ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ



# ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ»

# ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

«Επιλεκτική οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε μείγματα περίσσειας υδρογόνου (H<sub>2</sub>) με ευγενή μέταλλα: εξεύρεση κατάλληλων δομικών και επιφανειακών προωθητών»

ΓΕΩΡΓΙΛΑ ΜΑΡΙΑ

Επιβλέπων καθηγητής: ΓΕΝΤΕΚΑΚΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

Χανιά 2013

Μεταπτυχιακή Διατριβή

# «Επιλεκτική οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε μείγματα περίσσειας υδρογόνου (H<sub>2</sub>) με ευγενή μέταλλα: εξεύρεση κατάλληλων δομικών και επιφανειακών προωθητών»

Γεωργιλά Μαρία

Γενικό Τμήμα Πολυτεχνείο Κρήτης

#### Τριμελής εξεταστική επιτροπή:

- Ιωάννης Γεντεκάκης Αναπληρωτής Καθηγητής, Γενικό Τμήμα, Πολυτεχνείο Κρήτης (επιβλέπων καθηγητής)
- Μιχαήλ Κονσολάκης
   Λέκτορας, Γενικό Τμήμα, Πολυτεχνείο Κρήτης
- Παγώνα Μαραβελάκη
   Επικ. Καθηγήτρια, Γενικό Τμήμα, Πολυτεχνείο Κρήτης

# Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή με τίτλο «Επιλεκτική οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε μείγματα περίσσειας υδρογόνου (H<sub>2</sub>) με ευγενή μέταλλα: εξεύρεση κατάλληλων δομικών και επιφανειακών προωθητών» εκπονήθηκε στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Καταρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον διευθυντή του παραπάνω εργαστηρίου και επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Γεντεκάκη Ιωάννη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου την παρούσα ερευνητική εργασία, όπως επίσης και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση του καθ'όλη τη διάρκεια της διεξαγωγής της.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Μιχαήλ Κονσολάκη, καθηγητή του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την βοήθεια του κατά τη συγγραφή της παρούσας εργασίας, όπως επίσης την κ. Παγώνα Μαραβελάκη, καθηγήτρια του Πολυτεχνείου Κρήτης, που δέχτηκε να γίνει μέλος της τριμελούς επιτροπής εξέτασης μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης για την εξαιρετική συνεργασία και ιδιαίτερα την Γραμματική Γούλα και τον Ελευθέριο Ζαμπετάκη για την πολύτιμη βοήθεια τους και στήριξη τόσο κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων όσο και κατά την διάρκεια της συγγραφής της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής.

Κλείνοντας, δεν θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Χρήστο και Άννα και τον αδερφό μου Βασίλη, για την αμέριστη στήριξη και συμπαράσταση τους καθ'όλη τη διάρκεια της φοίτησης μου στο Γενικό Τμήμα του Πολυτεχνείου Κρήτης, όπως επίσης τους καλούς μου φίλους Μαρία Δασκαλάκη και Γιάννη Βανδουλάκη, για τις πολύτιμες συμβουλές τους.

Γεωργιλά Μαρία

## Περίληψη

Στην παρούσα εργασία, τρεις διαφορετικές ομάδες καταλυτών μελετήθηκαν και συγκρίθηκαν μεταξύ τους ως προς την ικανότητα τους στην επιλεκτική οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε μίγματα περίσσειας υδρογόνου (H<sub>2</sub>). Στην πρώτη ομάδα καταλυτών ανήκαν οι εξής πέντε καταλύτες: 0,1wt%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R1),  $0,1wt\%Pt/Al_2O_3-CeO_2$  (R2),  $0,1wt\%Pt/Al_2O_3-Ce_{0.8}La_{0.2}$  (R3),  $0,1wt\%Pt/Al_2O_3-$ Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> (R4), και 0,1wt%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> (R5). Στη δεύτερη ομάδα ανήκαν οι καταλύτες: 0,5wt%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20%Ce<sub>0.8</sub>-La<sub>0.2</sub> καταλυτών (R6) και 0.5 wt%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R9) και στην τρίτη ομάδα καταλυτών οι: 0.5 wt%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10%TiO<sub>2</sub> και 0.5wt%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>3</sub>/0.25%K (R8). Προκειμένου να συγκριθούν, (R7) διεξήχθησαν πειράματα καταλυτικής ενεργότητας σε εύρος θερμοκρασιών ~70-430°C σε σύστημα τροφοδοσίας που περιλάμβανε τα αέρια CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, He σε περιεκτικότητες 9,76% CO/He, 20.29% O<sub>2</sub>/He, 99.999% H<sub>2</sub>, 99.999% He. Μέσω αυτών των πειραμάτων υπολογίστηκε η εκλεκτικότητα τους ως προς την οξείδωση του CO καθώς επίσης και η μετατροπή του CO σε CO<sub>2</sub> για καθένα καταλύτη ξεχωριστά. Για μια πιο σφαιρική εικόνα, οι εννέα παραπάνω καταλύτες συγκρίθηκαν και με δύο καταλύτες των G. Avgouropoulos, T.Ioannides, Ch.Papadopoulou, J.Batista, S.Hocevar, H.K.Matralis, τον  $Pt/\gamma$ - $Al_2O_3$  με φόρτιση 5,0 wt% (R10) και τον CuO-CeO<sub>2</sub> με φόρτιση 1,9 wt% Cu (R11) ως προς την καταλυτική τους ενεργότητα.

Tη μεγαλύτερη εκλεκτικότητα από όλους τους καταλύτες εμφάνισε ο 0,5wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20%Ce<sub>0,8</sub>-La<sub>0,2</sub> (R6), ενώ την χαμηλότερη ο 0,1wt%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0,4</sub>Zr<sub>0,5</sub>La<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub> (R5). Όσον αφορά την δραστικότητα τους στη μετατροπή του CO, ο πιο αποτελεσματικός ήταν ο 0,5wt%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20%Ce<sub>0,8</sub>-La<sub>0,2</sub> (R6) ενώ ο 0,1wt%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0,8</sub>La<sub>0,2</sub> (R3) εμφάνισε τη μικρότερη δραστικότητα. Οι καταλύτες που ξεχώρισαν ως προς τη συνολική τους απόδοση στα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας ήταν οι Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> (R2), Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (R4), Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0,4</sub>Zr<sub>0,5</sub>La<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub> (R5) και Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20%Ce<sub>0,8</sub>-La<sub>0,2</sub> (R6) οι οποίοι εμφάνισαν πολύ καλά ποσοστά μετατροπής του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε χαμηλές θερμοκρασίες (100-200°C), ενώ παράλληλα τα επίπεδα της εκλεκτικότητας για αυτούς τους τέσσερεις καταλύτες ήταν σχετικά υψηλά σε θερμοκρασίες ανάμεσα στους 75°C και στους 150°C.

# Περιεχόμενα

Τεριεχόμενα	1
Ξισαγωγή	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	
1.1 Γενικά-Ιστορική αναδρομή	.5
1.2 Διάταξη-Αρχή λειτουργίας	7
.3 Τύποι Κυψελίδων Καυσίμου	8
	10
.4 Μέθοδοι μείωσης του μονοξειδίου του άνθρακα1	.1
.4.1 Καταλυτική μεθανίωση (catalytic methanation)	.11
.4.2 Προσρόφηση μέσω αλλαγής της πίεσης (pressure swing adsorption, PSA)12	2
.4.3 Καθαρισμός του $H_2$ βασιζόμενος στην τεχνολογία των μεμβρανών (membra	ne-
based H <sub>2</sub> purification)1	12
.4.4 Επιλεκτική καταλυτική ηλεκτρο-οξείδωση (preferential electro-oxidati	on,
PROX)	13
.4.4.1 Ιδιότητες καταλύτη για την επιλεκτική οξείδωση του μονοξειδίου τ	του
άνθρακα	.14
.4.4.2 Εκλεκτικότητα-Μετατροπή CO1	4

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΚΑΤΑΛΥΣΗ

2.1 Γενικά	16
2.2 Μέρη καταλύτη	17
2.3 Είδη Κατάλυσης	17
2.4 Προώθηση στην κατάλυση	17
2.5 Καταλύτες για την επιλεκτική οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα	19
2.5.1 Καταλύτες ευγενών μετάλλων	20
2.5.2 Καταλύτες χρυσού	20
2.5.3 Καταλύτες μικτών οξειδίων	21
2.5.4 Μέθοδοι παρασκευής καταλυτών	21
2.5.5 Συγκριτικές μελέτες	21
2.6 Είδη φορέων καταλυτικών συστατικών	22
2.7 Είδη προωθητών	

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1 Καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν	24
3.2 Πειραματική διάταξη	25
3.3 Μέτρηση ολικής ειδικής επιφάνειας	27

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.1 Αποτελέσματα Ανάλυσης Β.Ε.Τ	29
4.2 Αποτελέσματα πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας	30
4.3 Σχόλια-Συμπεράσματα	68

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
--------------

#### Εισαγωγή

Η μόλυνση του περιβάλλοντος είναι ένα μείζον ζήτημα που απασχολεί ολοένα και περισσότερο την ανθρωπότητα στις μέρες μας. Ο μοντέρνος τρόπος ζωής, η ανάπτυξη της βιομηχανίας και ο υπερπληθυσμός του πλανήτη είναι παράγοντες που επηρεάζουν άμεσα την ισορροπία του περιβάλλοντος. Λόγω των παραπάνω παραγόντων, τα τελευταία χρόνια παρατηρείται στην ατμόσφαιρα της γης αυξημένη συγκέντρωση πολλών ρυπογόνων ουσιών προκαλώντας ή ενισχύοντας έτσι φαινόμενα όπως την τρύπα του όζοντος, το φαινόμενο του θερμοκηπίου, την όξινη βροχή και το φωτοχημικό νέφος, τα οποία απειλούν τόσο το φυσικό περιβάλλον (χλωρίδα-πανίδα) όσο και την υγεία του ανθρώπου.

Οι κίνδυνοι που δημιουργούνται είναι εξ ολοκλήρου ανθρωπογενείς και για τον λόγο αυτό είναι υποχρέωση μας η εύρεση λύσεων για την αντιμετώπιση των πολλαπλών συνεπειών που επιφέρει η ρύπανση του πλανήτη. Από τη μια η θεσμοθέτηση αυστηρών ορίων εκπομπής ρυπογόνων ουσιών και από την άλλη η προώθηση της έρευνας και αναζήτησης νέων τεχνολογιών φιλικότερων προς το περιβάλλον είναι ενέργειες που πρέπει να υποστηρίζονται από κάθε χώρα.

Πιο συγκεκριμένα, βλαβερά αέρια εκπέμπονται κυρίως από τις μεγάλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις και από τα οχήματα. Για τη μείωση αυτών των εκπομπών αναπτύσσονται συνεχώς διάφορα νέα τεχνολογικά συστήματα. Ένα πολλά υποσχόμενο σύστημα μετατροπής ενέργειας είναι οι κυψελίδες καυσίμου οι οποίες έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιούν υδρογόνο για να παράγουν ηλεκτρισμό χωρίς να μολύνουν το περιβάλλον και είναι ικανές να αντικαταστήσουν τις συμβατικές μηχανές εσωτερικής καύσης στις μέχρι τώρα εφαρμογές τους. Υπάρχουν διάφορα είδη κυψελίδων καυσίμου ανάμεσα στα οποία το πιο εξελιγμένο είναι αυτό της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (H<sub>2</sub>-PEMFC).

Όσον αφορά την εφαρμογή τους σε οχήματα, υπάρχει δυσκολία στην αποθήκευση και στη διανομή του υδρογόνου μέσα σε αυτά και έτσι προτιμάται η παραγωγή του υδρογόνου πάνω στο ίδιο το όχημα μέσω μιας μονάδας επεξεργασίας καυσίμων. Αυτή η μονάδα μετατρέπει μέσω διαφόρων χημικών διεργασιών, συμβατικά καύσιμα όπως τη βενζίνη, το φυσικό αέριο και τη μεθανόλη σε ένα μίγμα πλούσιο σε υδρογόνο. Επειδή το προκύπτον μίγμα έκτος από υδρογόνο περιέχει και σημαντικές ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα (CO), το οποίο αποτελεί δηλητήριο για τις κυψελίδες καυσίμου, υπόκειται σε επιπλέον επεξεργασία με αποτέλεσμα να αυξάνεται κι άλλο η συγκέντρωση του υδρογόνου στο μίγμα και να μειώνεται η συγκέντρωση του μονοξειδίου του άνθρακα σε περίπου 1vol%. Η συγκέντρωση του μονοξειδίου του άνθρακα όμως πρέπει να είναι μικρότερη από 100ppm για να είναι ανεκτή από το σύστημα και έτσι επιβάλλεται η περαιτέρω επεξεργασία του μίγματος με σκοπό τη μείωση του CO. Σε αυτό το κρίσιμο στάδιο, η αποτελεσματικότερη μέθοδος επεξεργασίας είναι η κατάλυση, με την οποία επιτυγχάνεται η επιλεκτική οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα σε μίγματα περίσσειας υδρογόνου. Πολλά είδη καταλυτών μελετώνται συνεχώς για την εξεύρεση του καταλληλότερου για τη συγκεκριμένη περίπτωση. Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα μελετήσουμε καταλύτες αποτελούμενους από ευγενή μέταλλα (Pt, Pd) υποστηριγμένους σε φορέα αλούμινας και αλούμινας-οξειδίου του τιτανίου ενισχυμένους με δομικούς προωθητές βασισμένους σε μικτά οξείδια του CeO<sub>2</sub>. Επιπλέον, θα γίνει σύγκριση των παραπάνω καταλυτών με δύο καταλύτες των G. Avgouropoulos, T.Ioannides, Ch.Papadopoulou, J.Batista, S.Hocevar, H.K.Matralis και θα μελετηθεί ποιοι προβάλουν καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά.

# ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

# Κυψελίδες Καυσίμου

### 1.1 Γενικά-Ιστορική αναδρομή

Η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου αποτελεί μια μέθοδο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας αρκετά αποδοτική και φιλική προς το περιβάλλον. Είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις που έχουν τη δυνατότητα να μετατρέπουν απευθείας τη χημική ενέργεια εξώθερμων αντιδράσεων σε ηλεκτρική ενέργεια και ένα μικρό ελεγχόμενο ποσοστό αυτής σε θερμότητα, σε αντίθεση με την κλασσική στοιχειοθεσία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που προϋποθέτει την μετάβαση από θερμική και μηχανική ενέργεια προτού μετατραπεί σε ηλεκτρική, με πολύ χαμηλές αποδόσεις που δεν ξεπερνούν το 40% λόγω περιορισμών τύπου Carnot που υπόκεινται. [2], [3]



Σχήμα 1.1.1: Σύγκριση κλασσικής στοιχειοθεσίας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με την τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου.

