντιδράσεις de-NO_x και οξείδωσης υδρογονανθράκων, διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης 2009
- [2] Ε. Ζαμπετάκης, *Παρασκευή προηγμένων ανοδικών υλικών κελιών καυσίμου ενδιαμέσων θερμοκρασιών*, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά 2010
- [3] Γ. Γούλα «Κινητική, ηλεκτροκινητική συμπεριφορά και ηλεκτροδιακά φαινόμενα σε κυψελίδες καυσίμου για αντιδράσεις που σχετίζονται με τον έλεγχο ρυπογόνων εκπομπών», Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης 2009

Κεφάλαιο 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας που πραγματοποιήθηκαν για τους εννέα συνολικά καταλύτες της Α και Β ομάδας όπως περιγράφονται στην πειραματική διαδικασία. Επίσης γίνεται σχολιασμός για τα χαρακτηριστικά και τις βέλτιστες τιμές μετατροπής και εκλεκτικότητας του κάθε καταλύτη, καθώς και σύγκριση μεταξύ τους αλλά και με άλλους καταλύτες που έχουν ερευνηθεί από το Εργαστήριο Φυσικοχημείας ή/και από άλλους ερευνητές σε διεθνές επίπεδο. Στο τέλος του κεφαλαίου συνοψίζονται τα βασικά συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα εργασία και γίνεται αναφορά σε μελλοντικές προτάσεις στην έρευνα καταλυτών για την αντίδραση εκλεκτικής οξείδωσης CO.

5.1. Αποτελέσματα καταλυτικής ενεργότητας

Στα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας εξετάστηκε η συμπεριφορά και η απόδοση των καταλυτών για την αντίδραση PROX με μίγμα τροφοδοσίας πλούσιο σε H₂ (1% CO, 1.25% O₂, 50% H₂) και αύξηση της θερμοκρασίας από τους 40 έως τους 400 °C. Παράμετροι όπως η φύση και η ποσότητα του καταλύτη, οι συνθήκες αντίδρασης και ο χρόνος επαφής σαφώς επηρεάζουν τα αποτελέσματα, συνεπώς εδώ θα πρέπει να εκτιμηθούν με βάση τα δεδομένα της παρούσας εργασίας. Από τις συγκεντρώσεις εισόδου και εξόδου αντιδρώντων και προϊόντων υπολογίστηκαν οι ποσοστιαίες μετατροπές του CO και του O₂ και η εκλεκτικότητα ως προς CO₂ και με βάση αυτούς τους υπολογισμούς χαρακτηρίστηκαν οι καταλύτες ως προς την ενεργότητά τους στην αντίδραση PROX.

Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι πριν από τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας είχε προηγηθεί η προεπεξεργασία-ενεργοποίηση (*pretreatment*) όλων των καταλυτών με το αντιδρών μίγμα και θέρμανση στους 400 °C για 4 ώρες και ταυτόχρονη παρακολούθηση - καταγραφή των παραμέτρων λειτουργίας (ροών, συγκεντρώσεων).

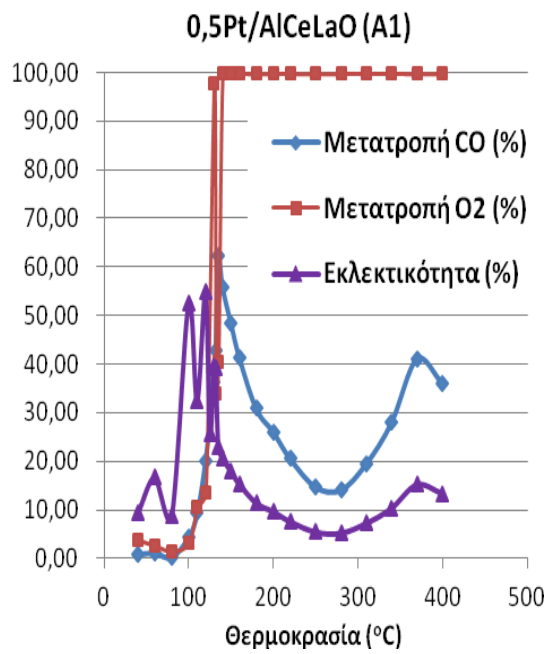
5.1.1 Εκλεκτικότητα και Μετατροπές CO και O₂ στους καταλύτες της Α ομάδας

Οι καταλύτες της Α ομάδας αποτελούνται από διαφορετικές φορτίσεις λευκοχρύσου σε φορέα αλούμινας ενισχυμένο με οξείδια σπανίων γαιών (Ce, La) και Na. Στο σχήμα 5.1 παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής της ποσοστιαίας μετατροπής CO, O₂ και εκλεκτικότητας προς CO₂ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

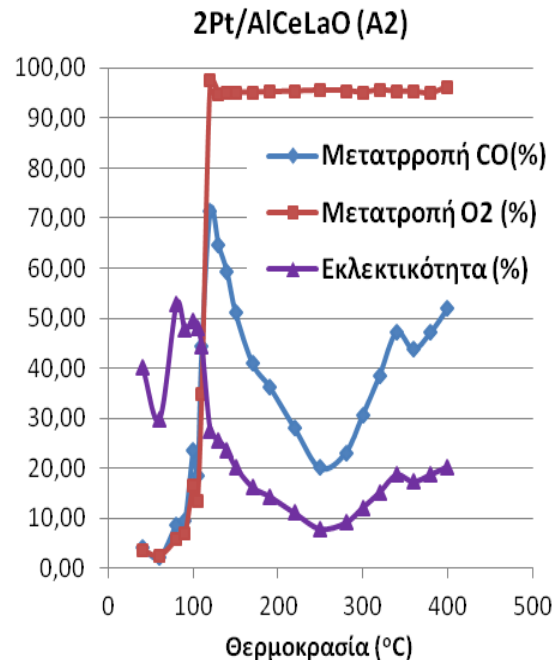
Η μετατροπή O₂ στους καταλύτες της Α ομάδας ξεκινάει από πολύ χαμηλά επίπεδα, σχεδόν μηδενικά, μέχρι τους 100 °C περίπου και έπειτα εμφανίζει απότομη αύξηση, όπου γίνεται σχεδόν πλήρης (>97%) και παραμένει σταθερή μέχρι το τέλος των μετρήσεων.

Παρόμοια πορεία στους τέσσερις καταλύτες ακολουθεί η μετατροπή του CO. Η μετατροπή του CO εμφανίζει τη μέγιστη τιμή της στο θερμοκρασιακό εύρος 100-150 °C, στη συνέχεια μειώνεται και γύρω στους 250 °C αρχίζει πάλι να αυξάνεται εμφανίζοντας ένα δεύτερο μέγιστο μετά τους 300 °C.

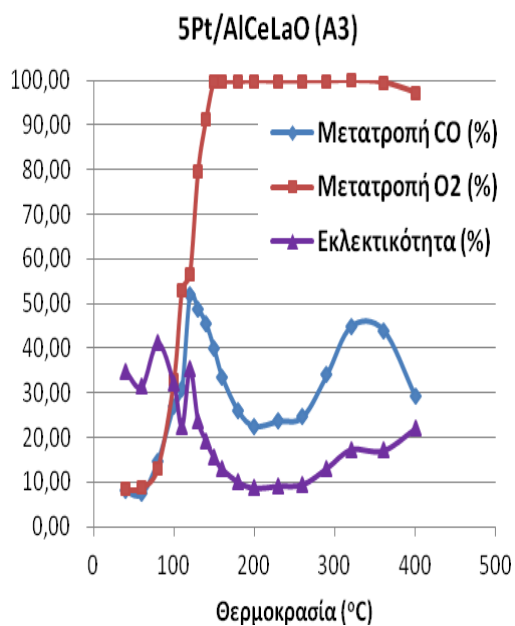
Η εκλεκτικότητα οξείδωσης του CO έναντι του H₂ εμφανίζει μέγιστες τιμές στο εύρος 60-120 °C στους αντιδραστήρες της Α ομάδας. Ακολουθεί έντονη πτώση και παρατηρείται μια μικρή άνοδος πάλι μετά τους 200 °C. Αξιοσημείωτο είναι ότι η μετατροπή και η εκλεκτικότητα οξείδωσης του CO έχουν ανάλογη συμπεριφορά, δηλαδή αυξομειώνονται σε παραπλήσιες θερμοκρασίες.



