



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΞΗΡΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ ΦΟΙΤΗΤΗ: Χρήστος Κακτσής
ΑΕΜ ΦΟΙΤΗΤΗ: 80

Επιβλέπουσα: Καθ. Γούλα Μαρία

Επόπτες:

α) Αν. Καθ. Φροντιστής Ζαχαρίας

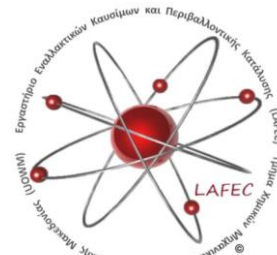
β) Δρ. Χαρισίου Νικόλαος

ΚΟΖΑΝΗ, 27/09/2021

(Σελίδα εσκεμμένα κενή)

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εναλλακτικών Καυσίμων & Περιβαλλοντικής Κατάλυσης (Laboratory of Alternative Fuels & Environmental Catalysis, LAFEC) με υπεύθυνη την Καθ. Δρ. Μαρία Γούλα του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας.



Για την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής με υποστήριξαν αρκετά άτομα στους οποίους θα ήθελα να εκφράσω τις βαθύτατες και θερμότερες ευχαριστίες μου. Πρωτίστως θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου Καθ. Δρ. Μαρία Γούλα για την επιστημονική καθοδήγηση που μου παρείχε καθ' όλη την διάρκεια της συγγραφής της διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης θέλω να εκφράσω τις αμέριστες ευχαριστίες μου στον Δρ. Νικόλαο Χαρισίου τόσο για τις πολύτιμες συμβουλές και καθοδήγηση του, όσο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και για την άριστη συνεργασία μας στον χώρο του εργαστηρίου.

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου, τους υποψήφιους διδάκτορες Γεωργιάδη Αμβρόσιο, Σιακαβέλα Γεώργιο, Παπαγερίδη Κυριάκο, Τσιότσια Αναστάσιο και Θεοδωρίδη Γεώργιο για τη συμβολή και υποστήριξη τους, την κα. Παφίλη Αναστασία, την μεταπτυχιακή φοιτήτρια Μπακαγιάννη Αθηνά και τους προπτυχιακούς φοιτητές Πουλογιάννη Χρήστο και Ζώτο Χρήστο για την άψογη και αρμονική συνεργασία καθώς και για την αμέριστη ψυχολογική στήριξη τους.

Η παρούσα διπλωματική εργασία είναι αφιερωμένη στους γονείς μου, στα αδέρφια μου και στους παππούδες μου καθώς και στους ανθρώπους μου με αγαπούν και τους αγαπώ. Σε αυτούς οφείλω το μεγαλύτερο ευχαριστώ καθώς μου έδωσαν την ευκαιρία μέσα από αμέτρητες θυσίες να φτάσω σε αυτό το σημείο και για αυτούς θα συνεχίσω να δίνω τον καλύτερο μου εαυτό για να τους κάνω υπερήφανους με την πρόοδο μου.

I. Περίληψη – Λέξεις κλειδιά

Στη σημερινή εποχή, παρά τα αλματώδη βήματα που πραγματοποίησε ο άνθρωπος στην επιστήμη και στην τεχνολογία εξακολουθεί και σήμερα να ταλανίζεται από σοβαρές απειλές όπως την κλιματική αλλαγή και την εξάντληση των μη ανανεώσιμων ενεργειακών αποθεμάτων. Εκείνο όμως, που προσλαμβάνει ήδη ανησυχητικές διαστάσεις είναι η ταχεία πληθυσμιακή ανάπτυξη τα οποία αποτελεί ένα ξεκάθαρο παράδειγμα της ανάγκης ανάπτυξης και χρήσης βιώσιμων και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ). Από τις πιο σημαντικές ΑΠΕ θεωρείται η βιομάζα καθώς αντίθετα με τα ορυκτά καύσιμα δεν συνεισφέρει επιβαρυντικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου καθώς το ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα είναι μηδενικό. Από την βιομάζα όμως μπορεί να παραχθεί το βιοαέριο το οποίο μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε για παραγωγή ενέργειας.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιείται μελέτη πάνω στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου (BDR), δηλαδή την μετατροπή του βιοαερίου που αποτελείται κυρίως από τα δύο πιο επιβλαβή αέρια του θερμοκηπίου το μεθάνιο (CH_4) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) σε συνθετικό αέριο (syngas), το οποίο με την σειρά του μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή χρήσιμων χημικών στην Fischer-Tropsch διεργασία ή ως πηγή υδρογόνου σε κυψέλες καυσίμου.

Για την παρούσα διπλωματική παρασκευάστηκαν καταλύτες με τη χρήση νικελίου (Ni) ως ενεργή μεταλλική φάση, καθώς αυτή εμφανίζει πολύ καλή καταλυτική δραστηριότητα. Η σύνθεση των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της μεθόδου citrate sol-gel, όπου παρασκευάστηκαν οι καταλύτες με δομή περοβσκίτη τύπου LaNiO_3 . Οι καταλύτες δοκιμάστηκαν στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου. Οι δοκιμές της καταλυτικής σταθερότητας πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 750°C , σε WHSV $200.000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ για 7 ώρες ενώ οι δοκιμές καταλυτικής δραστηριότητας σε θερμοκρασίες από $600\text{-}750^\circ\text{C}$.

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η σειρά δραστηριότητας είναι $\text{LaNiO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{NiO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{NiO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{NiO}_3$. Όσον αφορά τα πειράματα καταλυτικής σταθερότητας, σε διάστημα 7 ωρών ο εμφανώς καλύτερος καταλύτης με την χαμηλότερη μείωση μετατροπής (X_{CO_2}) ήταν ο $\text{La}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{NiO}_3$ με μείωση μόλις 4%. Τα πειραματικά αποτελέσματα σχετικά με την καταλυτική σταθερότητα ήταν σε

σειρά αύξουσας σταθερότητας $\text{La}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{NiO}_3 > \text{LaNiO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{NiO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{NiO}_3$. Τέλος, όσον αφορά τον λόγο H_2/CO , βρέθηκε να είναι χαμηλότερος από τη μονάδα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης σε όλες τις περιπτώσεις.

Λέξεις Κλειδιά: Βιοαέριο, Ξηρή αναμόρφωση, Περοβσκίτης, Υδρογόνο, Καταλύτης

II. Abstract-Key words

Nowadays, despite the colossal improvements' mankind has achieved in scientific and technological alike, various threats still linger, such as climate change and the depletion of non-renewable energy reserves. Concurrently, the rapid population growth has become quite worrisome, leading to the inevitable need of sustainable and renewable energy sources. Biomass is considered to be one of the most significant renewable energy sources, given zero-carbon dioxide balance, which does not contribute aggravatingly to the greenhouse effect, unlike fossil fuels. Amongst a variety of possible routes, biomass can be the source for biogas which in turn can be used for energy production.

This paper focusses on biogas dry reforming (BDR), namely the conversion of biogas, which mainly consists of the two predominant greenhouse gases, methane (CH₄) and carbon dioxide (CO₂) to syngas, which in turn can be used in the production of useful chemicals in the Fischer-Tropsch process or as hydrogen source for fuel cells.

To achieve the aforementioned processes, a number of Ni-based catalysts were synthesized, as nickel possesses, since it possesses high catalytic activity. The catalyst synthesis was achieved using the citrate sol-gel method, in which catalysts with LaNiO₃ type Perovskite structure were prepared. The catalytic stability testing was performed in 750°C temperatures, in WHSV 200.000 mL g⁻¹ h⁻¹ for 7 hours, while the catalytic activity testing was performed in 600-750°C.

From the experimental results, catalytic activity followed the order: LaNiO₃ > La_{0.8}Pr_{0.2}NiO₃ > La_{0.8}Sm_{0.2}NiO₃ > La_{0.8}Ce_{0.2}NiO₃. Regarding the catalytic stability experiments, for an 7-hour span the evidently superior catalyst was La_{0.8}Sm_{0.2}NiO₃, presenting the lesser conversion reduction (X_{CO2}) of 4%. Through the catalytic stability experiments, the stability series that develops is La_{0.8}Sm_{0.2}NiO₃ > LaNiO₃ > La_{0.8}Pr_{0.2}NiO₃ > La_{0.8}Ce_{0.2}NiO₃. Finally, a linear relationship can also be observed for the samarium containing perovskite.

Key Words: Biogas, Dry Reforming, Perovskite, Hydrogen, Catalyst

III. Πίνακας Περιεχομένων

Κεφάλαιο 1

Ενέργεια, Επιπτώσεις & Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Ενεργειακό Ζήτημα	2
1.3 Φαινόμενο του Θερμοκηπίου	3
1.4 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας.....	7
1.4.1 Βιομάζα	7
1.4.2 Βιοαέριο	8

Κεφάλαιο 2

Ξηρή Αναμόρφωση Βιοαερίου (BDR), Περοβσκίτες & Υδρογόνο

2.1 Κατάλυση.....	11
2.2 Ξηρή Αναμόρφωση Βιοαερίου	12
2.3 Απενεργοποίηση Καταλυτικής Επιφάνειας	14
2.4 Περοβσκίτες.....	15
2.4.1 Περοβσκιτικές Δομές	15
2.4.2 Οι Περοβσκίτες στην Κατάλυση	18
2.5 Προϊόντα Ξηρής Αναμόρφωσης Βιοαερίου	19
2.5.1 Αέριο Σύνθεσης (<i>Synthesis gas or syngas</i>).....	19
2.5.2 Διεργασία <i>Fischer-Tropsch</i>	20
2.6 Υδρογόνο	20
2.6.1 Χρήση H_2 :.....	21
2.6.2 Ανάλυση Αγοράς H_2	24
2.6.3 Αποθήκευση και Σύγκριση H_2 με άλλους Υγρούς Υδρογονάνθρακες	26
2.6.4 Κυψέλες Καυσίμου	29

Κεφάλαιο 3

Τεχνικές Παρασκευής & Χαρακτηρισμού Καταλυτικών Συστημάτων

3.1 Τεχνικές Παρασκευής.....	31
3.1.1 Μέθοδος <i>Sol-Gel</i>	31
3.1.2 Μέθοδος <i>Sol-gel</i> με τη Χρήση Κιτρικού Οξέος (<i>Citrate sol-gel</i>).....	33
3.2 Τεχνικές Χαρακτηρισμού	35
3.2.1 Περίθλαση Ακτινών-Χ (<i>XRD</i>).....	35
3.2.2 Μέτρηση της Ολικής Ειδικής Επιφάνειας (<i>BET</i>)	39
3.2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (<i>TEM</i>)	44

3.2.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	46
--	----

Κεφάλαιο 4

Πειραματικό Μέρος

4.1 Σύνθεση Καταλυτών	47
4.2 Χαρακτηρισμός Καταλυτών	49
4.2.1 Περιθλασιμετρία Ακτινών -X.....	49
4.2.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης	49
4.3 Πειραματική Διάταξη	50
4.3.1 Αντιδραστήρας Σταθεροποιημένης Κλίνης FBR	50
4.3.2 Χρωματογραφία.....	53
4.4 Πειραματική Διαδικασία.....	58
4.5 Πειραματικά Πρωτόκολλα.....	59

Κεφάλαιο 5

Αποτελέσματα

5.1 Αποτελέσματα Χαρακτηρισμών	61
5.1.1 Περιθλασιγράμματα (XRD) – Πυρωμένοι Καταλύτες	61
5.1.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης για Πυρωμένους Καταλύτες (TEM).....	64
5.1.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης για Ανηγγμένους Καταλύτες (TEM) ..	66
5.2 Διερεύνηση Καταλυτικής Δραστικότητας.....	72
5.2 Διερεύνηση Καταλυτικής Σταθερότητας.....	74
5.3. Επίδραση Λόγου H ₂ /CO	76
5.4 Ενέργειες Ενεργοποίησης.....	78
5.4.1 LaNiO ₃	78
5.4.2 La _{0.8} Pr _{0.2} NiO ₃	79
5.4.3 La _{0.8} Sm _{0.2} NiO ₃	79
5.4.4 La _{0.8} Ce _{0.2} NiO ₃	80

Κεφάλαιο 6

Συμπεράσματα

Συμπεράσματα	82
--------------------	----

Βιβλιογραφία:

Ελληνόγλωσση Βιβλιογραφία:	84
Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία:	86
Βιβλιογραφία ιστοσελίδων:	89

IV. Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1	<i>Ποσοστό ενέργειας που καταναλώνει ένα άτομο τον χρόνο, το οποίο διαφοροποιείται ανάλογα με την χώρα που βρίσκεται.</i>	3
Σχήμα 1.2	<i>Σχηματική απεικόνιση του φυσικού φαινομένου του θερμοκηπίου.</i>	4
Σχήμα 1.3	<i>Αύξηση του α)διοξειδίου του άνθρακα β)μεθανίου γ)οξειδίων του αζώτου δ)φθοριούχων αερίων CFC-12,CFC-11, HCFC-22, HCF-134a στην ατμόσφαιρα από 1975 μέχρι 2020.</i>	5
Σχήμα 1.4	<i>Τέσσερα δυνατά σημεία για την χρησιμοποίηση της Βιομάζας..</i>	8
Σχήμα 1.5	<i>Μόρια του βιοαερίου.</i>	9
Σχήμα 1.6	<i>Εξέλιξη της παγκόσμιας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από βιοαέριο.</i>	10
Σχήμα 2.1	<i>Ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου.</i>	12
Σχήμα 2.2	<i>Κρυσταλλική δομή Περοβσκίτη ABO_3.</i>	16
Σχήμα 2.3	<i>Εξαγωνική δομή του $FeTiO_3$.</i>	17
Σχήμα 2.4	<i>Αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου σε περοβσκιτική επιφάνεια $LaNiO_3$.</i>	19
Σχήμα 2.5	<i>Χρησιμοποίηση του υδρογόνου.</i>	21
Σχήμα 2.6	<i>Αυξητικής ποσότητα παραγωγής υδρογόνου από αναμόρφωση με ατμό του μεθανίου, αεριοποίηση του άνθρακα και από άλλες μεθόδους από 2016 μέχρι 2021,καθώς και των προβλέψεων για τα επόμενα έτη μέχρι το 2028.</i>	24
Σχήμα 2.7	<i>α)Κύριες πηγές παραγωγής υδρογόνου β)Κύριες χρήσεις του υδρογόνου για το έτος 2020 παγκοσμίως.</i>	24

Σχήμα 2.8	<i>Παραγωγή ηλεκτρισμού μέσω μιας κυψέλης καυσίμου που χρησιμοποιεί υδρογόνο ως καύσιμο.</i>	30
Σχήμα 3.1	<i>Πώς το pH επηρεάζει την ανάπτυξη και τη δομή του gel.</i>	33
Σχήμα 3.2	<i>α) Αντιδράσεις υδρόλυσης, συμπύκνωσης και δημιουργίας δεσμών M-O-M του TEOS. β) Σχηματισμός SiO₂ από την πρόδρομη ένωση TEOS.</i>	33
Σχήμα 3.3	<i>α) Μόριο κιτρικού οξέος β) Κιτρικό οξύ γ) Κιτρικό οξύ από λεμόνια.</i>	34
Σχήμα 3.4	<i>Μήκη κύματος αρκετών ακτινοβολιών σε σχέση με την συχνότητα και την αυξανόμενη ενέργεια.</i>	37
Σχήμα 3.5	<i>Νόμος του Bragg δηλαδή της περίθλασης των ακτίνων-X από παράλληλα στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα ενός κρυστάλλου.</i>	38
Σχήμα 3.6	<i>Ταξινόμηση πορωδών υλικών σε μικροπορώδη, μεσοπορώδη και μακροπορώδη υλικά σύμφωνα με τις διαμέτρους των πόρων τους.</i>	40
Σχήμα 3.7	<i>Κατάταξη ισόθερμων προσρόφησης κατά IUPAC.</i>	41
Σχήμα 3.8	<i>Διάταξη πειραματικής διαδικασίας μέτρησης ειδικών επιφανειών.</i>	42
Σχήμα 3.9	<i>Σχηματική παράταξη ενός TEM.</i>	45
Σχήμα 3.10	<i>Βασικά στοιχεία ενός μικροσκοπίου SEM.</i>	46
Σχήμα 4.1	<i>Τροποποιημένοι καταλύτες με φορείς CeO₂, Sm και Pr, και καταλύτες με δομή περοβσκίτη, δομής τύπου LaNiO₃.</i>	47
Σχήμα 4.2	<i>Διάγραμμα Ροής της μονάδας HELBIO I που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου.</i>	51
Σχήμα 4.3	<i>α) Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης από ανοξείδωτο ατσάλι. β) Αναλυτική σχηματική απεικόνιση αντιδραστήρα σταθερής κλίνης.</i>	51

Σχήμα 4.4	<i>Κατηγοριοποίηση της χρωματογραφίας ανάλογα με την φυσική κατάσταση στην οποία βρίσκεται η κινητή και η στατική φάση.</i>	54
Σχήμα 4.5	<i>Αέριος χρωματογράφος (GC).</i>	56
Σχήμα 4.6	<i>α)Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID).β)Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD).</i>	58
Σχήμα 4.7	<i>Συνοπτική απεικόνιση των πειραματικών πρωτοκόλλων.</i>	61
Σχήμα 5.1	<i>Περιθλασσιγράμματα XRD για τους 4 πυρωμένους καταλύτες.</i>	63
Σχήμα 5.2	<i>Περιθλασσιγράμματα XRD για τους 4 πυρωμένους καταλύτες. Και τα 4 περιθλασσιγράμματα βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο στον άξονα y.</i>	63
Σχήμα 5.3	<i>Μεγέθυνση της (110) περοβσκιτικής κορυφής.</i>	64
Σχήμα 5.4	<i>Μεγέθυνση της (200) κορυφής του NiO.</i>	64
Σχήμα 5.5	<i>Μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα $X_{CO_2}(\%)$ για τους καταλύτες $LaNiO_3$, $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$, $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$ και $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$. Πρωτόκολλο #1.</i>	73
Σχήμα 5.6	<i>Μετατροπή του μεθανίου $X_{CH_4}(\%)$ για τους καταλύτες $LaNiO_3$, $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$, $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$ και $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$. Πρωτόκολλο #1.</i>	74
Σχήμα 5.7	<i>Μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα $X_{CO_2}(\%)$ για τους καταλύτες $LaNiO_3$, $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$, $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$ και $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$. Πρωτόκολλο #2.</i>	76
Σχήμα 5.8	<i>Μετατροπή του μεθανίου $X_{CH_4}(\%)$ για τους καταλύτες $LaNiO_3$, $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$, $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$ και $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$. Πρωτόκολλο #2.</i>	76
Σχήμα 5.9	<i>Αναλογία H_2/CO σε STEP και TOS για τους καταλύτες $LaNiO_3$, $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$, $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$ και $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$.</i>	78
Σχήμα 5.10	<i>Ενέργεια ενεργοποίησης του $LaNiO_3$. Πρωτόκολλο #3.</i>	80
Σχήμα 5.11	<i>Ενέργεια ενεργοποίησης του $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$. Πρωτόκολλο #3.</i>	80

<i>Σχήμα 5.12</i>	<i>Ενέργεια ενεργοποίησης του $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$. Πρωτόκολλο #3</i>	<i>81</i>
<i>Σχήμα 5.13</i>	<i>Ενέργεια ενεργοποίησης του $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$. Πρωτόκολλο #3.</i>	<i>81</i>

V. Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1	<i>Χημική σύσταση του βιοαερίου.</i>	9
Πίνακας 2.1	<i>Ιδιότητες του υδρογόνου σε σχέση με άλλα υγρά καύσιμα (1).</i>	26
Πίνακας 2.2	<i>Ιδιότητες του υδρογόνου σε σχέση με άλλα υγρά καύσιμα (2).</i>	28
Πίνακας 5.1	<i>Μέγεθος κρυσταλλιτών των καταλυτών.</i>	65
Πίνακας 5.2	<i>Μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα $X_{CO_2}(\%)$ στις θερμοκρασίες 600°C, 650°C, 700°C, 750°C για τους καταλύτες $LaNiO_3$, $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$, $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$ και $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$. Πρωτόκολλο #1</i>	74
Πίνακας 5.3	<i>Μετατροπή του μεθανίου $X_{CH_4}(\%)$ σε θερμοκρασίες 600°C, 650°C, 700°C, 750°C (step 50°C) για τους καταλύτες $LaNiO_3$, $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$, $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$ και $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$. Πρωτόκολλο #1.</i>	75
Πίνακας 5.4	<i>Μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα $X_{CO_2}(\%)$ για τους καταλύτες $LaNiO_3$, $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$, $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$ και $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$. Πρωτόκολλο #2.</i>	75
Πίνακας 5.5	<i>Μετατροπή του μεθανίου $X_{CH_4}(\%)$ για τους καταλύτες $LaNiO_3$, $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$, $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$ και $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$. Πρωτόκολλο #2.</i>	77
Πίνακας 5.6	<i>Ενέργειες ενεργοποίησης των $LaNiO_3$, $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$, $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$ και $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$. Πρωτόκολλο #3.</i>	82

VI. Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 2.1	Διαφορετικοί στερεοί καταλύτες με μορφή διαφορετικών τεμαχιδίων.	11
Εικόνα 2.2	Μόριο Υδρογόνου.	20
Εικόνα 2.3	Ειδικά διαμορφωμένα δοχεία για την αποθήκευση υδρογόνου σε πολύ υψηλές πιέσεις.	27
Εικόνα 2.4	Απεικονίζονται αναλυτικά τα τμήματα από τα οποία αποτελείται μια φιάλη αποθήκευσης υδρογόνου υπό συμπίεση.	28
Εικόνα 3.1	Θέρμανση και ανάδευση με σκοπό την εξάτμιση του νερού.	34
Εικόνα 3.2	α) Απεικονίζεται ο Γερμανός φυσικός Wilhelm Conrad Röntgen. β) Απεικονίζεται ο Γερμανός φυσικός Max von Laue.	36
Εικόνα 4.1	Σφαιρική κιτρική ξηρογέλη μετά από ξήρανση στους 120°C.	48
Εικόνα 4.2	Ομογενοποίηση στερεού με γουδί α) πριν και β) μετά την τελική πύρωση.	49
Εικόνα 4.3	Διάταξη των mass flow controller, του heater και των steamer	51
Εικόνα 4.4	Αέριος Χρωματογράφος (GC) Agilent Technologies 7890A .	55
Εικόνα 5.1	Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου (bright field) για τον καταλύτη $LaNiO_3$ (Calcined) και $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$ (Calcined) αντίστοιχα.	65
Εικόνα 5.2	Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου (bright field) για τον πυρωμένο καταλύτη $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$ (Calcined) στα οποία εμφανίζονται σωματίδια οξειδίου του νικελίου.	66
Εικόνα 5.3	Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου (bright field) για τον πυρωμένο καταλύτη $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$ (Calcined) στα οποία εμφανίζονται σωματίδια οξειδίου του νικελίου.	66

Εικόνα 5.4	<i>Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου (bright field) για τον καταλύτη $LaNiO_3$ μετά την αναγωγή στις οποίες εμφανίζεται νικέλιο.</i>	67
Εικόνα 5.5	<i>Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου (bright field) για τους καταλύτες $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3_{Red}$, $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$ και $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$ αντίστοιχα μετά την αναγωγή στις οποίες εμφανίζεται νικέλιο .</i>	68
Εικόνα 5.6	<i>Στοιχειακή κατανομή των O, La και Ni όπως προέκυψε μέσω STEM-EDX mapping για τον ανηγμένο καταλύτη $LaNiO_3_{Red}$.</i>	69
Εικόνα 5.7	<i>Στοιχειακή κατανομών των O, La, Ce και Ni όπως προέκυψε μέσω STEM-EDX mapping για τον ανηγμένο καταλύτη $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3_{Red}$.</i>	70
Εικόνα 5.8	<i>Στοιχειακή κατανομών των O, La, Pr και Ni όπως προέκυψε μέσω STEM-EDX mapping για τον ανηγμένο καταλύτη $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3_{Red}$.</i>	71
Εικόνα 5.9	<i>Στοιχειακή κατανομών των O, La, Sm και Ni όπως προέκυψε μέσω STEM-EDX mapping για τον ανηγμένο καταλύτη $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3_{Red}$.</i>	72

VII. Συντομεύσεις

<i>Συντόμευση</i>	<i>Ελληνική Ορολογία</i>	<i>Αγγλική Ορολογία</i>
<i>BDR</i>	<i>Ξηρή Αναμόρφωση του Βιοαερίου</i>	<i>Biogas Dry Reforming</i>
<i>U.S E.I.A</i>	<i>Διαχείριση περιβαλλοντικών πληροφοριών Ηνωμένων Πολιτειών</i>	<i>United States Environmental Information Administration</i>
<i>CFC's</i>	<i>Χλωροφθοράνθρακες</i>	<i>Chlorofluorocarbon</i>
<i>HFC</i>	<i>Υδροφθοράνθρακες</i>	<i>Hydrofluorocarbon</i>
<i>EPA</i>	<i>Οργανισμός Προστασίας του Περιβάλλοντος</i>	<i>Environmental Protection Agency</i>
<i>ΑΠΕ</i>	<i>Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας</i>	<i>Renewable energy sources</i>
<i>DRM</i>	<i>Ξηρή Αναμόρφωση του Μεθανίου</i>	<i>Dry Reforming of Methane</i>
<i>TEOS</i>	<i>Αιθοξείδιου του Πυριτίου</i>	<i>Tetraethyl Orthosilicate</i>
<i>ΗΠΑ</i>	<i>Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής</i>	<i>United States of America</i>
<i>Syngas</i>	<i>Αέριο Σύνθεσης</i>	<i>Synthesis Gas</i>
<i>SNG</i>	<i>Συνθετικό Φυσικό Αέριο</i>	<i>Synthetic natural gas</i>
<i>NG</i>	<i>Φυσικό Αέριο</i>	<i>Natural Gas</i>
<i>LNG</i>	<i>Υγροποιημένο Φυσικό Αέριο</i>	<i>Liquefied natural gas</i>
<i>Κ.Κ</i>	<i>Κυμέλες Καυσίμου</i>	<i>Fuel Cells</i>
<i>NASA</i>	<i>Εθνική Διοίκηση Αεροναυτικής και Διαστήματος</i>	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>