Η αρχική ανακάλυψη της τεχνολογίας των κυψελίδων καυσίμου χρονολογείται τον 19° αιώνα. Συγκεκριμένα, η ανακάλυψη της βασικής αρχής λειτουργίας των κυψελίδων έγινε το 1838 από τον Ελβετό επιστήμονα Christian Friedrich Schönbein. Ακολούθως, το 1839 ο Sir William R. Grove, ένας Βρετανός δικηγόρος και φυσικός, προχώρησε στην κατασκευή της πρώτης κυψελίδας καυσίμου, γνωστής και ως «Grove cell», βασιζόμενος στην ηλεκτρόλυση του νερού. Ως ηλεκτρολύτη χρησιμοποίησε αραιό διάλυμα θειικού οξέως, ως καύσιμα υδρογόνο και οξυγόνο και ως καταλύτη ηλεκτρόδια λευκόχρυσου, καταλήγοντας έτσι στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Το 1899 ο Walther Nernst, Γερμανός φυσικός, ανακάλυψε τους στερεούς ηλεκτρολύτες δίνοντας το έναυσμα για την ανάπτυξη των πρώτων κεραμικών κελιών. Από τότε, πολλοί επιστήμονες ασχολήθηκαν με την περαιτέρω ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου αλλά η πρώτη αξιοσημείωτη εφαρμογή ήρθε την δεκαετία του 1960 από τον Francis Thomas Bacon, Βρετανό μηχανικό. Ο Bacon ανακάλυψε την αλκαλική κυψελίδα, γνωστή και ως «Bacon cell», η οποία υιοθετήθηκε από τις εταιρείες «Siemens» και «Pratt & Whitney Aircraft» και χρησιμοποιήθηκε επιτυχημένα στις διαστημικές αποστολές Apollo και Gemini της NASA την ίδια δεκαετία. [1]

Παρά αυτή τη μεγάλη επιτυχία της χρήσης των κυψελίδων στο διάστημα, η ανάγκη και το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη επίγειων στρατιωτικών και εμπορικών εφαρμογών ήταν μικρότερη. Η πρώτη σοβαρή προσπάθεια για την ανάπτυξη κελιών εμπορικής εφαρμογής ξεκίνησε στα τέλη της δεκαετίας του 1960 και στις αρχές της δεκαετίας του 1970 στην Αμερική, από το πρόγραμμα TARGET (Team to Advance Research on Gas Energy Transformation). Δημιουργήθηκαν ερευνητικές ομάδες οι οποίες χρηματοδοτούνταν από εταιρείες καυσίμων με σκοπό την εξεύρεση ενός οικονομικού τύπου κελιού καυσίμου ικανό να αντικαταστήσει τις συμβατικές μηχανές παραγωγής ηλεκτρισμού. [1]

Στα μέσα της δεκαετίας του 1980, οι κυβερνήσεις των Ηνωμένων Πολιτειών, του Καναδά και της Ιαπωνίας αύξησαν σημαντικά τις χρηματοδοτήσεις τους στον τομέα των κυψελίδων καυσίμου. Η πρώτη επιτυχημένη προσπάθεια χρήσης κυψελίδων καυσίμου στις μεταφορές έγινε το 1993 από τον Καναδό Geoffrey Ballard. Ο Ballard εγκατέστησε κυψελίδες καυσίμου σε πρότυπα λεωφορεία που λειτουργούσαν με συμπιεσμένο υδρογόνο προσελκύοντας έτσι το ενδιαφέρον πολλών βιομηχανιών αυτοκινήτων όπως των Chrysler και Ford οι οποίες στόχευαν σε οχήματα μηδενικών εκπομπών. Στα τέλη της δεκαετίας του 1990 έξι λεωφορεία τέτοιου τύπου ξεκίνησαν να κυκλοφορούν στους δρόμους του Σικάγο και του Βανκούβερ. [5]

Τα οφέλη της αντικατάστασης των μηχανών εσωτερικής καύσης από κελιά καυσίμου είναι πολύ σημαντικά καθώς τα επίπεδα εκπομπής των ρύπων τους είναι πολύ χαμηλότερα από τα σημερινά επιτρεπτά όρια όπως επίσης λύνονται αποτελεσματικά προβλήματα που σχετίζονται με την παραγωγή θορύβου και δονήσεων. Σήμερα, οι κυψελίδες καυσίμου χρησιμοποιούνται συχνά στις διαστημικές αποστολές και στα μέσα μεταφοράς με προοπτική τη χρήση τους ως φορητή ενέργεια, ως οικιακή μονάδα ενέργειας και ως μονάδα παραγωγής ενέργειας σε μεγαλύτερη κλίμακα. [5]

10

## 1.2 Διάταξη - Αρχή λειτουργίας

Οι κυψελίδες καυσίμου αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο και από ένα ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης που είναι ουσιαστικά αγωγός ιόντων, βρίσκεται ανάμεσα στα δύο ηλεκτροδιακά υλικά τα οποία είναι τοποθετημένα στις δύο αντίθετες πλευρές του. Ο ηλεκτρολύτης βρίσκεται σε στερεή ή υγρή μορφή ενώ τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου είναι υλικά πορώδη. Ένα καύσιμο τροφοδοτεί συνεχώς την άνοδο και ένα οξειδωτικό μέσο παρέχεται στην κάθοδο. Το πιο συνηθισμένο καύσιμο που χρησιμοποιείται είναι το υδρογόνο αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα αέρια στην τροφοδοσία της ανόδου όπως μονοξείδιο του άνθρακα (CO), φυσικό αέριο ή βιοαέριο. Το οξειδωτικό που τροφοδοτεί την κάθοδο είναι το οξυγόνο το οποίο παρέχεται από τον ατμοσφαιρικό αέρα. [2]

Παρόλο που υπάρχουν διάφορα είδη κυψελίδων καυσίμου, η βασική αρχή λειτουργίας τους είναι σε γενικές γραμμές κοινή. Με την είσοδο του καυσίμου (υδρογόνου) στην άνοδο, αυτό διασπάται σε θετικά και αρνητικά ιόντα. Ο ηλεκτρολύτης που παρεμβάλλεται επιτρέπει τη διέλευση μόνο των θετικών ιόντων από την άνοδο στην κάθοδο ενώ δρα ως μονωτής για τα ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια περνάνε από ένα εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα το οποίο «κλείνει» με τη σύνδεση μιας αντίστασης. Ανάλογα με τα χρησιμοποιούμενα καύσιμα και τον ηλεκτρολύτη, πραγματοποιούνται διαφορετικές χημικές αντιδράσεις, ενώ το κύριο προϊόν που προκύπτει από την λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου είναι συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα, το οποίο προκύπτει από την κατευθυνόμενη ροή των ηλεκτρονίων από την άνοδο προς την κάθοδο. [2], [3]

Πίνακας	1.1.1:	Χημικές	αντιδράσεις	που	επιτελούνται	σε	ένα	κελί	καυσίμου	με
τροφοδοσ	<del>σ</del> ία υδρ	ογόνου ως	; καύσιμο.							

Άνοδος	Κάθοδος	Έξοδος
$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\mathrm{H}_{2} + \frac{1}{2} \mathrm{O}_{2} \rightarrow \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$

Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας συνεχίζεται για όσο χρονικό διάστημα διατηρείται η τροφοδοσία των αντιδρώντων και τα ηλεκτροδιακά και ηλεκτρολυτικά υλικά επιδεικνύουν αντοχή και παραμένουν ανεπηρέαστα από τις χημικές αντιδράσεις που επιτελούνται. Η τελική ποσότητα του διαθέσιμου ηλεκτρικού ρεύματος που παρέχεται στο εξωτερικό κύκλωμα εξαρτάται από τη χημική ενεργότητα και την ποσότητα των αέριων καυσίμων, καθώς και από τις απώλειες που παρατηρούνται μέσα στη διάταξη

της κυψελίδας. Βέβαια, το ποσοστό της χημικής ενέργειας που θα μετατραπεί σε ηλεκτρική ή θερμική ενέργεια μπορεί και να ρυθμιστεί, με μια σχετικά απλή διαδικασία μεταβολής της εξωτερικής αντίστασης. Η θερμική ενέργεια που παράγεται και που οφείλεται σε θερμότητα Joule (προερχόμενη από την εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας) δεν είναι αμελητέα, αλλά είναι και αυτή που διατηρεί την κυψελίδα στην απαιτούμενη υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, ενώ αποδίδει και την απαιτούμενη ενέργεια στις αντιδράσεις που επιτελούνται.

Επιπλέον, οι κυψελίδες καυσίμου εκτός από ενεργειακοί μετατροπείς μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως χημικοί αντιδραστήρες, αφού μπορούν να λειτουργήσουν ως ηλεκτρολυτικά κελιά για την παραγωγή χρήσιμων χημικών ουσιών ή και για ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και χημικών ουσιών. [1], [2]



Σχήμα 1.1.2: Τυπική αναπαράσταση κυψελίδας καυσίμου με τροφοδοσία υδρογόνου ως καύσιμο.

### 1.3 Τύποι κυψελίδων καυσίμου

Η ταξινόμηση των κυψελίδων καυσίμου μπορεί να γίνει βάσει διαφόρων παραμέτρων όπως του καύσιμου που χρησιμοποιείται, του τύπου του ηλεκτρολύτη που

χρησιμοποιούν, της θερμοκρασίας λειτουργίας τους, της απευθείας ή όχι μετατροπής του καυσίμου μέσα στην κυψελίδα και άλλων. [2], [4]

Η πιο διαδεδομένη ταξινόμηση τους βασίζεται στη θερμοκρασία λειτουργίας. Έτσι υπάρχουν κυψελίδες καυσίμου πολύ χαμηλών θερμοκρασιών (<100°C), χαμηλών θερμοκρασιών (100-500°C), ενδιάμεσων θερμοκρασιών (500-800°C) και υψηλών θερμοκρασιών (>800°C).

Ταξινόμηση των κυψελίδων γίνεται συνήθως και σύμφωνα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη, ο οποίος μπορεί να βρίσκεται σε υγρή ή στερεή μορφή. Μόνη εξαίρεση στην ταξινόμηση αποτελεί η Κυψελίδα Απευθείας Μετατροπής της Μεθανόλης (DMFC), κυψελίδα η οποία τροφοδοτείται στην άνοδο απευθείας με μεθανόλη και ο ηλεκτρολύτης δεν είναι καθοριστικής σημασίας για την κατάταξη της.

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται οι επτά βασικοί τύποι κυψελίδων και μερικά από τα τεχνικά τους χαρακτηριστικά.

Τύποι κυψελίδων	Ηλεκτρολύτης	Θερμοκρασία	Καύσιμο
καυσίμου		λειτουργίας(°C)	
Αλκαλικές (AFCs)	Πυκνό καυστικό	60-100	Υδρογόνο
	κάλιο (ΚΟΗ)		
Φωσφορικού οξέως	Πυκνό φωσφορικό	150-200	Υδρογόνο από
(PAFCs)	οξύ		υδρογονάνθρακες ή
			αλκοόλη
Απευθείας μετατροπής της	Οξικός	80-110	Υγρή μεθανόλη
μεθανόλης (DMFCs)	ηλεκτρολύτης-		
	Πολυμερής		
	μεμβράνη		
Τηγμένων ανθρακικών	Τηγμένα ανθρακικά	600-700	Υδρογόνο,
αλάτων (MCFCs)	άλατα		μονοξείδιο του
			άνθρακα, φυσικό
			αέριο, προπάνιο
Στερεού ηλεκτρολύτη	Στερεός	600-1000	Φυσικό αέριο ή
(SOFCs)	ηλεκτρολύτης		προπάνιο
	(YSZ, GDC)		
Μεμβράνης Πολυμερούς	Πολυμερική	50-100	Υδρογόνο από
(PEMFCs-SPFCs)	μεμβράνη		υδρογονάνθρακες ή
			μεθανόλη

Πίνακας 1.3.1: Τεχνικά χαρακτηριστικά διαφόρων τύπων κυψελίδων καυσίμου.

#### 1.3.1 Κυψελίδες Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίων

Ανάμεσα σε όλα τα παραπάνω είδη κελιών καυσίμου, τα κελιά καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης είναι τα πιο εξελιγμένα τεχνικά, συστήματα μετατροπής ενέργειας ικανά να αντικαταστήσουν τις συμβατικές μηχανές εσωτερικής καύσης που χρησιμοποιούνται ευρέως μέχρι σήμερα. [7]

Στις κυψελίδες αυτές χρησιμοποιείται ως στερεός ηλεκτρολύτης μια πολυμερική μεμβράνη, που μοιάζει στη δομή με το Teflon, για την ανταλλαγή ιόντων μεταξύ των ηλεκτροδίων της ανόδου και της καθόδου. Η μεμβράνη αυτή είναι πολύ καλός αγωγός πρωτονίων και παράλληλα πολύ καλός μονωτής ηλεκτρονίων. [6]

Το νερό στις κυψελίδες αυτές παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη σωστή λειτουργία τους καθώς σχετίζεται άμεσα με την ικανότητα της μεμβράνης να άγει πρωτόνια. Εξασφαλίζεται από την ίδια την κυψελίδα ως το μόνο παραπροϊόν της κατά τη διαδικασία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Επίσης, με την παρουσία του νερού στο σύστημα μειώνονται στο ελάχιστο φαινόμενα διάβρωσης στα ηλεκτρόδια και γενικότερα σε όλα τα μέρη της κυψελίδας. [4]

Η θερμοκρασία λειτουργίας ενός PEM κελιού καυσίμου δεν ξεπερνάει τους 120°C. Αυτή η χαμηλή θερμοκρασία βοηθάει σε προβλήματα διάβρωσης (όπως και το νερό) καθώς επίσης καθιστά την τεχνολογία των κυψελίδων πολυμερικής μεμβράνης κατάλληλη για την χρήση της στις μεταφορές και σε πολλές εμπορικές εφαρμογές.