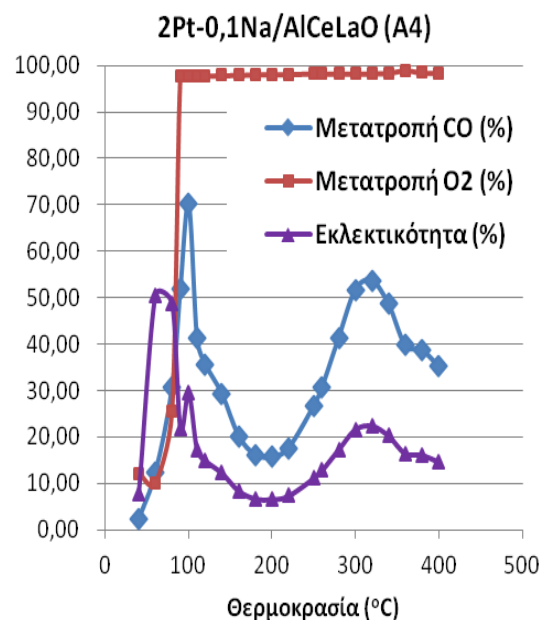
(α)



(β)

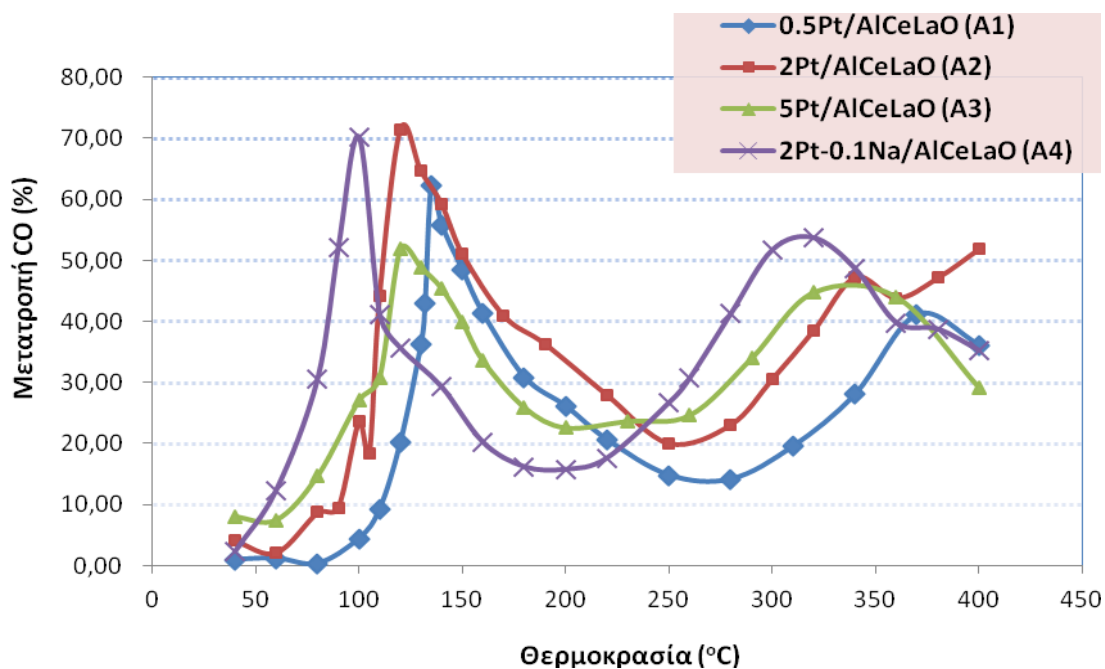


(γ)



(δ)

Σχήμα 5.1. Ποσοστά μετατροπής CO, O₂ και εκλεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας στους αντιδραστήρες Α ομάδας (α, β, γ, δ). Σύσταση μίγματος τροφοδοσίας: 1% CO, 1.25% O₂, 50% H₂, ποσότητα καταλύτη: 50 mg.

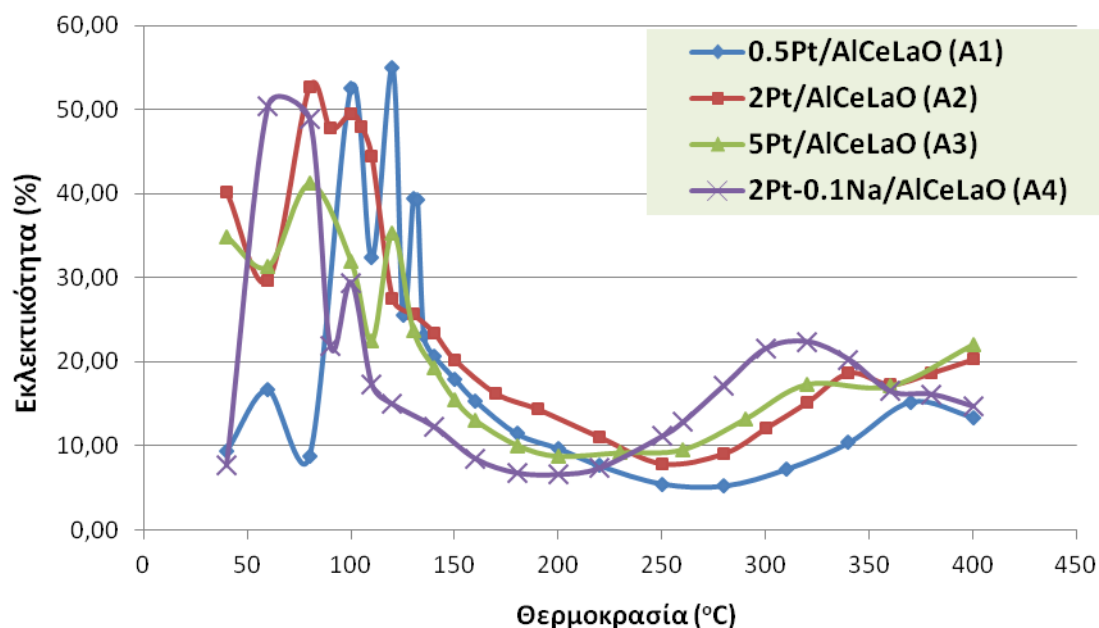


Σχήμα 5.2. Μεταβολή της μετατροπής CO με αύξηση της θερμοκρασίας για τους τέσσερις καταλύτες της Α ομάδας. Σύσταση μίγματος τροφοδοσίας: 1% CO, 1.25% O₂, 50% H₂, ποσότητα καταλύτη: 50 mg.

Με τη βοήθεια του σχήματος 5.2 μπορεί να γίνει σύγκριση μεταξύ των καταλυτών της Α ομάδας όσον αφορά την ικανότητα μετατροπής του CO και στο σχήμα 5.3 αντίστοιχα μπορούν να συγκριθούν οι καταλύτες ως προς την ικανότητα εκλεκτικής οξείδωσης του CO.

Είναι φανερό λοιπόν ότι από τους υποστηριγμένους καταλύτες λευκοχρύσου ο πιο ενεργός στη μετατροπή CO είναι ο A2 με 2% φόρτιση μετάλλου (2Pt/AlCeLaO), και ως εκ τούτου είναι αυτός που επιλέχθηκε να ενισχυθεί με μικρή ποσότητα Na (A4). Και οι δύο αυτοί καταλύτες εμφανίζουν μέγιστη μετατροπή CO που ξεπερνά το 70% στους 100-120 °C. Ο ενισχυμένος με Na καταλύτης (A4) εμφάνισε τη μέγιστη μετατροπή CO σε χαμηλότερη θερμοκρασία (100 °C) σε σχέση με τον A2 (120 °C).