<i>E.E</i>	<i>Ευρωπαϊκή Ένωση</i>	<i>European Union</i>
<i>ΔΕΠΑ</i>	<i>Δημόσια Εταιρεία Παροχής φυσικού Αερίου</i>	<i>Public Gas Supply Company</i>
<i>ΔΕΣΦΑ</i>	<i>Διαχειριστής Εθνικού Συστήματος Φυσικού Αερίου</i>	<i>Hellenic Gas Transmission System Operator</i>
<i>ΕΛΠΕ</i>	<i>Ελληνικά Πετρέλαια</i>	<i>Hellenic Oil</i>
<i>CGH2</i>	<i>Συμπιεσμένο Υδρογόνο</i>	<i>Compressed hydrogen</i>
<i>CA</i>	<i>Κιτρικό Οξύ</i>	<i>Citric Acid</i>
<i>XRD</i>	<i>Περίθλαση Ακτίνων-Χ</i>	<i>X-Ray Diffraction</i>
<i>3D</i>	<i>3 Διαστάσεις</i>	<i>3 Dimensions</i>
<i>BET</i>	-	<i>Brunauer, Emmet, Teller</i>
<i>H-K</i>	-	<i>Horrath-Kavazoe</i>
<i>BJH</i>	-	<i>Barrer, Joiyner, Hulendu</i>
<i>IUPAC</i>	<i>Διεθνής Ένωση Εφαρμοσμένης Χημείας</i>	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
<i>SSA</i>	<i>Ειδική Επιφάνεια Καταλύτη</i>	<i>Specific Surface Area</i>
<i>LC</i>	<i>Υγρή Χρωματογραφία</i>	<i>Liquid Chromatography</i>
<i>GC</i>	<i>Αέρια Χρωματογραφία</i>	<i>Gas Chromatography</i>
<i>GLC</i>	<i>Αέρια-Υγρή Χρωματογραφία</i>	<i>Gas-Liquid Chromatography</i>
<i>GSC</i>	<i>Αέρια-Στερεή Χρωματογραφία</i>	<i>Gas-Solid Chromatography</i>

<i>LLC</i>	<i>Υγρή-Υγρή Χρωματογραφία</i>	<i>Liquid-Liquid Chromatography</i>
<i>LSC</i>	<i>Υγρή-Στερεή Χρωματογραφία</i>	<i>Liquid-Solid Chromatography</i>
<i>FID</i>	<i>Ανιχνευτής Ιοντισμού Φλόγας</i>	<i>Flame ionization detector</i>
<i>TCD</i>	<i>Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας</i>	<i>Thermal Conductivity Detector</i>
<i>FBR</i>	<i>Αντιδραστήρας Σταθεροποιημένης Κλίνης</i>	<i>Fixed Bed Reactor</i>
<i>WHSV</i>	<i>Ταχύτητα Χώρου</i>	<i>Weight Hourly Space Velocity</i>
<i>WGS</i>	<i>(Αντίδραση) μετατόπισης ύδατος</i>	<i>Water Gas Shift</i>
<i>RWGS</i>	<i>Αντίστροφη (Αντίδραση) μετατόπισης ύδατος</i>	<i>Reverse Water Gas Shift</i>

Κεφάλαιο 1

Ενέργεια, Επιπτώσεις & Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

1.1 Εισαγωγή

Παρά τα αλματώδη βήματα που πραγματοποίησε ο άνθρωπος στην επιστήμη και στην τεχνολογία, εξακολουθεί και σήμερα να ταλανίζεται από σοβαρές απειλές όπως την κλιματική αλλαγή και την εξάντληση των μη ανανεώσιμων ενεργειακών αποθεμάτων. Εκείνο, όμως, που προσλαμβάνει ήδη ανησυχητικές διαστάσεις για την ανθρώπινη κοινωνία των χρόνων μας είναι η βιομηχανοποίηση και η ταχεία πληθυσμιακή ανάπτυξη τα οποία αποτελούν ένα ξεκάθαρο παράδειγμα της ανάγκης ανάπτυξης και χρήσης βιώσιμων και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Την λύση στο ενεργειακό πρόβλημα έρχονται να δώσουν οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας καθώς πρόκειται για πηγές ενέργειας που αναφέρονται στη οικονομική ανάπτυξη η οποία σχεδιάζεται και υλοποιείται με γνώμονα την προστασία του περιβάλλοντος και την βιωσιμότητα. Ανάμεσα στις μέχρι τώρα τεχνολογίες αξιοποίησης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας ιδιαίτερα σημαντική είναι η ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου (BDR), καθώς αξιοποιεί δύο από τα κύρια αέρια του θερμοκήπιού για την παραγωγή του χρήσιμου αερίου σύνθεσης (H_2 και CO), το οποίο με την σειρά του μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή υδρογόνου σε κυψέλες καυσίμου ή ακόμα και στην παραγωγή χρήσιμων χημικών στην Fischer-Tropsch διεργασία. Η ανάπτυξη μια τέτοιας πράσινης απαλλαγμένης από ρύπους τεχνολογίας θα μπορούσε να συμβάλει σημαντικά στην μείωση του ανθρακικού αποτυπώματος καθώς και στην απεξάρτηση της χρήσης των ορυκτών καυσίμων.

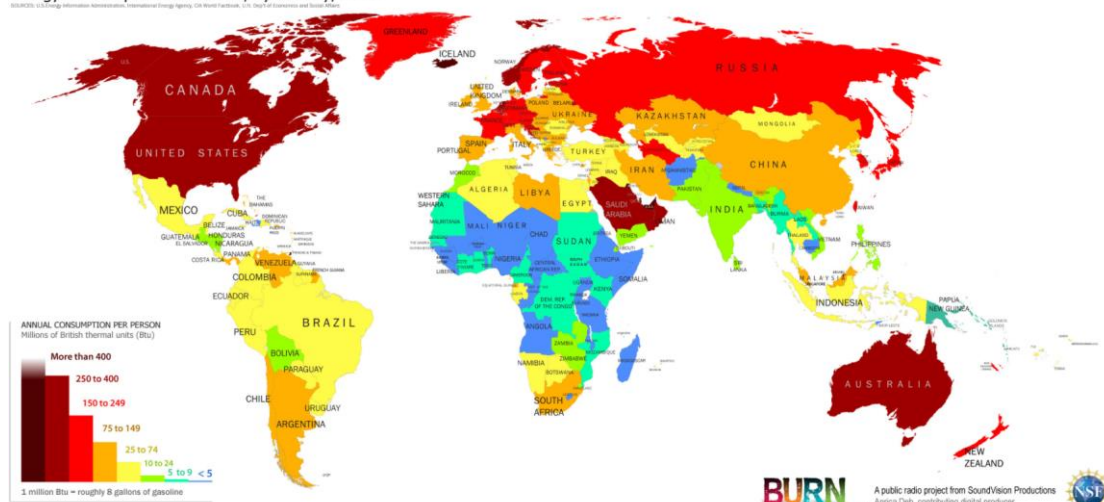
1.2 Ενεργειακό Ζήτημα

Η ανθρώπινη ύπαρξη συνδέθηκε με τον όρο ενέργεια από την πρώτη στιγμή ύπαρξης του στην Γη, διότι εκμεταλλεύτηκε την ενέργεια που υπήρχε άφθονη στην φύση αναπτύσσοντας ιδιαίτερες ικανότητες οι οποίες του έδωσαν την ικανότητα να εξελιχθεί και να φτάσει στο σημερινό τεχνολογικό θαύμα.^[3] Γενικά, ο άνθρωπος επεμβαίνει στην φύση, για να ικανοποιήσει τις ανάγκες του και να εξασφαλίσει τα απαραίτητα αγαθά για την διαβίωση του.^[1] Μέχρι τα μισά του 18^{ου} αιώνα, η παρέμβαση αυτή δεν επηρέαζε την φυσική ισορροπία, καθώς ήταν περιορισμένη στην φύση ώστε να αναπληρώσει τις απώλειες ή γινόταν χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όπως για παράδειγμα η χρήση ανεμόμυλων (αιολικής ενέργειας) και νερόμυλων (υδραυλικής ενέργειας).^[2]

Έπειτα, όμως, από το δεύτερο μισό του 18^{ου} αιώνα τα πράγματα άλλαξαν δραματικά καθώς ξεκίνησε η βιομηχανική επανάσταση αρχικά στη Μεγάλη Βρετανία και ύστερα στο σύνολο της δυτικής Ευρώπης. Η βιομηχανική επανάσταση θεωρείται από τις σημαντικότερες ιστορικές περιόδους της ανθρώπινης ιστορίας καθώς υπήρξε η αρχή ενός ραγδαίου συστήματος αλλαγών στον κοινωνικό, τεχνολογικό, πολιτικό και οικονομικό τομέα της Ευρώπης.^[4] Από την άλλη πλευρά όμως, η ανάγκη για χρησιμοποίηση των ορυκτών καυσίμων όπως το πετρέλαιο και ο λιγνίτης οδήγησε στο λεγόμενο «ενεργειακό ζήτημα» το οποίο απειλεί όχι μόνο την ανθρωπότητα αλλά και τον πλανήτη τον οποίο κατοικούμε. Αναμφισβήτητα, το ενεργειακό ζήτημα αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που αντιμετωπίζουν όλες σχεδόν οι ανεπτυγμένες κοινωνίες. Το ενεργειακό πρόβλημα άρχισε να απασχολεί την παγκόσμια κοινότητα για πρώτη φορά στις αρχές της δεκαετίας του 1950. Έκτοτε το 1973 λόγω της ενεργειακής-πετρελαϊκής κρίσης θεωρήθηκε ως ένα από τα σημαντικότερα και πιο πολύπλοκα προβλήματα που καλείται να αντιμετωπίσει ο σύγχρονος άνθρωπος.^[5]

Πιο αναλυτικά το «ενεργειακό ζήτημα» μπορεί να οριστεί και ταυτόχρονα να προκύπτει από αρκετούς παράγοντες του οποίους θα αναλυθούν παρακάτω. Αρχικά, η συγκέντρωση στις πόλεις σε συνδυασμό με τη πληθυσμιακή αύξηση και την ραγδαία τεχνολογική ανάπτυξη οδήγησαν στην όλο και μεγαλύτερη ανάγκη της κοινωνίας σε ενέργεια.^[2]

Energy Consumption Per Person, by country, 2010.



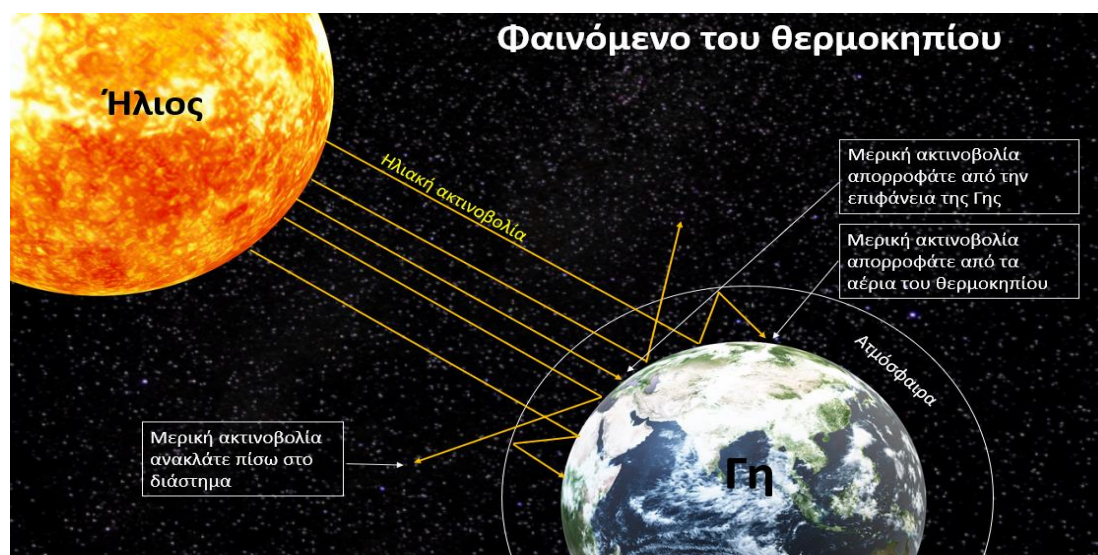
Σχήμα 1.1. Ποσοστό ενέργειας που καταναλώνει ένα άτομο τον χρόνο, το οποίο διαφοροποιείται ανάλογα με την χώρα που βρίσκεται. Διαθέσιμο από: [57].

Πράγμα το οποίο οφείλεται κυρίως στην πλέον εξάρτηση για χρησιμοποίηση πληθώρας ηλεκτρικών συσκευών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα κατανάλωσης ενέργειας ανά άτομο, ανά τον κόσμο δίνεται σχηματικά από το Σχήμα 1.1. Εντωμεταξύ, θα πρέπει να τονίσουμε ότι οι παραπάνω ενεργειακές ανάγκες καλύπτονται κατά κύριο λόγο από ορυκτά καύσιμα τα οποία δεν βρίσκονται σε αφθονία στην φύση. Σύμφωνα με τους επίσημα στατιστικούς πίνακες της U.S E.I.A, η κατανάλωση ορυκτών καυσίμων το 2018 ήταν κατά 27.9% λιγνίτης, 24.06% φυσικό αέριο και 32.19 % πετρέλαιο τα οποία καλύπτουν το 84.15% των ενεργειακών αναγκών παγκοσμίως.^[6] Πρέπει ακόμα να σημειωθεί ότι ο ορυκτός πλούτος δεν είναι ισάριθμα διαθέσιμος σε όλες τις χώρες, αντίθετος κατανέμεται σε ελάχιστες χώρες με αποτέλεσμα να δημιουργούνται έντονες διακυμάνσεις στις τιμές των καυσίμων το οποίο με την σειρά του οδηγεί σε πολιτική και οικονομική εξάρτηση από ορισμένες χώρες. Τέλος, η χρήση των συμβατικών καυσίμων δημιουργεί πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα και συνδέεται ιδιαίτερα με το φαινόμενο του θερμοκηπίου.^[2]

1.3 Φαινόμενο του Θερμοκηπίου

Από τους παράγοντες που αναφέρθηκαν παραπάνω ότι συνθέτουν το ενεργειακό ζήτημα το σημαντικότερο θεωρείται ότι είναι το φαινόμενο του θερμοκηπίου καθώς επηρεάζει την παγκόσμια οικονομία, πολιτική αλλά και το περιβάλλον. Τα τελευταία χρόνια η επιβάρυνση του «φαινομένου του θερμοκηπίου» που συχνά ταυτίζεται με τους όρους «κλιματική αλλαγή» και «παγκόσμια

υπερθέρμανση» αποδίδεται από την πλειοψηφία των επιστημόνων στην αλόγιστη χρήση των ορυκτών καυσίμων. Γενικά το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι μια φυσική διαδικασία. Άλλωστε είναι ο λόγος που υπάρχει ζωή και ανάπτυξη στον πλανήτη μας καθώς διατηρεί τη μέση θερμοκρασία στην επιφάνεια της Γης περίπου στους 14°C με 15°C, ενώ χωρίς την συνεισφορά του φαινομένου θα κυμαινόταν κοντά στους -18°C με -20°C.^[7]



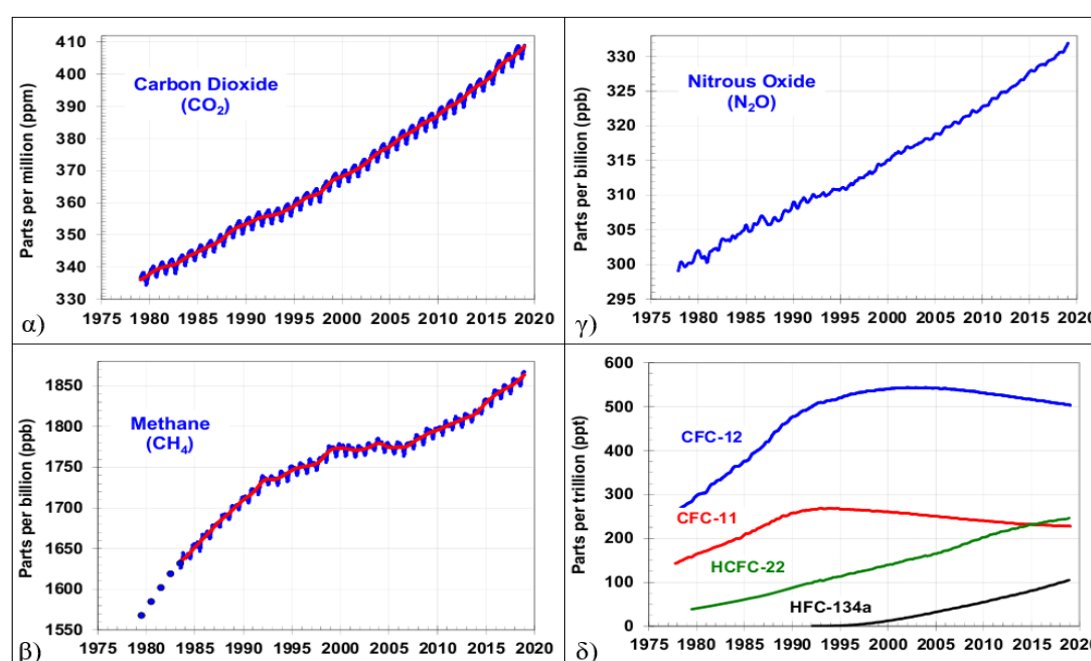
Σχήμα 1.2. Σχηματική απεικόνιση του φυσικού φαινομένου του θερμοκηπίου.

Πιο αναλυτικά, η ατμόσφαιρα επιτρέπει στο μεγαλύτερο μέρος του ορατού φως από τον Ήλιο να περάσει και να φτάσει στην επιφάνεια της Γης. Καθώς η επιφάνεια της Γης θερμαίνεται από το φως του ήλιου λόγω της διαφοράς θερμοκρασίας τους, εκπέμπει μέρος αυτής της ενέργειας πίσω στο διάστημα με μορφή υπέρυθρης ακτινοβολίας. Αυτό το είδος ακτινοβολίας, σε αντίθεση με το ορατό φως, τείνει να απορροφάτε από τα αέρια του θερμοκηπίου που βρίσκονται χαμηλά στην ατμόσφαιρα, αυξάνοντας τη θερμοκρασία της όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.2. Έπειτα, η σε θέρμανση ατμόσφαιρα με τη σειρά της εκπέμπει υπέρυθρη ακτινοβολία προς την επιφάνεια της Γης, υπερθερμαίνοντας έτσι την Γη.^[8]

Δυστυχώς όμως στην σήμερα εποχή όταν γίνεται αναφορά στον όρο φαινόμενο του θερμοκηπίου δεν αναφέρετε ως την φυσική διαδικασία, αλλά στην τεράστια έξαρση αυτής. Αυτό συμβαίνει λόγω της ρύπανσης της ατμόσφαιρας από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου ενισχύεται σε πολύ σημαντικό βαθμό από ανθρωπογενής δραστηριότητες (βιομηχανίες, αυτοκίνητα, μονάδες παραγωγής ενέργειας ορυκτών καυσίμων κτλ.) οι οποίες συμβάλουν στην

αύξηση της συγκέντρωσης των αερίων του θερμοκηπίου και άλλων ιχνοστοιχείων (π.χ. χλωροφθοράνθρακες CFC's).^[9]

Τα αέρια του θερμοκηπίου είναι περίπου είκοσι και έχουν όγκο μικρότερο από 1% του συνολικού όγκου της ατμόσφαιρας. Τα πιο αξιοσημείωτα είναι οι υδρατμοί (H₂O), το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το μεθάνιο (CH₄), το υποξείδιο του αζώτου (N₂O), οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs) και το τροποσφαιρικό όζον (O₃).^[7] Οποιαδήποτε αλλαγή στις συγκεντρώσεις αυτών των αερίων, μπορεί να διαταράσσει το ενεργειακό ισοζύγιο προκαλώντας αυξητική μεταβολή της θερμοκρασίας και κατά συνέπεια να οδηγήσει σε κλιματικές αλλαγές.



Σχήμα 1.3. Αύξηση του α) διοξειδίου του άνθρακα β) μεθανίου γ) οξειδίων του αζώτου δ) φθοριούχων αερίων CFC-12, CFC-11, HCFC-22, HCF-134a στην ατμόσφαιρα από 1975 μέχρι 2020. Διαθέσιμο από: [9].

Ειδικότερα πρόσφατες έρευνες έχουν δείξει μια μεγάλη αύξηση της ποσότητας των αερίων του θερμοκηπίου και ειδικότερα του διοξειδίου του άνθρακα σε περίοδο από 1975 μέχρι το 2020, όπως φαίνεται και παραπάνω στο Σχήμα 1.3 ^[10]. Παρακάτω αναπτύσσονται ξεχωριστά κάθε ένα από τα αέρια του θερμοκηπίου :

Διοξείδιο του άνθρακα CO₂: Αρχικά το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) θεωρείται ως το κύριο αέριο του θερμοκηπίου που εκπέμπεται μέσω των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Σύμφωνα με το Σχέδιο απογραφής των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου των ΗΠΑ (Draft Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks) το CO₂ το έτος 2019 αντιπροσώπευε περίπου το 80.2% όλων των εκπομπών αερίων

θερμοκηπίου στις ΗΠΑ που προέρχονταν από ανθρώπινες δραστηριότητες. Γενικά, το διοξείδιο του άνθρακα υπάρχει φυσικά στην ατμόσφαιρα ως μέρος του κύκλου άνθρακα της Γης. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες αλλάζουν τον κύκλο του άνθρακα εξίσου, προσθέτοντας περισσότερο CO₂ στην ατμόσφαιρα και επηρεάζοντας την ικανότητα των φυσικών πηγών απορρόφησης του CO₂(π.χ. δάση, ωκεανοί, όστρακα). Ενώ οι εκπομπές CO₂ προέρχονται από μια ποικιλία φυσικών πηγών, οι εκπομπές που συνδέονται με τον άνθρωπο είναι υπεύθυνες για την αύξηση που σημειώθηκε στην ατμόσφαιρα μετά τη βιομηχανική επανάσταση. Η κύρια ανθρώπινη δραστηριότητα που εκπέμπει CO₂ είναι η καύση ορυκτών καυσίμων (άνθρακας, φυσικό αέριο και πετρέλαιο) με σκοπό την παραγωγή ενέργειας και την μεταφορά.^[9]

Μεθάνιο (CH₄): Το μεθάνιο εκπέμπεται κατά την παραγωγή και μεταφορά άνθρακα, φυσικού αερίου και πετρελαίου. Οι εκπομπές μεθανίου προκύπτουν επίσης από κτηνοτροφικές και άλλες γεωργικές πρακτικές και από την αποσύνθεση των οργανικών αποβλήτων σε χώρους υγειονομικής ταφής στερεών αποβλήτων. Σύμφωνα με σχετική μελέτη της E.P.A (Environmental Protection Agency) το 2019, το μεθάνιο (CH₄) αντιπροσώπευε περίπου το 10 % των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου των ΗΠΑ το οποίο προέρχονταν από ανθρώπινες δραστηριότητες. Η διάρκεια ζωής του μεθανίου στην ατμόσφαιρα είναι αρκετά μικρότερη από αυτή του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), ωστόσο το CH₄ είναι πιο αποτελεσματικό στην παγίδευση της ακτινοβολίας από το CO₂.^[9]

Οξείδιο του αζώτου (N₂O): Το οξείδιο του αζώτου εκπέμπεται κυρίως κατά τη διάρκεια γεωργικών και βιομηχανικών δραστηριοτήτων. Σημαντική πηγή εκπομπής οξειδίου του αζώτου θεωρούνται επίσης η καύση των ορυκτών καυσίμων και των στερεών αποβλήτων, καθώς και η επεξεργασία λυμάτων. Το οξείδιο του αζώτου (N₂O) αντιπροσώπευε περίπου το 7% των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου από την ανθρώπινη δραστηριότητα στις Ηνωμένες Πολιτείες το 2019.^[9]

Φθοριούχα αέρια: Οι φθοριούχες εκπομπές, σε αντίθεση με τα άλλα αέρια του θερμοκηπίου, δεν έχουν φυσική προέλευση και παράγονται μόνο μέσω ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Εκπέμπονται ως αποτέλεσμα της χρήσης τους ως υποκατάστατες ουσίες και καταστρέφουν το όζον (π.χ. ψυκτικά, χλωροφθοράνθρακες, υδροχλωροφθοράνθρακες, αλογόνια), καθώς και πλήθος δραστηριοτήτων παραγωγής (π.χ. επεξεργασία αλουμινίου). Μερικά από αυτά τα ισχυρά αέρια είναι οι

υδροφθοράνθρακες, υπερφθοράνθρακες, εξαφθοριούχο θείο και τριφθοριούχο άζωτο. Αυτά τα αέρια εκπέμπονται συνήθως σε μικρότερες ποσότητες, αλλά επειδή ανήκουν στα ισχυρά αέρια του θερμοκηπίου, μερικές φορές αναφέρονται ως αέρια υψηλού δυναμικού υπερθέρμανσης του πλανήτη.^[9]

Συμπερασματικά, για την επιδίωξη της μείωσης των αερίων του θερμοκηπίου και ως απάντηση στο ενεργειακό πρόβλημα η αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) θα μπορούσε να αποτελέσει έναν στρατηγικό στόχο, ο οποίος θα διευκόλυνε την είσοδο τεχνολογιών «μεταρρύθμισης» στην αγορά και παραγωγή ενέργειας.