Πιο συγκεκριμένα, η τεχνολογία αυτή μπορεί να γίνει ανταγωνιστική σε εφαρμογές όπως οχήματα, ποδήλατα, υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα. Επίσης μελετάται και η εφαρμογή των κυψελίδων αυτών σε οικιακό επίπεδο ως προς την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αλλά και στην θέρμανση του νερού. [6]

Παρόλο που οι χρήσεις τους ολοένα και αυξάνονται υπάρχουν ακόμα κάποια ζητήματα που πρέπει να επιλυθούν. Ένα από αυτά είναι το υψηλό κόστος των ηλεκτροδίων, καθώς αποτελούνται από υψηλά διασπαρμένα ευγενή μέταλλα, κυρίως από πλατίνα (Pt). Επίσης, εμφανίζουν κάποια προβλήματα κυρίως όταν έχουμε να κάνουμε με την εφαρμογή τους σε οχήματα. Λόγω της δυσκολίας κατανομής και αποθήκευσης του απαιτούμενου υδρογόνου στο όχημα, προκειμένου να λειτουργήσει η κυψελίδα, επιλέγεται η παραγωγή του υδρογόνου πάνω στο ίδιο το όχημα. Πιο συγκεκριμένα, τοποθετείται μια μονάδα επεξεργασίας καυσίμων, η οποία μετατρέπει τα συμβατικά καύσιμα όπως το φυσικό αέριο, τη βενζίνη και τη μεθανόλη σε ένα αέριο μίγμα πλούσιο σε υδρογόνο. Η διαδικασία για να γίνει αυτό εμπεριέχει διάφορα στάδια όπως αναμόρφωση με ατμό (steam reforming), αυτοθερμική αναμόρφωση (autothermal reforming) ή μερική οξείδωση και αντίδραση μετατόπισης (water gas shift reaction) για

14

τη μείωση του μονοξειδίου του άνθρακα. Ως αποτέλεσμα αυτής της επεξεργασίας, παράγεται ένα μείγμα το οποίο περιέχει 40-75vol.% H<sub>2</sub>, 15-25vol.% CO<sub>2</sub>, 0,5-2vol.% CO, μικροποσότητες νερού (H<sub>2</sub>O) και άζωτο (N<sub>2</sub>). Ακόμα όμως και αυτή η μικρή ποσότητα CO (0,5-2vol.%) που προέρχεται από τη μετατροπή των υδρογονανθράκων σε υδρογόνο και είναι παρούσα στο μείγμα δε μπορεί να γίνει ανεκτή από το σύστημα του κελιού, το οποίο εμφανίζει μεγάλη ευαισθησία. Το CO δηλητηριάζει τα επιμέρους στοιχεία της κυψελίδας καυσίμου μειώνοντας σταδιακά αλλά σημαντικά την απόδοση της. Για το λόγο αυτό, το μείγμα πρέπει να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία με σκοπό τη μείωση του ~1% (10.000ppm) CO σε τιμές κάτω των 100ppm. [8]

Ακολούθως, αφού αναλύσουμε τις υπάρχουσες μεθόδους αντιμετώπισης του παραπάνω προβλήματος, θα καταλήξουμε στην καταλληλότερη και θα αναπτύξουμε τον τρόπο λειτουργίας της στις κυψελίδες καυσίμου.

# 1.4 Μέθοδοι μείωσης του μονοξειδίου του άνθρακα

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι απομάκρυνσης ή μείωσης του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε συνθήκες περίσσειας υδρογόνου. Οι κυριότερες είναι τέσσερις: α)καταλυτική μεθανίωση (catalytic methanation), β)προσρόφηση μέσω αλλαγής πίεσης (pressure swing adsorption), γ)καθαρισμός του H<sub>2</sub> βασιζόμενος στην τεχνολογία των μεμβρανών (membrane-based H<sub>2</sub> purification) και δ)επιλεκτική καταλυτική ηλεκτροξείδωση (preferential electro-oxidation-PROX). [21]

#### 1.4.1 Καταλυτική μεθανίωση (catalytic methanation)

Η καταλυτική μεθανίωση του μονοξειδίου του άνθρακα είναι μια αρκετά αποτελεσματική μέθοδος ελάττωσης του CO σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Δύο αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στο σύστημα υπό την παρουσία των αερίων CO, CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>:

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$
 [1]

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$
 [2]

Κατά την αντίδραση [1], το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με το υδρογόνο παράγοντας μεθάνιο (επιθυμητή αντίδραση). Ένα από τα πλεονεκτήματα της μεθανίωσης του CO είναι ότι δεν απαιτείται η εισαγωγή κάποιου αερίου στο σύστημα, αφού η αντίδραση γίνεται με τα ήδη υπάρχοντα αέρια. Παρόλα αυτά, πειράματα έχουν δείξει ότι είναι πολύ δύσκολο να επιτευχθεί βαθιά απομάκρυνση του μονοξειδίου του άνθρακα σε επίπεδα κάτω των 10 ppm. Παράλληλα, η χρήση ευγενών μετάλλων ως καταλύτες ανεβάζει πολύ το κόστος μιας τέτοιας διεργασίας ενώ η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η αντίδραση είναι αρκετά υψηλή (300-340°C). Τέλος, κατά την αντίδραση

[2] λαμβάνει χώρα η υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα (ανεπιθύμητη αντίδραση) κατά τη διάρκεια της οποίας καταναλώνονται αρκετά μεγάλες ποσότητες υδρογόνου που είναι απαραίτητες για τη μεθανίωση του μονοξειδίου του άνθρακα. [8], [9], [21]

# 1.4.2 Προσρόφηση μέσω αλλαγής της πίεσης (pressure swing adsorption, PSA)

Η τεχνολογία αυτή βασίζεται στο γεγονός ότι τα αέρια όταν βρεθούν υπό πίεση τείνουν να προσροφώνται επιλεκτικά σε στερεές επιφάνειες σύμφωνα με τα μοριακά χαρακτηριστικά τους και τη συγγένεια τους με το υλικό της στερεής επιφάνειας. Όσο υψηλότερη η πίεση τόσο μεγαλύτερη ποσότητα αερίου προσροφάται, ενώ όταν μειώνεται η πίεση τα αέρια απελευθερώνονται ξανά. Η μέθοδος αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να διαχωριστούν τα αέρια ενός μίγματος διότι διαφορετικά αέρια τείνουν να προσροφώνται περισσότερο ή λιγότερο σε διαφορετικές στερεές επιφάνειες και έτσι θεωρείται κατάλληλη για τη μείωση του μονοξειδίου του άνθρακα σε συνθήκες περίσσειας υδρογόνου. Σύμφωνα με πειράματα που έχουν διεξαχθεί, ο ενεργός άνθρακας προσροφά με επιτυχία το μονοξείδιο του άνθρακα μειώνοντας αισθητά την παρουσία του σε μίγματα αερίων που περιέχουν υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα και διοξείδιο του άνθρακα (H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>). Παρόλη τη μεγάλη αποτελεσματικότητα της μεθόδου αυτής, δεν θεωρείται κατάλληλη για μη σταθερές εφαρμογές εξαιτίας των μεγάλων σε διαστάσεις και ακριβών συμπιεστών που απαιτούνται. [8], [9], [21]

# 1.4.3 Καθαρισμός του $H_2$ βασιζόμενος στην τεχνολογία των μεμβρανών (membrane-based $H_2$ purification)

Ο τρίτος τρόπος καθαρισμού του H<sub>2</sub> βασίζεται στην τεχνολογία των μεμβρανών (membrane-based H<sub>2</sub> purification). Για τη διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται μια ημιδιαπερατή μεμβράνη η οποία διαχωρίζει το υδρογόνο από τα υπόλοιπα αέρια του μίγματος με κινητήρια δύναμη την πίεση ή την διαφορά της συγκέντρωσης των αερίων στις δύο πλευρές της μεμβράνης. Υπάρχουν τρία διαφορετικά είδη μεμβρανών για τον καθαρισμό του υδρογόνου: α)πολυμερικές, β)μεταλλικές, γ)ανόργανες (μεμβράνες ζεόλιθου). Οι πολυμερικές μεμβράνες έχουν πλεονεκτήματα όπως χαμηλό κόστος, μεγάλο συντελεστή διάχυσης του υδρογόνου και δεν προκαλούν σημαντικές πτώσεις της πίεσης. Παρόλα αυτά, εμφανίζουν και κάποια σημαντικά μειονεκτήματα όπως προβλήματα στη μηχανική αντοχή και μεγάλη ευαισθησία στη διόγκωση και τη συμπίεση. Οι μεταλλικές μεμβράνες από την άλλη, έχουν εξαιρετική διαπερατότητα ως προς το υδρογόνο αλλά είναι αρκετά εύθραυστες σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτό μπορεί να περιοριστεί χρησιμοποιώντας κράματα μετάλλων αλλά ανεβαίνει κατά πολύ το κόστος. Τέλος, οι ανόργανες μεμβράνες και πιο συγκεκριμένα οι μεμβράνες ζεόλιθου συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα των ανόργανων μεμβρανών όπως τη θερμοκρασιακή σταθερότητα και την αντοχή στους διαλύτες με τα πλεονεκτήματα των πολυμερικών μεμβρανών καθώς αποτελούνται από ένα λεπτό ομογενές στρώμα. Για την εφαρμογή τους στα κελιά καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης απαιτείται μεγάλη εκλεκτικότητα για τον καθαρισμό του υδρογόνου και μεγάλη διαπερατότητα του υδρογόνου. Σύμφωνα με πειράματα, έχει επιτευχθεί η μεγάλη εκλεκτικότητα αλλά περαιτέρω έρευνα πρέπει να διεξαχθεί για την βελτίωση της ροής μέσα από τα σύνθετα υλικά των μεμβρανών.[8],

# 1.4.4 Επιλεκτική καταλυτική ηλεκτροξείδωση (preferential electro-oxidation, PROX)

Αναμφισβήτητα όμως, ο πιο απλός, άμεσος, οικονομικός και αποδοτικός τρόπος αντιμετώπισης και εξάλειψης του CO από τα αέρια της τροφοδοσίας της κυψελίδας καυσίμου PEMFC είναι η επιλεκτική καταλυτική οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα (PROX). Είναι μια αντίδραση μετατροπής του CO σε CO<sub>2</sub>, σε ένα μίγμα πλούσιο σε υδρογόνο με την ελάχιστη δυνατή κατανάλωση του H<sub>2</sub>. Για το λόγο αυτό η διαδικασία της επιλεκτικής οξείδωσης είναι ένα απαραίτητο και αναγκαίο βήμα για τη μείωση της συγκέντρωσης του CO σε τιμές κάτω των 10 ppm σε μίγμα περίσσειας υδρογόνου. Δύο αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα κατά την διαδικασία αυτή:

#### $CO + O_2 \rightarrow CO_2$ [3]

#### $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2 O \quad [4]$

Στην αντίδραση [3], παρέχεται στο σύστημα οξυγόνο, το οποίο αντιδρά με το μονοξείδιο του άνθρακα με αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης του CO και την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα. Η διαδικασία αυτή γίνεται σε δύο στάδια, μετά την ολοκλήρωση των οποίων επιτυγχάνεται η μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του άνθρακα σε επίπεδα κάτω των 10 ppm, δηλαδή επίπεδα τα οποία μπορούν να γίνουν ανεκτά από το σύστημα. Η αντίδραση [4] είναι εξαιρετικά ανεπιθύμητη λόγω της κατανάλωσης του υδρογόνου το οποίο αντιδρά με το οξυγόνο, καθώς δε μπορεί να επιτευχθεί 100% επιλεκτικότητα, μειώνει την δραστικότητα του καταλύτη. Ένα μεγάλο μειονέκτημα της τεχνολογίας αυτής είναι η πολύ ισχυρή εξωθερμική φύση της η οποία

όμως μπορεί να αντιμετωπιστεί αποτελεσματικά με τη χρήση συστημάτων ψύξης, σε συνδυασμό με το πολύ στενό εύρος θερμοκρασιών στο οποίο μπορεί λειτουργήσει (80-200°C). Η επιλεκτική οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα είναι μια αντίδραση κατάλυσης στην οποία το είδος του καταλύτη παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην ενίσχυση της οξείδωσης του CO και στην καταστολή της οξείδωσης του H<sub>2</sub>.

1.4.4.1 Ιδιότητες καταλύτη για την επιλεκτική οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα

Οι σημαντικότερες ιδιότητες που πρέπει να έχει ένας καταλύτης για την επιλεκτική οξείδωση του CO είναι οι εξής:

α) μεγάλη δραστικότητα ως προς την οξείδωση του CO δηλαδή μετατροπή του CO σε  $CO_2 (CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2).$ 

b) megaly eklektikótyta w<br/>ς proc tyn anepildúmyty o<br/> zeídwsy tou udrogónou  ${\rm H}_2$ 

 $(H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2 O)$ . Ιδανικά, ο καταλύτης θα πρέπει να είναι ανενεργός ως προς την οξείδωση του  $H_2$ , για να αποφευχθούν απώλειες καυσίμου και προβλήματα στην διαχείριση της θερμότητας.

γ) λειτουργία ανάμεσα στη θερμοκρασία λειτουργίας της μονάδας επεξεργασίας καυσίμου ( ~200°C) και στην θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου H<sub>2</sub>-PEMFC ( ~80°C).

 δ) ανθεκτικότητα στην απενεργοποίηση από CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O, τα οποία είναι παρόντα στην τροφοδοσία. [9]

#### 1.4.4.2 Εκλεκτικότητα-Μετατροπή CO

Η εκλεκτικότητα ενός καταλύτη, δηλαδή η ικανότητα του να επιταχύνει επιλεκτικά την παραγωγή κάποιου προϊόντος σε πολύπλοκες αντιδράσεις, υπολογίζεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο[7]:

$$S(\%) = 0.5 \frac{[CO]in - [CO]out}{[O2]in - [O2]out} \times 100$$

Για μια ολοκληρωμένη εικόνα όσον αφορά τη καταλυτική συμπεριφορά της εκλεκτικής οξείδωσης του CO είναι χρήσιμος και ο υπολογισμός της μετατροπής του CO σε CO<sub>2</sub> σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο[7]:

$$Xco(\%) = \frac{[CO]in - [CO]out}{[CO]in} x100$$

Προτού αναλύσουμε τα είδη των καταλυτών που έχουν μελετηθεί για την επιλεκτική οξείδωση του CO, θα αναφερθούμε στην κατάλυση ως θεωρία πάνω στην οποία είναι βασισμένη η επιλεκτική οξείδωση και στη συνέχεια θα παρουσιάσουμε την παρούσα κατάσταση και τις προοπτικές πάνω σε αυτόν τον τομέα.

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### Κατάλυση

#### 2.1 Γενικά

Κατάλυση ορίζεται το φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένες ουσίες, που ονομάζουμε καταλύτες, έχουν την ικανότητα να μεταβάλουν τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης, κατά κανόνα να τον αυξάνουν, χωρίς να καταναλώνονται οι ίδιες κατά την αντίδραση και χωρίς να μεταβάλουν το σημείο της χημικής ισορροπίας του συστήματος που προβλέπεται από τη χημική θερμοδυναμική. Λειτουργούν παρέχοντας ένα εναλλακτικό μηχανισμό αντίδρασης με διαφορετική μεταβατική κατάσταση και χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης με αποτέλεσμα η αντίδραση να μπορεί να γίνει με πιο γρήγορο ρυθμό ή σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από ότι χωρίς την παρουσία καταλύτη. [9]

Όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, η παρουσία του καταλύτη ανοίγει ένα εντελώς διαφορετικό μονοπάτι αντίδρασης με χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Παρόλα αυτά, το τελικό αποτέλεσμα και η θερμοδυναμική της αντίδρασης παραμένουν ίδια και στις δύο περιπτώσεις.





Σχήμα 2.1.1: Ενεργειακό διάγραμμα επίδρασης καταλύτη σε μια υποθετική εξώθερμη χημική αντίδραση  $X + Y \rightarrow Z$ .