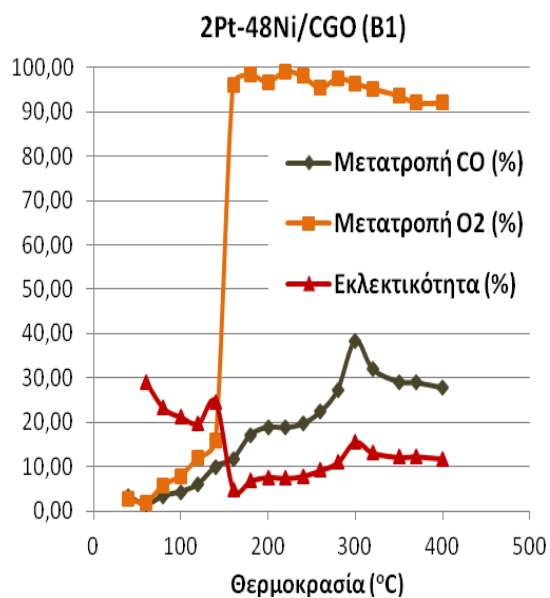
Ο A2 καταλύτης διακρίνεται και ως προς την εκλεκτικότητα οξείδωσης του CO σε σχέση με τους υπόλοιπους της ίδιας ομάδας αφού εμφάνισε μέγιστη εκλεκτικότητα 52,7% στους 80 °C. Παραλήσια τιμή (50,4%) επετεύχθη και από τον A4 καταλύτη σε λίγο χαμηλότερη θερμοκρασία (60 °C).



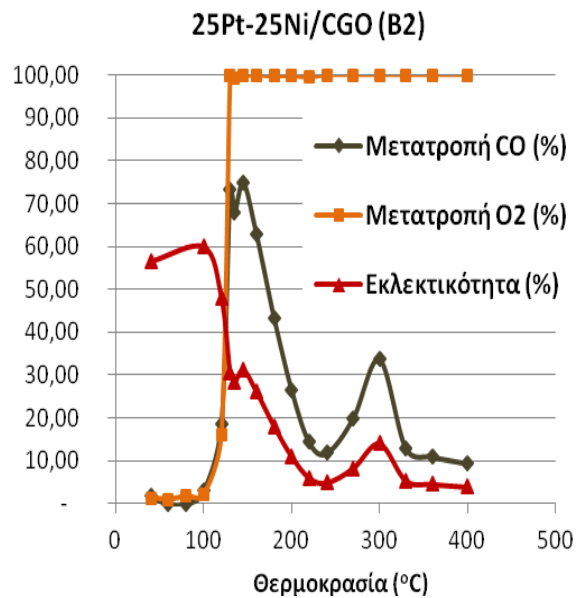
Σχήμα 5.3. Μεταβολή της εκλεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες της Α ομάδας. Σύσταση μίγματος τροφοδοσίας: 1% CO, 1.25% O₂, 50% H₂, ποσότητα καταλύτη: 50 mg.

5.1.2 Εκλεκτικότητα και Μετατροπές CO και O₂ στους καταλύτες της Β ομάδας

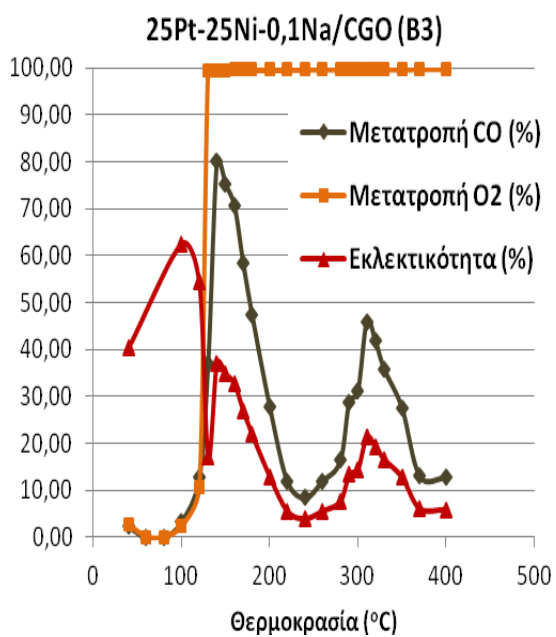
Στους αντιδραστήρες Β ομάδας μελετώνται τέσσερις καταλύτες (B1-B4) με το συνδυασμό δύο μετάλλων ως ενεργό φάση, του Pt και του Ni, και ένας μόνο με Ni (B5) ενώ ολοί οι καταλύτες της ομάδας έχουν το ίδιο υπόστρωμα CGO. Στο σχήμα 5.4 παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής των μετατροπών CO και O₂ και της εκλεκτικότητας.



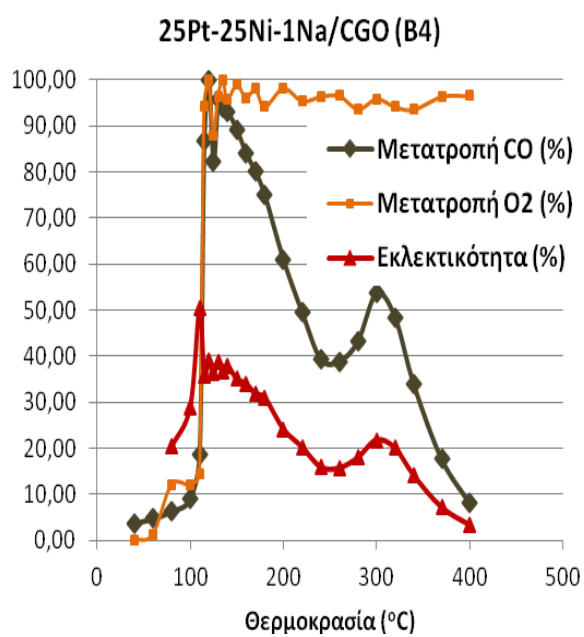
(α)



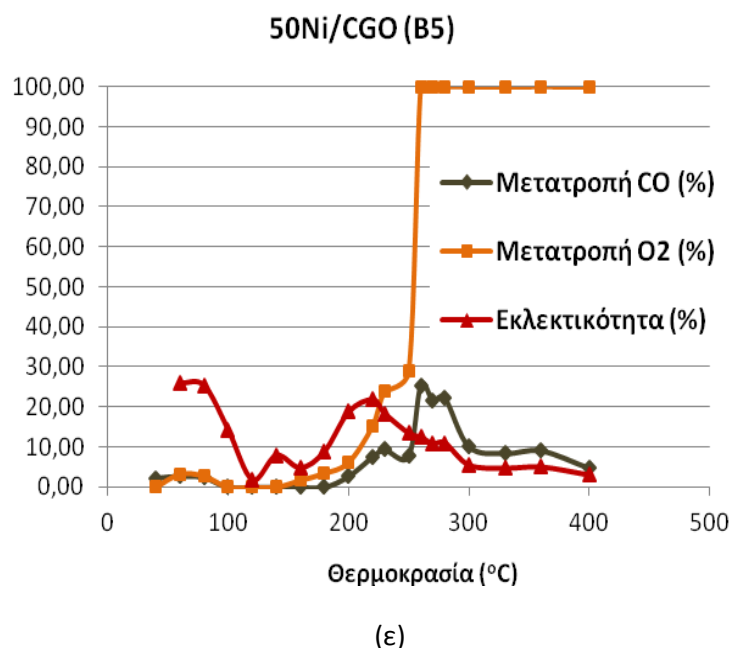
(β)



(γ)



(δ)