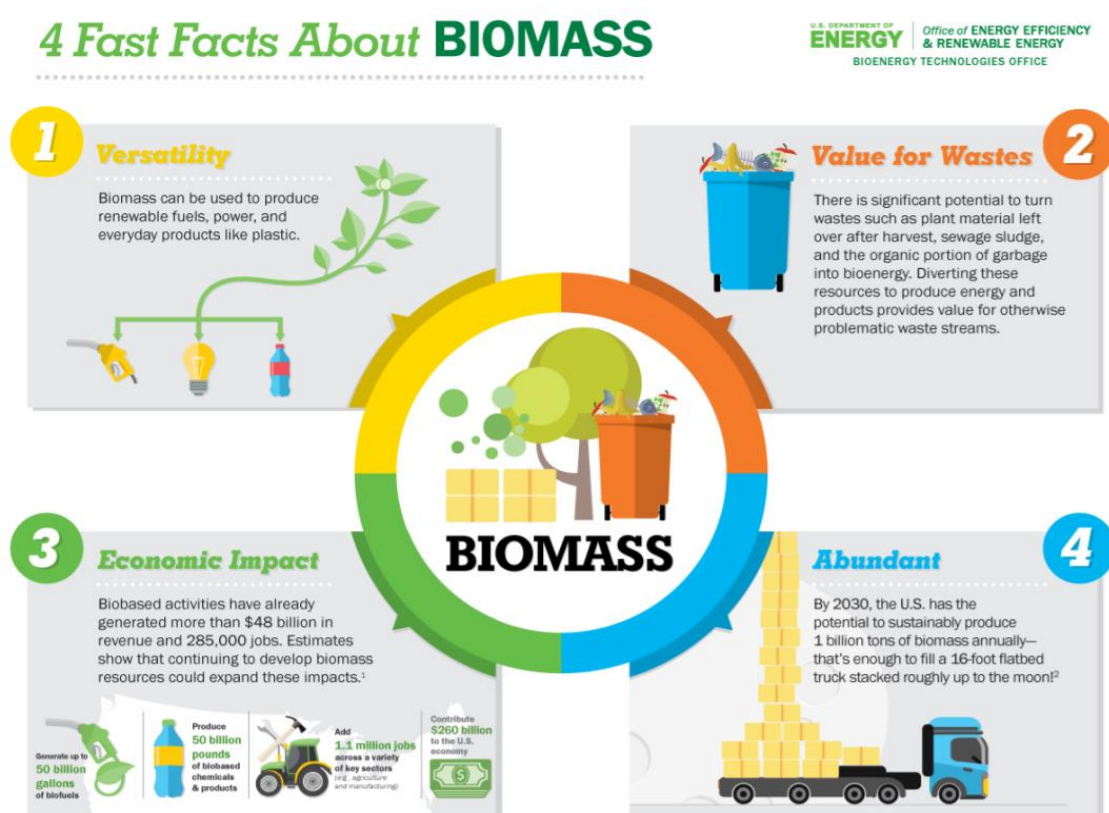
1.4 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

Ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας θεωρείται η μορφή εκμεταλλεύσιμης ενέργειας από το περιβάλλον μέσω διαφορετικών φυσικών διεργασιών όπως ο άνεμος, ο ήλιος και η βιομάζα, οι οποίες δεν απαιτούν κάποια ενεργητική παρέμβαση (π.χ. εξόρυξη) και πρόκειται για «φιλικές» προς το περιβάλλον μορφές ενέργειας καθώς δεν παράγουν ρύπους.^[11] Στην περίπτωση της βιομάζας είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι κατά την χρήση της για παραγωγή ενέργειας απελευθερώνει διοξείδιο του άνθρακα το οποίο όμως απορροφάτε από τα φυτά που συνθέτουν την βιομάζα καθώς αναπτύσσονται δημιουργώντας έτσι μηδενικό ανθρακικό αποτύπωμα.^[12] Κάθε περιοχή διαθέτει κάποιους ανανεώσιμους ενεργειακούς πόρους, οι οποίοι έχουν την δυνατότητα να αλληλοσυμπληρώνονται, έτσι ώστε να συμβάλουν αισθητά στην ενεργειακή ασφάλεια και περιφερειακή ανάπτυξη σε κάθε έθνος του κόσμου, χωρίς να υπάρχει οικονομική και ενεργειακή εξάρτηση από ξένες χώρες. Επίσης, μετά την εξόφληση του αρχικού κεφαλαίου, τα οικονομικά έξοδα των τεχνολογιών ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι χαμηλότερα σε σύγκριση με τα αυτά που προκύπτουν από τη χρήση συμβατικών καυσίμων.^[12]

1.4.1 Βιομάζα

Η σημαντικότερη από όλες της ανανεώσιμες πηγές ενέργειας σε εγχώριο αλλά και σε παγκόσμιο επίπεδο θεωρείται η βιομάζα για τους λόγους τους οποίους θα αναφερθούν παρακάτω. Σε πρώτο στάδιο η διεργασία καύσης της βιομάζας αντίθετα με τα ορυκτά καύσιμα δεν συνεισφέρει επιβαρυντικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου καθώς η διεργασία του περιλαμβάνει μηδενικό ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα, διότι

οι ποσότητες του διοξειδίου του άνθρακα CO₂ που απελευθερώνονται κατά την καύση της βιομάζας δεσμεύονται πάλι από τα φυτά για την παροχή βιομάζας δημιουργώντας έναν κλειστό κύκλο άνθρακα. Επιπλέον, εκτός από την μηδενική εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα που βλάπτει το περιβάλλον παρέχει και μηδενική εκπομπή διοξειδίου του θείου SO₂ που είναι η υπεύθυνη για το φαινόμενο της όξινης βροχής. Τέλος, σε εθνικό επίπεδο η βιομάζα είναι μια εγχωρία πηγή ενέργειας που σημαίνει ότι η χρησιμοποίηση της μπορεί να οδηγήσει στην ελάττωση της εξάρτησης από εισαγόμενα καύσιμα που ταυτόχρονα μπορεί να οδηγήσει και σε πολλά οικονομικά οφέλη όπως περιγράφεται στο Σχήμα 1.4.^[13]



Σχήμα 1.4. Τέσσερα δυνατά σημεία για την χρησιμοποίηση της Βιομάζας. Διαθέσιμο από:[58].

1.4.2 Βιοαέριο

Ως βιοαέριο περιγράφεται συνήθως το αέριο καύσιμο που μπορεί να παραχθεί από βιομάζα ή από ακατέργαστες πρώτες ύλες όπως αστικά, βιομηχανικά, αγροτικά και πράσινα απόβλητα καθώς και απορρίμματα τροφών. Η παραγωγή αυτή μπορεί να επιτευχθεί είτε με αναερόβια χώνευση είτε με ζύμωση βιοδιασπώμενων υλικών. Το βιοαέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο (CH₄) με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται

από 50% μέχρι 75 % και διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) με συγκεντρώσεις 20% μέχρι 25 %. Επίσης το βιοαέριο μπορεί να εμπεριέχει μικρές ποσότητες από υδρόθειο (H₂S) σε ποσοστό 0-3%, υγρασία 0-1% και σιλοξόνια.^[14]

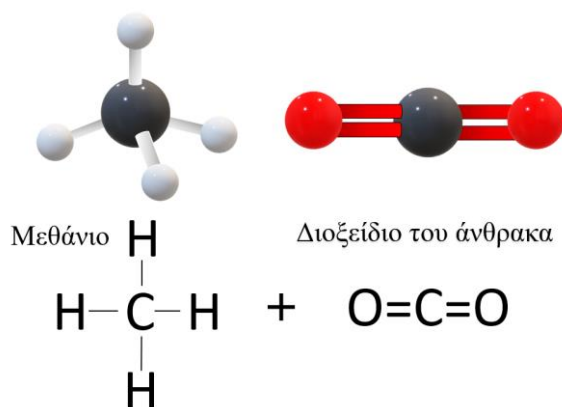
Να σημειωθεί ότι το H₂S είναι ένα ανεπιθύμητο συστατικό στο βιοαέριο, δεδομένου ότι έχει εξαιρετικά διαβρωτική ικανότητα που μπορεί να οδηγήσει σε φθορές του εξοπλισμού που χρησιμοποιείται στη διαδικασία για την αποκόμιση ενέργειας.

Πίνακας 1.1. Χημική σύσταση του βιοαερίου. Διαθέσιμο από: [14].

Χημική Σύσταση του Βιοαερίου	
Συστατικό	Ποσοστό
Μεθάνιο (CH ₄)	55 - 70 vol %
Διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂)	30 - 45 vol%
Υδρόθειο (H ₂ S)	500 - 4000 ppm
Αμμωνία (NH ₃)	100 - 800 ppm
Υδρογόνο (H ₂)	< 1 vol %
Αζωτο (N ₂)	< 1 vol %
Οξυγόνο (O ₂)	< 1 vol %
Νερό (H ₂ O)	< 1 vol %

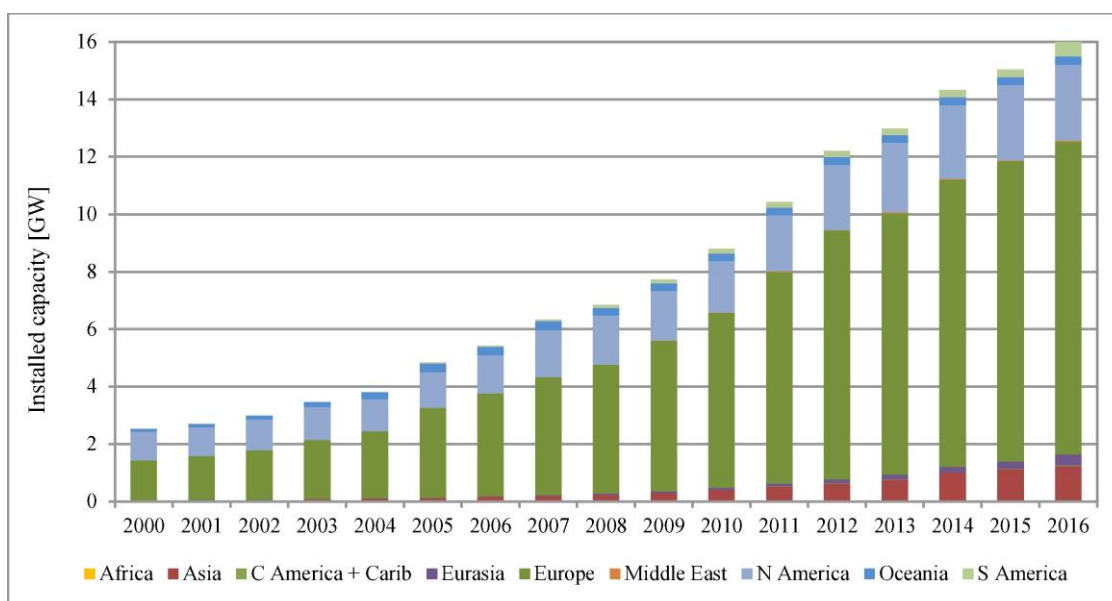
Κατά την διεργασία καύσης ή οξείδωσης με οξυγόνο του βιοαερίου τα αέρια όπως το μεθάνιο, το υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) καίγονται ή οξειδώνονται με αποτέλεσμα την απελευθέρωση ενέργειας. Αυτή η ενεργειακή απελευθέρωση επιτρέπει στο βιοαέριο να χρησιμοποιηθεί για:

- Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας
- Παραγωγή θερμικής ενέργειας



Σχήμα 1.5. Μόρια του βιοαερίου.

Αν και όπως προαναφέρθηκαν υπάρχουν διάφοροι τύποι εφαρμογών του βιοαερίου στην παραγωγή ενέργειας, νέες εναλλακτικές λύσεις της χρήσης του πρέπει να αξιοποιηθούν στρατηγικά έτσι ώστε να εδραιώσουν με αξιοπιστία το δυναμικό και τη σημασία του στον τομέα της παραγωγής ενέργειας.^[14] Παρόλα αυτά, τα τελευταία χρόνια η χρησιμοποίηση του για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σχεδόν σε όλον τον πλανήτη έχει πάρει μια αρκετά αυξητική τάση, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα 1.6.

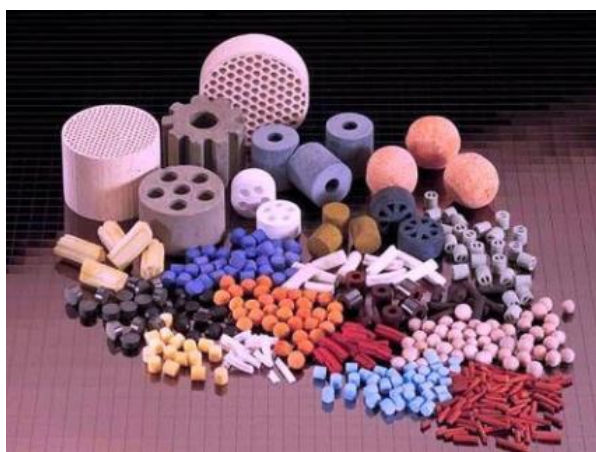


Σχήμα 1.6. Εξέλιξη της παγκόσμιας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από βιοαέριο. Διαθέσιμο από [54].

Ξηρή Αναμόρφωση Βιοαερίου (BDR), Περοβσκίτες & Υδρογόνο

2.1 Εισαγωγή στην Κατάλυση

Κατά το φαινόμενο που ονομάζεται κατάλυση ορισμένες ουσίες οι οποίες ονομάζονται καταλύτες μεταβάλουν τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης (συνήθως η μεταβολή αυτή αφορά την επιτάχυνση), χωρίς να καταναλώνονται ή να μεταβάλλουν το σημείο της χημικής ισορροπίας. Αυτό το φαινόμενο της κατάλυσης το συναντάμε σχεδόν παντού στην χημική βιομηχανία καθώς αποτελεί πολύ σημαντικό κομμάτι των χημικών διεργασιών. Οι καταλύτες μπορεί να βρίσκονται σε στερεή, αέρια ή και υγρή μορφή ή ακόμα και να αποτελούνται από ιόντα, μόρια, ανόργανα στερεά με πολύ ειδική δομή και σύνθεση. Αρκετά σημαντικό ρόλο έχουν οι καταλύτες στον μετασχηματισμό, την παραγωγή, την αποθήκευση, την χρήση της ενέργεια αλλά και στην προστασία του περιβάλλοντος.^[53]



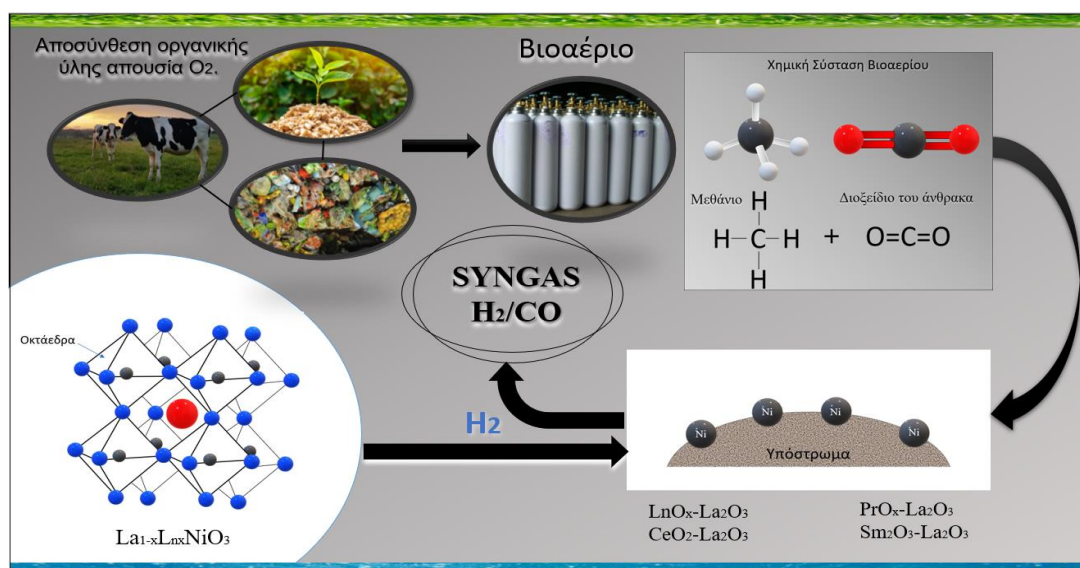
Εικόνα 2.1. Διαφορετικοί στερεοί καταλύτες με μορφή διαφορετικών τεμαχιδίων. Διαθέσιμο από: [59]

Η κατάλυση διαχωρίζεται σε δύο κατηγορίες, η πρώτη είναι η ομογενής κατάλυση όπου η καταλυτική ουσία βρίσκεται στην ίδια φάση με αυτή της αντίδρασης,

ενώ η δεύτερη είναι η ετερογενής κατάλυση όπου ο καταλύτης βρίσκεται σε διαφορετική φάση από αυτή της αντίδρασης. Η καταλληλότητα ή ακαταλληλότητα ενός καταλύτη σε μία αντίδραση κρίνεται από την ιδιότητα του να παραμένει εκλεκτικός και ενεργός ως προς τα επιθυμητά προϊόντα, αλλά και σταθερός ως προς τον χρόνο της αντίδρασης.^[53]

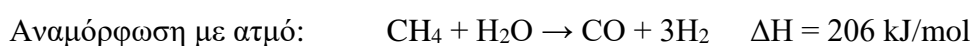
2.2 Ξηρή Αναμόρφωση Βιοαερίου

Μεταξύ των διαφόρων τεχνολογιών παραγωγής ενέργειας η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων για παραγωγή αερίου σύνθεσης (H₂ και CO) παρουσιάζει αρκετό ερευνητικό ενδιαφέρον καθώς η παραγωγή υδρογόνου από το αέριο σύνθεσης (syngas) αποτελεί μια «καθαρή» και βιώσιμη διεργασία, λόγω της εφαρμογής της στις κυψελίδες καυσίμου. Από την άλλη πλευρά η ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου αποτελεί τρόπο χρησιμοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα ενός από τα κυριότερα των αερίων του θερμοκηπίου ενώ παράλληλα η χρήση του αποτελεί μια οικονομική λύση καθώς το CO₂ και το CH₄ αποτελούν φθηνά αέρια.



Σχήμα 2.1. Ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου.

Η αναμόρφωση του βιοαερίου ή και του φυσικού αερίου που έχουν ως κύριο συστατικό το μεθάνιο, θεωρείται η μερική οξείδωση του μεθανίου (CH₄) που μπορεί να γίνει είτε με ατμό (αναμόρφωση με ατμό) είτε με CO₂ (ξηρή αναμόρφωση) , σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:^[15]



Ξηρή αναμόρφωση: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2 \quad \Delta H = 247 \text{ kJ/mol}$

Γενικά, η ξηρή αναμόρφωση είναι μια εξαιρετικά ενδόθερμη αντίδραση με $\Delta H = 247 \text{ kJ/mol}$ και παράγει αέριο σύνθεσης με ιδανικό λόγο $\text{H}_2/\text{CO}=1$. Μέχρι και σήμερα η πιο «ώριμη» μέθοδο στην βιομηχανία είναι η αναμόρφωση με ατμό, αλλά η χρήση της είναι ακριβή και δύσκολη στην εφαρμογή. Οι παράπλευρες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην καταλυτική επιφάνεια είναι :^[16]

	Περιγραφή Αντίδρασης:	Αντίδραση:	$\Delta H_{298\text{K}}$:
1)	Αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης :	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	247 kJ/mol
2)	Αντίδραση Water-Gas Shift:	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41 kJ/mol
3)	Αντίδραση μεθανοποίησης :	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206 kJ/mol
4)	Αντίδραση σχηματισμού άνθρακα:	$\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_k \rightarrow (n-k)\text{C} + (m/2)\text{H}_2 + k\text{CO}$	
5)	Αντίδραση Boudouard:	$2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$	-172.54 kJ/mol
6)	Αντίδραση αεριοποίησης του άνθρακα:	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	131 kJ/mol
7)	Αντίδραση οξείδωσης 1:	$\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$	-110 kJ/mol
8)	Αντίδραση οξείδωσης 2 :	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-802 kJ/mol
9)	Αντίδραση διάσπασης του μεθανίου:	$\text{CH}_4 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$	79.91 kJ/mol

2.3 Απενεργοποίηση Καταλυτικής Επιφάνειας

Τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον και προσπάθειες στην ανάπτυξη καταλυτών με υψηλή ενεργότητα, σταθερότητα και αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα για την παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas) μέσω της ξηρής αναμόρφωσης βιοαερίου. Από τους καταλύτες που δοκιμάστηκαν την καλύτερη συμπεριφορά έδειξαν οι καταλύτες νικελίου Ni και ευγενών μετάλλων (Λευκόχρυσος Pt, Ρόδιο Rh, Ρουθίνιο Ru). Από την μία πλευρά οι καταλύτες με βάση τα ευγενή μέταλλα παρουσίασαν αρκετά πλεονεκτήματα όπως μεγάλη δραστικότητα, σταθερότητα και αντοχή στην εναπόθεση άνθρακα σε υψηλές θερμοκρασίες στους 750°C. Δυστυχώς όμως οι καταλύτες από ευγενή μέταλλα είναι αρκετά ακριβοί κάνοντας έτσι την βιομηχανική τους εφαρμογή αδύνατη. Από την άλλη πλευρά οι καταλύτες νικελίου Ni είναι αρκετά οικονομικοί και παρουσιάζουν αρκετά καλές καταλυτικές ιδιότητες. Να σημειωθεί ότι ο φορέας στον οποίο θα πραγματοποιηθεί ο εμποτισμός της ενεργού φάσης θα πρέπει να είναι αρκετά ανθεκτικός σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Βασικό τους μειονέκτημα όμως θεωρείται η χαμηλή αντίσταση τους στην εναπόθεση άνθρακα (coking) το οποίο οδηγεί στην απενεργοποίηση (deactivation) του καταλύτη. Ουσιαστικά, ο άνθρακας τείνει να καλύπτει τις ενεργές θέσεις του καταλύτη με αποτέλεσμα την απενεργοποίηση και την απώλεια απόδοσης του.^[16-42] Αυτό το είδος της απενεργοποίησης είναι αντιστρεπτό καθώς ο καταλύτης έχει την ιδιότητα να αναγεννιέται με αύξησή της θερμοκρασίας. Κύριοι υπεύθυνοι της εναπόθεσης άνθρακα θεωρούνται οι αντιδράσεις 5) Boudouard και η 9) Αντίδραση διάσπασης του μεθανίου. Συμπερασματικά, η κατάλληλη επιλογή καταλυτικού φορέα με συγκεκριμένη κατανομή μεγέθους πόρων και τροποποιητή θα μπορούσαν να αυξήσουν σε μεγάλο βαθμό την διάρκεια ζωής του καταλύτη.

2.4 Περοβσκίτες

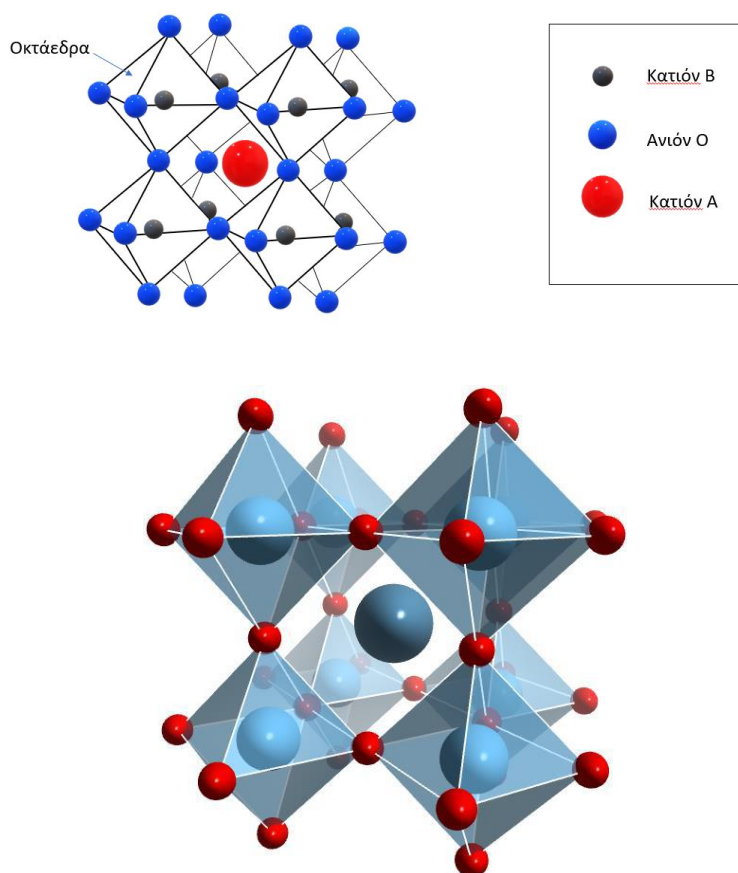
Ο έλεγχος της δομής και των ιδιοτήτων των καταλυτών στη ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου παραμένει μια σημαντική πρόκληση για την χημική μηχανική σε παγκόσμιο επίπεδο. Μέχρι και σήμερα οι καταλύτες αναμόρφωσης του βιοαερίου περιορίζονται από την μη ικανότητά τους να αντιστέκονται στη εναπόθεση άνθρακα (coking) και στην πυροσυσσωμάτωση (sintering), πράγμα το οποίο αποτρέπει την διεργασία από την βιομηχανική της εφαρμογή. Οι παραπάνω μηχανισμοί απενεργοποίησης επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την αλληλεπίδραση μεταξύ του ενεργού καταλύτη και της υποστήριξης του, καθώς και από το μέγεθος και το σχήμα της ενεργής φάσης του καταλύτη. Μέχρι τώρα, η έρευνα αυτής της μεθόδου έχει επικεντρωθεί σε μεγάλο βαθμό στην χρησιμοποίηση καταλυτών που υποστηρίζονται από περοβσκίτες ως μητρική φάση.