Οι καταλύτες μπορεί να είναι απλά ιόντα, σύμπλοκα ιόντα, μεγάλα μόρια (π.χ. ένζυμα) ή ανόργανα στερεά (μέταλλα, οξείδια, σουλφίδια κ.τ.λ.) με πολύ ειδική σύσταση και δομή. Το εύρος χρήσης τους είναι πολύ μεγάλο καθώς το 90% των χημικών βιομηχανιών χρησιμοποιεί καταλύτες. Χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, τη βελτίωση της ποιότητας συμβατικών καυσίμων καθώς και στην παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων. [10]

# 2.2 Μέρη καταλύτη

Οι περισσότεροι βιομηχανικοί καταλύτες αποτελούνται από τρία κυρίως μέρη:

α) την καταλυτικά ενεργή φάση (καταλύτη)

β) τον φορέα, ένα υλικό μεγάλης ειδικής επιφάνειας (της τάξης των 10-2000 cm<sup>2</sup>/gr), πορώδες, πάνω στον οποίο διασπείρεται κατά το δυνατόν καλύτερα η ενεργός φάση προς αποφυγή συσσωμάτωσης των σωματιδίων της.

γ) τον προωθητή, ένα υλικό που συνήθως χρησιμοποιείται σε πολύ μικρή ποσότητα (15% κβ), ο οποίος αν και δεν παίζει από μόνος του τον ρόλο καταλύτη, μπορεί να μεταβάλει έντονα την ενεργότητα και εκλεκτικότητα της καταλυτικά ενεργούς φάσης.
[1]

# 2.3 Είδη κατάλυσης

Η κατάλυση διακρίνεται σε ομογενή και ετερογενή. Στην πρώτη περίπτωση, ο καταλύτης και τα αντιδρώντα βρίσκονται στην ίδια φάση, συνήθως μέσα σε διαλύματα. Αντίθετα, στην περίπτωση της ετερογενούς κατάλυσης, ο καταλύτης και τα αντιδρώντα βρίσκονται σε διαφορετική φάση, με τον καταλύτη να είναι συνήθως στερεό σώμα και τα αντιδρώντα να βρίσκονται στην υγρή ή στην αέρια φάση. Η ετερογενής κατάλυση ονομάζεται και επιφανειακή κατάλυση καθώς η αντίδραση σε αυτή την περίπτωση διεξάγεται στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη και πιο συγκεκριμένα σε ορισμένες μόνο θέσεις της επιφάνειας αυτής, τις δραστικές θέσεις. [11], [20]

# 2.4 Προώθηση στην κατάλυση

Ένας από τους σημαντικότερους στόχους στο πεδίο της κατάλυσης είναι η βελτίωση των καταλυτικών ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών όπως η ενεργότητα, η εκλεκτικότητα, η αντοχή σε δηλητήρια και η διάρκεια ζωής των ετερογενών στερεών καταλυτών που χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα τεχνολογικών εφαρμογών. [11] Η βελτίωση αυτή ονομάζεται προώθηση ή ενίσχυση των καταλυτών και αποτελεί τομέα τεράστιου ερευνητικού και τεχνολογικού ενδιαφέροντος. [1]

Τέσσερεις διαφορετικοί τρόποι προώθησης ενός καταλύτη αναφέρονται στην βιβλιογραφία της κατάλυσης, οι οποίοι είναι οι εξής:

A) Η δημιουργία κράματος διμεταλλικών καταλυτών από ένα αδρανές εν γένει μέταλλο και έναν ενεργό μεταλλικό καταλύτη. Αυτό επιτυγχάνεται κυρίως μέσω της τροποποίησης της ηλεκτρονιακής κατάστασης της ενεργούς φάσης και κατά συνέπεια των χημειορροφητικών ιδιοτήτων της.[11]

B) Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ μεταλλικού καταλύτη και φορέα (Metal Support Interactions-MSI, Strong Metal Support Interactions-SMSI). Η βελτίωση των καταλυτικών ιδιοτήτων μέσω αυτών των φαινομένων βασίζεται στο γεγονός ότι οι φορείς που χρησιμοποιούνται για τη διασπορά της ενεργούς φάσης μπορούν συχνά να προκαλέσουν σημαντικές αλλαγές στις καταλυτικές ιδιότητες των ενεργών φάσεων που υποστηρίζονται σε αυτούς μέσω γεωμετρικών αλλά κυρίως μέσω ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ φορέα και μετάλλου.[11]

Γ) Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ μεταλλικού καταλύτη και εμπλουτισμένου φορέα (Dopant Induced Metal Support Interaction-DIMSI). Αυτή η μέθοδος βασίζεται στην έμμεση τροποποίηση των χαρακτηριστικών του μετάλλου κατά την οποία η προωθητική ουσία έρχεται σε άμεση επαφή με τον φορέα πάνω στον οποίο είναι υποστηριγμένο το μέταλλο (εμπλουτισμός) και η αλληλεπίδραση αυτή μεταβιβάζεται δευτερογενώς στην ενεργή φάση, τροποποιώντας έτσι τις καταλυτικές της ιδιότητες. Και αυτή η τροποποίηση αποδίδεται κυρίως σε ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις με τον τροποποιημένο φορέα. [1], [11]

Δ) Η προσθήκη προωθητών που έρχονται σε άμεση επαφή και αλληλεπίδραση με την ενεργό φάση τροποποιώντας έτσι τις καταλυτικές της ιδιότητες. Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή ως επιφανειακή προώθηση ή απλώς προώθηση. Στην κατηγορία αυτή θα πρέπει να συμπεριληφθεί και η μέθοδος της Ηλεκτροχημικής Προώθησης ή φαινόμενο NEMCA (Non-faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity), το οποίο φαίνεται να εξελίσσεται με τον ίδιο τρόπο υπακούοντας τις ίδιες βασικές αρχές με την επιφανειακή προώθηση. Βασίζεται στη χρήση στερεών ηλεκτρολυτών ως φορέων των καταλυτών, οι οποίοι κάτω από εξωτερικά εφαρμοζόμενες ηλεκτρικές τάσεις ή ρεύματα δρουν ως δότες προωθητών ή δέκτες δηλητηρίων. Χάρη στο φαινόμενο αυτό, μπορούν να επιτευχθούν επί τόπου (in situ) πολύ μεγάλες αυξήσεις της ενεργότητας και της εκλεκτικότητας ενός καταλύτη και μάλιστα με αντιστρεπτό, άμεσα ελεγχόμενο και συνήθως προβλέψιμο τρόπο. [11]

22



Σχήμα 2.4.1: Μέθοδοι προώθησης στην ετερογενή κατάλυση

Ένας προωθητής μπορεί να έχει μηδενική ή πολύ μικρή δραστικότητα σε μια καταλυτική διεργασία αλλά η συνύπαρξη του με την ενεργή φάση μπορεί αυξήσει σημαντικά την ενεργότητα ενός καταλύτη. Οι προωθητές είναι ικανοί να:

1)μεταβάλλουν τις ιδιότητες του φορέα αλλάζοντας την αλληλεπίδραση μεταξύ φορέα και ενεργής φάσης.

2)παρεμποδίζουν τη συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών της ενεργής φάσης παρεμβαίνοντας ανάμεσα τους.

3)μεταβάλλουν την οξύτητα της καταλυτικής επιφάνειας επηρεάζοντας έτσι την αλληλεπίδραση της με τα μόρια που υπάρχουν στο ρεύμα των αντιδρώντων. [3]

# 2.5 Καταλύτες για την επιλεκτική οξείδωση του μονοξειδίου του

## άνθρακα

Οι καταλύτες που έχουν μελετηθεί για την επιλεκτική οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες:

Α) Καταλύτες ευγενών μετάλλων

B) Καταλύτες χρυσού

Γ) Καταλύτες μεικτών οξειδίων

#### 2.5.1 Καταλύτες ευγενών μετάλλων

Oi πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι καταλύτες για την επιλεκτική οξείδωση του CO είναι ευγενή μέταλλα, όπως λευκόχρυσος (Pt), παλλάδιο (Pd), ρόδιο (Rh) και ρουθήνιο (Ru), υποστηριγμένα σε φορέα αλούμινας (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ικανοποιητικά επίσης αποτελέσματα δίνει και ο λευκόχρυσος υποστηριγμένος σε ζεόλιθους (Pt/A-zeolite, Pt/mordenite). Οι παραπάνω καταλύτες λειτουργούν πολύ αποδοτικά σε ένα ενδιάμεσο θερμοκρασιακό επίπεδο της τάξεως των 150°C έως 200°C, ενώ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες παρατηρείται αισθητή απώλεια της εκλεκτικότητας τους. [12] Υπό ασταθείς συνθήκες ροής μίγματος υδρογόνου έχει παρατηρηθεί εκλεκτικότητα ~40% για τον καταλύτη Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και ~80% για τους καταλύτες Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με σχεδόν ολική μετατροπή του CO σε θερμοκρασίες γύρω στους 100°C. [13] Έρευνες υπό πιο ρεαλιστικές συνθήκες ως προς τη συγκέντρωση του H<sub>2</sub>, έδειξαν χαμηλότερες τιμές της εκλεκτικότητας για τους καταλύτες Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Pt/Αzeolite και μάλιστα με σχεδόν 100% μετατροπή του CO. [14]

Περαιτέρω έρευνες πάνω στους καταλύτες πλατίνας σε ζεόλιθους έδειξαν ότι μπορούν να οξειδώσουν το μονοξείδιο του άνθρακα πολύ πιο επιλεκτικά από ότι ο συμβατικός καταλύτης Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, υπό συνθήκες περίσσειας υδρογόνου και επιπλέον υπό πολύ χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου. Αποτελέσματα μετά από σύγκριση που έγινε ανάμεσα στον κλασσικό Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και στους Pt/A-zeolite, Pt/mordenite και Pt/X-zeolite έδειξαν ότι καθώς μειωνόταν η συγκέντρωση του οξυγόνου αυξανόταν η εκλεκτικότητα τους ως εξής: Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><Pt/X-zeolite<Pt/mordenite<Pt/A-zeolite. Επιπλέον, ο καταλύτης Pt/mordenite πέτυχε την μεγαλύτερη μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακα καθιστώντας τον έτσι πιθανό υποψήφιο καταλύτη σε συστήματα απομάκρυνσης CO από αναμορφωμένα αέρια. [15]

#### 2.5.2 Καταλύτες χρυσού

Μια άλλη κατηγορία καταλυτών που απασχολεί ολοένα και περισσότερο την επιστημονική κοινότητα είναι οι καταλύτες χρυσού υποστηριγμένοι σε διάφορα οξείδια όπως Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/MnO<sub>x</sub>/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/MnO<sub>x</sub> και Au/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με τον τελευταίο να υπερέχει έναντι των υπολοίπων. Έρευνες έδειξαν ότι είναι πολύ πιο δραστικοί από τους καταλύτες λευκοχρύσου σε θερμοκρασίες μεταξύ 80 και 100°C, δηλαδή στο εύρος θερμοκρασιών που λειτουργούν τα κελιά καυσίμου PEMFCs, αλλά όχι τόσο ανθεκτικοί στην απενεργοποίηση από τα CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O που είναι παρόντα στην τροφοδοσία. [16]

24

Ο Au/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε σύγκριση με τον Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσιάζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες ( ~  $80^{\circ}$ C) και απαιτεί μικρότερες ποσότητες οξυγόνου για μετατροπή 99% από 1,5% CO. [12]

#### 2.5.3 Καταλύτες μικτών οξειδίων

Τα τελευταία χρόνια, μια νέα κατηγορία καταλυτών, αυτή των μικτών οξειδίων (mixed oxides), έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον ως προς την εφαρμογή τους στις αντιδράσεις PROX. Πιο συγκεκριμένα, καταλύτες CuO-CeO<sub>2</sub> εμφανίζουν μεγαλύτερη δραστικότητα και εξαιρετική εκλεκτικότητα σε σχέση με τους καταλύτες που βασίζονται στον λευκόχρυσο (Pt), ενώ ταυτόχρονα λειτουργούν σε αισθητά πιο χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (100-200°C). Είναι πολύ σταθεροί στις συνθήκες αντίδρασης και αρκετά ανθεκτικοί σε υψηλές συγκεντρώσεις CO και H<sub>2</sub>O. Συγκρίνοντας τους με καταλύτες βασισμένους σε χρυσό (Au) παρουσιάζουν μικρότερη δραστικότητα αλλά πολύ μεγαλύτερη εκλεκτικότητα και θερμική σταθερότητα. Η απουσία πολύτιμου μετάλλου στη σύσταση τους, αποτελεί ένα ακόμα πλεονέκτημα για την πιθανή μελλοντική τους εφαρμογή σε οχήματα που λειτουργούν με κελιά καυσίμου καθώς και το χαμηλό κόστος είναι ένα πολύ σημαντικό κριτήριο για την επιλογή ενός καταλύτη. [17], [18]

#### 2.5.4 Μέθοδοι παρασκευής καταλυτών

Μεγάλο ρόλο στην καλή απόδοση αυτών των καταλυτών παίζει και ο τρόπος παρασκευής τους. Υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι παρασκευής καταλυτών όπως η συγκαταβύθιση (co-precipitation), η υδροθερμική κιτρικών (citrate hydrothermal), η καύση ουρίας-νιτρικών (urea-nitrates combustion) και ο εμποτισμός (impregnation), ανάμεσα στις οποίες δείγματα παρασκευασμένα με τη μέθοδο καύσης ουρίας-νιτρικών επιδεικνύουν την καλύτερη καταλυτική απόδοση για την επιλεκτική οξείδωση του CO. Ακολουθεί η υδροθερμική μέθοδος κιτρικών, ενώ δείγματα φτιαγμένα με τη συγκαταβύθιση και τον εμποτισμό εμφανίζουν σχετικά φτωχή καταλυτική απόδοση. Υπό την παρουσία CO και H<sub>2</sub>O, όλα τα δείγματα έχουν απώλεια δραστικότητας αλλά στην περίπτωση της καύσης ουρίας-νιτρικών παρατηρείται μεγαλύτερη αντίσταση στην απενεργοποίηση. [17] Αυτή η υπεροχή του καταλυτικ στην παραπάνω περίπτωση οφείλεται στην παρουσία στην καταλυτική επιφάνεια σχετικά υψηλότερων ποσοτήτων καλά διεσπαρμένων οξειδίων του χαλκού ικανά να αλληλεπιδράσουν με το δημήτριο. [17]

#### 2.5.5 Συγκριτικές μελέτες

Προκειμένου να αποκτήσουμε μια συνολική εικόνα πάνω στους καταλύτες οξείδωσης του CO, έγιναν συγκριτικές μελέτες ανάμεσα στους τρεις καταλύτες που προέβαλαν τις καλύτερες ιδιότητες δηλαδή τους Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και CuO-CeO<sub>2</sub>. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες (<80-120°C) ο Au/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι δραστικότερος και με μεγαλύτερη εκλεκτικότητα από τους άλλους δύο, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες ξεχώριζε ο CuO-CeO<sub>2</sub> για την καταλυτική του δράση. Η παρουσία 15 vol% CO<sub>2</sub> στην τροφοδοσία, προκάλεσε μείωση στη δραστικότητα και στην εκλεκτικότητα όλων των καταλυτών, με τον Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vα είναι ο πιο ανθεκτικός και τον Au/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> να είναι ο πιο ευαίσθητος. Επίσης, η παρουσία 10 vol% H<sub>2</sub>O στην τροφοδοσία επηρέασε αρνητικά τους Au/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και CuO-CeO<sub>2</sub>, ενώ η δραστικότητα του διοξειδίου του άνθρακα και του νερού, η εκλεκτικότητα όλων των δειγμάτων μειώθηκε με μεγαλύτερη επίδραση να δέχεται ο Au/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [7]