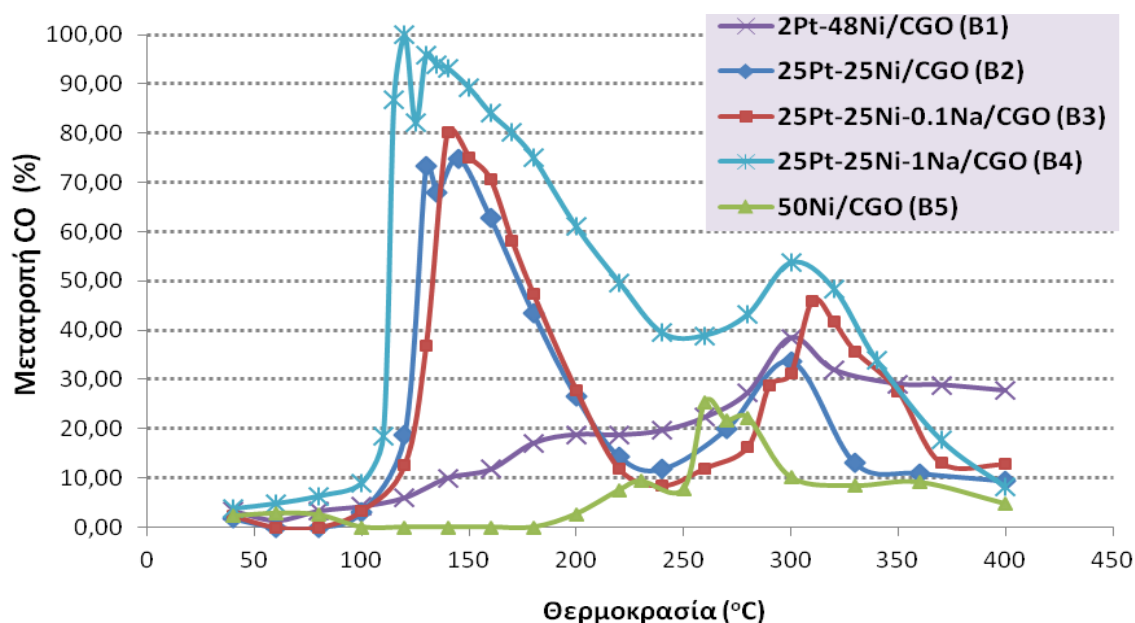


Σχήμα 5.4. Ποσοστά μετατροπής CO, O₂ και εκλεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας στους αντιδραστήρες Β ομάδας (α, β, γ, δ, ε). Σύσταση μίγματος τροφοδοσίας: 1% CO, 1.25% O₂, 50% H₂, ποσότητα καταλύτη: 50 mg.

Η εκλεκτικότητα φαίνεται να είναι ιδιαίτερα χαμηλή στους αντιδραστήρες B1 και B5, όπου η φόρτιση του Pt είναι 2% και μηδενική αντίστοιχα, ενώ καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζουν οι καταλύτες B2, B3, B4 με 25%Pt/25%Ni. Στους τρεις αυτούς καταλύτες η μέγιστη τιμή εκλεκτικότητας παρατηρείται περίπου στους 100 °C, ωστόσο μετά από αυτή τη θερμοκρασία οι καταλύτες δεν είναι εκλεκτικοί ως προς την οξείδωση του CO.

Η μετατροπή του O₂, όπως και στους αντιδραστήρες Pt της Α ομάδας ξεκινάει από πολύ χαμηλές τιμές και αυξάνεται απότομα μετά τους 100 °C. Διαφορετικός φαίνεται ο B5 (Ni/CGO) που εμφανίζει αυτή την απότομη αύξηση γύρω στους 250 °C όπου και επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή του O₂.

Εξετάζοντας τη μεταβολή της μετατροπής CO συναρτήσει της θερμοκρασίας παρατηρείται ένα μέγιστο (>70%) στο εύρος 120-150 °C στους αντιδραστήρες B2, B3 και B4. Η μετατροπή στους αντιδραστήρες B1 και B5 παρέμεινε χαμηλή στο θερμοκρασιακό εύρος που δοκιμάστηκαν.

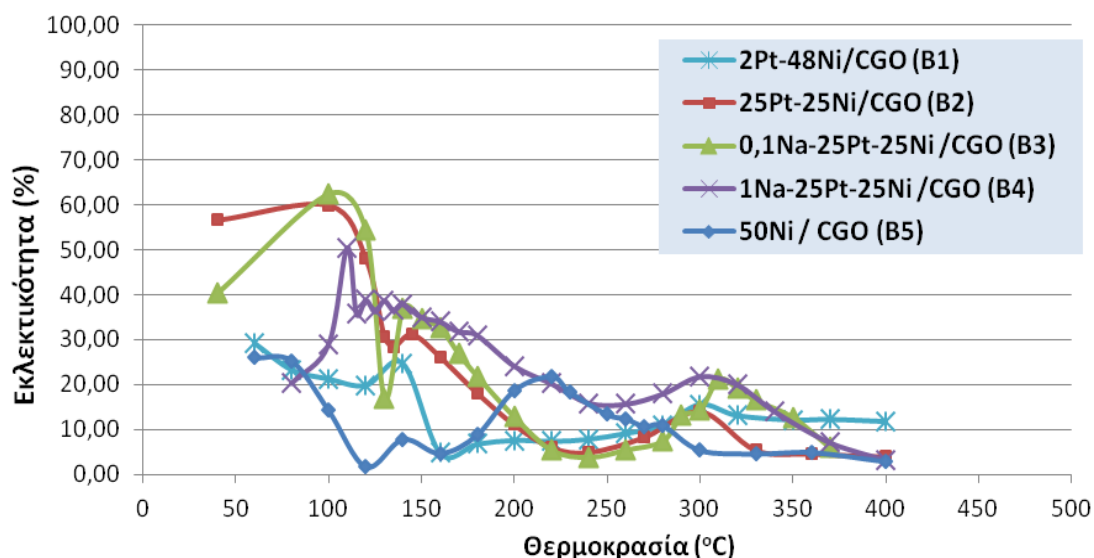


Σχήμα 5.5. Μεταβολή της μετατροπής CO με αύξηση της θερμοκρασίας για τους πέντε καταλύτες της Β ομάδας. Σύσταση μίγματος τροφοδοσίας: 1% CO, 1.25% O₂, 50% H₂, ποσότητα καταλύτη: 50 mg.

Στα σχήματα 5.5 και 5.6 μπορεί να γίνει σύγκριση μεταξύ των καταλυτών της Β ομάδας ως προς την ικανότητα μετατροπής και εκλεκτικής οξείδωσης του CO αντίστοιχα.

Ο Β4 καταλύτης με 1% φόρτιση Na φαίνεται να είναι ο πιο ενεργός στη μετατροπή του CO κατά την PROX αντίδραση και παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον αφού επιτυγχάνει πλήρη μετατροπή στους 120 °C. Αλλά και οι καταλύτες Β2 και Β3 είχαν ικανοποιητική απόδοση, καθώς η μέγιστη μετατροπή που επετεύχθη ήταν περίπου 80% σε χαμηλή θερμοκρασία. Ασήμαντη ενεργότητα είχαν οι Β1 και Β5 που αποτελούνταν κυρίως από νικέλιο και η μετατροπή του CO σε αυτούς δεν ξεπέρασε το 40%.

Οι διμεταλλικοί καταλύτες δεν έδειξαν ιδιαίτερα υψηλή εκλεκτικότητα στην PROX αντίδραση. Σχετικά καλύτεροι σύμφωνα με το σχήμα 5.6 μπορούν να θεωρηθούν οι Β2 και Β3 με μέγιστη εκλεκτικότητα ~60% και ακολουθεί ο Β4 με 50%, οι τρεις καταλύτες δηλαδή που έχουν ίση φόρτιση Pt και Ni (με τους δύο να έχουν ενισχυθεί ελαφρώς με Na).



Σχήμα 5.6. Μεταβολή της εκλεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες της Β ομάδας. Σύσταση μίγματος τροφοδοσίας: 1% CO, 1.25% O₂, 50% H₂, ποσότητα καταλύτη: 50 mg.

Στον πίνακα 5.1 παρουσιάζονται τα «βέλτιστα σημεία», δηλαδή οι μέγιστες τιμές μετατροπής και εκλεκτικότητας καθώς και ο λόγος λ για το σύνολο των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία και σε συναφείς καταλύτες άλλων ερευνών. Στον πίνακα μπορεί να γίνει ενδεικτικά μια σύγκριση της ενεργότητας και εκλεκτικότητας των καταλυτών και της αντίστοιχης θερμοκρασίας λαμβάνοντας πάντα υπόψη τις διαφορετικές συνθήκες σύνθεσης των καταλυτών (π.χ. μέθοδο παρασκευής, μορφή κ.α.) και αντίδρασης (π.χ. ποσότητα καταλύτη, σύσταση μίγματος τροφοδοσίας, συνθήκες ενεργοποίησης κ.α.) που ποικίλουν ανά περίπτωση.