2.4.1 Περοβσκιτικές Δομές

Οι πρώτες καταλυτικές μελέτες με περοβσκιτικές δομές δημοσιεύθηκαν στις αρχές της δεκαετίας του 1970, λόγω των εξαιρετικών καταλυτικών ιδιοτήτων τους στις αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής των NO έχοντας βλέψεις για αντικατάσταση των ευγενών μετάλλων στον τομέα της καταλυτικής μετατροπής καυσαερίων στην αυτοκινητοβιομηχανία.^[52] Με τον όρο περοβσκίτης ονομάζουμε οποιοδήποτε υλικό με κρυσταλλική δομή παρόμοια με αυτή του ορυκτού περοβσκίτη, το οποίο είναι ορυκτό οξείδιο του τιτανίου και του ασβεστίου (CaTiO_3). Το συγκεκριμένο ορυκτό ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά από τον Gustav Rose την χρονολογία 1839 στα Ουράλια Όρη της Ρωσίας και πήρε το όνομά του από τον Ρώσο ορυκτολόγο L. A. Perovski.^[38]

Ο γενικός χημικός τύπος για τις ενώσεις περοβσκίτη είναι ABO_3 , όπου το A και B αποτελούν δύο κατιόντα με αρκετά πολύ διαφορετικά μεγέθη στις περισσότερες περιπτώσεις, ενώ το O αποτελεί ένα ανιόν, σε γενικές γραμμές οξείδιο, που συνδέεται και στα δύο κατιόντα όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2. Τα άτομα A του γενικού χημικού τύπου είναι κυρίως μεγαλύτερα από τα άτομα B. Στην περίπτωση μιας ιδανικής κυβικής δομής το κατιόν B κατέχει 6-πλό συντονισμό, περιτριγυρισμένο από ένα οκτάεδρο ανιόντων, ενώ το κατιόν A βρίσκεται σε 12πλό κύβο-οκτάεδρο συντονισμό.^[38]

Κρυσταλλική Δομή Περοβσκίτη ABO_3

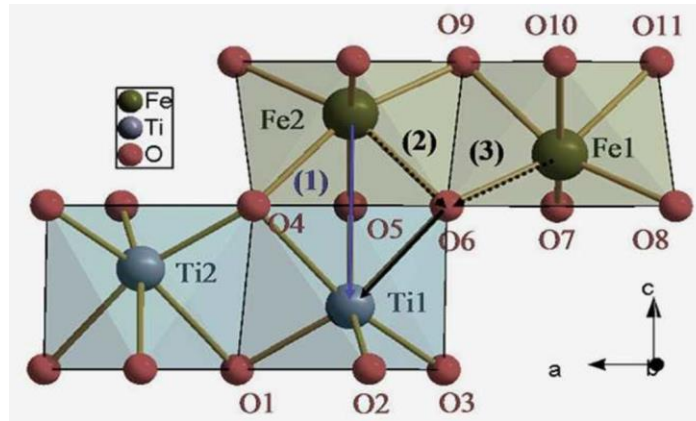


Σχήμα 2.2. Κρυσταλλική δομή Περοβσκίτη ABO_3 .

Η σταθερότητα της δομής εξαρτάται άμεσα από το γεωμετρικό περιορισμό των οκταεδρικών και δωδεκαεδρικών κοιλοτήτων. Η κρυσταλλική δομή του περοβσκίτη θα παραμένει σταθερή όσο ο συντελεστής ανοχής (t), που ορίζεται από την παρακάτω σχέση, κυμαίνεται μεταξύ 0.8 και 1.^[52]

$$t = \frac{r_A + r_o}{\sqrt{2}(r_B + r_o)}$$

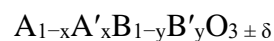
Ιδανική κυβική δομή ισούται με 1. Ωστόσο, η κυβική δομή μπορεί να διατηρηθεί εάν το t κυμαίνεται μεταξύ 0.75 και 1.0. Εάν η τιμή του t πέφτει κάτω από 0.75, ο κρύσταλλος υιοθετεί μια εξαγωνική δομή τύπου $FeTiO_3$, ενώ για υψηλότερες τιμές για $1.00 < t < 1.13$ ο κρύσταλλος παρουσιάζει εξαγωνική συμμετρία.^[52]



Σχήμα 2.3 Εξαγωνική δομή του $FeTiO_3$. Διαθέσιμο από:[60].

Πιο αναλυτικά, αν εξετάσουμε την δομή του ορυκτού περοβσκίτη ($CaTiO_3$) θα διαπιστώσουμε ότι έχει μια ορθορομβική δομή.^[39] Συγκεκριμένα η κρυσταλλική δομή του περοβσκίτη μπορεί να φιλοξενήσει το 90% των μεταλλικών στοιχείων του περιοδικού πίνακα, έτσι οι περοβσκίτες ανήκουν σε έναν τεράστιο αριθμό ενώσεων που έχουν ευρείες ιδιότητες, εφαρμογές και σημασία. Σε αρκετές από αυτές τις ενώσεις το A είναι δισθενές και το B τετρασθενές έτσι ώστε το ασβέστιο (Ca) να μπορεί να αντικατασταθεί μερικώς ή πλήρως από Na, Mn, Ce, Sr, Pb και το Ti από Fe, Nb, Zr και Mg με σθένος που αντιστοιχεί σε ζεύγη υποκατάστασης όπως Fe^{3++} , Nb^{5+} αντικαθιστώντας το Ti^{3+} .

Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα του περοβσκίτη είναι η δομή του, καθώς έχει την δυνατότητα υιοθέτησης ενός ευρύ φάσματος διαφορετικών συνθέσεων, αλλάζοντας είτε το κατιόν A είτε το B ή αντικαθιστώντας κάθε κατιόν με άλλα κατιόντα του ίδιου με αποτέλεσμα να προκύπτει ο παρακάτω γενικός τύπος (έτσι ώστε να προσαρμόζονται οι οξειδωαναγωγικές και επιφανειακές του ιδιότητες:



Με το «+» να σημαίνει περίσσεια οξυγόνου και το «-» να σημαίνει έλλειψη οξυγόνου.^[52]

Οι περοβσκίτες διατηρούν επίσης μια ιδιαίτερη τεχνολογική σημασία, ειδικά λόγω των φυσικών τους ιδιοτήτων, όπως:

- ❖ Αυξημένη αγωγιμότητα τους σε υψηλές θερμοκρασίες
- ❖ Ιδιαίτερη πιεζοηλεκτρική και διηλεκτρική τους ευαισθησία

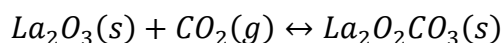
- ❖ Γραμμική και μη γραμμική ηλεκτροπτική τους ιδιότητα.

Πολλές από αυτές τις ιδιότητες έχουν μικτά αποτελέσματα και ποικίλλουν σε μεγάλο βαθμό από τον ένα περοβσκίτη σε έναν άλλο, και όμως οι διαφορές στις κρυσταλλικές δομές τους είναι σχεδόν εμφανείς.^[40]

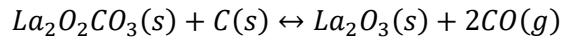
Τέλος, έχει δοθεί μεγάλη έμφαση τα τελευταία χρόνια στην ιδιότητα συντονισμού της δομής των περοβσκίτων που είναι ο λόγος ο οποίος οι κρύσταλλοι τους έχουν καταστεί ελκυστικοί για κατάλυση και ηλεκτροκατάλυση. Στις κυψέλες στερεών οξειδίων, οι περοβσκίτες χρησιμεύουν ως αγωγοί ιόντων οξυγόνου για τον διαχωρισμό των ανόδων και των καθόδων.^[41] Για εφαρμογές όπως την ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου οι καταλύτες περοβσκίτη που βρίσκονται σε αφθονία στην επιφάνεια της γης θα μπορούσαν να παρέχουν εναλλακτικές λύσεις σε υπάρχοντες καταλύτες με βάση σπάνια και ακριβά ευγενή μέταλλα.

2.4.2 Οι Περοβσκίτες στην Κατάλυση

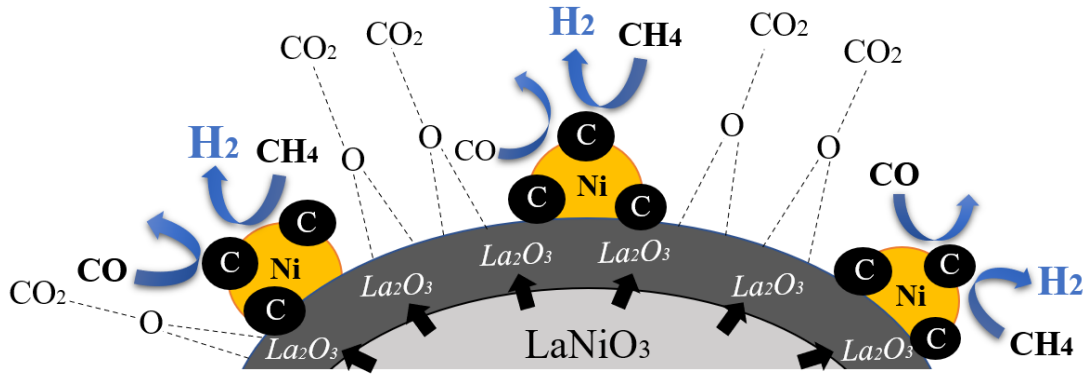
Σύμφωνα με τις μέχρι τώρα έρευνες ο μητρικός περοβσκίτης LaNiO_3 αποτελεί τον πιο υποσχόμενο καταλυτικό φορέα στην ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου πέραν από τα ευγενή μέταλλα. Σύμφωνα με *ex-situ* χαρακτηρισμό το LaNiO_3 (μητρική φάση) αποσυντίθεται σε La_2O_3 και πολλά διασκορπισμένα στον χώρο μεταλλικά σωματίδια Ni (ενεργή φάση) με αναγωγή υδρογόνου, για να σχηματίσει μεταλλικό Ni / La_2O_3 , το οποίο στη συνέχεια υποβάλλεται σε επεξεργασία υπό συνθήκες DRM (αναλογία μείγματος 1:1 CH_4/CO_2). Αυτά τα πολύ διασκορπισμένα μεταλλικά σωματίδια εμφανίζουν αρκετά βελτιωμένη καταλυτική δραστηριότητα στην ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου. Ο υψηλός αριθμός ενεργών κέντρων είναι αποτέλεσμα της ισχυρής αλληλεπίδρασης μεταξύ των μεταλλικών σωματιδίων Ni και του La_2O_3 . Ωστόσο, ο παραπάνω λόγος εξηγεί μόνο την υψηλή δραστηριότητα του καταλύτη και όχι την σταθερότητα στην εναπόθεση άνθρακα με τον χρόνο. Η διαδικασία αυταναγέννησης του καταλύτη με υλικό στήριξης La_2O_3 σε αντίδραση με το CO_2 περιγράφεται με των παρακάτω τύπο:^[42]



Στον *in-situ* σχηματισμό του $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ πραγματοποιείται η αντίδραση της εναπόθεσης άνθρακα με το $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ για να σχηματίζει La_2O_3 και CO, όπως φαίνεται και στην παρακάτω αντίδραση:



Περαιτέρω έρευνες και in-situ πειράματα σε DRM ή BDR με την χρήση του LaNiO_3 απαιτούνται επομένως για πλήρη κατανόηση των δομικών και χημικών αλληλεπιδράσεων.



Σχήμα 2.4. Αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου σε περοβσκιτική επιφάνεια LaNiO_3 .

2.5 Προϊόντα Ξηρής Αναμόρφωσης Βιοαερίου

Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης οδηγεί στην παραγωγή αερίου σύνθεσης με ελεγχόμενους λόγους $\text{H}_2/\text{CO} \approx 1$ πράγμα το οποίο έχει ιδιαίτερη σημασία στην σύνθεση πληθώρας χημικών προϊόντων και υδρογονανθράκων στην διεργασία Fischer-Tropsch. Επίσης μια άλλη εφαρμογή της ξηρής αναμόρφωσης είναι η χρησιμοποίηση της σε κελία καυσίμου τα οποία μπορούν να δεχτούν τους συγκεκριμένους υδρογονάνθρακες απευθείας σε μορφή καυσίμου. Τέλος το αέριο σύνθεσης μπορεί να αποτελέσει μέσο αποθήκευσης άλλων διεργασιών που βασίζονται σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως ηλιακή ή αιολική ενέργεια.^[17] Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον για την παραγωγή ανανεώσιμου υδρογόνου ως καύσιμο, καθιστά την ξηρή αναμόρφωση ως κύρια αντίδραση που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως το βιοαέριο.

2.5.1 Αέριο Σύνθεσης (Synthesis gas or syngas)

Το αέριο σύνθεσης θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους πόρους στον τομέα της βιομηχανίας καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή υδρογόνου, μεθανόλης, αμμωνίας και συνθετικού πετρελαίου, ενώ η ονομασία του προέρχεται λόγω της χρήσης του ως μέσο για την σύνθεση συνθετικού φυσικού αερίου (SNG). Να σημειωθεί όμως ότι η ενεργειακή του πυκνότητα δεν ξεπερνά αυτή του φυσικού αερίου

(NG). Γενικά το αέριο σύνθεσης ή syngas αποτελείται από H₂ και μονοξείδιο του άνθρακα CO και έχει την δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί απευθείας ως καύσιμο σε κινητήρες εσωτερικής καύσης.^[43]

2.5.2 Διεργασία Fischer-Tropsch

Ιδιαίτερα σημαντική όμως είναι η εφαρμογή του στην διεργασία Fischer-Tropsch η οποία πρόκειται για αρκετές χημικές αντιδράσεις συνήθως σε θερμοκρασιακό εύρος 150°C με 300°C, οι οποίες μετατρέπουν το μείγμα μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου σε υγρούς υδρογονάνθρακες. Η σειρά χημικών αντιδράσεων για την παραγωγή υδρογονανθράκων περιγράφεται ιδανικά από τον τύπο:



Τα περισσότερα από τα αλκάνια που παράγονται τείνουν να βρίσκονται σε ευθεία αλυσίδα, πράγμα το οποίο τα κάνει ιδανικά για καύσιμα diesel. Ωστόσο η μετατροπή ενός μείγματος H₂ και CO σε αλειφατικά προϊόντα αποτελεί μια πολύπλοκη αντίδραση πολλών σταδίων με αρκετές ενδιάμεσες ενώσεις.^[44]

2.6 Υδρογόνο

Το υδρογόνο, αν και αποτελεί το πιο άφθονο και απλούστερο μονατομικό αμέταλλο χημικό στοιχείο στο σύμπαν και στη γη, εντούτοις δεν βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες (περίπου 1 ppm κατ' όγκο) ελεύθερο στη φύση, αλλά σε διάφορες ενώσεις, όπως το νερό και στους υδρογονάνθρακες.^[18-19] Είναι πολύ σημαντικό να σημειωθεί ότι το στοιχειακό υδρογόνο (H₂) κατέχει πολύ υψηλή ενεργειακή χωρητικότητα, καταλαμβάνοντας τη μεγαλύτερη ποσότητα ενέργειας ανά μονάδα μάζας από οποιαδήποτε άλλη ουσία στον πλανήτη. (121.000 kJ / kg).^[20]

Μόριο Υδρογόνου H₂



Εικόνα 2.2. Μόριο Υδρογόνου.

Το υδρογόνο αποτελεί ένα άχρωμο, άοσμο και άγευστο χημικό στοιχείο το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη σε βιομηχανικές δραστηριότητες, ως φορέας ενέργειας για την ικανοποίηση ανθρώπινων δραστηριοτήτων όπως παροχή

ηλεκτρισμού σε σπίτια, επιχειρήσεις ακόμα και ως καύσιμο στο τομέα των μεταφορών. Μέχρι και σήμερα, η καλύτερη δυνατή ενεργειακή αξιοποίηση του H_2 επιτυγχάνεται με την τεχνολογία των κυψελών καυσίμου (ΚΚ) δεδομένου ότι έχουν αναπτυχθεί έτσι ώστε να βρίσκουν εφαρμογή στον τομέα των μεταφορών (ως βοηθητική μονάδα ισχύος ή ως καύσιμο σε οχήματα) και στον βιομηχανικό τομέα ως φορέας ενέργειας (κυρίως ηλεκτρικής ενέργειας).^[20]

2.6.1 Χρήση H_2 :

Επί του παρόντος, η χρησιμοποίηση του υδρογόνου αφορά διάφορους τομείς. Αυτό συμβαίνει διότι το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα φιλικό προς το περιβάλλον εναλλακτικό καύσιμο σε μια πληθώρα κατάλληλα τροποποιημένων νέων τεχνολογιών καύσης όπως για παράδειγμα σε κινητήρες εσωτερικής καύσης, αεριοστρόβιλους, καυστήρες αλλά και σε λέβητες αερίου.



Σχήμα 2.5. Χρησιμοποίηση του υδρογόνου.

Η καύση του υδρογόνου παράγει κατά κύριο λόγο νερό H_2O , εκτός από περιπτώσεις που η διεργασία του απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες στις οποίες παράγονται σε μικρά ποσοστά και οξείδια του αζώτου.^[21] Οι κυριότερες χρήσεις του υδρογόνου είναι:

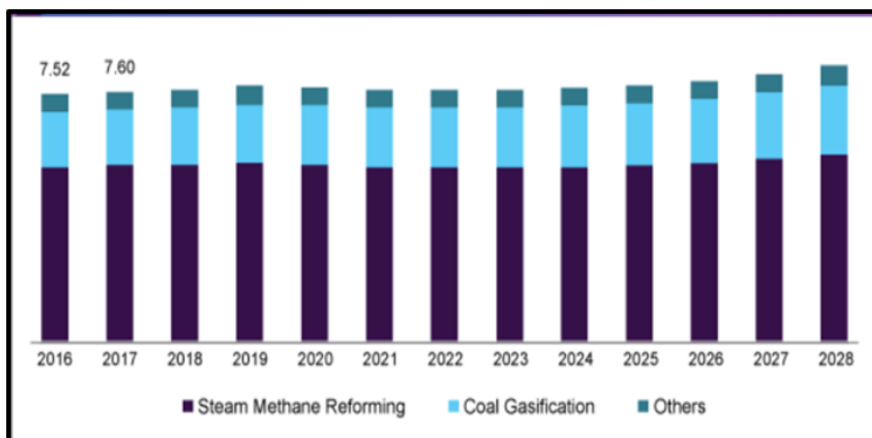
- ❖ Στον βιομηχανικό τομέα. Το υδρογόνο κυριαρχεί σε βιομηχανίες παραγωγής αμμωνίας (NH_3) και μεθανόλης (CH_3OH), ενώ χρησιμοποιείται μακράν στην δύλιση πετρελαίου και στην παραγωγή χάλυβα. Πρέπει να σημειωθεί βέβαια ότι το υδρογόνο που χρησιμοποιήτε σε αυτές τις διεργασίες χαρακτηρίζεται ως γκρι δηλαδή προέρχεται από μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.^[22]
- ❖ Στον τομέα των μεταφορών. Αυτοκινητοβιομηχανίες όπως η BMW, Ford, Mazda, Honda, Toyota, Nissan, ZEVCO έχουν είδη αρχίσει να συμμετέχουν πλέον στην ανάπτυξη και εμπορευματοποίηση οχημάτων με κινητήρα υδρογόνου.^[23] Μια εναλλακτική λύση είναι η χρήση υδρογόνου στις κυψέλες καυσίμου των αυτοκίνητων η οποία είναι αρκετά ανταγωνιστική ως προς την απόδοση που παρέχει (περίπου 30 % μεγαλύτερη από βενζινοκίνητα αυτοκίνητα), αλλά η υφιστάμενη τιμή του υδρογόνου και οι ελάχιστοι σταθμοί τροφοδοσίας καθιστούν την χρήση του μη βιώσιμη. Παρόλα αυτά έρευνες που επιτελούνται θεωρούν ότι 2050 το υδρογόνο θα καλύπτει το 20% των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών ενώ μέχρι το 2030 θα καλύπτει το 10% με δεκαπέντε εκατομμύρια αυτοκίνητα και πεντακόσιες χιλιάδες φορτηγά να χρησιμοποιούν αυτό ως καύσιμο.
- ❖ Στον τομέα της ναυτιλίας και της αεροπορίας. Στην περίπτωση της μεταφοράς εμπορευμάτων μεταξύ των ηπείρων υπάρχουν ουσιαστικά μόνο δύο επιλογές.^[22] Η πρώτη θεωρείται η γρήγορη και ακριβή αεροπορική μεταφορά, ενώ η δεύτερη η χρονοβόρα και πολύ οικονομικότερη ναυτιλιακή μεταφορά. Το μοναδικό κοινό στοιχείο που έχουν αυτές οι δύο επιλογές είναι η εξάρτησή τους από τα ορυκτά καύσιμα που συνεπάγεται με τη συμβολή τους στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Έτσι η ανάπτυξη μιας τεχνολογίας που να βασίζεται στην καύση του φιλικού προς το περιβάλλον υδρογόνου θα αποτελούσε μια πολύ καλή ευκαιρία για μελλοντική απεξάρτηση από το αργό πετρέλαιο. Σύμφωνα με πρόσφατες αναφορές μια τέτοια τεχνολογία θα έχει αναπτυχθεί σε επίπεδο εφαρμογής μέχρι το 2030.^[24]
- ❖ Στον τομέα της θέρμανσης των εσωτερικών χώρων. Αρχικά, το υδρογόνο θα μπορούσε να αναμιχθεί σε υπάρχοντα δίκτυα φυσικού αερίου προσφέροντας έτσι υψηλότερο δυναμικό στην θέρμανση κτιρίων, ιδίως σε πυκνοκατοικημένες

πόλεις.^[22] Επίσης, οι κυψέλες καυσίμου με στόχο την θέρμανση την τελευταία δεκαετία έχουν εμπορευματοποιηθεί στην Ασιατική ήπειρο αλλά δεν έχουν απασχολήσει ακόμα σε τόσο μεγάλο επίπεδο τις ευρωπαϊκές μελέτες κυρίως λόγω του υψηλού κόστους παραγωγής του υδρογόνου. Ωστόσο, οι τεχνολογίες κυψελών καυσίμου που χρησιμοποιούν πράσινο υδρογόνο έχουν αρχίσει να ωριμάζουν, προσφέροντας αξιοπιστία, μεγάλη απόδοση, ασφάλεια και βιώσιμη εμπορικά τεχνολογία. Επιπλέον, η χρησιμοποίηση του υδρογόνου στον τομέα της θέρμανσης αποτελεί μια δυναμικά αξιόπιστη εναλλακτική λύση, με μηδενικό ανθρακικό αποτύπωμα έναντι του φυσικού αερίου. Μακροπρόθεσμες προοπτικές θα μπορούσαν να περιλαμβάνουν την άμεση χρήση υδρογόνου σε λέβητες υδρογόνου ή κυψέλες καυσίμου. Ειδικά στην περίπτωση που το πράσινο υδρογόνο καταφέρει να παραχθεί και να παραδοθεί με την χρησιμοποίηση των είδη υφιστάμενων υποδομών-δικτύων του φυσικού αερίου.^[25]

- ❖ Στον τομέα παραγωγής και αποθήκευσης ενέργειας. Το υδρογόνο είναι μια από τις κορυφαίες επιλογές για την αποθήκευση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αεριοστροβίλους για να αυξήσουν την ευελιξία ενός συστήματος ισχύος. Επίσης, η παραγωγή υδρογόνου μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω ανανεώσιμων πηγών ηλεκτρικής ενέργειας με την μέθοδο της ηλεκτρόλυσης. Όπου τελικά το υδρογόνο θα χρησιμοποιηθεί σε κυψέλες καυσίμου για την παραγωγή ενέργειας. Ωστόσο, οι τιμές υδρογόνου εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις τιμές ηλεκτρικής ενέργειας.^[26]
- ❖ Στον τομέα της αεροδιαστημικής επιστήμης και τεχνολογίας. Στον τομέα της αεροδιαστημικής η NASA βασίζεται εδώ και αρκετά χρόνια στο αέριο υδρογόνο ως καύσιμο πυραύλων για την μεταφορές πληρώματος και φορτίων στο διάστημα(π.χ. Centaur, Apollo).^[27]

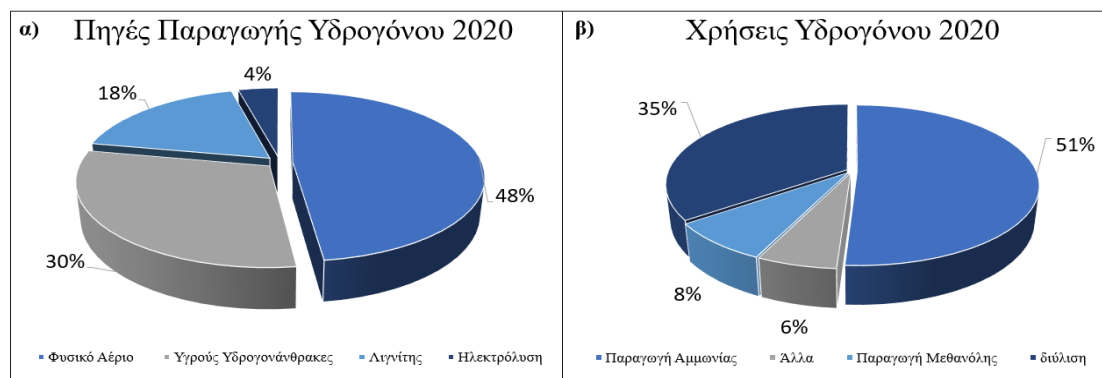
2.6.2 Ανάλυση Αγοράς H₂

Η εκθετική αύξηση της ζήτησης για μια πράσινη ενέργεια σε συνδυασμό με τους όλο και αυστηρότερους κυβερνητικούς κανονισμούς για την μείωση του επιπέδου ρύπανσης, έχει οδηγήσει τις πλέον πιο ισχυρές και ανεπτυγμένες χώρες στην αγορά, παραγωγή και αξιοποίηση του υδρογόνου.



Σχήμα 2.6. Αυξητική ποσότητα παραγωγής υδρογόνου από αναμόρφωση με ατμό του μεθανίου, αεριοποίηση του άνθρακα και από άλλες μεθόδους από 2016 μέχρι 2021, καθώς και των προβλέψεων για τα επόμενα έτη μέχρι το 2028. Διαθέσιμο από: [28].

Σύμφωνα με πρόσφατες αναφορές η παγκόσμια παραγωγή υδρογόνου (market analysis) κοστολογήθηκε γύρω στα 101.62 δισεκατομμύρια € το έτος 2020 και αναμένεται να έχει μια ετήσια αύξηση της τάξης του 5.7 % από το 2021 μέχρι το 2028 σύμφωνα με το Σχήμα 2.6. Οι κυβερνήσεις των Ηνωμένες πολιτείες, της Ιαπωνίας και της Ευρώπης έχουν είδη εκκινήσει μια στροφή προς την πράσινη ενέργεια και την απαλλαγή από τα ορυκτά καύσιμα.^[28]



Σχήμα 2.7. α) Κύριες πηγές παραγωγής υδρογόνου για το έτος 2020 παγκοσμίως β) Κύριες χρήσεις του υδρογόνου για το έτος 2020 παγκοσμίως. Διαθέσιμες από: [29].