#### 2.6 Είδη φορέων καταλυτικών συστατικών

Όπως είδαμε και παραπάνω, χρησιμοποιείται μεγάλη ποικιλία φορέων στην τεχνολογία της κατάλυσης. Οι πιο κοινοί καταλυτικοί φορείς είναι οξείδια όπως: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ανάμεσα τους, το οξείδιο του αλουμινίου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος φορέας χάρη στις πολύ καλές ιδιότητες του, όπως η μεγάλη ειδική επιφάνεια και η σχετικά υψηλή θερμική σταθερότητα. Υπάρχουν διάφοροι τύποι αλούμινας όπως οι γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, δ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, α- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, καθένας από τους οποίους έχει διαφορετική κρυσταλλική δομή, ειδική επιφάνεια, κατανομή μεγέθους πόρων και επιφανειακή οξύτητα. Η γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια σε σχέση με τους υπόλοιπους τύπους, ενώ η α- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αποτελεί τη θερμοδυναμικά σταθερότερη μορφή αλούμινας. [19]

#### 2.7 Είδη προωθητών

Για την ενίσχυση της δραστικότητας ενός καταλύτη χρησιμοποιούνται διάφορα είδη προωθητών. Ο πιο κοινός είναι το CeO<sub>2</sub> χάρη στην ικανότητα του να αποθηκεύει οξυγόνο (O<sub>2</sub>) υπό οξειδωτικές συνθήκες και να το απελευθερώνει κατά την εναλλαγή σε αναγωγικές συνθήκες ως συνέπεια της οξειδοαναγωγικής του συμπεριφοράς Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>. Εκτός από την ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου, το CeO<sub>2</sub> παρουσιάζει και κάποιες επιπλέον ιδιότητες όπως:

Α)προώθηση της διασποράς του μετάλλου

B)beltíwsh the bermings staberóthtas tou  $Al_2O_3$ 

Γ)προώθηση της καταλυτικής δράσης στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα

Δ)προώθηση της οξείδωσης του CO με τη χρήση πλεγματικού οξυγόνου

Στις μέρες μας το  $CeO_2$  έχει αντικατασταθεί από τα μικτά οξείδια  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , τα οποία εμφανίζουν μεγαλύτερη ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου και υψηλότερη θερμική σταθερότητα.

Άλλα χαρακτηριστικά παραδείγματα προωθητών αποτελούν τα αλκάλια (K, Na, Li, Rb, Cs) και οι αλκαλικές γαίες (Ba, Ca, Mg), τα οποία με τις κατάλληλες φορτίσεις μπορούν να αυξήσουν κατακόρυφα το ρυθμό οξείδωσης του CO. [3]

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

## Πειραματική διαδικασία

## 3.1 Καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας χρησιμοποιήθηκαν τρεις ομάδες καταλυτών. Στην πρώτη ομάδα ανήκαν πέντε διαφορετικοί καταλύτες οι οποίοι αποτελούνταν από ένα ευγενές μέταλλο, τον λευκόχρυσο (Pt), με φόρτιση 0,1 wt %, υποστηριγμένο σε φορέα γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Οι καταλύτες αυτοί ενισχύθηκαν μέσω δομικών ενισχυτών βασισμένων σε μικτά οξείδια του CeO<sub>2</sub> (Ce<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>La<sub>z</sub>O<sub>δ</sub>). Η μέθοδος η οποία χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των καταλυτικών κόνεων ήταν αυτή της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης και αποτέλεσμα ήταν η παρασκευή των εξής καταλυτών:

- 1.  $Pt/Al_2O_3$  (Αντιδραστήρας R1)
- 2.  $Pt/Al_2O_3$ -CeO<sub>2</sub> (Αντιδραστήρας R2)
- 3.  $Pt/Al_2O_3$ -Ce<sub>0,8</sub>La<sub>O,2</sub> (Αντιδραστήρας R3)
- 4.  $Pt/Al_2O_3$ -Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (Αντιδραστήρας R4)
- 5.  $Pt/Al_2O_3$ - $Ce_{0,4}Zr_{0,5}La_{0,1}O_{1,95}$  (Antidrastúras R5)

Στην δεύτερη ομάδα καταλυτών ανήκαν δύο καταλύτες οι οποίοι αποτελούνταν και αυτοί από λευκόχρυσο, με τη φόρτιση αυτή τη φορά να είναι 0,5 wt %, ενώ ο φορέας παρέμεινε ο ίδιος ( $Al_2O_3$ ):

- 1.  $Pt/Al_2O_3-20\%Ce_{0,8}-La_{0,2}$  (Αντιδραστήρας R6)
- 2.  $Pt/Al_2O_3$  (Antidrastúras R9)

Τέλος, στην τρίτη ομάδα καταλυτών ανήκαν δύο καταλύτες οι οποίοι αποτελούνταν από παλλάδιο (Pd), με φόρτιση 0,5 wt %, υποστηριγμένο σε φορέα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και οξείδιο του τιτανίου:

- 1. Pd/ Al\_2O\_3-10% TiO\_2 (Αντιδραστήρας R7)
- 2.  $Pd/Al_2O_3$ -TiO\_3/0,25% K (Antidrastáras R8)

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ποσότητα 50mg από τον κάθε καταλύτη.

## 3.2 Πειραματική διάταξη

Η εργαστηριακή συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας αποτελείται από το σύστημα τροφοδοσίας και ελέγχου ροής, τον αντιδραστήρα, το φούρνο και το σύστημα ανάλυσης.

Πιο συγκεκριμένα, το σύστημα τροφοδοσίας περιλαμβάνει φιάλες πεπιεσμένων αερίων με περιεκτικότητες: 9,76% CO/He, 20.29% O<sub>2</sub>/He, 99.999% H<sub>2</sub>, 99.999% He. Για την επίτευξη της επιθυμητής σύστασης και παροχής του μίγματος τροφοδοσίας, τα αέρια οδηγούνται μέσω ηλεκτρονικών ροομέτρων μάζας στο θάλαμο ανάμιξης, ακολούθως κατευθύνονται, σε ατμοσφαιρική πίεση, στον αντιδραστήρα και τέλος καταλήγουν στο σύστημα ανάλυσης για τον προσδιορισμό της σύστασης εξόδου. Η παρουσία μιας τετράπορτης βαλβίδας μετά τον θάλαμο ανάμιξης παρέχει τη δυνατότητα παράκαμψης της μονάδας του αντιδραστήρα (by pass), οδηγώντας το μίγμα απευθείας στο σύστημα ανάλυσης για τον προσδιορισμό των αρχικών συγκεντρώσεων των αντιδρώντων. Η συνολική ροή στην έξοδο του συστήματος ελέγχεται με ροόμετρο φυσαλίδας.

Ο αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από κυλινδρικό σωλήνα χαλαζία (quartz), μήκους 30cm και διαμέτρου (ID) 24mm. Στο κέντρο του τοποθετείται το εκάστοτε δείγμα, ανάμεσα σε δύο κομμάτια υαλοβάμβακα, με προσοχή έτσι ώστε η διέλευση του αέρα να είναι άνετη.

Ο φούρνος που χρησιμοποιείται για τη θέρμανση του αντιδραστήρα είναι από χαλαζία, κυλινδρικής διατομής, η θερμοκρασία του οποίου ρυθμίζεται με αναλογικό ρυθμιστή. Για τη μέτρηση της χρησιμοποιείται ένα θερμοστοιχείο το οποίο τοποθετείται στην έξοδο του αέριου μίγματος, κατά την αξονική διεύθυνση του αντιδραστήρα.

Τέλος, το σύστημα ανάλυσης περιλαμβάνει χρωματογράφο αερίων (Shimadzu 14-B) εφοδιασμένο με δύο στήλες, ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και ειδικό λογισμικό πρόγραμμα για την ολοκλήρωση των κορυφών έκλουσης των διαφόρων συστατικών του αερίου μίγματος προς συγκεντρώσεις.

29



Σχήμα 3.2.1: Διάγραμμα ροής

## 3.3 Μέτρηση ολικής ειδικής επιφάνειας

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της ολικής ειδικής επιφάνειας των πέντε πρώτων καταλυτών είναι η μέθοδος B.E.T (Brunauer-Emmet-Teller) και η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για αυτόν τον σκοπό ήταν η Quantachrome Nova 2200. Οι Brunauer-Emmet-Teller ανέπτυξαν την παρακάτω εξίσωση που περιγράφει τη σχέση μεταξύ του όγκου ενός αδρανούς αερίου (π.χ. N<sub>2</sub>) που προσροφάται σε κάθε μερική πίεση και του όγκου που απαιτείται για μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας ενός προσροφητή (π.χ. καταλύτη) [19]:

$$\frac{P}{(Po-P)\cdot V} = \frac{1}{C \cdot Vm} + \frac{C-1}{C \cdot Vm} \cdot \frac{P}{Po}$$
(3.1)

όπου,

V: ο όγκος του ροφούμενου  $N_2$  σε πίεση P,

V<sub>m</sub>: ο όγκος του ροφούμενου αερίου για τη δημιουργία μονοστοιβάδας,

Ρο: η τάση ατμών του αδρανούς αερίου στη θερμοκρασία του πειράματος,

C: σταθερά, συνάρτηση της θερμότητας ρόφησης  $(q_1)$  και της λανθάνουσας θερμότητας υγροποίησης  $(q_2)$  του αερίου (C=exp $(q_1-q_2)/RT$ ).

Η εξίσωση Β.Ε.Τ. προβλέπει γραμμική μεταβολή του αριστερού μέλους της με τη σχετική μερική πίεση του N<sub>2</sub>, (P/P<sub>o</sub>). Έτσι, αν προσδιοριστούν πειραματικά οι όγκοι N<sub>2</sub> που προσροφώνται, για παράδειγμα σε τρεις διαφορετικές τιμές P/P<sub>o</sub>, μπορούν να υπολογιστούν και οι αντίστοιχες τιμές του αριστερού μέλους της εξίσωσης. Χρησιμοποιώντας τρία ζεύγη τιμών και με τη βοήθεια των ελαχίστων τετραγώνων μπορεί να προσδιοριστεί η καλύτερη ευθεία που περιγράφεται από την εξίσωση Β.Ε.Τ Η τεταγμένη επί την αρχή (1/Vm<sup>·</sup>C) και η κλίση [(C-1)/Vm<sup>·</sup>C) αυτής της ευθείας επιτρέπουν τον υπολογισμό του όγκου Vm, αφού το άθροισμά τους ισούται με 1/Vm. Στη συνέχεια υπολογίζεται η ολική ειδική επιφάνεια του καταλύτη (SSA) σύμφωνα με την εξίσωση [19]:

$$SSA = \frac{\sigma \cdot Vm \cdot N_A}{Vm \cdot m} \tag{3.2}$$

όπου,

σ: η διατομή του μορίου του αζώτου,

NA: ο αριθμός Avogadro,

 $V_m$ : ο γραμμομοριακός όγκος των αερίων, Μ: η μάζα του δείγματος.

Αναλυτικά, για το πείραμα ξεκινάμε ζυγίζοντας το πρώτο δείγμα και εισάγοντας το σε προζυγισμένο σωλήνα. Τοποθετείται κατά το ήμισυ μέσα σε θερμαντικό μανδύα και έπειτα στον χώρο απαέρωσης. Η διαδικασία απαέρωσης έχει ως εξής: Ενεργοποιούμε τη συσκευή και περιμένουμε πέντε λεπτά για να γίνει η εκκένωση του σωλήνα. Στη συνέχεια, ξεκινάμε από τους 60°C και αυξάνουμε σταδιακά κατά 20 βαθμούς ανά 20 λεπτά έως τους 120°C. Τέλος, ρυθμίζουμε τη θερμοκρασία στους 350°C και αφήνουμε το δείγμα υπό αυτές τις συνθήκες για 20 ώρες. Μετά το πέρας των 20 ωρών ελαττώνουμε σταδιακά τη θερμοκρασία έως τους 120°C και τελικά στους 40°C, βγάζουμε το σωλήνα με το δείγμα από το χώρο απαέρωσης της συσκευής και τον ζυγίζουμε με σκοπό να υπολογίσουμε το βάρος του καταλύτη που έχει απομείνει μετά την εξάτμιση σημαντικής ποσότητας υγρασίας. Το επόμενο στάδιο είναι η τοποθέτηση του σωλήνα με το δείγμα στον δεύτερο θάλαμο της συσκευής (σταθμός ανάλυσης) όπου και γίνεται η μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας του καταλύτη με φυσική ρόφηση υγρού αζώτου (N<sub>2</sub>) θερμοκρασίας -196°C. Η διαδικασία αυτή διεξήχθη για τους πέντε καταλύτες (R1, R2, R3, R4, R5) που ανήκουν στην πρώτη ομάδα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

# ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

# 4.1 Αποτελέσματα ανάλυσης Β.Ε.Τ

Η ανάλυση Β.Ε.Τ μας δίνει τη δυνατότητα να συλλέξουμε χρήσιμες πληροφορίες για τα δομικά χαρακτηριστικά των εξεταζόμενων δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα μετρήθηκαν η ειδική επιφάνεια κάθε καταλύτη, η μέση διάμετρος των πόρων και ο ολικός όγκος των πόρων. Τα αποτελέσματα παραθέτονται συγκεντρωτικά στον ακόλουθο πίνακα:

ΤΥΠΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗ	ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ S <sub>B.E.T</sub> (m²/g)	ΜΕΣΗ ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΠΟΡΩΝ (Α)	ΟΛΙΚΟΣ ΟΓΚΟΣ ΠΟΡΩΝ (cc/g)
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	178,263	3,83849 x 10 <sup>1</sup>	3,421 x 10 <sup>-1</sup> Για πορώδες μικρότερο των 915,1 Α με Ρ/Ρ <sub>0</sub> =0,98941
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>	165,176	3,89737 x 10 <sup>1</sup>	3,219 x 10 <sup>-1</sup> Για πορώδες μικρότερο των 736,4 Α με Ρ/Ρ <sub>0</sub> =0,98679
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce <sub>0,8</sub> La <sub>0,2</sub>	185,254	3,84471 x 10 <sup>1</sup>	3,561 x 10 <sup>-1</sup> Για πορώδες μικρότερο των 658,6 Α με Ρ/Ρ <sub>ο</sub> =0,98520
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	179,602	3,52159 x 10 <sup>1</sup>	3,162 x 10 <sup>-1</sup> Για πορώδες μικρότερο των 762,9 Α με Ρ/Ρ <sub>0</sub> =0,98662
$Pt/Al_2O_3$ - $Ce_{0,4}Zr_{0,5}La_{0,1}O_{1,95}$	179,848	3,36308 x 10 <sup>1</sup>	3,024 x 10 <sup>-1</sup> Για πορώδες μικρότερο των 1042,4 Α με Ρ/Ρ <sub>0</sub> =0,99072

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα ανάλυσης Β.Ε.Τ

## 4.2 Αποτελέσματα πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα από τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας που έγιναν σε κάθε καταλύτη. Πιο συγκεκριμένα, δίνονται πληροφορίες για τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων, την παροχή αερίων και τη θερμοκρασία που τους αντιστοιχεί. Σύμφωνα με τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και τον προϊόντων καθίσταται δυνατός ο υπολογισμός της εκλεκτικότητας και της μετατροπής του CO για κάθε καταλύτη, οι οποίες και αναπαριστώνται σε διαγράμματα συναρτήσει της θερμοκρασίας. Επίσης, για κάθε καταλύτη που υπέστη pretreatment πριν το πείραμα, δίνονται πληροφορίες για τη συγκέντρωση του CO<sub>2</sub>, η οποία απεικονίζεται με διαγράμματα συναρτήσει του χρόνου υπό σταθερή θερμοκρασία 400°C.