Πίνακας 5.1. Μέγιστες τιμές μετατροπής και εκλεκτικότητας και θερμοκρασίες που εμφανίζονται.

		Μέγιστη μετατροπή (%)	Θερμοκρασία μέγιστης μετατροπής (°C)	Μέγιστη εκλεκτικότητα (%)	Θερμοκρασία μέγιστης εκλεκτικότητας (°C)	λ
Καταλύτες Α ομάδας	A1. 0,5Pt/AlCeLaO	62,3	135	55,0	120	2,7
	A2. 2Pt/AlCeLaO	71,5	120	52,7	80	2,7
	A3. 5Pt/AlCeLaO	51,9	120	41,2	80	2,6
	A4. 2Pt- 0,1Na/AlCeLaO	70,1	100	50,4	60	2,4
Καταλύτες Β ομάδας	B1. 2Pt-48Ni/CGO	38,4	300	29,2	60	2,6
	B2. 25Pt-25Ni/CGO	74,8	145	60,0	100	2,4
	B3. 0.1Na-25Pt- 25Ni/CGO	80,1	140	62,5	100	2,2
	B4. 1Na-25Pt- 25Ni/CGO	99,9	120	50,6	110	2,6
	B5. 50Ni/CGO	25,4	260	25,9	80	2,1
[1, 2]*	0,1%Pt/Al ₂ O ₃	~90	340	~50	130	>2
[1, 2]*	0,1%Pt/Al ₂ O ₃ - Ce _{0,4} Zr _{0,5} La _{0,1} O _{1,95}	~61	156	~68	140	>2
[7]*	1%Pt/Al ₂ O ₃	>95	140			
[4]*	1%Pt/Al ₂ O ₃	100	140	~65	~100	2
[4]*	1%Pt/CeO ₂	58	100	80	~60	2
[4]*	1%Pt/ZrO ₂	62	130	~45	100	2
[5]*	2%Pt/Al ₂ O ₃	80	170	~50	110-170	
[3]*	5%Pt/Al ₂ O ₃	>99	180	41	180	

* Πηγές των δεδομένων και αναφορές στη βιβλιογραφία του κεφαλαίου.

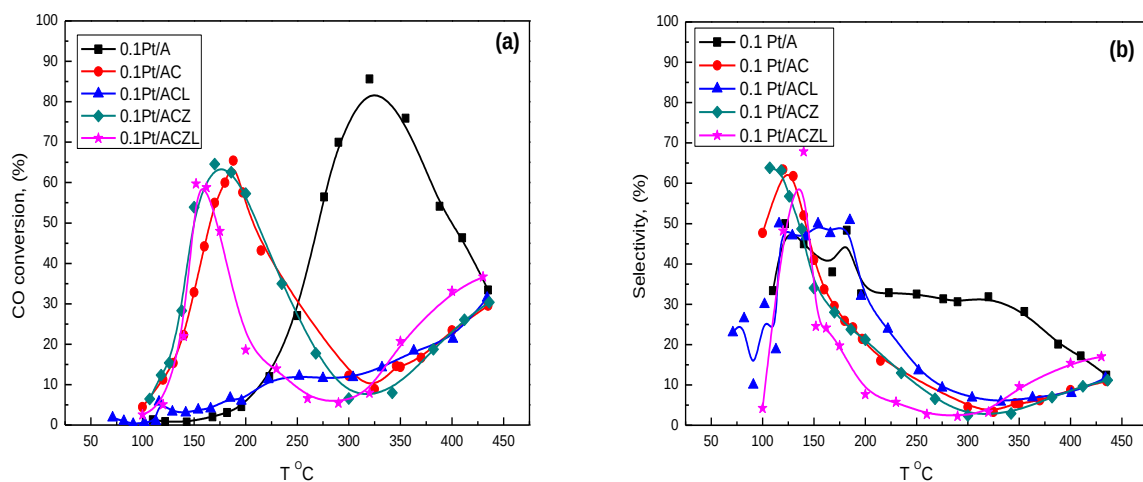
5.2 Σχολιασμός επί των αποτελεσμάτων

Όπως παρατηρείται από τα συνολικά αποτελέσματα και στις δύο ομάδες καταλυτών της εργασίας το θερμοκρασιακό παράθυρο βέλτιστης λειτουργίας είναι 80-150 °C, ιδιαίτερα ευνοϊκό από πρακτική άποψη καθώς συμβαδίζει με το βέλτιστο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας προηγμένων κυψελίδων καυσίμου πολυμερικών μεμβρανών (PEMFC).

5.2.1 Καταλύτες Pt υποστηριγμένοι σε τροποποιημένους φορείς αλούμινας

Στους αντιδραστήρες της Α ομάδας όπου δοκιμάζονται καταλύτες με διαφορετική φόρτιση λευκοχρύσου σε φορέα αλούμινας ενισχυμένο με οξείδια Ce και La, διακρίνεται ο καταλύτης 2% Pt/80%Al₂O₃ – 20%Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9} ως ο πιο ενεργός στη μετατροπή του CO αλλά και πιο εκλεκτικός στην οξείδωση του CO έναντι της οξείδωσης του H₂. Η αύξηση της φόρτισης του μετάλλου από 2% σε 5% (A3) στο ίδιο υπόστρωμα δεν έδειξε να βελτιώνει την απόδοση του καταλύτη. Επιλέχτηκε λοιπόν η φόρτιση 2% του ευγενούς μετάλλου να ενισχυθεί με μια ελάχιστη ποσότητα Na (0,1%wt) και να δοκιμαστεί στο ίδιο υπόστρωμα. Αυτή η μικρή προώθηση με Na δε φάνηκε να επιδρά στην ενεργότητα του καταλύτη A4 ο οποίος είχε παρόμοια αποτελέσματα με τον A2. Περαιτέρω δοκιμές με μεγαλύτερες φορτίσεις προωθητή είναι απαραίτητες για να εξηγηθεί η συνεισφορά του στην απόδοση του καταλυτικού συστήματος.

Στο σχήμα 5.7 παρατίθενται τα αποτελέσματα μετατροπής CO και εκλεκτικότητας προηγούμενης εργασίας που πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και περιελάμβανε σειρά πειραμάτων με καταλύτες με σταθερή φόρτιση λευκοχρύσου (0,1%) σε διαφορετικά υποστρώματα. Πιο συγκεκριμένα, τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν (σε παρένθεση οι συντομογραφίες των καταλυτών όπως φαίνονται και στο σχήμα): Al₂O₃ (Pt/A), Al₂O₃-CeO₂ (Pt/AC), Al₂O₃-Ce_{0,8}La_{0,2}O₂ (Pt/ACL), Al₂O₃-Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ (Pt/ACZ), Al₂O₃-Ce_{0,4}Zr_{0,5}La_{0,1}O_{1,95} (Pt/ACZL). Βασικός φορέας ήταν η γ-Al₂O₃ τροποποιημένη με μικτά οξείδια σπάνιων γαιών. Στους καταλύτες με τροποποιημένα υποστρώματα η θερμοκρασία που εμφανίζεται η μεγαλύτερη μετατροπή του CO είναι χαμηλότερη από αυτή του καταλύτη με φορέα αλούμινας.

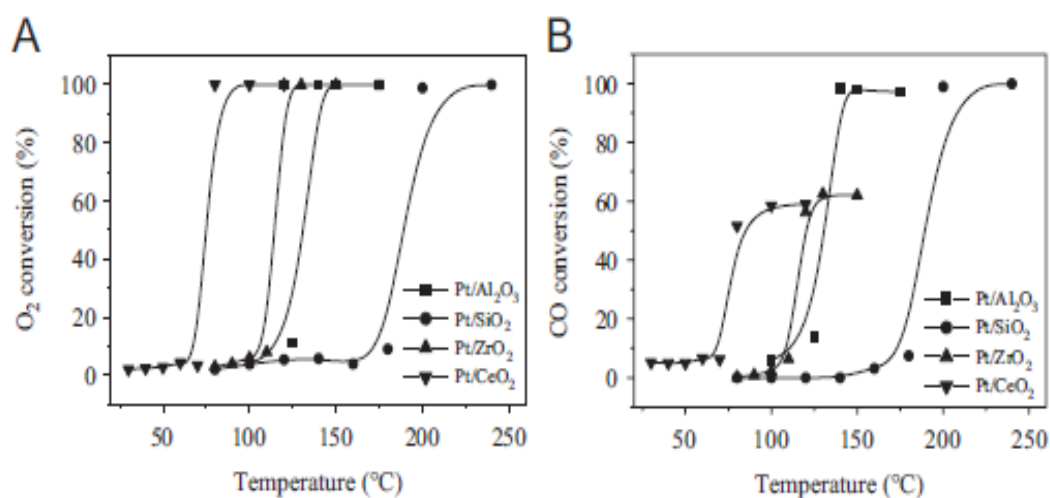


Σχήμα 5.7. Μετατροπή του CO (a) και εκλεκτικότητα (b) καταλύτη Pt υποστηριγμένου σε φορέα Al_2O_3 και σε τροποποιημένο με οξείδια σπανίων γαιών φορέα, κατά την αντίδραση PROX [1].