Σήμερα παράγονται περίπου 50 εκατομμύρια τόνοι υδρογόνου ανά έτος παγκοσμίως, μια ποσότητα η οποία αντιστοιχεί σε λιγότερο από 2 % της παγκόσμιας ζήτησης σε ενέργεια. Ως επί το πλείστον, η κύρια χρήση του υδρογόνου σύμφωνα με το Σχήμα 2.7 είναι η χρησιμοποίηση του ως πρώτη ύλη στη πετροχημική και χημική βιομηχανία, κυρίως για διύλιση και παράγωγή αμμωνίας ή μεθανόλης.^[19]

Η Ευρωπαϊκή Ένωση πρόσφατα άρχισε να επενδύει πολλά στο πράσινο υδρογόνο ώστε να επιτύχει τον στόχο της, δηλαδή μηδενικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) για την εξασφάλιση ενός ουδέτερου κλίματος έως το 2050. Πιο συγκεκριμένα η Ευρωπαϊκή Ένωση στοχεύει να διαθέσει 1 τρισεκατομμύριο € σε πράσινες επενδύσεις την επόμενη δεκαετία μέσω της Ευρωπαϊκής Πράσινης Συμφωνίας (Green Deal) χαράζοντας έτσι μια πορεία για την ανάπτυξη μιας βιώσιμης, πράσινης και απαλλαγμένης από ρύπους οικονομίας.^[30] Να σημειωθεί ότι στατιστικά το έτος 2021 η κατανάλωση ενέργειας του υδρογόνου βρίσκεται σε ποσοστό χαμηλότερο από 2% στην Ε.Ε, ενώ ο συνηθέστερος τρόπος παραγωγής του είναι μέσω αναμόρφωσης του φυσικού αερίου.^[31] Η Κίνα πιέζει τις τοπικές κυβερνήσεις να δώσουν προτεραιότητα σε καθαρές πηγές ενέργειας και να μεγιστοποιήσουν τις αγορές από τοπικούς πάραχους ανανεώσιμης ενέργειας.^[32] Στην Ιαπωνία μια από τις μεγαλύτερες αυτοκινητοβιομηχανίες η Toyota επενδύει τεράστια χρηματικά ποσά στη έρευνα γύρω από το υδρογόνο με σκοπό τη απαλλαγή της χώρας από την εξάρτηση της σε υδροποιημένο φυσικό αέριο (LNG) και πυρηνική ενέργεια.^[33]

Στην χώρα μας η χρησιμοποίηση αυτού του νέου καύσιμου βρίσκεται ακόμα σε πρώιμο στάδιο, αλλά θεωρείται μια πολλά υποσχόμενη λύση για την απεξάρτηση της Ελλάδας από τα ορυκτά καύσιμα. Μέχρι στιγμής υπάρχει μόνο ένα ελληνικό σχέδιο που στοχεύει στην παραγωγή υδρογόνου και ονομάζεται «Λευκός Δράκος», το οποίο ξεκίνησε στα πλαίσια του προγράμματος «Hydrogen Europe» για την παραγωγή υδρογόνου με την μέθοδο της ηλεκτρόλυσης του νερού που θα τροφοδοτείται από την φιλική προς το περιβάλλον ηλιακή ενέργεια που θα προέρχεται από φωτοβολταϊκά συνολικής ισχύος 1.5 GW στη περιοχή της Δυτικής Μακεδονίας, με προϋπολογισμό γύρω 2 δισ. ευρώ. Στο επενδυτικό έργο με συντονιστή τη ΔΕΠΑ θα συμμετέχουν οι ΔΕΣΦΑ, Motor Oil, Mytilineos, ΤΕΡΝΑ, ΕΛΠΕ, Solaris, Εθνικό Κέντρο Επιστημονικής Έρευνας Δημόκριτος και το Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογίας Ελλάδος. Περεταίρω μελέτες δείχνουν πως η χρήση της υφιστάμενης υποδομής φυσικού αερίου με σκοπό την μελλοντική μεταφορά υδρογόνου αποτελεί την πιο

αποδοτική και φθηνότερη λύση σε σχέση με την αποκλειστική χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας που θα απαιτούσε πάρα πολύ μεγάλες επενδύσεις στην αναβάθμιση των δικτύων μεταφοράς και σε λύσεις αποθήκευσης.^[34]

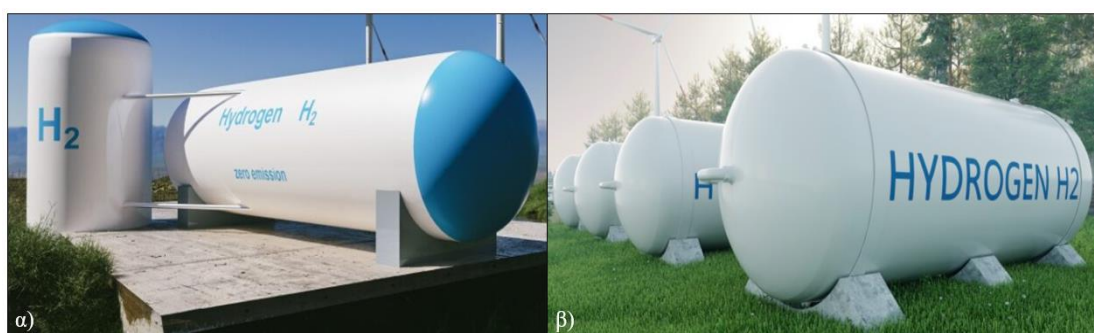
2.6.3 Αποθήκευση και Σύγκριση H₂ με άλλους Υγρούς Υδρογονάνθρακες

Το σημαντικότερο και πιο κρίσιμο πρόβλημα που αντιμετωπίζει η οικονομία του υδρογόνου ως καύσιμο είναι η δύσκολη και ακριβή αποθήκευση του. Η επίλυση του προβλήματος αυτού θεωρείται ότι θα δώσει μια καινούργια δυναμική στην χρησιμοποίηση του ως καύσιμο και θα συνεπάγεται με αυξημένη βιώσιμη εμπορική διάθεση. Αυτό παράλληλα σημαίνει ότι αν το υδρογόνο προβλέπεται να αντικαταστήσει τις είδη υπάρχουσες τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας και μετακίνησης, θα πρέπει η μετακίνηση και χρήση του να είναι εύκολη, οικονομική και ασφαλής. Η ανάγκη για παγκόσμια απεξάρτηση από ορυκτά καύσιμα και στροφή προς το H₂, απαιτεί την αντιμετώπιση αρκετών προκλήσεων που εμφανίζονται κατά τα διάφορα στάδια των μέχρι και σήμερα τεχνολογιών του H₂.^[35]

Πίνακας 2.1. Ιδιότητες του υδρογόνου σε σχέση με άλλα υγρά καύσιμα (1) . Διαθέσιμο από: [36].

Καύσιμο	Σημείο Βρασμού [K]	Πυκνότητα Υγρού [kg m ⁻³]	Πυκνότητα Αερίου [kg m ⁻³]	Χαμηλότερη Τιμή Θέρμανσης (μάζα) [MJ kg ⁻¹]
Υδρογόνο H ₂	20.3	71	0.08	120.0
Βενζίνη	350-400	702	4.68	44.4
Μεθανόλη CH ₃ OH	337	797	-	20.1
Μεθάνιο CH ₄	112	425	0.66	50.0
Προπάνιο C ₃ H ₈	231	507	1.87	46.4
Αμμωνία NH ₃	240	771	0.69	18.6

Η ευρεία χρησιμοποίηση των υγρών υδρογονανθράκων μπορεί να θεωρηθεί τέλεια ως προς την ποσότητα ενέργειας που παράγουν αλλά και ως προς την αποθήκευσή τους. Οι υγροί υδρογονάνθρακες όπως η βενζίνη και το ντίζελ έχουν ογκομετρική πυκνότητα ενέργειας 8.07 kWh L^{-1} και 10.9 kWh L^{-1} αντίστοιχα. Πολύ σημαντικό θεωρείται επίσης ότι η βενζίνη και το ντίζελ μπορούν εύκολα να αποθηκευτούν σε απλές οικονομικές μεταλλικές ή πλαστικές δεξαμενές οι οποίες μπορούν ανά πάσα στιγμή να γεμίσουν πολύ εύκολα και γρήγορα, σε αντίθεση με το υδρογόνο που η αποθήκευσή του απαιτεί εξειδικευμένες δεξαμενές αποθήκευσης με ακριβά υλικά κατασκευής.^[19]



Εικόνα 2.3. α) και β) Ειδικά διαμορφωμένα δοχεία για την αποθήκευση υδρογόνου σε πολύ υψηλές πιέσεις. Διαθέσιμα από: [61].

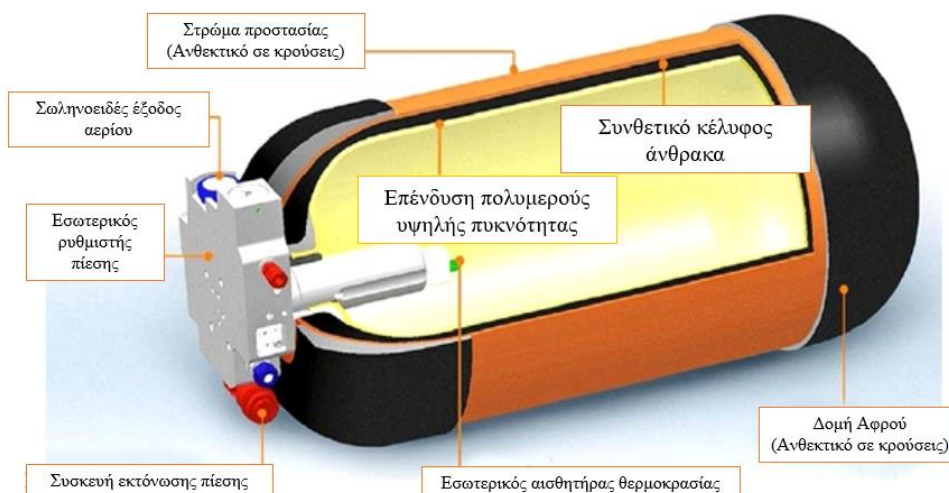
Επίσης μπορούμε να διακρίνουμε στην περίπτωση σύγκρισης με τους υδρογονάνθρακες ότι το αέριο υδρογόνο ενώ κατέχει υψηλή πυκνότητα ενέργειας κατά βάρος 33.3 Wh/kg έχει αρκετά χαμηλή ογκομετρική πυκνότητα ενέργειας μόλις 2.5 Wh/L . Έτσι με μια γρήγορη ματιά στον Πίνακα 2.1, υπό κανονικές συνθήκες, το υδρογόνο απαιτεί περίπου 3000 φορές περισσότερο χώρο από τη βενζίνη για παραγωγή ισοδύναμης ποσότητας ενέργειας.^[35]

Σήμερα η αποθήκευση, η παραγωγή και οι τεχνολογίες μεταφοράς υδρογόνου χρησιμοποιούνται αποκλειστικά στην χημική και πετρελαιοχημική βιομηχανία, διότι θεωρούνται ακριβές για περαιτέρω χρήση σε ενεργειακές εφαρμογές.^[19]

Πίνακας 2.2. Ιδιότητες του υδρογόνου σε σχέση με άλλα υγρά καύσιμα (2). Διαθέσιμο από [36].

Καύσιμο	Χαμηλότερη Τιμή Θέρμανσης (υγρό) [MJ kg ⁻¹]	Χαμηλότερο Όριο Αναφλεξιμότητας [vol. % σε αέρα]	Ανώτερο Όριο Αναφλεξιμότητας [vol. % σε αέρα]
Υδρογόνο H ₂	8,960	4	75
Βενζίνη	31,170	1	6
Μεθανόλη CH ₃ OH	16,020	7	36
Μεθάνιο CH ₄	21,250	5	15
Προπάνιο C ₃ H ₈	23,520	5	10
Αμμωνία NH ₃	14.350	15	28

Αποθήκευση υπό συμπίεση: Η αποθήκευση υπό συμπίεση του υδρογόνου (CGH2) αποτελεί μια εμπορικά διαθέσιμη τεχνολογία αποθήκευσης τα τελευταία χρόνια. Εφόσον το υδρογόνο έχει χαμηλή πυκνότητα ενέργειας περιεχόμενο ανά μονάδα όγκου, θα πρέπει να συμπιεστεί σε πολύ υψηλές πιέσεις ώστε να αποθηκευτεί επαρκής ποσότητα υδρογόνου σε περιορισμένο όγκο ένα πρόβλημα που συναντάται ιδιαίτερα στην χρήση του υδρογόνου στις μεταφορές. Από την άλλη πλευρά όμως η συμπίεση του υδρογόνου αποτελεί μια γρήγορη και απλή διαδικασία καθώς στην περίπτωση της εφαρμογής της σε κινητές εφαρμογές ο ανεφοδιασμός θα διαρκούσε μόλις 3 λεπτά.^[37]



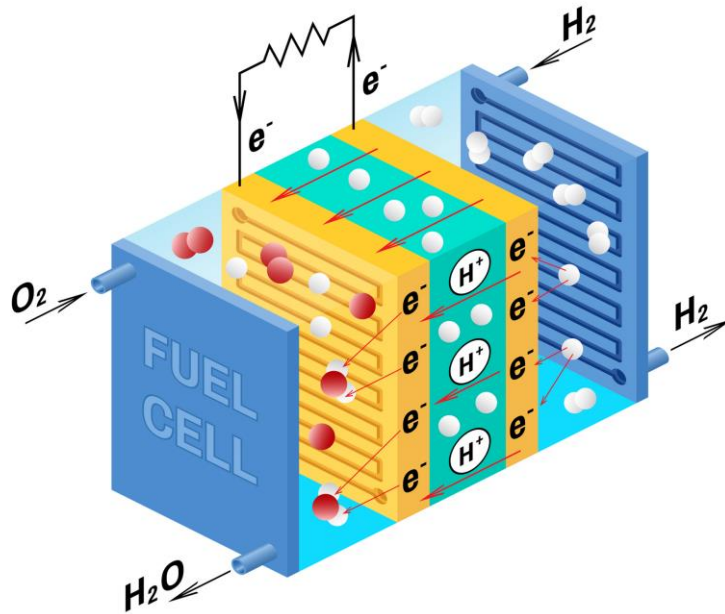
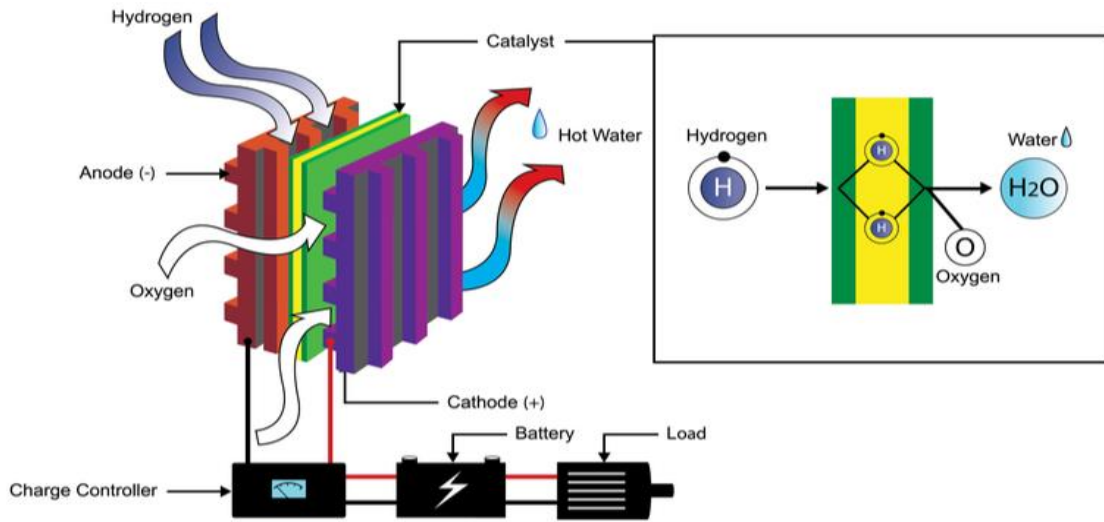
Εικόνα 2.4. Τμήματα από τα οποία αποτελείται μια φιάλη αποθήκευσης υδρογόνου υπό συμπίεση. Διαθέσιμο από: [62].

Αποθήκευση με Υγροποίηση: Ως μια λύση στο πρόβλημα αυτό θα μπορούσε να προταθεί η υγροποίηση του υδρογόνου με σκοπό την μεταφορά του. Ωστόσο, το σημείο βρασμού του υδρογόνου είναι στους -252.87°C (20.29 K) το οποίο σημαίνει ότι για την υγροποίηση του θα χρειαστεί να καταναλωθεί ένα μεγάλο ποσό ενέργειας και τα δοχεία αποθήκευσης του θα πρέπει να είναι πάρα πολύ καλά μονωμένα. Η συμπίεση υδρογόνου επί του παρόντος χρησιμοποιείται στην πλειοψηφία των αυτοκινήτων που καταναλώνουν ως καύσιμο κινητήρα υδρογόνο, αλλά αποτελεί μια ακριβή και πολυτελή εναλλακτική που δεν θα μπορούσε να ανταποκριθεί σε μια μαζική παραγωγή. Ακόμα και σε υγροποιημένη μορφή στις 700 atm η ογκομετρική πυκνότητα ενέργειας του υδρογόνου είναι 4 φορές μικρότερη από αυτή της βενζίνης που σημαίνει ότι το δοχείο αποθήκευσης του υδρογόνου θα πρέπει να είναι πολύ μεγαλύτερο από εκείνο ενός δοχείου που περιέχει βενζίνη. Σημαντικό είναι επίσης να αναφερθεί ότι υπάρχει περίπου 55% περισσότερο ποσοστό υδρογόνου σε 1L βενζίνης, γύρω στα 110 gr από ό,τι υπάρχει σε 1L καθαρού υγρού υδρογόνου, γύρω στα 71 gr.^[35]

2.6.4 Κυψέλες Καυσίμου

Αφού παραπάνω εξετάστηκαν οι παράμετροι της παραγωγής του υδρογόνου και συγκρίθηκαν με άλλα ήδη χρησιμοποιούμενων καυσίμων θα πρέπει να γίνει μια αναφορά για την πολύ σημαντική χρήση του υδρογόνου στις κυψέλες καυσίμου. Αρχικά, οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να χαρακτηριστούν ως τα κέντρα ενός συστήματος το οποίο χρησιμοποιεί ως καύσιμο το υδρογόνο. Ουσιαστικά μέσω αυτού του συστήματος γίνεται αξιοποίηση του υδρογόνου καθώς μετατρέπεται σε καθαρή ηλεκτρική ενέργεια. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η κατάλυση σε μια τέτοια διεργασία αποτελεί μια πολύ σημαντική παράμετρο στο ποσοστό μετατροπής του υδρογόνου. Η κύρια μονάδα της κυψέλης καυσίμου αποτελείται από έναν μηχανισμό στον οποίο πραγματοποιείται η μετατροπή του υδρογόνου και του οξυγόνου σε νερό, ενώ παράλληλα παράγεται θερμότητα και ηλεκτρισμός σύμφωνα με το Σχήμα 2.8. Ιστορικά η πρώτη κυψέλη καυσίμου φτιάχτηκε από τον Sir William Grove το 1839, ενώ αναπτύχθηκε σημαντικά 10 χρόνια μετά από την NASA στα διαστημικά σκάφη Τζέμινι και Απόλλων.^[56]

Hydrogen Fuel Cells



Σχήμα 2.8. Παραγωγή ηλεκτρισμού μέσω μιας κινόμενης καυσίμου που χρησιμοποιεί υδρογόνο ως καύσιμο. Διαθέσιμο από: [63].

Τεχνικές Παρασκευής & Χαρακτηρισμού Καταλυτικών Συστημάτων

3.1 Τεχνικές Παρασκευής

Οι καταλύτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές αντιδράσεις θα πρέπει να έχουν σωστή υφή, αντοχή στην τριβή και σχήμα ώστε να μπορέσουν να εφαρμοστούν σωστά στην διεργασία. Ως υφή περιγράφεται η καταλυτική επιφάνεια, η δομή των πόρων αλλά και η πυκνότητα όγκου του. Η υφή αποτελεί έναν από του σημαντικότερους παράγοντες στην παρασκευή των καταλυτών. Η αντίσταση της τριβής εξετάζεται στα επόμενα στάδια της παρασκευής του καταλύτη αλλά πρέπει επίσης να εξετάζεται και κατά την έναρξη της παρασκευής. Καταλαβαίνουμε λοιπόν ότι η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου παρασκευής του καταλύτη σε συνδυασμό με τις κατάλληλες μεταβλητές όπως τον χρόνο την θερμοκρασία κτλ. αποτελούν πολύ σημαντικό μέρος σε μια καταλυτική διεργασία.^[45]

3.1.1 Μέθοδος Sol-Gel

Γενικά ως μέθοδος sol-gel ονομάζεται η παρασκευή κεραμικών ή ανόργανων πολυμερών μέσω μετασχηματισμού από πρόδρομες υγρές ενώσεις σε ένα κολλοειδές διάλυμα «sol» σε ένα πήκτωμα που ονομάζεται «gel». Το αρχικό κολλοειδές διάλυμα πρόκειται για ένα αιώρημα στερεών σωματιδίων που βρίσκεται διασκορπισμένο σε ένα υγρό με σωματίδια τα οποία έχουν τουλάχιστον μία διάσταση σε μια περιοχή μεγέθους περίπου μεταξύ 1 nm έως 1 μm. Ο σχηματισμός του sol γίνεται μέσω υδρόλυσης και συμπύκνωσης προδρόμων μεταλλικών αλκοξειδίων. Ενώ το «gel» περιγράφεται ως ένα πήκτωμα δηλαδή ως υγρό ενθυλακωμένο σε στερεό. Πρόκειται για μία από τις πιο

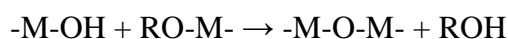
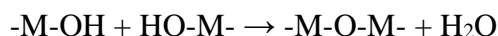
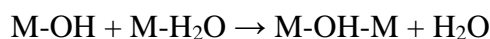
διαδεδομένες και ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους παρασκευής aerogel ή ξηροπηκτωμάτων.^[45]

Πιο αναλυτικά η σύνθεση sol-gel χρησιμοποιεί μονομεταλλικά αλκοξείδια $M(OR)_n$ ως πρόδρομες ενώσεις, τα οποία στην συνέχεια υδρολύονται έτσι ώστε να παράγουν πηκτώματα πολυμερών οξειδίων και έπειτα μετά από πύρωση στερεά οξειδίων.^[45]

Στο πρώτο στάδιο γίνεται μερική υδρόλυση του μονομεταλλικού αλκοξειδίου $M(OR)_n$ με σχηματισμό μονομερούς:



Στο δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται η συμπύκνωση κατά την οποία δημιουργούνται δεσμοί M-O-M, σχηματίζοντας έτσι ένα διάλυμα με αφυδάτωση. Το δεύτερο στάδιο περιγράφεται αναλυτικά σύμφωνα με:



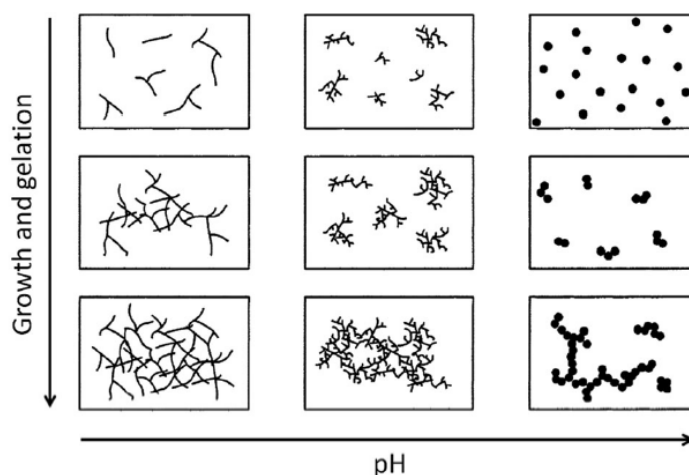
Στο τρίτο στάδιο καθώς εξελίσσεται ο πολυμερισμός και η διασύνδεση του μονομεταλλικού αλκοξειδίου, το ιξώδες του αρχίζει να αυξάνεται σταδιακά μέχρις ότου να επιτευχθεί το σημείο μετάβασης sol-gel. Στο συγκεκριμένο σημείο συμβαίνει μια απότομη αύξηση στο ιξώδες με αποτέλεσμα το σχηματισμό πηκτώματος από το οποίο με ξήρανση ή γήρανση (aging) σχηματίζεται ένα σταυρωτά συνδεδεμένο gel.

Για να επιτύχουμε την μέγιστη πυκνότητα στο πύκνωμα μπορούμε να εφαρμόσουμε την διαδικασία συμπύκνωσης κατά την οποία το πύκνωμα θερμαίνεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες από την θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης. Η διαδικασία της συμπύκνωσης επηρεάζεται από την σύνθεση και μορφολογία του πηκτώματος.^[45]

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την σύνθεση sol-gel είναι :

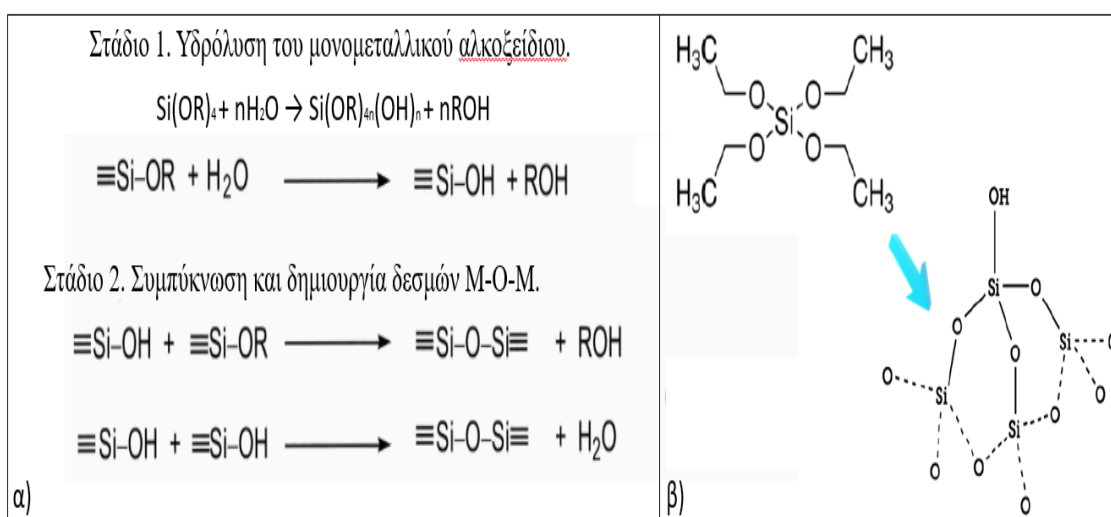
- ❖ το pH (Σχήμα 3.1)
- ❖ η αναλογία νερού προς αλκοξείδιο ($H_2O/ M(OR)_n$)

- ❖ ο χρόνος γήρανσης
- ❖ η φύση και ο αριθμός ατόμων άνθρακα της αλκυλομάδας
- ❖ το μέγεθος και η κατάσταση οξείδωσης του κατιόντος
- ❖ η θερμοκρασία



Σχήμα 3.1. Πως το pH επηρεάζει την ανάπτυξη και τη δομή του gel. Διαθέσιμο από: [45].