# Αντιδραστήρας R1

## (0,1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

A/A	Р	Р	Р	Р	Р	Р	S <sub>CO</sub>	X <sub>CO</sub>	F <sub>t</sub>	T <sub>C</sub>
	in CO	in O2	in H2	out CO	out O2	out CO2	(%)	(%)	(cc/min)	(°Č)
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)				
PRO 126	0,946	1,276	50	0,934	1,258	0,002	33,33	1,27	98	110
PRO 127	»	»	»	0,938	1,268	0,000	50	0,85	98	122
PRO 129	»	»	»	0,939	1,273	0,009	116,67	0,74	98	143
PRO 131	»	»	»	0,927	1,251	0,025	38,00	2,01	98	168
PRO 132	»	»	»	0,917	1,246	0,036	48,33	3,07	97	182
PRO 133	»	»	»	0,903	1,210	0,054	32,58	4,55	97	196
PRO 134	»	»	»	0,833	1,104	0,118	32,85	11,95	98	223
PRO 135	»	»	»	0,690	0,882	0,271	32,49	27,06	97	250
PRO 136	»	»	»	0,412	0,424	0,523	31,34	56,45	97	276
PRO 137	»	»	»	0,284	0,195	0,713	30,62	69,98	96	290
PRO 138	»	»	»	0,136	0,003	0,859	31,81	85,62	97	320
PRO 139	»	»	»	0,228	0,003	0,710	28,20	75,90	97	355
PRO 140	»	»	»	0,434	0,003	0,499	20,11	54,12	97	388
PRO 141	»	»	»	0,508	0,003	0,407	17,20	46,30	96	410
PRO 142	»	»	»	0,603	0,002	0,297	12,40	33,40	97	435

Πίνακας 4.2.1: Αποτελέσματα πειράματος καταλυτικής ενεργότητας για τον αντιδραστήρα R1



Διάγραμμα 4.2.1: Μεταβολή της μετατροπής του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R1.



Διάγραμμα 4.2.2: Μεταβολή της εκλεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R1.
#### $(0,1\% Pt/Al_2O_3-CeO_2)$

A/A	P <sub>CO</sub> <sup>in</sup>	P <sub>O2</sub> <sup>in</sup>	$P_{H_2}^{in}$	P CO2	F <sub>t</sub>	T <sub>C</sub>	Time
	(%)	(%)	(%)	(%)	(cc/min)	$(^{\circ}C)$	(hr)
PRO 12	1,029	1,277	50	0,321	95	400	0
PRO 13	»	»	»	0,307	95	»	0:30
PRO 14	»	»	»	0,307	95	»	1:00
PRO 15	»	»	»	0,308	94	»	1:30
PRO 16	»	»	»	0,310	95	»	2:00
PRO 17	»	»	»	0,307	95	»	2:30
PRO 18	»	»	»	0,307	95	»	3:00
PRO 19	»	»	»	0,308	94	»	3:30
PRO 20	»	»	»	0,309	94	»	4:00
PRO 21	»	»	»	0,307	94	»	4:30
PRO 22	»	»	»	0,306	94	»	5:00

Πίνακας 4.2.2: Αποτελέσματα pretreatment διάρκειας πέντε (5) ωρών, στους 400°C για τον αντιδραστήρα R2



Διάγραμμα 4.2.3: Μεταβολή της συγκέντρωσης του  $CO_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R2.

A/A	Р	Р	Р	Р	Р	Р	S <sub>CO</sub>	X <sub>CO</sub>	F <sub>t</sub>	T <sub>C</sub>
	CO in	in O2	in H2	out CO	O2	out CO2	(%)	(%)	(cc/min)	(°C)
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)				
PRO 101	0,926	1,267	50	0,885	1,224	0,053	47,67	4,43	99	100
PRO 102	»	»	»	0,822	0,185	0,122	63,41	11,23	98	120
PRO 103	»	»	»	0,784	1,152	0,158	61,74	15,33	98	130
PRO 104	»	»	»	0,720	1,069	0,192	52,02	22,25	98	140
PRO 105	»	»	»	0,622	0,896	0,432	40,97	32,83	97	150
PRO 106	»	»	»	0,517	0,660	0,468	33,69	44,17	97	160
PRO 107	»	»	»	0,417	0,405	0,519	29,52	54,97	96	170
PRO 108	»	»	»	0,371	0,194	0,596	25,86	59,94	96	180
PRO 114	»	»	»	0,327	0,001	0,643	24,27	65,40	94	188
PRO 115	»	»	»	0,401	0,001	0,561	21,37	57,57	95	197
PRO 116	»	»	»	0,537	0,000	0,423	16,01	43,17	95	215
PRO 117	»	»	»	0,830	0,000	0,119	4,51	12,17	95	300
PRO 118	»	»	»	0,861	0,002	0,106	3,30	8,89	95	325
PRO 119	»	»	»	0,807	0,000	0,128	5,42	14,60	95	346
PRO 121	»	»	»	0,809	0,002	0,129	5,35	14,39	97	350
PRO 122	»	»	»	0,788	0,000	0,163	6,16	16,61	95	370
PRO 123	»	»	»	0,724	0,001	0,217	8,68	23,39	95	400
PRO 124	»	»	»	0,666	0,002	0,243	10,97	29,52	95	435

Πίνακας 4.2.3: Αποτελέσματα πειράματος καταλυτικής ενεργότητας για τον αντιδραστήρα R2



Διάγραμμα 4.2.4: Μεταβολή της μετατροπής του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R2.



Διάγραμμα 4.2.5: Μεταβολή της εκλεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R2.

### $(0,1\% Pt/Al_2O_3-Ce_{0,8}La_{O,2})$

Πίνακας 4.2.4: Αποτελέσματα μ	pretreatment διάρκειας	; τριών (3) ωρών	, στους 400°C για τον
αντιδραστήρα R3			

A/A	P <sub>CO</sub> <sup>in</sup> (%)	$\begin{array}{c} P_{O2} \\ (\%) \end{array}$	$\begin{array}{c} P_{H2}^{in} \\ (\%) \end{array}$	P co2 (%)	F <sub>t</sub> (cc/min)	T <sub>C</sub> (°C)	Time (hr)
PPO 37	0.085	1 272	50	0.244	100	400	0
1 KO 37	0,985	1,272	50	0,244	100	400	0
PRO 38	»	»	»	0,253	95	»	1:00
PRO 39	»	»	»	0,251	95	»	2:00
PRO 40	»	»	»	0,254	95	»	3:00



Διάγραμμα 4.2.6: Μεταβολή της συγκέντρωσης του  $CO_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R3.

<b>A</b> ( <b>A</b>	Ъ	D	D	D	р	D	G	V	Г	T
A/A	P in	P	P in	P	P	P	SCO	X <sub>CO</sub>	Γ <sub>t</sub>	I <sub>C</sub>
	CO	O2	H2	CO	O2	CO2	(%)	(%)	(cc/min)	(°C)
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)				
PRO 176	0,958	1,290	50	0,917	1,232	0,006	22,97	1,82	100	71
PRO 177	»	»	»	0,925	1,252	0,007	26,47	0,96	100	82
PRO 178	»	»	»	0,932	1,259	0,010	10,00	0,21	99	91
PRO 179	»	»	»	0,928	1,259	0,017	30,00	0,64	100	102
PRO 180	»	»	»	0,925	1,245	0,026	18,75	0,96	100	113
PRO 143	»	»	»	0,903	1,235	0,000	50,00	5,74	100	116
PRO 144	»	»	»	0,927	1,257	0,000	46,97	3,24	98	129
PRO 145	»	»	»	0,929	1,259	0,004	46,77	3,03	98	142
PRO 146	»	»	»	0,922	1,254	0,008	50,00	3,76	98	154
PRO 147	»	»	»	0,919	1,249	0,016	47,56	4,07	98	166
PRO 148	»	»	»	0,894	1,227	0,032	50,79	6,68	98	185
PRO 149	»	»	»	0,901	1,201	0,049	32,02	5,95	98	196
PRO 150	»	»	»	0,850	1,064	0,096	23,89	11,27	97	222
PRO 151	»	»	»	0,842	0,861	0,115	13,52	12,11	98	252
PRO 152	»	»	»	0,847	0,692	0,111	9,28	11,59	97	275
PRO 153	»	»	»	0,845	0,460	0,122	6,81	11,80	98	304
PRO 154	»	»	»	0,822	0,116	0,162	5,79	14,20	96	332
PRO 155	»	»	»	0,728	0,002	0,188	6,83	18,37	95	363
PRO 156	»	»	»	0,754	0,001	0,243	7,91	21,29	95	401
PRO 157	»	»	»	0,657	0,002	0,319	11,68	31,42	95	434

Πίνακας 4.2.5: Αποτελέσματα πειράματος καταλυτικής ενεργότητας για τον αντιδραστήρα R3



Διάγραμμα 4.2.7: Μεταβολή της μετατροπής του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R3.



Διάγραμμα 4.2.8: Μεταβολή της εκλεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R3.

#### $(0,1\% Pt/Al_2O_3-Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2)$

Πίνακας 4.2.6: Αποτελέσματα pretreatment διάρκειας τριών (3) ωρών, στους 400°C για τον αντιδραστήρα R4

A/A	P <sub>CO</sub> <sup>in</sup>	P <sub>O2</sub> <sup>in</sup>	$P_{H2}^{in}$	P CO2	F <sub>t</sub>	T <sub>C</sub>	Time
	(%)	(%)	(%)	(%)	(cc/min)	$(^{\circ}C)$	(hr)
PRO 51	0,985	1,272	50	0,345	100	400	0
PRO 52	»	»	»	0,298	95	»	1:00
PRO 53	»	»	»	0,305	95	»	2:00
PRO 54	»	»	»	0,288	95	»	3:00



Διάγραμμα 4.2.9: Μεταβολή της συγκέντρωσης του  $CO_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R4.

	Ъ	Ъ	Ъ	Ъ	Ъ	D	C	37	Б	т
A/A	Ρ.	P.	P.	P	Ρ	P	$S_{CO}$	$X_{CO}$	<b>F</b> <sub>t</sub>	$T_{\rm C}$
	CO	$O_2^{10}$	1n H2	CO	$O_2$	Out CO2	(%)	(%)	(cc/min)	$(^{\circ}C)$
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)				
PRO 160	0,929	1,263	50	0,869	1,216	0,054	63,83	6,46	99	107
PRO 159	»	»	»	0,814	1,172	0,131	63,19	12,38	100	118
PRO 161	»	»	»	0,786	1,137	0,161	56,75	15,39	97	126
PRO 162	»	»	»	0,666	0,993	0,279	48,70	28,31	99	138
PRO 163	»	»	»	0,428	0,527	0,473	34,04	53,93	98	150
PRO 164	»	»	»	0,329	0,191	0,642	27,99	64,59	97	170
PRO 165	»	»	»	0,348	0,039	0,628	23,73	62,54	96	186
PRO 166	»	»	»	0,397	0,008	0,555	21,20	57,27	96	200
PRO 167	»	»	»	0,604	0,008	0,318	12,95	34,98	97	235
PRO 168	»	»	»	0,764	0,009	0,175	6,58	17,76	97	268
PRO 169	»	»	»	0,868	0,007	0,081	2,43	6,57	97	300
PRO 170	»	»	»	0,855	0,006	0,101	2,94	7,97	97	342
PRO 171	»	»	»	0,755	0,009	0,198	6,94	18,73	97	382
PRO 172	»	»	»	0,687	0,006	0,250	9,63	26,05	95	412
PRO 173	»	»	»	0,647	0,000	0,261	11,16	30,36	95	436

Πίνακας 4.2.7: Αποτελέσματα πειράματος καταλυτικής ενεργότητας για τον αντιδραστήρα R4



Διάγραμμα 4.2.10: Μεταβολή της μετατροπής του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R2.



Διάγραμμα 4.2.11: Μεταβολή της εκλεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R4.

Πίνακας 4.2.8: Αποτελέσματα πειράματος καταλυτικής ενεργότητας του αντιδραστήρα R4 μετά από αναγωγή στους  $300^{\circ}$ C με H<sub>2</sub>/He για 30min και στους  $200^{\circ}$ C me CO/He για 20min.

A/A	Р	Р	Р	Р	Р	Р	S <sub>CO</sub>	X <sub>CO</sub>	F <sub>t</sub>	T <sub>C</sub>
	in CO	in O2	in H2	out CO	out O2	out CO2	(%)	(%)	(cc/min)	(°C)
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)				
PRO	1,029	1,272	50	0,914	0	0,133	4,52	11,18	98	250
66										
PRO	»	»	»	0,961	0	0,081	2,67	6,6	97	275
67										
PRO	»	»	»	0,961	0	0,074	2,67	6,6	98	300
68										



Διάγραμμα 4.2.12: Συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας μετά από αναγωγή του αντιδραστήρα R4.

### (0,1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0,4</sub>Zr<sub>0,5</sub>La<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub>)

Πίνακας 4.2.9: Αποτελέσματα pretreatment διάρκειας τριών (3) ωρών, στους 400°C για τον αντιδραστήρα R5

A/A	P <sub>CO</sub> <sup>in</sup>	P <sub>O2</sub> <sup>in</sup>	$P_{H2}^{in}$	P CO2	F <sub>t</sub>	T <sub>C</sub>	Time
	(%)	(%)	(%)	(%)	(cc/min)	(°C)	(hr)
PRO 69	1,007	1,228	50	0,324	97	400	0
PRO 70	»	»	»	0,311	96	»	1:00
PRO 71	»	»	»	0,305	97	»	2:00
PRO 72	»	»	»	0,295	97	»	3:00



Διάγραμμα 4.2.13: Μεταβολή της συγκέντρωσης του  $CO_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R5.