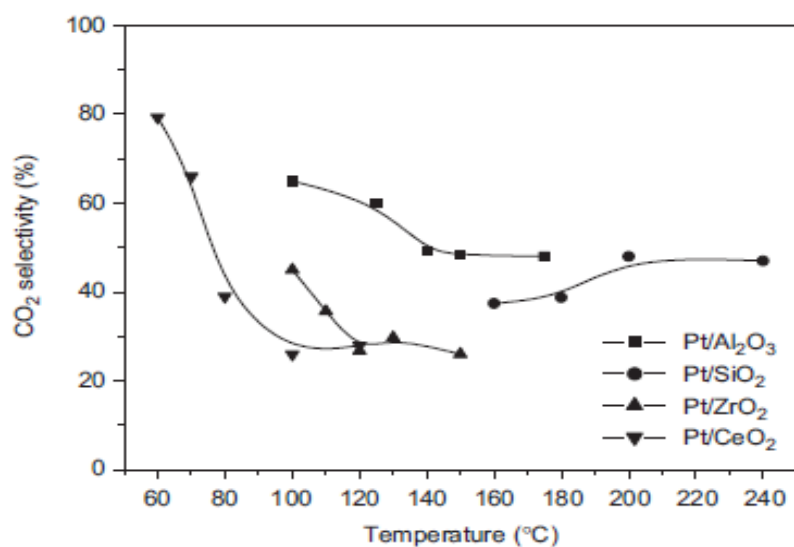
Είναι εμφανές ότι η παρουσία αναγωγικών οξειδίων στο υπόστρωμα επιδρά θετικά στην ενεργότητα του καταλύτη όταν στόχος είναι η βέλτιστη απόδοση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (θερμοκρασίες λειτουργίας των PEMFC). Ενώ ο καταλύτης Pt/ Al_2O_3 εμφανίζει υψηλή μετατροπή στο εύρος 300-350 °C, γίνεται σαφές από το σχήμα 5.7 ότι οι υποστηριγμένοι σε αναγωγικά οξείδια καταλύτες εμφανίζουν το μέγιστο τους σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες (150-180 °C). Στην εκλεκτικότητα είναι επίσης διακριτή η καλύτερη συμπεριφορά των υποστηριγμένων σε αναγωγικά οξείδια καταλυτών σε σχέση με τον Pt/ Al_2O_3 · μεγαλύτερες τιμές εκλεκτικότητας σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (100-130 °C).

Η ερμηνεία της θετικής επίδρασης των μικτών οξειδίων του δημητρίου στην εκλεκτική (προς CO) οξειδωτική ικανότητα του Pt μπορεί να δοθεί υπό το πρίσμα πρόσφατων ευρημάτων [6]: Όπως έδειξαν λεπτομερείς μελέτες DRIFTS, η τροποποίηση του φορέα με τα οξείδια των σπανίων γαιών έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη διασπορά της ενεργού φάσης (Pt), δημιουργώντας έτσι πληθώρα νέων ενεργών κέντρων στα οποία ευνοείται η γραμμική ρόφηση CO (linearly bonded CO). Την ίδια στιγμή, έντονες ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-τροποποιημένου φορέα έχουν ως αποτέλεσμα την επαύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του Pt, δημιουργώντας έτσι ενεργά κέντρα πλούσια σε ηλεκτρονικό φορτίο (κέντρα ανηγμένου Pt^0) στα οποία ευνοείται η γεφυρωτή ρόφηση του CO (bridge-bonded CO). Τα παραπάνω έχουν ως αποτέλεσμα την ενίσχυση της ρόφησης του CO σε σχέση με

αυτή του H_2 , και έτσι την ενίσχυση της οξείδωσής του σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, πριν η ανταγωνιστική οξείδωση του H_2 υπερτερήσει [1].



Σχήμα 5.8. Καταλυτικές ενεργότητες από άποψη μετατροπής O_2 (A) και μετατροπής CO (B) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για την εκλεκτική οξείδωση CO . Συνθήκες αντίδρασης: 140mg mL/min 12% H_2 /5% CO /5% O_2 /He. [4]



Σχήμα 5.9. Καταλυτικές εκλεκτικότητες ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για την εκλεκτική οξείδωση CO [4].

Στα σχήματα 5.8 και 5.9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απόδοσης καταλυτών λευκοχρύσου με σταθερή φόρτιση 1%wt Pt και διαφορετικά υποστρώματα οξειδίων μετάλλων (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2). Στην έρευνα αυτή μελετάται η επίδραση του υποστρώματος στους καταλύτες Pt για την εκλεκτική οξείδωση του CO σε εφαρμογές κυψελών καυσίμου. Βρέθηκε ότι η δημήτρια και η ζirkόνια ενώ είναι ενεργές σε

χαμηλότερες θερμοκρασίες, εμφανίζουν χαμηλότερες μετατροπές CO σε σχέση με τους καταλύτες αλούμινας και πυρίτιας. Η ευκολότερη εκρόφιση του CO σε καταλύτες που στηρίζονται σε αναγώγιμα οξείδια μπορεί να είναι υπεύθυνη για τις χαμηλότερες εκλεκτικότητές τους, εφόσον η προσρόφιση και οξείδωση του H₂ απαιτούν την αποδέσμευση ενεργών περιοχών από το CO (ανταγωνιστικός μηχανισμός μεταξύ της οξείδωσης CO και H₂ στις περιοχές Pt). Η ενεργότητα των καταλυτών που στηρίζονται στη δημήτρια και τη ζιρκόνια σε χαμηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να συσχετιστεί με την ισχυρή αλληλεπίδραση μετάλλου-υποστρώματος σε αναγωγικές συνθήκες. Η ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ του μετάλλου και του ZrO_x ή του CeO_x δημιουργεί νέες ενεργές περιοχές για την απορρόφιση CO στη διεπιφάνεια μετάλλου/υποστρώματος αυξάνοντας την καταλυτική επιφάνεια για την αντίδραση οξείδωσης CO [4].

Έχει παρατηρηθεί ότι η θερμοκρασία που επιτυγχάνεται μεγαλύτερη μετατροπή CO μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας Pt στον καταλύτη. Στα αποτελέσματα της εργασίας ο A1 καταλύτης με τη μικρότερη φόρτιση Pt (0,5%) εμφανίζει το μέγιστο στους 135 °C ενώ οι καταλύτες με 2% και 5% Pt εμφανίζουν το μέγιστο στους 120 °C.