Για παράδειγμα με χρήση του αιθοξειδίου του πυρηνίου (TEOS) με συντακτικό τύπο $\text{Si}(\text{OEt})_4$ από το οποίο μετά την σύνθεση sol-gel παρασκευάζεται σίλικα SiO_2 .^[45]

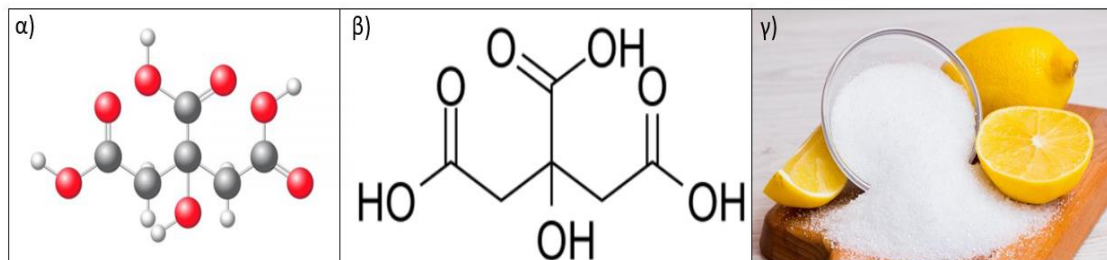


Σχήμα 3.2. α) Αντιδράσεις υδρόλυσης, συμπύκνωσης και δημιουργίας δεσμών M-O-M του TEOS. β) Σχηματισμός SiO_2 από την πρόδρομη ένωση TEOS. Διαθέσιμα από: [45].

3.1.2 Μέθοδος Sol-gel με τη Χρήση Κιτρικού Οξέος (Citrate sol-gel)

Το κιτρικό οξύ (Citric Acid-CA) είναι ένα ασθενές οργανικό τρικαρβοξυλικό οξύ. Το κιτρικό οξύ αποτελεί ένα από τα πιο φθηνά και ευρέως διαθέσιμα οξέα καθώς βρίσκεται εύκολα σε λεμόνια και άλλα εσπεριδοειδή.^[46] Εκτός

από αυτό, όμως κατέχει και κάποιες πολύ σημαντικές ιδιότητες όπως το ότι σχηματίζει χημικές ενώσεις συναρμογής με αρκετά μέταλλα (μεταλλικά σύμπλοκα κιτρικού οξέος).



Σχήμα 3.3 α)Μόριο κιτρικού οξέος β)Κιτρικό οξύ γ)Κιτρικό οξύ από λεμόνια. Διαθέσιμο από:[64].

Στην σύνθεση sol-gel με χρήση του κιτρικού οξέος, το κιτρικό οξύ και οι πρόδρομες ενώσεις των μετάλλων διασπώνται με ανάδευση στο νερό. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε μερικές περιπτώσεις απαιτείται η προσθήκη βάσεως όπως αμμωνία ή αιθυλένιο για να υπάρξει καλύτερη ρύθμιση του pH και σταθερότητα μεταξύ των δεσμών συναρμογής μεταξύ μεταλλικών ιόντων και κιτρικού οξέος. Η σωστή ρύθμιση του pH επηρεάζει έντονα την ομοιογένεια και την σταθερότητα των διαλυμάτων κιτρικού μετάλλου. Έπειτα, πραγματοποιείται θέρμανση και ανάδευση με σκοπό την εξάτμιση του νερού, έτσι ώστε να μείνει στο τέλος ένα οργανικό gel κιτρικού οξέος με «δεμένα» τα μεταλλικά κατιόντα σε συγκεκριμένες θέσεις. Οι δεσμοί που αναπτύσσονται μεταξύ των επιμέρους συμπλοκών είναι διαμοριακοί δεσμοί μεταξύ γειτονικών μορίων του κιτρικού οξέος.^[45]

Η κύρια χρήση της μεθόδου της sol-gel με κιτρικό οξύ είναι για την σύνθεση μεταλλικών οξειδίων σε σκόνη. Αξιοπρόσεκτο είναι πως η χρήση του κιτρικού οξέος στοχεύει στην ομοογενοποίηση και τη ίση διασπορά των διαφορετικών μεταλλικών ιόντων στο «gel», ενώ παράλληλα αποτελεί επιπρόσθετη πηγή ενέργειας με την καύση του κατά τη διαδικασία της πύρωσης. Η μετατροπή του «gel» σε μεταλλικό οξείδιο επιτυγχάνεται σε θερμοκρασία ανάλογη του συγκεκριμένου συστήματος με πύρωση. Με την χρησιμοποίηση αυτής της μεθόδου γίνεται εφικτή με πολύ απλό τρόπο η σύνθεση μεταλλικών οξειδίων όπως για παράδειγμα οι περοβσκίτες.^[45]



Εικόνα 3.1. Θέρμανση και ανάδευση με σκοπό την εξάτμιση του νερού.

3.2 Τεχνικές Χαρακτηρισμού

Ο χαρακτηρισμός των καταλυτικών δειγμάτων αποτελεί μια κύρια πτυχή στην ανάπτυξη ενός καταλύτη. Η αποσαφήνιση της δομής, της σύνθεσης και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των στερεών που χρησιμοποιούνται σε μια ετερογενή κατάλυση αποτελούν πολύ σημαντικό κομμάτι στην κατανόηση των σχέσεων που συνδέουν την καταλυτική απόδοση με τις καταλυτικές ιδιότητες. Η κατανόηση αυτών των σχέσεων είναι σημαντική για την ανάπτυξη πιο δραστικών, εκλεκτικών και ανθεκτικών καταλυτών, ενώ θεωρείται απαραίτητη για την ανάπτυξη και βελτιστοποίηση των συνθηκών αντίδρασης.

3.2.1 Περίθλαση Ακτινών-X (XRD)

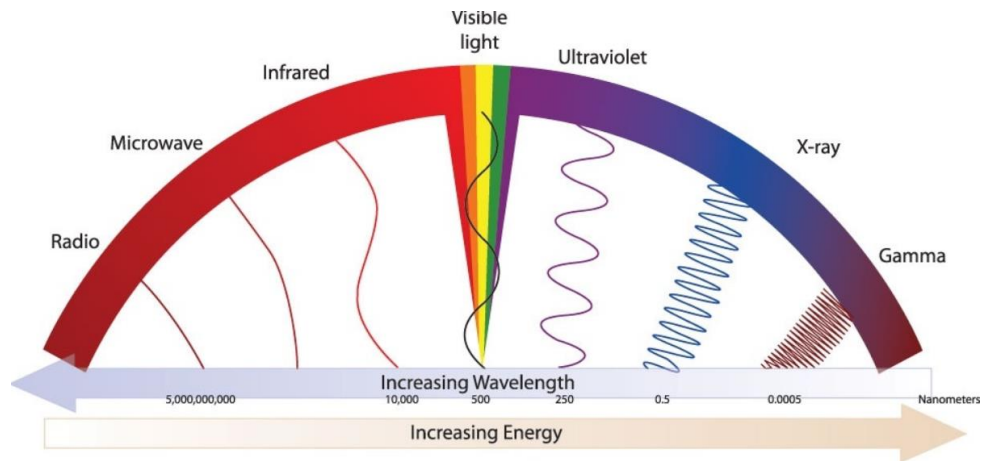
Η περιθλασιμετρία ακτινών X (X-Ray Diffraction, XRD) αποτελεί μια από τις βασικότερες μεθόδους ανάλυσης κρυσταλλικών ουσιών καθώς χρησιμοποιείται για την μελέτη και τον προσδιορισμό της ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης (κρυσταλλικής δομής ,φάσης) της ουσίας. Η αποτίμηση του κάθε κρυσταλλικού στερεού μπορεί να γίνει χάρη στον χαρακτηριστικό τύπο περιθλασιγράμματος του κάθε κρυσταλλικού στερεού το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως «δαχτυλικό αποτύπωμα» για την αναγνώριση του.



Εικόνα 3.2. α) Γερμανός φυσικός Wilhelm Conrad Röntgen. β) Γερμανός φυσικός Max von Laue. Διαθέσιμο από: [47] και [49].

Οι ακτίνες X ή ακτίνες Ρέντγκεν (Röntgen) ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον φυσικό και μηχανικό Wilhelm Conrad Röntgen στη Γερμανία στο πανεπιστήμιο του Wurzburg, ο οποίος τιμήθηκε αργότερα με βραβείο Νόμπελ φυσικής το 1901. [47] Ο Röntgen παρατήρησε καθώς πραγματοποιούσε πειράματα για τη σπουδή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των αερίων, πως μερικοί κρύσταλλοι του συμπλόκου Ba με $Pt(CN)_2$ τοποθετημένοι κοντά σε σωλήνα εκκένωσης και καλυμμένοι με μαύρο χαρτί ξεκίνησαν να φθορίζουν κατά την έναρξη της εκκένωσης. Με την εξέταση των σκιών που εμφανίστηκαν από τις ακτίνες, ο Röntgen μπόρεσε να εντοπίσει τη προέλευση των ακτινών από τα τοιχώματα του σωλήνα που χρησιμοποίησε. Έπειτα, η ονομασία των ακτινών X άγνωστες δηλαδή δόθηκε από την ερευνητική ομάδα του Röntgen. Οι ακτίνες X παρουσίασαν ξεκάθαρες ομοιότητες με τις ακτίνες του φωτός αλλά δεν παρουσίασαν καμία κοινή ιδιότητα με αυτές της θεμελιωμένης κυματικής οπτικής. Τα μεταγενέστερα χρόνια οι ακτίνες X βρήκαν εφαρμογή σε πολλούς επιστημονικούς τομείς με την πιο γνωστή και κοινή εφαρμογή να είναι οι ιατρικές ακτινογραφίες.^[48]

Οι ακτίνες X προέρχονται από ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με πολύ μικρότερα μήκη κύματος $0,01-10 \text{ \AA}$ σε σχέση με αυτό του ορατού φάσματος. Το εύρος μήκους κύματος των ακτινών X κυμαίνεται μεταξύ 10^{-9} και 10^{-12} m με αντίστοιχο εύρος συχνότητας $3 \cdot 10^{16} \text{ Hz}$ με $3 \cdot 10^{19} \text{ Hz}$. Το μήκος κύματος είναι αντιστρόφως ανάλογο με την συχνότητα πράγμα που σημαίνει ότι όσο μικρότερο μήκος κύματος τόσο υψηλότερη συχνότητα. Στην ανάλυση με ακτίνες X γίνεται χρήση μήκους κύματος με εύρος από 1 μέχρι 10 \AA .



Σχήμα 3.4. Μήκη κύματος αρκετών ακτινοβολιών σε σχέση με την συχνότητα και την αυξανόμενη ενέργεια. Διαθέσιμο από:[65].

Ο πιο συνήθης τρόπος παραγωγής ακτίνων X εντοπίζεται εντός του κενού και επιτυγχάνεται με ηλεκτρόνια τα οποία έχουν αναπτύξει μεγάλη ταχύτητα και προσπίπτουν σε μία μεταλλική επιφάνεια. Η ταχύτητα των ηλεκτρονίων προσδίδεται με ανάπτυξη τάσης ηλεκτρικού ρεύματος ανάμεσα σε μία άνοδο και μια κάθοδο. Ουσιαστικά, θερμαίνεται η κάθοδο που αποτελείται από μεταλλικά νήματα με αποτέλεσμα την διέγερση των ηλεκτρονίων λόγω της διαφοράς τάσης. Τα εν λόγω ηλεκτρόνια διεγείρονται και προσπίπτουν με μεγαλύτερη ταχύτητα από αυτή των τροχιακών τους στην άνοδο (συνήθως αποτελείται από Co, Fe, Cu ή Mo), η οποία αρχίζει και εκπέμπει με την σειρά της ακτίνες X.^[48]

Η περίθλαση μιας ακτινοβολίας είναι το αποτέλεσμα της πρόσπτωσης της ακτινοβολίας σε κάποιο «μοντέλο» το οποίο συγκροτείται από παράλληλα ανοίγματα ίσου πλάτους d . Ο Γερμανός φυσικός Max von Laue το 1912 πρότεινε την χρήση φυσικών κρυστάλλων σαν «μοντέλα» περίθλασης. Η πρόταση αυτή ειπώθηκε, γιατί η διάταξη των ατόμων μπορεί να θεωρηθεί ως μια σειρά παράλληλων κρυσταλλογραφικών επιπέδων (αποστάσεις της τάξεως του του 1 \AA), που σημαίνει ότι οι αποστάσεις κρυσταλλογραφικών επιπέδων στα κρυσταλλικά στερεά είναι αντίστοιχες με τα μήκη κύματος των ακτίνων X πράγμα που χρήζει τις εν λόγω ακτίνες κατάλληλες σε μελέτες κρυσταλλογραφικών υλικών. Ο Max von Laue δύο χρόνια αργότερα βραβεύτηκε με Νόμπελ φυσικής για αυτή του την επιστημονική ανακάλυψη.^[48]

Συνεπώς, κατέχοντας το μήκος της ακτινοβολίας X (λ), μπορούμε εύκολα να υπολογίσουμε τα διαστήματα μεταξύ 2 κρυσταλλογραφικών επιπέδων (d) σε ένα

κρυσταλλικό σώμα και η κρυσταλλική δομή να χρησιμοποιηθεί ως μοναδικό «μοντέλο» περίθλασης. Το φάσμα της περίθλασης μπορούν να αποτυπωθούν με δύο τρόπους είτε σαν 3D πλέγμα φωτεινών σημείων, είτε σαν ομόκεντροι κύκλοι επάνω σε ειδική φωτογραφική ταινία ή φιλμ. Το 1912 ο William Henry Bragg και ο γιός του Sir William Lawrence Bragg διατύπωσαν τον θεμελιώδη νόμο του Bragg (Σχήμα 3.5), στον οποίο αναφέρεται η αναγκαία συνθήκη για τον αν υπάρχει συμβολή μέγιστης έντασης, η οποία είναι:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \eta \mu \theta$$

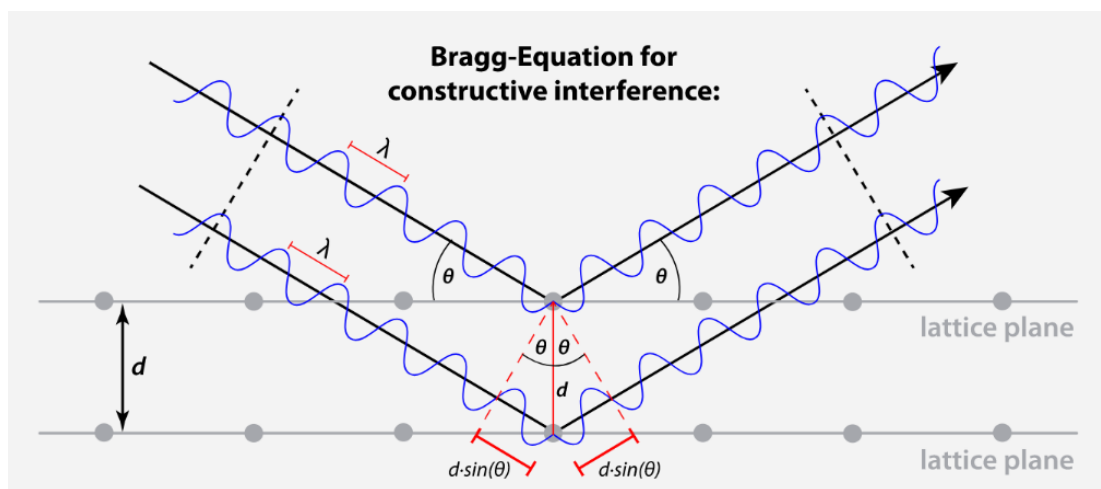
όπου :

n =Ακέραιος αριθμός με τιμές 0,1,2,3,4 (παριστάνει την τάξη της ανάκλασης),

λ =Μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας X,

θ =Γωνία της προσπίπτουσας ακτινοβολίας X,

d =Απόσταση μεταξύ των κρυσταλλογραφικών επιπέδων.



Σχήμα 3.5. Νόμος του Bragg δηλαδή της περίθλασης των ακτίνων-X από παράλληλα στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα ενός κρυστάλλου. Διαθέσιμο από: [66].

Η κύρια χρήση της περίθλασης των ακτίνων X είναι για την ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση των φάσεων σε κάποιον κρυσταλλικό στερεό φορέα καθώς και του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας του. Η μέτρηση και λήψη των φασμάτων XRD γίνεται με χρήση περιθλασίμετρου.^[48] Πρόσθετα, η περίθλαση των ακτίνων X μπορεί να βρει εφαρμογή και στην εκτίμηση του μέσου μεγέθους του κρυστάλλου. Αυτό επιτυγχάνεται καθώς σε κρυσταλλικά μεγέθη κάτω από 100 nm οι κορυφές XRD

είναι έντονες και πλατιές. Για τον υπολογισμό των μέσων σωματιδιακών μεγεθών γίνεται εφαρμογή της εξίσωσης Debye – Scherrer:

$$D=0.89*\lambda/(B_0^2-B_e^2)^{1/2}*\sigma\eta\theta$$

Όπου:

B_0 =μετρούμενο πλάτος γραμμής περίθλασης

B_e =πλάτος κρυσταλλωμένου δείγματος αναφοράς

Από την άλλη πλευρά ο χαρακτηρισμός XRD στη δομική ανάλυση στερεών παρουσιάζει και μερικούς περιορισμούς οι οποίοι είναι :

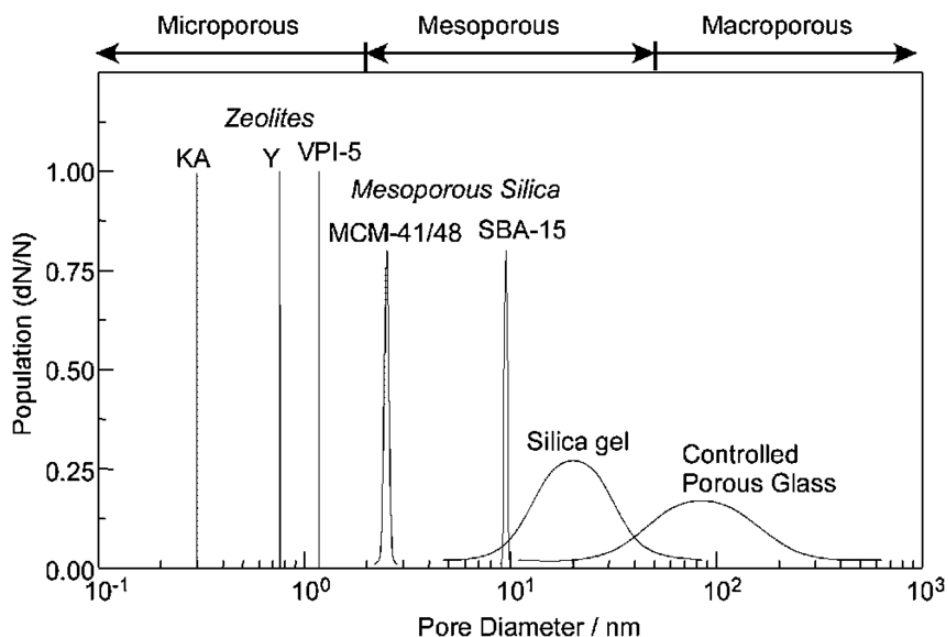
- Μπορεί να ανιχνεύσει μόνο κρυσταλλικές φάσεις.
- Ανιχνεύει μόνο υψηλές συγκεντρώσεις κρυσταλλικής φάσης στο δείγμα.
- Ανιχνεύει μαζικές φάσεις και όχι επιλεκτικά τις επιφανειακές δομές.
- Δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση ενδιάμεσων αντίδρασης σε καταλυτικές επιφάνειες.

3.2.2 Μέτρηση της Ολικής Ειδικής Επιφάνειας (BET)

Τα ειδικά χαρακτηριστικά όπως η πορώδης υφή και η ειδική επιφάνεια των στηριγμένων καταλυτών εξαρτώνται άμεσα από τις αντίστοιχες ιδιότητες των φορέων-υποστρωμάτων τους. Η καταλυτική τους συμπεριφορά επηρεάζεται από τις παραπάνω ιδιότητες διότι καθορίζουν τον αριθμό των δραστικών θέσεων στην καταλυτική επιφάνεια και επηρεάζουν την ταχύτητα μεταφοράς των αντιδρώντων με κατεύθυνση προς την εσωτερική καταλυτική επιφάνεια. Επίσης παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό στην εναπόθεση κωκ ή άλλων ρύπων. Σχεδόν ολόκληρη η επιφάνεια ενός στερεού καταλύτη, όπου βρίσκονται οι δραστικές θέσεις οφείλεται από την εσωτερική επιφάνεια των πόρων τους. Η ειδική επιφάνεια των πόρων ενός καταλύτη, που δημιουργείται από πολλούς και μικρούς πόρους, καθορίζεται από τον αριθμό και το μέγεθος των πόρων που κατέχει ο κάθε στερεός καταλύτης. Οι πόροι που περιγράφονται παραπάνω μπορούν να εμφανίσουν αρκετά περίπλοκες κατανομές μεγέθους. Ανάλογα με το μέγεθος των πόρων τους μπορούν να διακριθούν σε 3 κατηγορίες:

- ❖ Μικροπόρους με μέση διάμετρο πόρων $d < 2 \text{ nm}$
- ❖ Μεσοπόρους με μέση διάμετρο πόρων $2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$

❖ Μακροπόρους με μέση διάμετρο πόρων $d > 50$ nm



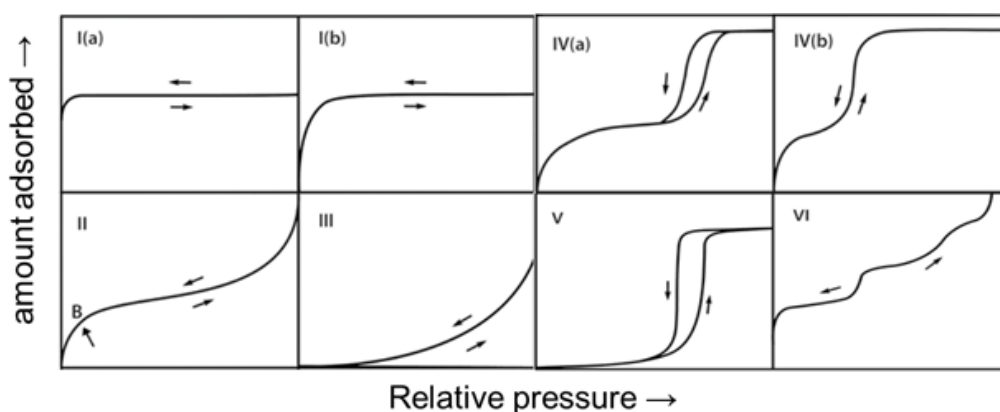
Σχήμα 3.6. Ταξινόμηση πορωδών υλικών σε μικροπορώδη, μεσοπορώδη και μακροπορώδη υλικά σύμφωνα με τις διαμέτρους των πόρων τους. Διαθέσιμο από: [67].

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ολικής ειδικής επιφάνειας των φορέων και των καταλυτών που σχετίζονται με τους πόρους πραγματοποιείται μέσω της μέτρησης των ισόθερων καμπυλών προσρόφησης-εκρόφησης του αζώτου N_2 σε θερμοκρασία $-196^\circ C$ υγρού αζώτου, με τη μέθοδο B.E.T. Αν και έχουν αναπτυχθεί και άλλα διάφορα μοντέλα με σκοπό την ανάλυση δεδομένων προσρόφησης όπως $-plot$, H-K (Horvath-Kavazoe) και B.J.H (Barrer, Joiyner, Halenda), η μέθοδος B.E.T (Brunauer, Emmet, Teller) είναι αυτή που χρησιμοποιείται πιο συχνά για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας. Από την άλλη πλευρά, οι μέθοδοι ανάλυσης $-plot$ και B.J.H χρησιμοποιούνται συχνότερα για τον υπολογισμό του όγκου των πόρων, μικροπόρων ($d < 2$ nm) και μακροπόρων ($d > 50$ nm), αντίστοιχα. Κατανοώντας την πολυπλοκότητα της δομής των πόρων σε υψηλές καταλυτικές ειδικές επιφάνειες, έχουν προκύψει έξι τύποι ισόθερων προσρόφησης σύμφωνα με μια κατάταξη κατά IUPAC (Σχήμα 3.7), από τα οποία μόνο τέσσερα συναντούμε συνήθως στην κατάλυση:

1. Οι τύποι I(a) και I(b), οι οποίοι είναι χαρακτηριστικοί μικροπορώδους στερεού, κατά την οποία η πλήρωση των πόρων πραγματοποιείται πολύ γρήγορα σε

τριχοειδείς μικροπόρους και δεν διακρίνεται από τη διαδικασία σχηματισμού μονοστιβάδων.