A/A	Р	Р	Р	Р	P O2	Р	S <sub>CO</sub>	X <sub>CO</sub>	F <sub>t</sub>	T <sub>C</sub>
	in CO	in O2	in H2	out CO	(%)	out CO2	(%)	(%)	(cc/min)	$(^{o}C)$
	(%)	(%)	(%)	(%)		(%)				
PRO 78	1,007	1,228	50	1,003	1,241	0,023	*4,19	*2,50	99	100
PRO 79	»	»	»	0,977	1,218	0,053	*48,15	*5,05	98	120
PRO 80	»	»	»	0,786	1,065	0,217	67,80	21,95	98	140
PRO 81	»	»	»	0,406	0,0018	0,687	24,51	59,68	97	152
PRO 82	»	»	»	0,415	0,0012	0,602	24,13	58,79	97	162
PRO 83	»	»	»	0,524	0,001	0,547	19,68	47,96	97	175
PRO 73	»	»	»	0,820	0,001	0,238	7,62	18,57	96	200
PRO 74	»	»	»	0,867	0,001	0,169	5,70	13,90	98	230
PRO 75	»	»	»	0,941	0,000	0,112	2,69	6,55	98	260
PRO 76	»	»	»	0,952	0,000	0,100	2,23	5,46	98	290
PRO 77	»	»	»	0,927	0,001	0,126	3,25	7,94	97	320
PRO 89	1,077	1,159	»	0,854	0,000	0,182	9,62	20,71	95	350
PRO 90	»	»	»	0,720	0,000	0,291	15,4	33,15	96	400
PRO 91	»	»	»	0,682	0,000	0,293	17,04	36,68	96	430

Πίνακας 4.2.10: Αποτελέσματα πειράματος καταλυτικής ενεργότητας για τον αντιδραστήρα R5

\*Χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές  $P_{CO}^{in}=1,029\%$  και  $P_{O2}^{in}=1,276\%$  για τον υπολογισμό της μετατροπής του CO και της εκλεκτικότητας (αποφυγή αρνητικής τιμής).



Διάγραμμα 4.2.14: Μεταβολή της μετατροπής του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R5.



Διάγραμμα 4.2.15: Μεταβολή της εκλεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R5.

### $(0,5\% Pt/Al_2O_3-20\% Ce_{0,8}-La_{0,2})$

A/A	P <sub>CO</sub> <sup>in</sup>	P <sub>O2</sub> <sup>in</sup>	$P_{H2}^{in}$	P co2	F <sub>t</sub>	T <sub>C</sub>	Time
	(%)	(%)	(%)	(%)	(cc/min)	(°C)	(hr)
PRO 182	0,949	1,278	50	0,353	97	400	0
PRO 183	»	»	»	0,354	97	»	0:30
PRO 184	»	»	»	0,354	97	»	1:00
PRO 185	»	»	»	0,353	97	»	1:30
PRO 186	»	»	»	0,355	96	»	2:00
PRO 187	»	»	»	0,357	96	»	2:30
PRO 188	»	»	»	0,357	96	»	3:00

Πίνακας 4.2.11: Αποτελέσματα pretreatment διάρκειας τριών (3) ωρών, στους 400°C για τον αντιδραστήρα R6



Διάγραμμα 4.2.16: Μεταβολή της συγκέντρωσης του  $CO_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R6.

A/A	P <sub>CO</sub> <sup>in</sup> (%)	P <sub>O2</sub> (%)	P <sub>H2</sub> <sup>in</sup> (%)	P <sub>CO</sub> <sup>out</sup> (%)	P <sub>O2</sub> <sup>out</sup> (%)	P <sub>CO2</sub> <sup>out</sup> (%)	S <sub>CO</sub> (%)	X <sub>CO</sub> (%)	F <sub>t</sub> (cc/min)	T <sub>C</sub> (°C)
PRO 190	0,935	1,263	50	0,849	1,196	0,067	64,18	9,20	100	66
PRO 189	»	»	»	0,776	1,151	0,116	70,98	17,01	100	72
PRO 191	»	»	»	0,797	1,166	0,108	71,13	14,76	100	80
PRO 192	»	»	»	0,762	1,133	0,178	66,54	18,50	99	91
PRO 193	»	»	»	0,082	0,043	0,884	34,96	91,23	96	116
PRO 194	»	»	»	0,254	0,011	0,707	27,20	72,83	96	136
PRO 195	»	»	»	0,484	0,008	0,468	17,97	48,24	96	161
PRO 196	»	»	»	0,593	0,008	0,373	13,63	36,58	96	190
PRO 197	»	»	»	0,703	0,008	0,249	9,24	24,81	95	230
PRO 198	»	»	»	0,766	0,008	0,180	6,73	18,07	95	264
PRO 199	»	»	»	0,718	0,008	0,227	8,65	23,21	95	295
PRO 200	»	»	»	0,563	0,007	0,382	4,81	39,79	96	336
PRO 201	»	»	»	0,505	0,008	0,417	17,13	45,99	95	370
PRO 202	»	»	»	0,496	0,008	0,335	17,49	46,95	95	402
PRO 203				0,412	0,008	0,254	20,84	55,94	95	431

Πίνακας 4.2.12: Αποτελέσματα πειράματος καταλυτικής ενεργότητας για τον αντιδραστήρα R6



Διάγραμμα 4.2.17: Μεταβολή της μετατροπής του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R6.



Διάγραμμα 4.2.18: Μεταβολή της εκλεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R6.

#### $(0,5\% Pd/Al_2O_3-10\% TiO_2)$

A/A	P <sub>CO</sub> <sup>in</sup>	P <sub>O2</sub> <sup>in</sup>	$P_{H2}^{in}$	P CO2	F <sub>t</sub>	T <sub>C</sub>	Time
	(%)	(%)	(%)	(%)	(cc/min)	(°C)	(hr)
PRO 204	0,857	1,005	50	0,220	94	400	0
PRO 205	»	»	»	0,228	93	»	0:30
PRO 206	»	»	»	0,216	93	»	1:00
PRO 207	»	»	»	0,231	94	»	1:30
PRO 208	»	»	»	0,220	93	»	2:00
PRO 209	»	»	»	0,215	93	»	2:30
PRO 210	»	»	»	0,226	93	»	3:00

Πίνακας 4.2.13: Αποτελέσματα pretreatment διάρκειας τριών (3) ωρών, στους 400°C για τον αντιδραστήρα R7



Διάγραμμα 4.2.19: Μεταβολή της συγκέντρωσης του  $CO_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R7.

A/A	Р	P <sub>O2</sub> <sup>in</sup>	Р	Р	P O2	P CO2	S <sub>CO</sub>	X <sub>CO</sub>	F <sub>t</sub>	T <sub>C</sub>
	CO in	(%)	in H2	CO Out	(%)	(%)	(%)	(%)	(cc/min)	$(^{o}C)$
	(%)		(%)	(%)						
PRO 250	0,946	1,258	50	0,934	1,246	0,000	50,00	1,27	100	34
PRO 257	»	»	»	0,942	1,246	0,000	16,67	0,42	98	45
PRO 258	»	»	»	0,940	1,252	0,000	50,00	0,63	100	55
PRO 211	0,956	1,270	»	0,789	1,072	0,000	42,17	17,47	97	75
PRO 212	»	»	»	0,838	1,097	0,000	34,10	12,34	97	85
PRO 213	»	»	»	0,825	1,076	0,005	33,10	13,70	97	93
PRO 214	»	»	»	0,848	1,006	0,010	20,45	11,30	97	106
PRO 215	»	»	»	0,921	0,866	0,021	4,33	3,66	97	127
PRO 216	»	»	»	0,921	0,648	0,040	2,81	3,66	96	152
PRO 217	»	»	»	0,903	0,418	0,062	3,11	5,54	95	174
PRO 218	»	»	»	0,870	0,190	0,104	3,98	9,00	95	198
PRO 219	»	»	»	0,824	0,049	0,149	5,41	13,81	95	222
PRO 220	»	»	»	0,755	0,005	0,231	7,94	21,03	94	252
PRO 221	»	»	»	0,695	0,005	0,283	10,32	27,30	95	283
PRO 222	»	»	»	0,688	0,005	0,260	10,59	28,03	95	324
PRO 223	»	»	»	0,692	0,005	0,204	10,43	27,62	94	362
PRO 224	»	»	»	0,670	0,005	0,183	11,30	29,92	95	398
PRO 225	»	»	»	0,591	0,005	0,176	14,43	38,18	94	431

Πίνακας 4.2.14: Αποτελέσματα πειράματος καταλυτικής ενεργότητας για τον αντιδραστήρα R7



Διάγραμμα 4.2.20: Μεταβολή της μετατροπής του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R7.



Διάγραμμα 4.2.21: Μεταβολή της εκλεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R7.

### (0,5%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>3</sub>/0,25%K)

A/A	P <sub>CO</sub> <sup>in</sup>	P <sub>O2</sub> <sup>in</sup>	$P_{H2}^{in}$	P CO2	F <sub>t</sub>	T <sub>C</sub>	Time
	(%)	(%)	(%)	(%)	(cc/min)	(°C)	(hr)
PRO 227	0,947	1,251	50	0,254	95	400	0
PRO 228	»	»	»	0,258	95	»	0:30
PRO 229	»	»	»	0,263	95	»	1:00
PRO 230	»	»	»	0,270	94	»	1:30
PRO 231	»	»	»	0,271	94	»	2:00
PRO 232	»	»	»	0,273	94	»	2:30
PRO 233	»	»	»	0,275	95	»	3:00

Πίνακας 4.2.15: Αποτελέσματα pretreatment διάρκειας τριών (3) ωρών, στους 400°C για τον αντιδραστήρα R8



Διάγραμμα 4.2.22: Μεταβολή της συγκέντρωσης του  $CO_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R8.

A/A	P in	$P_{O_2}^{in}$	P in	Pout	$P_{O2}^{out}$	$P_{CO2}^{out}$	$S_{CO}$	$X_{CO}$	$F_t$	$T_{C}$
	CO (%)	(%)	H2 (%)	CO (%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(cc/mm)	(C)
PRO 234	0,940	1,268	50	0,888	1,225	0,000	60,47	5,53	100	30
PRO 235	»	»	»	0,915	1,228	0,000	31,25	2,66	99	43
PRO 236	»	»	»	0,922	1,108	0,004	5,63	1,91	99	56
PRO 237	»	»	»	0,919	1,210	0,007	18,10	2,23	98	73
PRO 238	»	»	»	0,915	1,229	0,015	32,05	2,66	96	92
PRO 239	»	»	»	0,903	1,173	0,038	19,47	3,94	97	113
PRO 240	»	»	»	0,884	0,892	0,070	7,45	5,96	97	135
PRO 241	»	»	»	0,801	0,357	0,167	7,63	14,79	97	171
PRO 242	»	»	»	0,734	0,057	0,239	8,51	21,91	95	197
PRO 243	»	»	»	0,676	0,005	0,301	10,45	28,09	96	232
PRO 244	»	»	»	0,667	0,004	0,309	10,80	29,04	95	268
PRO 245	»	»	»	0,682	0,005	0,275	10,21	27,45	95	301
PRO 246	»	»	»	0,709	0,005	0,234	9,14	24,57	95	334
PRO 247	»	»	»	0,687	0,005	0,220	10,02	26,91	95	374
PRO 248	»	»	»	0,614	0,005	0,219	12,91	34,68	94	406
PRO 249	»	»	»	0,532	0,005	0,214	16,15	43,40	94	431

Πίνακας 4.2.16: Αποτελέσματα πειράματος καταλυτικής ενεργότητας για τον αντιδραστήρα R8



Διάγραμμα 4.2.23: Μεταβολή της μετατροπής του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R8.



Διάγραμμα 4.2.24: Μεταβολή της εκλεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R8.

### $(0,5\% Pt/Al_2O_3)$

A/A	P <sub>CO</sub> <sup>in</sup>	P <sub>O2</sub> <sup>in</sup>	$P_{H2}^{in}$	P CO2	F <sub>t</sub>	T <sub>C</sub>	Time
	(%)	(%)	(%)	(%)	(cc/min)	(°C)	(hr)
PRO 262	0,915	1,218	50	0,423	96	400	0
PRO 263	»	»	»	0,427	95	<b>»</b>	0:30
PRO 264	»	»	»	0,439	95	*	1:00
PRO 265	»	»	»	0,435	95	<b>»</b>	1:30
PRO 266	»	»	»	0,453	96	<b>»</b>	2:00
PRO 267	»	»	»	0,459	96	»	2:30
PRO 268	»	»	»	0,457	96	»	3:00

Πίνακας 4.2.17: Αποτελέσματα pretreatment διάρκειας τριών (3) ωρών, στους 400°C για τον αντιδραστήρα R9



Διάγραμμα 4.2.25: Μεταβολή της συγκέντρωσης του  $CO_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R9.

A/A	P .	P <sub>O2</sub> <sup>in</sup>	P <sub>.</sub>	Р	$P_{O2}^{out}$	P co2	S <sub>CO</sub>	X <sub>CO</sub>	F <sub>t</sub>	T <sub>C</sub>
	CO	(%)	IN H2	CO	(%)	(%)	(%)	(%)	(cc/min)	(°C)
	(%)		(%)	(%)						
PRO 269	0,962	1,268	50	0,924	1,228	0	47,50	3,95	100	33
PRO 270	»	»	»	0,937	1,240	0,002	44,64	2,60	99	52
PRO 271	»	»	»	0,930	1,245	0,006	69,57	3,00	98	73
PRO 272	»	»	»	0,932	1,237	0,015	48,39	3,12	98	94
PRO 273	»	»	»	0,898	1,211	0,039	56,14	6,65	98	117
PRO 274	»	»	»	0,830	1,070	0,131	33,33	13,72	98	153
PRO 275	»	»	»	0,673	0,767	0,315	28,84	30,04	98	186
PRO 276	»	»	»	0,474	0,129	0,532	21,42	50,73	98	223
PRO 277	»	»	»	0,435	0,006	0,554	20,88	54,78	95	247
PRO 278	»	»	»	0,456	0,004	0,536	20,02	52,60	95	280
PRO 279	»	»	»	0,404	0,003	0,683	22,06	58,00	96	310
PRO 280	»	»	»	0,469	0,004	0,481	19,50	51,25	95	352
PRO 281	»	»	»	0,543	0,004	0,375	16,57	43,56	95	383
PRO 282	»	»	»	0,611	0,004	0,284	13,88	36,49	95	416
PRO 283	»	»	»	0,698	0,004	0,257	13,21	34,72	95	436

Πίνακας 4.2.18: Αποτελέσματα πειράματος καταλυτικής ενεργότητας για τον αντιδραστήρα R9



Διάγραμμα 4.2.26: Μεταβολή της μετατροπής του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R9.



Διάγραμμα 4.2.27: Μεταβολή της εκλεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον αντιδραστήρα R9.



Διάγραμμα 4.2.28: Μεταβολή της μετατροπής του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους αντιδραστήρες R1, R2, R3, R4, R5.



Διάγραμμα 4.2.29: Μεταβολή της εκλεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους αντιδραστήρες R1, R2, R3, R4, R5.



Διάγραμμα 4.2.30: Μεταβολή της μετατροπής του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους αντιδραστήρες R6, R9.



Διάγραμμα 4.2.31: Μεταβολή της εκλεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους αντιδραστήρες R6, R9.



Διάγραμμα 4.2.32: Μεταβολή της μετατροπής του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους αντιδραστήρες R7, R8.