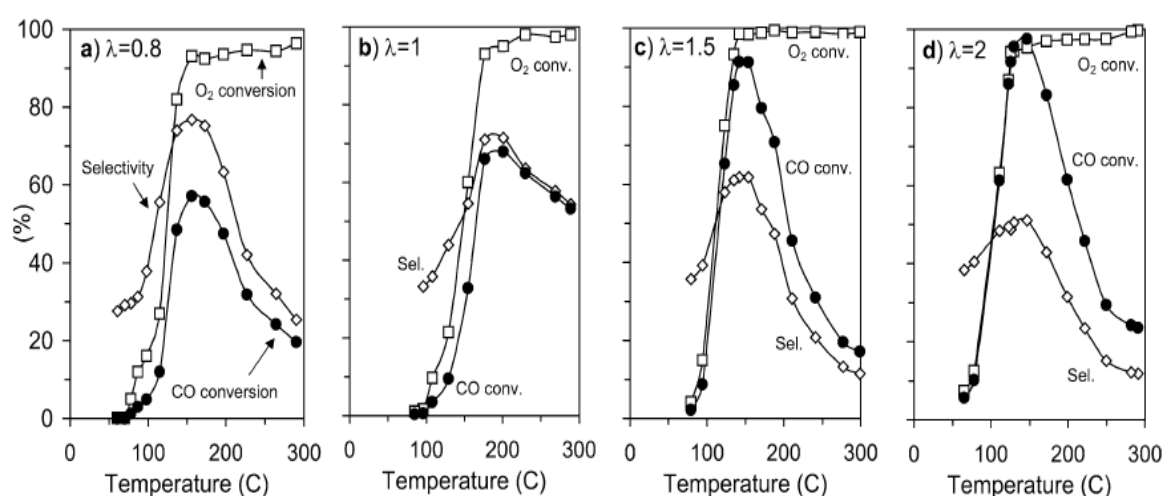
Για ένα δεδομένο καταλύτη ο ρυθμός μετατροπής ελαττώνεται από τη στιγμή που αυξάνεται η θερμοκρασία πέρα από τη βέλτιστη τιμή. Αυτό μπορεί να συμβαίνει για δύο λόγους. Πρώτον, ο καταλύτης Pt εκροφά το ροφημένο CO στην καταλυτική επιφάνεια· δεύτερον, οι αντιδράσεις οξείδωσης CO και H₂ δεν ευνοούνται σε υψηλές θερμοκρασίες και έτσι παράγεται CO μέσω της αντίστροφης αντίδρασης WGS: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ($\Delta H = +41 \text{ kJ/mol}$) [7].

Από την άλλη πλευρά, ο λευκόχρυσος θεωρείται ενεργός καταλύτης στην αντίδραση Water-Gas-Shift πάνω από τους 200 °C. Η αύξηση της περίσσειας οξυγόνου (του παράγοντα λ) έχει ως αποτέλεσμα την αυξημένη ποσότητα νερού στον αντιδραστήρα καθώς η περίσσεια οξυγόνου αντιδρά με το υδρογόνο. Αυτό το νερό που σχηματίζεται από την οξείδωση του υδρογόνου μπορεί να αντιδράσει με το CO σύμφωνα με τη WGS αντίδραση. Αυτή η διαδικασία θα οδηγούσε ουσιαστικά σε υψηλότερη εκλεκτικότητα προς τον σχηματισμό CO₂ [8]. Τα αποτελέσματα της εργασίας φαίνεται να συμφωνούν και να επιβεβαιώνουν αυτή την υπόθεση καθώς παρατηρείται αύξηση της εκλεκτικότητας (ένα δεύτερο μέγιστο) στα δείγματα καταλυτών λευκοχρύσου που δοκιμάστηκαν.

Ο παράγοντας λ (δείκτης περίσσειας οξυγόνου) πρέπει να λαμβάνεται υπόψη καθώς είναι γνωστό βιβλιογραφικά ότι η θερμοκρασία που επιτυγχάνεται ο μέγιστος ρυθμός μετατροπής μειώνεται όσο αυξάνεται ο λόγος O₂/CO. Επομένως, το γεγονός ότι η

μέγιστη μετατροπή παρατηρείται σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες μπορεί να οφείλεται και στις συνθήκες περίσσειας οξυγόνου αφού σε όλους τους καταλύτες ο παράγοντας λ είναι μεγαλύτερος από 2. [7]

Στο σχήμα 5.10 παρατίθενται τα αποτελέσματα της συμπεριφοράς καταλύτη Pt/Al₂O₃ στην αντίδραση επιλεκτικής οξείδωσης σε διάφορες τιμές λ [8]. Η μετατροπή του οξυγόνου αυξάνεται με την αύξηση του λ και φαίνεται να εκδηλώνεται μια 'φυσική εκλεκτικότητα' προς την οξείδωση του CO, καθώς σε χαμηλότερες τιμές λ εμφανίζεται υψηλότερη εκλεκτικότητα. Αντίθετα, εμφανής και σημαντική είναι η αύξηση της μετατροπής του CO με την αύξηση του λ , όπου με $\lambda=2$ πλησιάζει το 100%.



Σχήμα 5.10. Επιλεκτική οξείδωση του CO σε καταλύτη (0.6%)Pt/Al₂O₃. Η εκλεκτικότητα, η μετατροπή O₂ και η μετατροπή CO ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε διάφορες τιμές περίσσειας οξυγόνου [8].

5.2.2 Διμεταλλικοί καταλύτες Pt – Ni υποστηριγμένοι σε φορέα CGO

Στους αντιδραστήρες της Β ομάδας εξετάστηκε η καταλυτική συμπεριφορά διμεταλλικών καταλυτικών που αποτελούνταν από ένα ευγενές μέταλλο, το Pt, και ένα οικονομικότερο μέταλλο, το Ni, υποστηριγμένα σε ντοπαρισμένο με γαδολίνια οξείδιο του δημητρίου (CGO). Στην ομάδα αυτή συμπεριλήφθηκε και ο καταλύτης Ni/CGO ώστε να μελετηθεί η θετική ή αρνητική επίδρασή του στην απόδοση του διμεταλλικού συστήματος.

Η χαμηλή φόρτιση λευκοχρύσου (2%) μαζί με 48% νικελίου στον B1 καταλύτη ήταν ανεπαρκής για την εκλεκτική οξείδωση CO. Ομοίως, ο B5 καταλύτης με 50%Ni ήταν ανενεργός στο πείραμα εκλεκτικής οξείδωσης. Ο B2 καταλύτης όμως που αποτελείται από 25%Pt-25%Ni δείχνει πολύ διαφορετική συμπεριφορά, αυξημένη ενεργότητα και

ικανοποιητική εκλεκτικότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ακόμη καλύτεροι είναι οι καταλύτες B3 και B4 που έχουν ενισχυθεί με μικρή ποσότητα Na και επιτυγχάνεται μετατροπή CO >99% στους 120 °C. Επομένως, παρ' όλο που το Ni παρουσιάζει ασήμαντη ενεργότητα προς την εκλεκτική οξείδωση του CO σε όλο το θερμοκρασιακό φάσμα που μελετήθηκε (50-450°C), οι διμεταλλικοί καταλύτες Ni-Pt εμφανίζουν μια έντονη ενεργότητα προς την εν λόγω αντίδραση στο θερμοκρασιακό παράθυρο 100-150 °C.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω, μπορεί να συμπεράνει κανείς ότι η ύπαρξη του Ni στους διμεταλλικούς αυτούς καταλύτες δε φαίνεται να επιδρά αρνητικά στην καταλυτική ενεργότητα του Pt που πιθανότατα είναι η φάση στην οποία επιτελείται η αντίδραση. Αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να τύχει πρακτικού ενδιαφέροντος καθόσον η αραίωση του ακριβού Pt σε οικονομικά μέταλλα (όπως το Ni), χωρίς αυτό να έχει αρνητική επίπτωση στην καταλυτική του ικανότητα μπορεί να αποτελέσει τη βάση ανάπτυξης ηλεκτροδιακών υλικών ανοδικών ηλεκτροκαταλυτών κυψελίδων καυσίμου χαμηλών ή ενδιαμέσων θερμοκρασιών με αναβαθμισμένες ιδιότητες σε σχέση με την αντοχή τους ως προς την εναπόθεση άνθρακα και την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος από την ηλεκτρο-οξείδωση του CO. Επίσης από τα πρώιμα αυτά αποτελέσματα φαίνεται ότι μικρές ποσότητες επιφανειακού προωθητή Na μπορούν να βελτιώσουν αισθητά τη συμπεριφορά του καταλύτη.

5.3 Συμπεράσματα

Στην εργασία παρασκευάστηκαν και εξετάστηκαν διάφοροι υποστηριγμένοι καταλύτες ως προς την απόκριση και την απόδοσή τους στην αντίδραση εκλεκτικής οξείδωσης μονοξειδίου του άνθρακα (PROX) παρουσία υδρογόνου. Οι καταλύτες διακρίθηκαν σε δύο ομάδες με βάση κυρίως τη σύσταση της ενεργού φάσης αλλά και του υποστρώματος.