2. Ο τύπος II, ο οποίος αφορά τα τυπικά μακροπορώδη στερεά, κατά τον οποίο οι επικρατούσες διαδικασίες προσρόφησης αποτελούν τον σχηματισμός μιας μονοστιβάδας σε αρκετά χαμηλές σχετικές πιέσεις, ακολουθούμενη από μια βαθμιαία και αλληλεπικαλυπτόμενη συμπίκνωση πολλαπλών στρώσεων με την παράλληλη αύξηση της πίεσης.
3. Οι τύποι IV(a) και IV(b), οι οποίοι εμφανίζονται αρκετές φορές σε μεσοπορώδη στερεά, κατά τη οποία η συμπίκνωση μέσω της μετάβασης φάσης από αέριο σε υγρό στο εσωτερικό των πόρων εμφανίζεται σε συγκεκριμένη τιμή πίεσης από κανόνες τύπου Kelvin. Η δυσκολία της απομάκρυνσης του υγρού από τους πόρους οδηγεί στην «καθυστέρηση» της εκρόφησης και έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός βρόγχου υστέρησης αρκετά χαρακτηριστικού για τα μεσοπορώδη υλικά με μέγεθος πόρων 4 nm - 50 nm.
4. Τέλος ο τύπος VI, ο οποίος αντιστοιχεί σε ομοιόμορφα υπερμικροπορώδη στερεά, κατά τα οποία η πίεση προσρόφησης εξαρτάται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ επιφανειακού-προσροφητικού και προβάλλει ισόθερμες με διάφορα βήματα. Το καθένα από αυτά αντιστοιχεί στην προσρόφηση μιας ομάδας ενεργειακών ομοιόμορφων θέσεων.



Σχήμα 3.7 Κατάταξη ισόθερμων προσρόφησης κατά IUPAC. Διαθέσιμο από: [68].

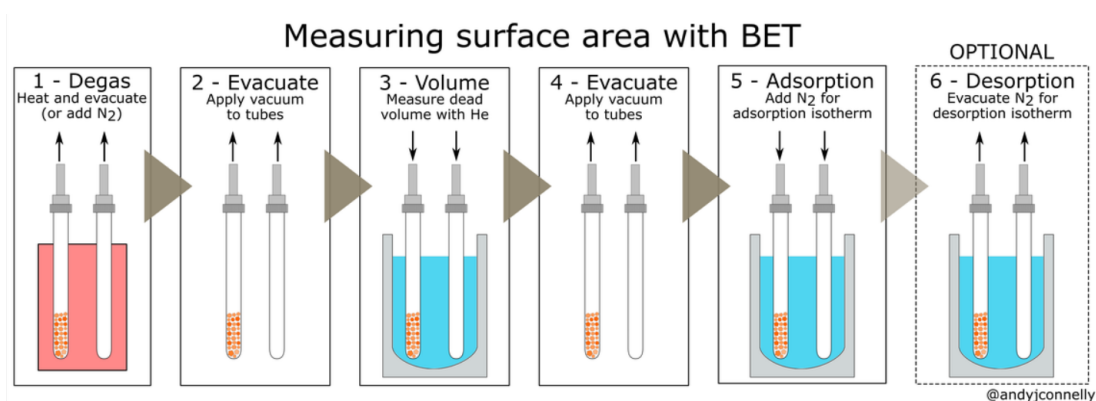
Έπειτα, όσο αναφορά την πειραματική διαδικασία για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας ενός καταλύτη θα πρέπει να υπάρξει ιδιαίτερη προσοχή σε μερικά

σημεία όπως στην ακριβή ζύγιση του καταλύτη και στον ακριβή προσδιορισμό του όγκου του αζώτου το οποίο προσροφάται στην επιφάνεια του δείγματος σε διάφορες πιέσεις με την βοήθεια της στατικής μεθόδου.

Η πειραματική διάταξη για την εφαρμογή της στατικής μεθόδου προσδιορισμού της ολικής ειδικής επιφάνειας αποτελείται από τα εξής μέρη:

- ❖ Ένας θάλαμος με γνωστό όγκο.
- ❖ Μία κυψελίδα από γυαλί στην οποία θα τοποθετηθεί το δείγμα.
- ❖ Μανδύας θέρμανσης για την κυψελίδα.
- ❖ Σύστημα παροχής αδρανών αερίων π.χ. αζώτου N_2 , ήλίου He .
- ❖ Όργανο μέτρησης πίεσης.
- ❖ Σύστημα κενού.
- ❖ Δοχείο Dewar με υγρό άζωτο.

Σε πρώτο στάδιο, το δείγμα τοποθετείται σε κυψελίδα η οποία έχει προζυγιστεί, τοποθετείται γύρω της ο θερμαντικός μανδύας και ακολουθεί απαέρωση με τη βοήθεια του συστήματος κενού σε θερμοκρασιακό εύρος $150^{\circ}C$ με $200^{\circ}C$, με σκοπό τον καθαρισμό της επιφάνειας του δείγματος από τυχόν προσροφημένα αέρια. Το άκρο της κυψελίδας βυθίζεται υπό υγρό άζωτο N_2 και έπειτα εισέρχεται στο θάλαμο ήλιο He και καταγράφεται η πίεσή του με κλειστή τη στρόφιγγα που βρίσκεται μεταξύ του θαλάμου και της κυψελίδας. Ανοίγοντας την στρόφιγγα το ήλιο He απομακρύνεται με τη βοήθεια του συστήματος κενού.



Σχήμα 3.8. Διάταξη πειραματικής διαδικασίας μέτρησης ειδικών επιφανειών. Διαθέσιμο από: [69].

Η στρόφιγγα φράζει και εισέρχεται άζωτο N₂ στο θάλαμο. Αφού καταγραφεί η πίεσή του βρίσκεται, ανοίγει και πάλι η στρόφιγγα που συνδέει την κυψελίδα με το θάλαμο. Ένα μέρος αζώτου N₂ που θα εισέρχεται στην κυψελίδα προσροφάτε από την επιφάνεια του δείγματος. Ο υπολογισμός του όγκου μπορεί να γίνει εύκολα, καθώς γνωρίζουμε πλέον τον κενό όγκο της κυψελίδας και μπορούμε να μετρήσουμε την πίεση του συστήματος μετά την αποκατάσταση ισορροπίας. Μετά την επανάληψη της διαδικασίας ακόμη δύο φορές προκύπτουν τα πειραματικά δεδομένα που χρειάζονται για τον προσδιορισμό της επιφάνειας του δείγματος. Σε τελικό στάδιο, απομακρύνουμε την κυψελίδα με το δείγμα από το όργανο, πραγματοποιείται ζύγιση ακριβείας και αφαιρώντας το βάρος της αρχικής ζύγισης πριν την τοποθέτηση του δείγματος είναι δυνατός ο προσδιορισμός της ειδικής του επιφάνειας.

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων γίνεται με χρήση της εξίσωσης των τέλειων αερίων. Με τον τρόπο αυτό υπολογίζονται για τις διάφορες τιμές των πιέσεων ισορροπίας, P, του N₂, οι αντίστοιχες τιμές των όγκων, V, του ροφημένου N₂. Τα αποτελέσματα αυτά αντικαθίστανται στην παρακάτω εξίσωση B.E.T.:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_o}$$

Όπου:

P: η πίεση ισορροπίας του αζώτου N₂,

P_o: η πίεση κορεσμού του αζώτου N₂ στη θερμοκρασία που διεξάγεται το πείραμα,

V: ο όγκος του ροφημένου αερίου σε πίεση P,

V_m: ο ροφημένος όγκος του αερίου που αντιστοιχεί σε μονοστιβαδική κάλυψη,

C: σταθερά που εξαρτάται από τις θερμοότητες ρόφησης, Q₁, και υγροποίησης, Q₂, του αερίου

(C = e^{-(Q₁-Q₂)/RT}).

Στην περίπτωση ικανοποίησης της εξίσωσης B.E.T το διάγραμμα του P/V(P_o - P) συναρτήσει του P/P_o παρέχει μια ευθεία με κλίση A=(C-1)/V_m·C και τεταγμένη επί την αρχή B=1/V_m·C. Με τον συνδυασμό των δύο αυτών αυτές σχέσεων μπορεί να υπολογιστεί ο ροφημένος όγκος V_m που ισούται με:

$$V_m = \frac{1}{A+B} \text{ σε cm}^3 \text{ ανά g}$$

Με τη βοήθεια της παρακάτω σχέσης υπολογίζουμε την ειδική επιφάνεια του καταλύτη (SSA).

$$SSA = \frac{s \cdot V_m \cdot N_A}{V_m \cdot m} \text{ σε cm}^3 \text{ ανά g}$$

Όπου:

s : η διατομή του μορίου του αζώτου ($16.2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 = 16.2 \text{ \AA}^2$),

N_A : ο αριθμός του Avogadro,

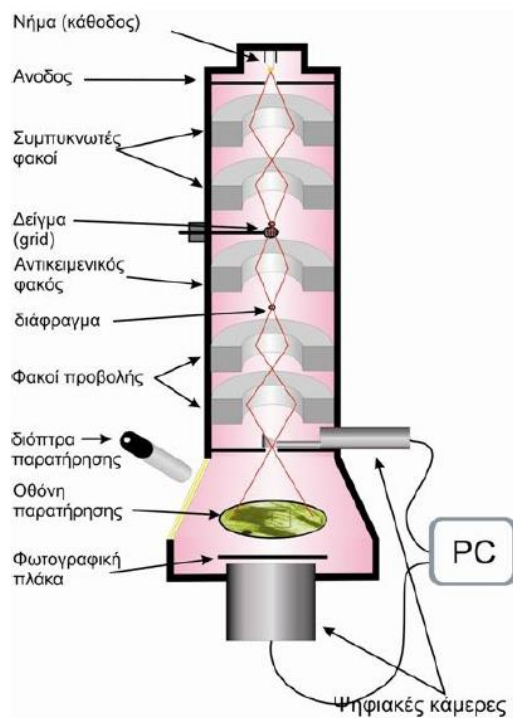
V_m : ο γραμμομοριακός όγκος των αερίων,

m : η μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε

3.2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (Transmission Electron Microscopy-TEM) αποτελεί σήμερα μια εξαιρετικά χρήσιμη δομική τεχνική χαρακτηρισμού, καθώς μπορεί να παρέχει μορφολογικές, δομικές και συνθετικές πληροφορίες για ένα ευρύ φάσμα μεγεθύνσεων. Το TEM μπορεί να λειτουργήσει με δύο τρόπους, ο πρώτος τρόπος είναι με μια λειτουργία φωτεινού πεδίου (Bright Field – BF) όπου η ένταση της μεταδιδόμενης δέσμης δίνει μια εικόνα σε δύο διαστάσεις 2D της πυκνότητας ή του πάχους του δείγματος, ενώ ο δεύτερος τρόπος αποτελεί μια λειτουργία σκοτεινού πεδίου (Dark field – DF) όπου και μπορεί να καταγραφεί το φάσμα περίθλασης ηλεκτρονίων.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM), η ηλεκτρονική μικροσκοπία μετάδοσης υψηλής ανάλυσης (HRTEM) και η μικροσκοπία ηλεκτρονικής μετάδοσης σάρωσης (STEM) μπορούν να μας παράσχουν πληροφορίες σχετικά με τις δομή και την σύνθεση στην κλίμακα του ατόμου. Μπορεί να επιτευχθεί εύκολα ανάλυση κάτω από 2 Å. Ωστόσο, τα δείγματα στο TEM πρέπει να είναι λεπτότερα από 2000 Å, αφού τα ηλεκτρόνια αλληλοεπιδρούν έντονα με την ύλη και μπορούν να απορροφήσουν πλήρως από παχιά σωματίδια. Λαμβάνοντας υπόψιν ότι η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης έχει υψηλότερη ανάλυση από τη δοκιμή τεχνική χαρακτηρισμού SEM δηλαδή κάτω από 0.1 nm, χρησιμοποιείται συχνά για την απεικόνιση νανοδομημένων καταλυτών, όπως για παράδειγμα σωματίδια μεταλλικών οξειδίων και καταλύτες με μεσοπορώδη δομή (mesoporous structure).

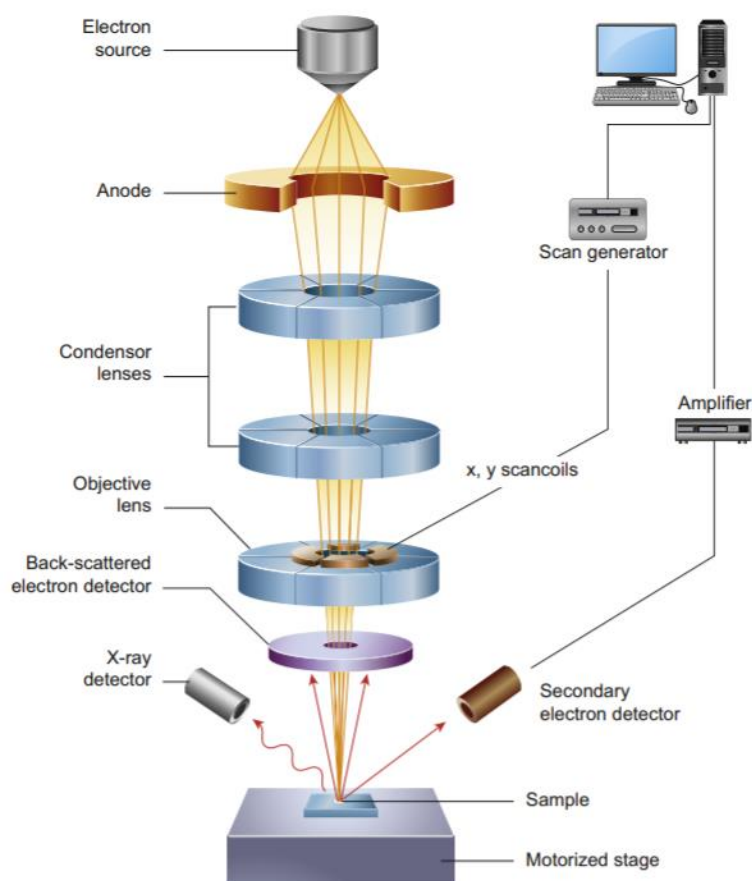


Σχήμα 3.9. Σχηματική παράσταση ενός TEM. Διαθέσιμο από: [55].

Η ακτίνα ηλεκτρονίων στο TEM παράγεται από μια κάθοδο που θερμαίνεται από ένα ρεύμα. Τα ηλεκτρόνια στη συνέχεια προσροφούνται με υψηλή τάση 50 kV - 150 kV στην άνοδο και στη συνέχεια επιταχύνονται. Το σύστημα φακών αποτελείται από ηλεκτρονικά πηνία που παράγουν ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Η ακτίνα εστιάζεται αρχικά από έναν συμπυκνωτικό φακό και στη συνέχεια περνά μέσα από το δείγμα, όπου εκτρέπεται μερικώς ανάλογα με την πυκνότητα ηλεκτρονίων του αντικείμενου που εξετάζεται. Αφού περάσει από το δείγμα, τα διάσπαρτα ηλεκτρόνια συλλέγονται από ένα αντικείμενο και σχηματίζεται μια εικόνα, η οποία στη συνέχεια διευρύνεται με ένα πρόσθετο σύστημα φακών το οποίο ονομάζεται προβολικό. Τέλος η σχηματιζόμενη εικόνα γίνεται ορατή σε μια οθόνη φθορισμού. Παρόλα αυτά το TEM παρουσιάζει κάποιους περιορισμούς καθώς απαιτεί ειδικά παρασκευάσματα, η δέσμη ηλεκτρονίων του παρουσιάζει συχνά αλλαγές στο δείγμα λόγω τοπικής θέρμανσης που προκαλούνται από ηλεκτρονικές διεγέρσεις ή αποθέσεις ρύπων και τέλος απαιτείται ειδική στατιστική ανάλυση μεγάλου βαθμού εικόνων για την λήψη συμβατικών πληροφοριών που σχετίζεται με το μέγεθος των σωματιδίων.

3.2.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM), αποτελεί μια δομική τεχνική χαρακτηρισμού στην οποία τα διασκορπισμένα ηλεκτρόνια καταγράφονται ως συνάρτηση της θέσης της πρωτεύουσας δέσμης ηλεκτρονίων. Πιο αναλυτικά, τα όργανα SEM μπορούν να έχουν αναλύσεις έως και 5 nm, αλλά τις περισσότερες φορές το SEM είναι καλό μόνο για την απεικόνιση των σωματιδίων και των επιφανειών μεγέθους σε κάποια συγκεκριμένα μικρόμετρα. Στην συγκεκριμένη δομική τεχνική χαρακτηρισμού μπορεί να γίνει χρήση πρόσθετης στοιχειακής ανάλυσης μέσω ανάλυσης της διασποράς ενέργειας των εκπεμπόμενων ακτίνων X (Energy dispersive X-ray Spectroscopy – EDX or EDS) από το δείγμα και με αυτόν τον τρόπο να επιτευχθεί η στοιχειακή ποιοτική και ποσοτική ανάλυση ενός δείγματος.

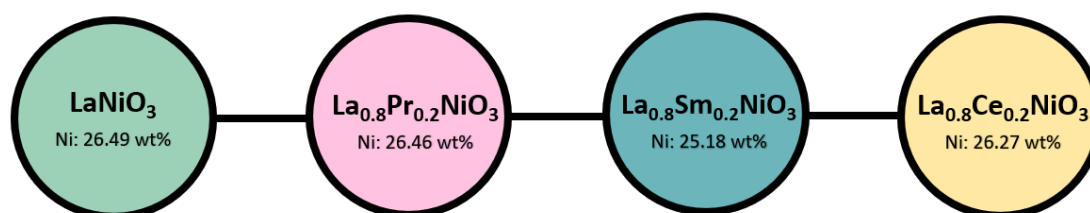


Σχήμα 3.10. Σχηματικό διάγραμμα των βασικών στοιχείων ενός μικροσκοπίου SEM. Διαθέσιμο από: [55].

Πειραματικό Μέρος

4.1 Σύνθεση Καταλυτών

Η σύνθεση καταλυτών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της μεθόδου Citrate sol-gel, όπου παρασκευάστηκαν οι καταλύτες με δομή περοβσκίτη τύπου LaNiO_3 . Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν φαίνονται στο Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1. Πυρωμένοι και οι ανηγμένοι καταλύτες με δομή περοβσκίτη τύπου LaNiO_3 .

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η διάλυση του $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και τα άλλα νιτρικά μέταλλα ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε 100 ml απιονισμένου νερού ($\text{d-H}_2\text{O}$) σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml και τοποθετήθηκε στο διάλυμα μαγνητικός αναδευτήρας με σκοπό την συνεχή περιστροφική ανάδευση. Ο χρόνος αναμονής που τηρήθηκε μετά από κάθε προσθήκης νέας ουσίας ήταν ίσος με 5 min. Σε όλη την διάρκεια πραγματοποιήθηκε συνεχής ανάδευση του διαλύματος. Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκε προσθήκη του κιτρικού οξέος (citric acid) σε αναλογία moles κιτρικό οξύ: συνολικά mol μετάλλων = 1.5:1 και πραγματοποιήθηκε ανάδευση για άλλα 15 min.

Έπειτα μετά την πραγματοποίηση της ανάδευσης, το υδατικό διάλυμα μεταφέρθηκε σε υδατόλουτρο που βρίσκεται σε θερμοκρασία ίση με 80°C και συνεχίζεται η ανάδευση ώσπου την απομάκρυνση του περισσότερου νερού με σκοπό τη δημιουργία ενός είδος «γέλης». Η ανάδευση για τη δημιουργία της «γέλης» διαρκεί περίπου 3 με 5 ώρες. Στη συνέχεια, η «γέλη» χύθηκε μέσα σε μία κεραμική κάψα

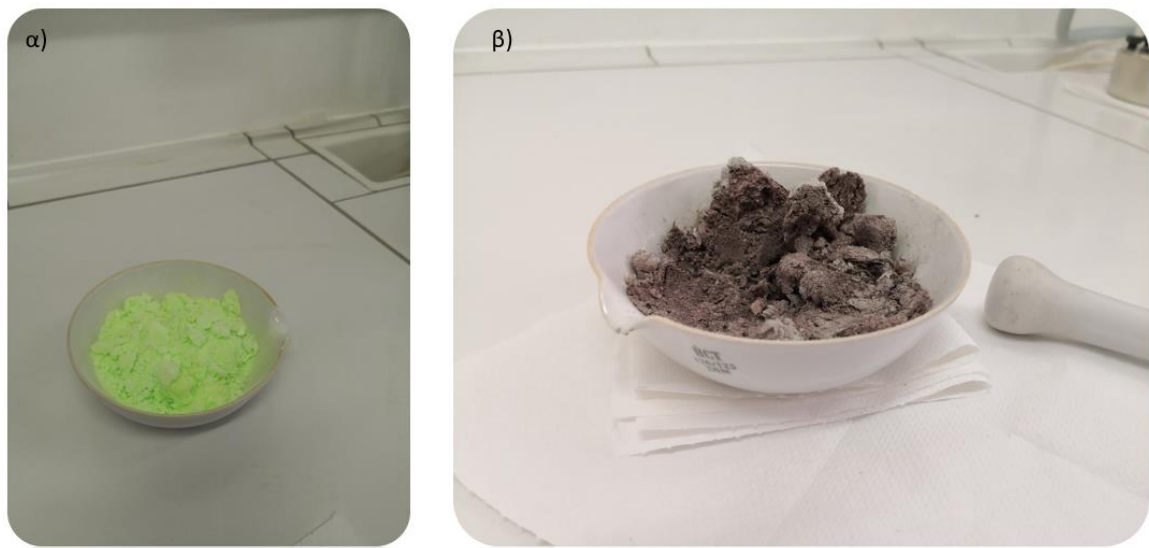
κατασκευασμένη από πορσελάνη και μεταφέρθηκε σε ξηραντήρα για ξήρανση στην θερμοκρασία των 120°C όπου και αφήνεται για ένα ολόκληρο βράδυ.



Εικόνα 4.1. Σφαιρική κιτρική ξηρογέλη μετά από ξήρανση στους 120°C.

Την επόμενη μέρα, αφού έχει πραγματοποιηθεί η διαδικασία της ξήρανσης, δημιουργήθηκε μάζα με σχήμα «σφαίρας» με κιτρική ξηρογέλη (xerogel) όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.1. Έπειτα με την χρήση ενός γουδι, θρυμματίστηκε η ξηρογέλη με απώτερο σκοπό την ομογενοποίηση της. Μετά την διαδικασία της ομογενοποίησης με στόχο την καύση των κιτρικών πραγματοποιήθηκε πύρωση με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας στους 400°C για χρονικό διάστημα 1 ώρας. Εφόσον έχει περάσει η 1 ώρα, πραγματοποιείται μετάβαση στην τελική θερμοκρασία των 900°C, όπου και το στερεό αφήνεται για άλλες 4 ώρες.

Τέλος, μετά την διαδικασία της πύρωσης έγινε ομογενοποίηση του νανοκρυσταλλικού στερεού χρησιμοποιώντας πάλι ένα γουδί μέχρι να γίνει σε μορφή «powder» και έπειτα τοποθετήθηκε σε ένα καθαρό μπουκαλάκι (φιαλίδιο) όπου πραγματοποιήθηκε η τελική ζύγιση.



Εικόνα 4.2. Ομογενοποίηση στερεού με γουδί α) πριν και β) μετά την τελική πύρωση.

4.2 Χαρακτηρισμός Καταλυτών

4.2.1 Περιθλασιομετρία Ακτινών -X

Η κρυσταλλική δομή των εμπλουτισμένων καταλυτών προσδιορίστηκε με την εφαρμογή της τεχνικής περιθλασιομετρίας ακτίνων X (XRD), χρησιμοποιώντας ένα περιθλασίμετρο τύπου ThermoAl στα 40 kV και 30 mA με ακτινοβολία Cu K α ($\lambda = 0.154178$ nm). Τα περιθλασιομετρικά γραφήματα καταγράφηκαν στην περιοχή $2\theta=2-70^\circ$ με ρυθμό σάρωσης 0.04° σε 1.2 min^{-1} . Η αναγνώριση του προτύπου περίθλασης πραγματοποιήθηκε με σύγκριση με γνωστές δομές στη βάση δεδομένων του Διεθνούς Κέντρου για τα δεδομένα περίθλασης. Ο προσδιορισμός του μεγέθους των σωματιδίων διαφορετικών φάσεων έγινε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer.

4.2.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης

Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) πραγματοποιήθηκε με τη χρήση μικροσκοπίου 200 kV G2 20 S-Twin Tecnaί με πηγή ηλεκτρονίων LaB6 εφοδιασμένο με φακό "SuperTwin®" που επιτρέπει ανάλυση από σημείο σε σημείο 0.24 nm. Η ενεργειακή διασπορά φασματοσκοπίας ακτίνων X (EDS). Ο ανιχνευτής HAADF επιτρέπει τη λήψη εικόνων STEM-HAADF με αντίθεση ατομικού αριθμού για υψηλές γωνίες σκέδασης των ηλεκτρονίων. Για την προετοιμασία των δειγμάτων για μελέτες μικροσκοπίου μετάδοσης ηλεκτρονίου, σκόνη καταλύτη διασκορπίστηκε σε νερό milli-Q. Οι παρατηρήσεις TEM υψηλής ανάλυσης (HR-TEM) πραγματοποιήθηκαν

χρησιμοποιώντας μια FEI TITAN3 εικόνα διορθωμένη (60–300 kV) TEM που λειτουργούσε στα 300 kV. Για την προετοιμασία του δείγματος, το εναιώρημα νανοσωματιδίων αραιώθηκε με αιθανόλη και υπερηχητικοποιήθηκε για 30 δευτερόλεπτα πριν από τη χύτευση 5 μL σε ένα πλέγμα TEM άνθρακα.