Διάγραμμα 4.2.33: Μεταβολή της εκλεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους αντιδραστήρες R7, R8.



Διάγραμμα 4.2.34: Συγκεντρωτικό διάγραμμα της μετατροπής του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους αντιδραστήρες R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9.



Διάγραμμα 4.2.35: Συγκεντρωτικό διάγραμμα της εκλεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους αντιδραστήρες R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9.

Οι G. Avgouropoulos, T.Ioannides, Ch.Papadopoulou, J.Batista, S.Hocevar, H.K.Matralis [7], [18] εξέτασαν τους καταλύτες 1)Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με φόρτιση 5,0 wt% (R10) και 2)CuO-CeO<sub>2</sub> με φόρτιση 1,9 wt% Cu (R11) ως προς την καταλυτική τους συμπεριφορά για την επιλεκτική οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα υπό την παρουσία περίσσειας υδρογόνου και έλαβαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

Πίνακας 4.2.19: Αποτελέσματα πειράματος καταλυτικής ενεργότητας για τον αντιδραστήρα R10

$T_{C}(^{\circ}C)$	X <sub>CO</sub>	S (%)
	(%)	
100	5	-
125	11	50
150	32	49
162	50	53
178	98	41
190	100	-
200	100	-

Πίνακας 4.2.20: Αποτελέσματα πειράματος καταλυτικής ενεργότητας για τον αντιδραστήρα R11

$T_C(^{\circ}C)$	X <sub>CO</sub>	S (%)
	(%)	
50	16	100
70	40	100
90	68	100
110	90	100
124	98	96
135	100	90
152	100	75
180	100	45
200	100	39

Οι παραπάνω καταλύτες συγκρίθηκαν με κάποιους από τους εννέα δικούς μας και παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μέσω διαγραμμάτων.



Διάγραμμα 4.2.36: Μεταβολή της μετατροπής του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους αντιδραστήρες R1, R9, R10.



Διάγραμμα 4.2.37: Μεταβολή της εκλεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους αντιδραστήρες R1, R9, R10.



Διάγραμμα 4.2.38: Μεταβολή της μετατροπής του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους αντιδραστήρες R7, R8, R11.



Διάγραμμα 4.2.39: Μεταβολή της εκλεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους αντιδραστήρες R7, R8, R11.



Διάγραμμα 4.2.40: Συγκεντρωτικό διάγραμμα της μετατροπής του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους αντιδραστήρες R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11.



Διάγραμμα 4.2.41: Συγκεντρωτικό διάγραμμα της εκλεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους αντιδραστήρες R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11.

#### 4.3 Σχόλια - Συμπεράσματα

Εξετάζοντας κάθε ομάδα καταλυτών ξεχωριστά ως προς την επιλεκτική οξείδωση του CO σε συνθήκες περίσσειας H<sub>2</sub> καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

Ανάμεσα στους πέντε καταλύτες της πρώτης ομάδας στους οποίους διεξήγθησαν πειράματα καταλυτικής ενεργότητας, μεγαλύτερη μετατροπή του CO παρουσιάζει ο καταλύτης Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R1) της τάξεως του 85,62% στους 320°C, ενώ οι Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> (R2), Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> (R4) και Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.5</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> (R5) παρουσιάζουν μεταξύ τους παρόμοιες τιμές μετατροπής του CO σε παραπλήσιες θερμοκρασίες (65,40% στους 188°C, 64,59% στους 170°C και 59,68% στους 152°C αντίστοιχα). Ο καταλύτης Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub> (R3) είναι ο λιγότερο αποτελεσματικός από όλους με τη μέγιστη τιμή της μετατροπής του CO να μην ξεπερνάει το 31,42% και μάλιστα σε πολύ υψηλή θερμοκρασία (434°C). Ως προς την εκλεκτικότητα αυτών των πέντε καταλυτών παρατηρούμε ότι ο  $Pt/Al_2O_3$ - $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  (R5) παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό (67,80% στους 140°C). Ακολουθεί ο καταλύτης  $Pt/Al_2O_3$ -Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> (R4) με μέγιστη εκλεκτικότητα 63,85% στους  $107^{\circ}$ C και στη συνέχεια οι Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> (R2) Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R1) και Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub> (R3) με μέγιστη εκλεκτικότητα 63,41% (για T= 120°C) 50,00% (για T=112°C) και 50,00% (για T=116°C και T=154°C), αντίστοιχα. Γενικά παρατηρούμε ότι την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά από όλους εμφανίζει ο καταλύτης  $Pt/Al_2O_3$ - $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$  (R5) ο οποίος συνδυάζει μεγάλα ποσοστά εκλεκτικότητας με μεγάλα ποσοστά μετατροπής του CO, σε θερμοκρασίες ανάμεσα στους 80°C και στους 200°C, χαρακτηριστικό που πρέπει να έχει ένας καταλύτης για την επιλεκτική οξείδωση του CO σε μείγματα περίσσειας υδρογόνου.

Όσον αφορά τη δεύτερη ομάδα καταλυτών, μεγαλύτερη μετατροπή του CO εμφανίζει ο  $Pt/Al_2O_3$ -20%Ce<sub>0,8</sub>-La<sub>0,2</sub> (R6) με τιμή 91,23% στους 116°C, ενώ το ποσοστό μετατροπής του CO στον καταλύτη  $Pt/Al_2O_3$  (R9) δεν ξεπερνά το 58% στους 310°C. Τα ποσοστά της εκλεκτικότητας για τους δύο συγκεκριμένους καταλύτες κυμαίνονται περίπου στα ίδια επίπεδα. Το μέγιστο ποσοστό εκλεκτικότητας για τον  $Pt/Al_2O_3$ -20%Ce<sub>0,8</sub>-La<sub>0,2</sub> (R6) είναι 71,13% στους 80°C και για τον  $Pt/Al_2O_3$  (R9) είναι 69,57% στους 73°C, ενώ στη συνέχεια με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται μεγαλύτερη μείωση της εκλεκτικότητας στον καταλύτη  $Pt/Al_2O_3$ -20%Ce<sub>0,8</sub>-La<sub>0,2</sub> (R6).

Η τρίτη ομάδα καταλυτών αποτελείται από τους καταλύτες  $Pd/Al_2O_3-10\%TiO_2$  (R7) και  $Pd/Al_2O_3-TiO_3/0,25\%K$  (R8). Και οι δύο καταλύτες εμφανίζουν τη μέγιστη τιμή της μετατροπής του CO στους 431°C, με αυτή του R8 (43,40%) να είναι ελάχιστα πιο
μεγάλη από του R7 (38,18%). O Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>3</sub>/0,25% K (R8) υπερέχει και ως προς την εκλεκτικότητα, καθώς το ποσοστό της φτάνει το 60,47% στους 30°C, σε σύγκριση με τον Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10%TiO<sub>2</sub> (R7) που η τιμή του δεν ξεπερνά το 50% στους 34°C και στους 55°C. Η προσθήκη του καλίου λοιπόν φαίνεται να βελτιώνει την απόδοση του καταλύτη. Γενικά παρατηρούμε ότι στις θερμοκρασίες όπου η εκλεκτικότητα παρουσιάζει τα μέγιστα της, η μετατροπή του CO είναι αμελητέα, ενώ αντίστοιχα πάνω από τη θερμοκρασία των ~130°C που παρατηρείται συνεχής αύξηση της μετατροπής του CO, η εκλεκτικότητα έχει ήδη πέσει σε πολύ χαμηλά επίπεδα και για τους δύο καταλύτες, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αυτή η ομάδα καταλυτών δεν έχει τις ιδανικές ιδιότητες για τη χρήση της στην εκλεκτική οξείδωση του CO.

Συγκρίνοντας τους καταλύτες 0,1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R1), 0,5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R9) και 5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R10), οι οποίοι διαφέρουν μόνο ως προς το ποσοστό φόρτισης Pt, παρατηρούμε ότι μεγαλύτερο ποσοστό μετατροπής του CO έχει ο R10 (100% στους 190°C), δηλαδή αυτός με τη μεγαλύτερη φόρτιση Pt. Επίσης παρατηρούμε ότι παρόλο που το ποσοστό μετατροπής του CO στον R9 είναι μικρότερο από αυτό του R1, το μέγιστο της εμφανίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, συμπεραίνοντας έτσι ότι όσο αυξάνει η φόρτιση Pt στον καταλύτη τόσο καλύτερα χαρακτηριστικά εμφανίζει. Η εκλεκτικότητα του R10 φαίνεται να κυμαίνεται περίπου στα ίδια επίπεδα με των υπολοίπων αλλά η έλλειψη επαρκών στοιχείων μας εμποδίζει από το να εξάγουμε πιο ακριβή συμπεράσματα.

Στο διάγραμμα μεταβολής της μετατροπής του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες Pd/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10%TiO<sub>2</sub> (R7), Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>3</sub>/0,25%K (R8) και CuO-CeO<sub>2</sub> (R11) η μετατροπή του CO για τον R11 αυξάνει ραγδαία με τη αύξηση της θερμοκρασίας και φτάνει στο 100% από τους 135°C, εμφανίζοντας έτσι πολύ καλύτερη συμπεριφορά από τους R7 και R8. Η τιμή της εκλεκτικότητας ξεκινάει από τα μεγαλύτερα ποσοστά και όσο αυξάνει η θερμοκρασία μειώνεται αισθητά, παρόλα αυτά δεν φτάνει τα χαμηλά επίπεδα των R7 και R8.

Γενικά, οι καταλύτες που ξεχώρισαν ως προς την απόδοση τους στα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας ήταν οι  $Pt/Al_2O_3$ -CeO<sub>2</sub> (R2),  $Pt/Al_2O_3$ -Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (R4),  $Pt/Al_2O_3$ -Ce<sub>0,4</sub>Zr<sub>0,5</sub>La<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub> (R5) και  $Pt/Al_2O_3$ -20%Ce<sub>0,8</sub>-La<sub>0,2</sub> (R6) οι οποίοι εμφάνισαν πολύ καλά ποσοστά μετατροπής του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε χαμηλές θερμοκρασίες (100-200°C), ενώ παράλληλα τα επίπεδα της εκλεκτικότητας για αυτούς τους τέσσερεις καταλύτες ήταν σχετικά υψηλά σε θερμοκρασίες ανάμεσα στους 75°C και στους 150°C. Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι η προώθηση καταλυτικών

υλικών μέσω δομικών ενισχυτών βασισμένων σε μικτά οξείδια του CeO<sub>2</sub> βελτιώνει σημαντικά την απόδοση των καταλυτών. Παρόλα αυτά, τα ποσοστά της μετατροπής του CO και της εκλεκτικότητας δεν έφτασαν στο 100% γεγονός που θα μπορούσε να επιτευχθεί ενισχύοντας τα καταλυτικά υλικά με κάποιους άλλους προωθητές όπως κάποιο αλκάλιο (Cs, Na) ή με διαφορετική φόρτιση της ενεργής φάσης.

## Βιβλιογραφία

[1] Ιωάννης Β. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική ρύπανση. Επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες», Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 1999.

[2] Γραμματική Γούλα, «Κινητική, ηλεκτροκινητική συμπεριφορά και ηλεκτροδιακά φαινόμενα καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτών σε κυψελίδες καυσίμου για αντιδράσεις που σχετίζονται με τον έλεγχο ρυπογόνων εκπομπών», Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης 2009.

[3] Ελευθέριος Ζαμπετάκης, «Παρασκευή προηγμένων ανοδικών υλικών κελίων καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών», Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης 2011.

[4] Θεοδώρα Παπαδάμ, «Ανάπτυξη καινοτόμων κυψελίδων καυσίμου για την εσωτερική αναμόρφωση βιοαερίου με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας», Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης 2009.

[5] A. Boudghene Stambouli, E. Traversa, "Fuel cells, an alternative to standard sources of energy", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 6 (2002).

[6] A. Kirubakaran, Shailendra Jain, R.K. Nema, "A review on fuel cell technologies and power electronic interface", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13 (2009).

[7] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Ch. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar, H.K. Matralis, "A comparative study of  $Pt/\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen", Catalysis Today, 75 (2002).

[8] Olga Korotkikh, Robert Farrauto, "Selective catalytic oxidation of CO in  $H_2$ : fuel cell applications", Catalysis Today, 62 (2000).

[9] George Avgouropoulos, Theophilos Ioannides, Haralambos K. Matralis, Jurka Batista, Stanko Hocevar, "CuO-CeO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen", Catalysis Letters, 73, No.1 (2001).

[10] Αλέξης Λυκουργιώτης, Χρήστος Κορδούλης, «Κατάλυση», Πανεπιστημιακές σημειώσεις Πανεπιστημίου Πατρών, Τμήμα Χημείας, Πάτρα 2010.

[11] Μιχαήλ Κονσολάκης, «Προώθηση αντιδράσεων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος-ο ρόλος και η δράση των προωθητών στην ετερογενή κατάλυση», Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών 2001.

[12] M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, "Kinetics of the Selective Low-Temperature Oxidation of CO in H<sub>2</sub>-Rich Gas over Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Journal of Catalysis, 182 (1999)

[13] Se H. Oh, Robert M. Sinkevitch, "Carbon Monoxide Removal from Hydrogen-Rich Fuel Cell Feedstreams by Selective Catalytic Oxidation", Journal of Catalysis, 142 (1993) [14] M. J. Kahlich, H. A.Gasteiger, R. J. Behm, "Kinetics of the Selective CO Oxidation in H<sub>2</sub>-Rich Gas on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Journal of Catalysis, 171 (1997)

[15] Hiroshi Igarashi, Hiroyuki Ushida, Miki Suzuki, Yuko Sasaki, Masahiro Watanabe, "Removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels by selective oxidation over platinum catalyst supported by zeolite", Applied Catalysis, 159 (1999)

[16] George Avgouropoulos, Theophilos Ioannides, "Effects of synthesis parameters on catalytic properties of CuO-CeO<sub>2</sub>", Applied catalysis, 67 (2006)

[17] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, H. Matralis, "Influence of the preparation method on the performance of CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts for the selective oxidation of CO", Applied Catalysis, 56 (2005)

[18] George Avgouropoulos, Joan Papavasiliou, Theophilos Ioannides, "PROX reaction over CuO-CeO<sub>2</sub> catalyst with reformate gas containing methanol", Catalysis Communications, 9 (2008)

[19] Βασιλική Κ. Ματσούκα, "Επίδραση της μεθόδου παρασκευής, σύστασης και δομής στη συμπεριφορά ηλεκτροθετικά ενισχυμένων καταλυτών Pt για αντιδράσεις de-NOx και οξείδωσης υδρογονανθράκων", Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης 2009

[20] Βροντάκη Μαγδαληνή, "Συνέργια της επιφανειακής και της επαγόμενης μέσω φορέα προώθησης κατά την αντίδραση αναγωγής των οξειδίων του αζώτου (NOx) από μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και υδρογόνο (H2) σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου (O2) με καταλύτες Pd(K)/Al2O3-TiO2", Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης 2006

[21] A. Mishra, R. Prasad "A review on preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen rich gases", Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 6 (1), 2011, 1-14