Στην Α ομάδα περιλαμβάνονται οι καταλύτες που συνίστανται από Pt (ως ενεργός φάση) σε διάφορες φορτίσεις και σε φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, οι οποίοι ενισχύονται/τροποποιούνται με οξείδια σπανίων γαιών και Na για τη βελτίωση της καταλυτικής τους απόδοσης. Στη Β ομάδα ανήκουν οι διμεταλλικοί καταλύτες, όπου αποτελούνται από το ευγενές μέταλλο Pt και το οικονομικότερο μέταλλο Ni σε διάφορες αναλογίες και σε υπόστρωμα CGO.

Σκοπός των πειραμάτων καταλυτικής απόδοσης ήταν ο έλεγχος της απόκρισης των καταλυτών σε συνθήκες αντίδρασης PROX (κατάλληλο μίγμα τροφοδοσίας) και ο

ποσοτικός προσδιορισμός της ενεργότητάς τους μέσω των υπολογισμών της μετατροπής οξυγόνου, της μετατροπής μονοξειδίου του άνθρακα και της εκλεκτικότητας οξείδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα έναντι του υδρογόνου.

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα εργασία συνοψίζονται ως εξής:

- ⇒ Το *θερμοκρασιακό παράθυρο* που ενεργοποιείται καταλυτικά η ενεργός φάση (Pt) όλων των καταλυτών είναι 80-150 °C, γεγονός ιδιαίτερα ενθαρρυντικό για τη μελέτη τους ως υποψήφια ανοδικά υλικά κυψελών καυσίμου τύπου PEM.
- ⇒ Οι *καταλύτες λευκοχρύσου* της Α ομάδας εμφανίζουν ένα μέγιστο απόδοσης στο θερμοκρασιακό παράθυρο των 80-140 °C. Βέλτιστη φόρτιση λευκοχρύσου βρέθηκε η 2%wt και πιο αποδοτικός καταλύτης μεταξύ αυτών που εξετάστηκαν χαρακτηρίζεται ο 2% Pt/80%Al₂O₃ – 20%Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9} (A2) με τα υψηλότερα ποσοστά μετατροπής και εκλεκτικότητας στο θερμοκρασιακό εύρος των 80-120 °C.
- ⇒ Στους υποστηριγμένους καταλύτες λευκοχρύσου *η τροποποίηση του φορέα αλούμινας με αναγωγή οξειδία* επιδρά θετικά στη συμπεριφορά τους ως προς την εκλεκτική οξείδωση CO, ιδιαίτερα όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM. Η ύπαρξη αυτών των οξειδίων στο υπόστρωμα έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της ενεργότητας των καταλυτών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, γεγονός που αποδίδεται στην ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ μετάλλου/υποστρώματος.
- ⇒ Στους *διμεταλλικούς καταλύτες Pt-Ni* εμφανίζεται το μέγιστο απόδοσης στο θερμοκρασιακό παράθυρο των 100-150 °C. Από τους καταλύτες της Β ομάδας διακρίνεται ο 1Na-25Pt-25Ni/CGO (B4) για την υψηλή ενεργότητά του (πλήρης σχεδόν μετατροπή του CO στους 120 °C) και την ικανοποιητική εκλεκτικότητα.
- ⇒ Το Ni δεν αποτελεί δραστικό μέταλλο ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ανεξάρτητα (χωρίς την παρουσία κάποιου ευγενούς μετάλλου) στην PROX αντίδραση. Ο συνδυασμός του όμως με ικανή ποσότητα από κάποιο πολύτιμο μέταλλο – στην προκειμένη περίπτωση ο Pt- επιφέρει σημαντική βελτίωση στην απόδοση του διμεταλλικού καταλυτικού συστήματος.

- ⇒ Η προσθήκη του Na ως επιφανειακού προωθητή βελτίωσε περαιτέρω την απόδοση των καταλυτών Β ομάδας προς την επιθυμητή κατεύθυνση.
- ⇒ Η σχετική αύξηση της ενεργότητας των καταλυτών μετά τους 200 °C πιθανότατα σχετίζεται με την περίσσεια οξυγόνου και την αντίδραση WGS που ευνοείται από αυτή.
- ⇒ Η φόρτιση του μετάλλου (του Pt) επηρεάζει τη θερμοκρασία μέγιστης μετατροπής του CO και, πιο συγκεκριμένα, αύξηση της περιεκτικότητας του μετάλλου συνεπάγεται μείωση της θερμοκρασίας βέλτιστης λειτουργίας.
- ⇒ Οι συνθήκες περίσσειας οξυγόνου (παράγοντας λ) συμβάλλουν σε κάποιο βαθμό στην εμφάνιση υψηλής ενεργότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Τα παραπάνω συμπεράσματα προέρχονται από τα αποτελέσματα της εργασίας (με τους περιορισμούς που θέτουν οι συγκεκριμένες συνθήκες) και η ερμηνεία τους έγινε σε συνδυασμό με τη βιβλιογραφική ανασκόπηση και την άντληση στοιχείων που περιγράφονται στο θεωρητικό μέρος της εργασίας.

Σαφώς, για μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα και την επίτευξη νέων στόχων απαιτείται συνεχής έρευνα. Στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας συνεχίζονται τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας, παρασκευάζονται νέοι καταλύτες και δοκιμάζονται σε συνθήκες PROX αντίδρασης με στόχο τη χρησιμοποίησή τους σε κυψελίδες καυσίμου. Από την παρούσα εργασία μπορούν να αξιοποιηθούν τα αποτελέσματα και να συνεχιστεί η έρευνα στα διμεταλλικά συστήματα καταλυτών, τη βελτιστοποίηση της σύστασης ενεργού φάσης ή/και υποστρώματος, τη μελέτη επίδρασης των επιφανειακών προωθητών (όπως το Na), τον έλεγχο των παραμέτρων λειτουργίας κ.α.

Βιβλιογραφικές αναφορές 5^{ου} Κεφαλαίου

- [1] Ε. Ζαμπετάκης, Α. Μπόλμπου, Ι. Β. Γεντεκάκης *‘Επίδραση του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά του Pt και Pt-Ni κατά την εκλεκτική οξείδωση του CO παρουσία H₂ : Ένα μέγιστο υψηλής απόδοσης σε χαμηλή θερμοκρασία (100-150°C)’* 12^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, Γεωργιούπολη Χανίων 2012
- [2] Ε. Ζαμπετάκης, *‘Παρασκευή προηγμένων ανοδικών υλικών κελιών καυσίμου ενδιαμέσων θερμοκρασιών’*, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά 2010
- [3] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Ch. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar, H. K. Matralis *‘A comparative study of Pt/ γ -Al₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ and CuO–CeO₂ catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen’* Catalysis Today 2002, v.75, p.157
- [4] M.V.M. Souza, N.F.P. Ribeiro, M. Schmal *‘Influence of the support in selective CO oxidation on Pt catalysts for fuel cell applications’* International Journal of Hydrogen Energy 2007, v.32, p.425
- [5] A. Manasilp, E. Gulari *‘Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cells applications’* Applied Catalysis B: Environmental 2002, v.37, p.17
- [6] M. Konsolakis, C. Drosou, I.V. Yentekakis *‘Support mediated promotional effects of rare earth oxides (CeO₂ and La₂O₃) on N₂O decomposition and N₂O reduction by CO or C₃H₆ over Pt/Al₂O₃ structured catalysts’* Applied Catalysis B: Environmental 2012, v.123-124, p. 405
- [7] Chih-Yung Huang, Yan-Yi Chen, Chin-Chia Su, Chuan-Fu Hsu, *‘The cleanup of CO in hydrogen for PEMFC applications using Pt, Ru, Co and Fe in PROX reaction’* Journal of Power sources 2007, v.174, p.294
- [8] A. Wootsch, C. Descorme, D. Duprez *‘Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over ceria-zirconia and alumina supported Pt catalysts’* Journal of Catalysis 2004, v.225, p.259