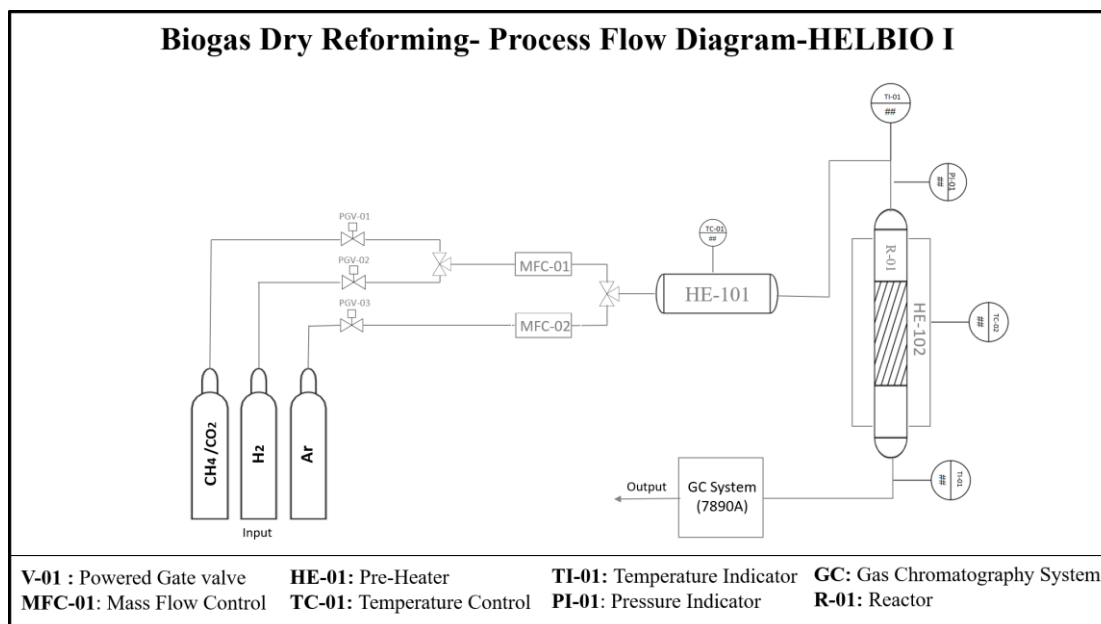
4.3 Πειραματική Διάταξη

Αρχικά, η πειραματική διάταξη ξεκινάει με τρεις φιάλες, μια του βιοαερίου (CH_4/CO_2), μια του υδρογόνου H_2 και μία του αδρανές αργού Ar . Με την χρήση μανομέτρων ελέγχουμε τις πιέσεις των αερίων στο σύστημα μας. Στο ρεύμα του υδρογόνου και του βιοαερίου υπάρχουν δύο βαλβίδες, έτσι ώστε να μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε ένα από τα δύο αέρια ανάλογα την διεργασία που θέλουμε να πραγματοποιήσουμε στον αντιδραστήρα, το υδρογόνο H_2 για αναγωγή και το βιοαέριο για αναμόρφωση. Η ροή του ρεύματος αυτού ελέγχεται από ηλεκτρονικό ροόμετρο που ρυθμίζεται ηλεκτρονικά από τον υπολογιστή και το ίδιο ισχύει για την ροή του αργού Ar . Έπειτα, οι δύο ροές αναμειγνύονται σε βάνα ανάμιξης και μεταφέρονται ως μείγμα στον pre-heater για να φτάσουν την επιθυμητή θερμοκρασία. Η θερμοκρασία στον pre-heater ελέγχεται από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Πριν την είσοδο στον αντιδραστήρα αλλά και μετά την έξοδο του υπάρχουν μετρητές πίεσης. Στην συνέχεια, ακολουθεί αντιδραστήρας σταθερής κλίνης σε συνεχή ροή ο οποίος βρίσκεται μέσα σε φούρνο του οποίου η θερμοκρασία ελέγχεται επίσης από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Τέλος το ρεύμα μετά τον αντιδραστήρα οδηγείται σε αέριο χρωματογράφο όπου γίνεται η ανάλυση του. Ο χρωματογράφος χρησιμοποιεί άλλες τρεις φιάλες μια υδρογόνου H_2 , μια αέρα Air-zero και μία ηλίου He . Πιο αναλυτική σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης δίνεται από το σχήμα 4.6.

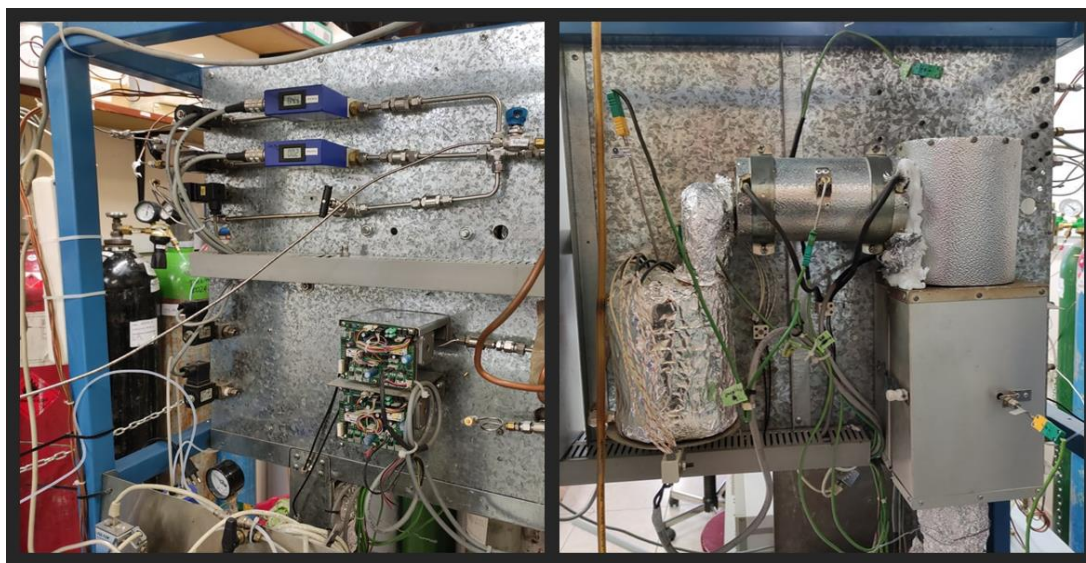
4.3.1 Αντιδραστήρας Σταθεροποιημένης Κλίνης FBR

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε στην διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου στο πειραματικό κομμάτι πρόκειται για έναν καταλυτικό αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης FBR (Fixed Bed Reactor), κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα, που λειτουργεί σε μόνιμη κατάσταση. Οι αντιδραστήρες που βρίσκονται στην κατηγορία της μόνιμης κατάστασης έχουν αδιάκοπη λειτουργία, δηλαδή στην είσοδο του δοχείου (Vessel) του αντιδραστήρα τροφοδοτείται συνεχώς

ένα μείγμα αντιδρώντων και από την έξοδο του παίρνουμε συνεχώς μια σύσταση προϊόντων και αντιδρώντων που πιθανώς δεν καταναλώθηκαν.^[53]



Σχήμα 4.2. Διάγραμμα Ροής της μονάδας HELBIO I που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου.



Εικόνα 4.3. Διάταξη των mass flow controller, του heater και των steamer.

Οι αντιδραστήρες αυτής της κατηγορίας FBR αποτελούνται από κλίνη στην οποία περιέχονται καταλυτικά τεμαχίδια που παραμένουν σε ακίνητη θέση μέσα σε σωληνωτό αντιδραστήρα και αντιδρούν με αέριο που διαβιβάζεται μέσα από αυτόν.

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που αντιμετωπίζει η χρησιμοποίηση του FBR αντιδραστήρα είναι η θερμοκρασιακή μεταβολή που παρουσιάζει μεταξύ του άξονα και των τοιχωμάτων του. Με την χρησιμοποίηση κάποιου αδρανές υλικού όπως Quartz με σκοπό την αραίωση του καταλύτη το σύστημα μας μειώνει την παραγωγή ή την κατανάλωση θερμότητας ανά μονάδα του όγκου της κλίνης του αντιδραστήρα, επιλύοντας ως έναν βαθμό το παραπάνω πρόβλημα. Για την πειραματική διαπίστωση του αν υπάρχει τέτοια θερμοκρασιακή μεταβολή στην καταλυτική μας κλίνη θα πρέπει να αυξήσουμε την αραίωση κρατώντας σταθερή την ταχύτητα χώρου (WHSV). Έτσι στο σημείο στο οποίο η μετατροπή γίνει ανεξάρτητη από την αραίωση της καταλυτικής κλίνης τότε και μόνο η μεταβολή της θερμοκρασίας στην κλίνη θεωρείται αμελητέα. Αντίθετα όμως, με την υπερβολική αραίωση της καταλυτικής κλίνης μπορούν να προκληθούν άλλα προβλήματα, όπως να δοθεί η δυνατότητα σε μερικά μόρια της αντιδρούσας ουσίας στην περίπτωση μας του βιοαερίου να περάσουν από την κλίνη χωρίς να αντιδράσουν, δηλαδή χωρίς να έρθουν σε επαφή με τα σωματίδια του καταλύτη.^[53]

Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται bypassing effect και έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της μετατροπής του καταλύτη. Με σκοπό την μείωση της επίδρασης του bypassing effect σε επίπεδα αρκετά χαμηλότερα από αυτά του πειραματικού σφάλματος θα πρέπει να φροντίσουμε η κλίνη μας να συμφωνεί με την παρακάτω σχέση:^[53]

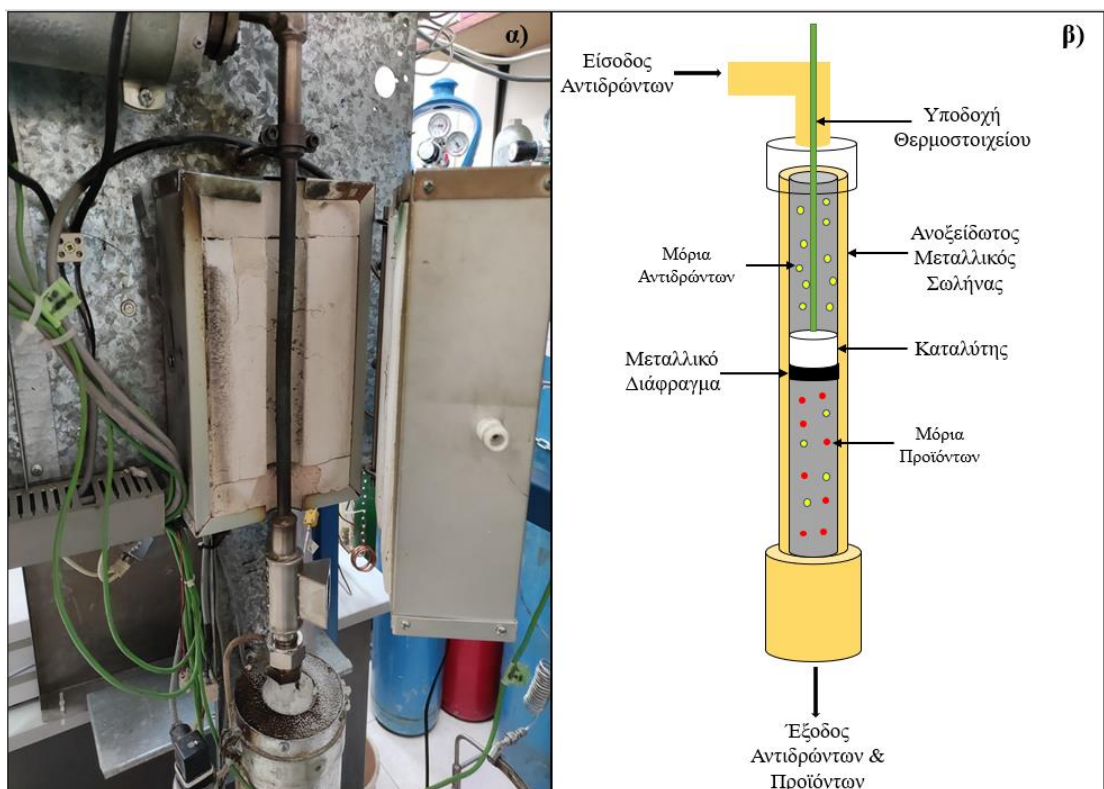
$$\frac{l}{d_p} > 250 \frac{b}{\delta}$$

Όπου:

b: το ογκομετρικό κλάσμα της καταλυτικής κλίνης με το αδρανές υλικό

l: το μήκος της καταλυτικής κλίνης

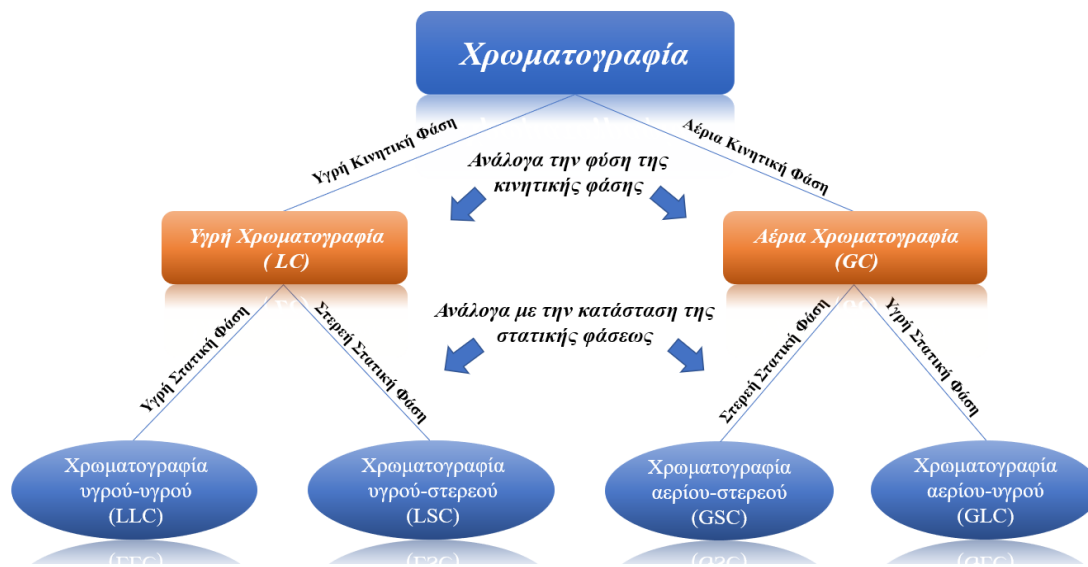
d_p: η διάμετρος των καταλυτικών τεμαχιδίων



Σχήμα 4.3. α) Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης από ανοξείδωτο ασάλλι. β) Αναλυτική σχηματική απεικόνιση αντιδραστήρα σταθερής κλίνης.

4.3.2 Χρωματογραφία

Η χρωματογραφία χαρακτηρίζεται από ένα μεγάλο μέρος τεχνικών διαχωρισμού και μεθόδων ανάλυσης εκ των οποίων βασίζεται στην διαφορά της κατανομής των συστατικών ενός μείγματος προς διαχωρισμό. Η ονομασία της προέκυψε από την αρχική της χρήση για τον διαχωρισμό έγχρωμων ουσιών. Το προς διαχωρισμό μείγμα διαλύεται σε έναν διαλύτη που ονομάζεται κινητή φάση και τοποθετείται να διαλυθεί διαμέσου ή κατά μήκος της άκρης ενός υλικού προσρόφησης, που ονομάζεται στατική φάση. Η στατική φάση μπορεί να είναι τοποθετημένη σε μια στήλη ή σε μια σταθερή επιφάνεια και μπορεί να είναι στερεή ή υγρή, ενώ η κινητή φάση μπορεί να είναι αέρια, υγρή ή ένα υπερκρίσιμο ρευστό. Ο χρωματογραφικός διαχωρισμός και η ανάλυση των συστατικών ενός μείγματος επιτυγχάνεται με την μετακίνηση των συστατικών των δύο φάσεων στη στατική φάση και οφείλεται στις διάφορες τιμές των σταθερών κατανομής των συστατικών.^[51]



Σχήμα 4.4. Κατηγοριοποίηση της χρωματογραφίας ανάλογα με την φυσική κατάσταση στην οποία βρίσκεται η κινητή και η στατική φάση.

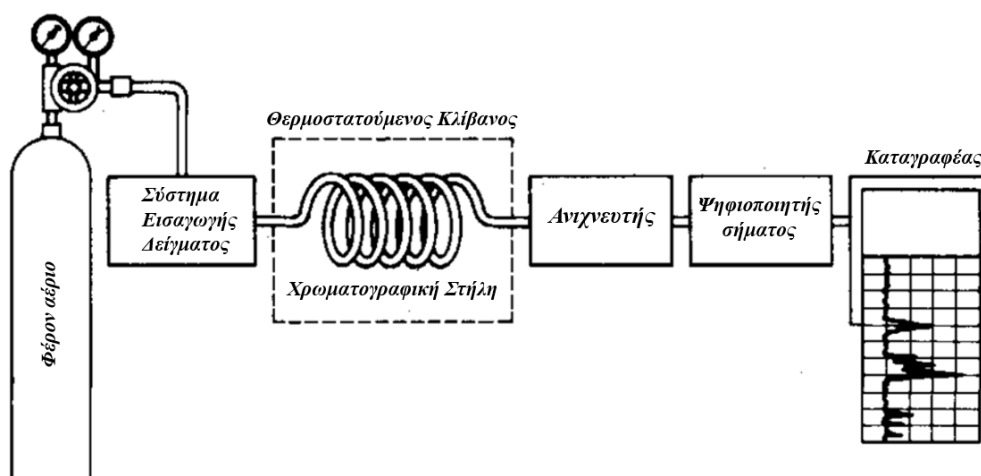
Αυτό που συμβαίνει είναι ότι τα συστατικά τα οποία προσροφούνται ισχυρότερα από το προσροφητικό υλικό κινούνται αργά, ενώ τα συστατικά τα οποία δεν κατακρατούνται με τον ίδιο ρυθμό κινούνται πολύ πιο γρήγορα. Το αποτέλεσμα που προκύπτει μέσα σε ένα μείγμα είναι οι διαφορετικές του ενώσεις να κινούνται με διαφορετικές ταχύτητες στην στατική φάση και να διαχωρίζονται στο άκρο της χρωματογραφικής στήλης. Η μέθοδος της χρωματογραφίας συνήθως διακρίνεται σε τεχνικές ανάλογα με την φυσική κατάσταση στην οποία βρίσκεται η κινητή και η στατική φάση. Έτσι μπορούμε να διαχωρίσουμε τις τεχνικές χρωματογραφίας σε υγρή χρωματογραφία (LC) εάν η κινητή φάση είναι υγρή και σε αέρια χρωματογραφία (GC) εάν η κινητή φάση είναι αέρια. Αυτές οι δύο τάξεις υποδιαιρούνται ανάλογα με την κατάσταση της στατικής φάσεως. Στην περίπτωση της αέριας χρωματογραφίας διακρίνεται σε χρωματογραφία αερίου-υγρού (Gas-Liquid Chromatography, GLC) και σε χρωματογραφία αερίου-στερεού (Gas-Solid Chromatography, GSC), από την άλλη πλευρά η υγρή χρωματογραφία διακρίνεται σε χρωματογραφία υγρού-υγρού (Liquid-Liquid Chromatography, LLC) και σε χρωματογραφία υγρού-στερεού (Liquid-Solid Chromatography, LSC). [50-51]

Η αέρια χρωματογραφία (GC) αποτελεί μια αναλυτική τεχνική διαχωρισμού μείγματος, η οποία χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση, τον διαχωρισμό αλλά και τον ποσοτικό προσδιορισμό των συστατικών ενός μείγματος, πράγμα το οποίο την χρήζει

ως ιδιαίτερα αποτελεσματική και χρήσιμη μέθοδο. Για την ορθή λειτουργία ενός αέριου χρωματογράφου το κύκλωμα χρειάζεται να είναι τελείως κλειστό. Για την εισαγωγή του δείγματος στον θερμαινόμενο θάλαμο θα πρέπει να γίνει η χρήση μιας σύριγγας που θα τρυπήσει έναν ελαστικό λεπτό δίσκο στην περίπτωση υγρού δείγματος, αντίθετα στην περίπτωση αέριου δείγματος η εισαγωγή γίνεται με ειδική βαλβίδα δειγματοληψίας. Έπειτα, το φέρον αέριο (κινητή φάση) μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος στην στήλη διαχωρισμού και διέρχονται από τον ανιχνευτή, ο οποίος με την σειρά του στέλνει τις πληροφορίες στον καταγραφέα.^[50-51]



Εικόνα 4.4. Αέριος Χρωματογράφος (GC) Agilent Technologies 7890A .



Σχήμα 4.5. Σχηματικό διάγραμμα αέριου χρωματογράφου(GC). Διαθέσιμο από: [70].

Οργανολογία Αέριου Χρωματογράφου (Σχήμα 4.5):

Φέρον αέριο: Το φέρον αέριο μεταφέρει το δείγμα στη στήλη διαχωρισμού. Θα πρέπει η παροχή που παρέχεται να βρίσκεται σε υπερκάθαρη μορφή, απαλλαγμένο από οποιεσδήποτε πρόσμιξη και να μπορεί να διαφοροποιηθεί στον ανιχνευτή από τα άλλα συστατικά του δείγματος. Συνήθως χρησιμοποιείται ως φέρον αέριο το Ήλιο (He), το Άζωτο (N₂), το Υδρογόνο (H₂) και το Αργό (Ar).

Ρυθμιστής πίεσης-Ροόμετρο: Το φέρον αέριο στην φιάλη βρίσκεται σε πολύ υψηλή πίεση μεταξύ 100 με 200 ατμόσφαιρες και περνάει από το ρυθμιστή πίεσης που αποτελείται από ένα σύστημα ενδιάμεσων θαλάμων και βαλβίδων με σκοπό να μειώσει σημαντικά την πίεση γύρω στις 1 με 2 ατμόσφαιρες. Στην συνέχεια, μεταβιβάζεται στο ροόμετρο στο οποίο μετριέται με ακρίβεια η ταχύτητα ροής του.

Σύστημα Εισαγωγής Δείγματος (Injector): Το σύστημα εισαγωγής δείγματος είναι μια ειδική βαλβίδα εισαγωγής που επιτυγχάνει τη βέλτιστη εισαγωγή του έτσι ώστε το δείγμα να αναμιγνύεται ομοιόμορφα με το φέρον αέριο και ο τρόπος εισαγωγής να είναι επαναλήψιμος.

Θερμοστατούμενος Κλίβανος: Ο θερμοστατούμενος κλίβανος θερμαίνει την στήλη, το χώρο εισαγωγής του δείγματος και τον ανιχνευτή σε θερμοκρασίες μεταξύ των 50°C με 300°C. Ο διαχωρισμός στην στήλη αυξάνεται όταν ελαττώνεται η θερμοκρασία T.

Χρωματογραφική Στήλη: Η χρωματογραφική στήλη αποτελεί ένα θερμαινόμενος κοίλος σωλήνα, όπου επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός. Τα συστατικά μεταφέρονται από το φέρον αέριο στην στήλη όπου συγκρατούνται επιλεκτικά από την στατική φάση.

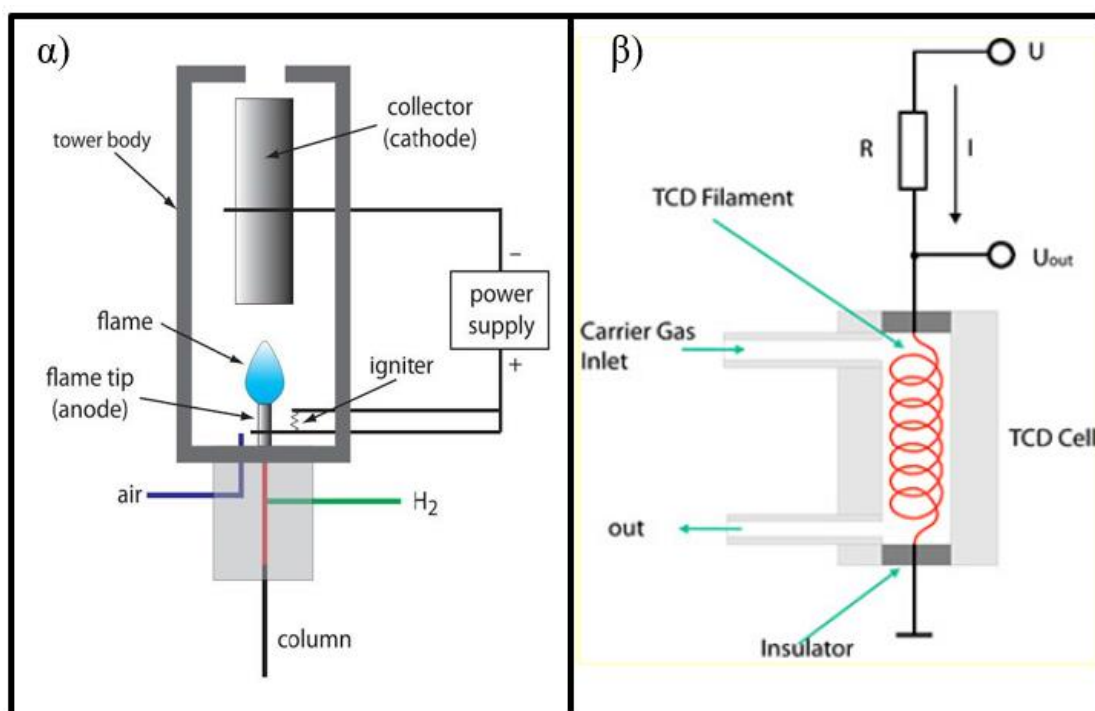
Ανιχνευτές: Η λειτουργία του ανιχνευτή είναι να εντοπίζει κάθε ένα ξεχωριστά από τα συστατικά του δείγματος κατά την έξοδο τους από την στήλη έτσι ώστε να μετρήσει την ποσότητα ή την συγκέντρωση των συστατικών που μεταφέρει το φέρον αέριο. Οι πιο συνήθεις ανιχνευτές είναι ο ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας (FID) και ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TDC).

- **Ανιχνευτής Ιοντισμού Φλόγας (FID):** Η αρχή λειτουργίας των ανιχνευτών ιοντισμού βασίζεται στο περιστατικό που η ηλεκτρική αγωγιμότητα που συμβαίνει εξαιτίας του ιοντισμού ενός αερίου είναι ανάλογη με την συγκέντρωση των σωματιδίων μέσα σε αυτό. Η απόκριση του χαρακτηρίζεται

γραμμική σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων ενώ δεν επηρεάζεται από την θερμοκρασία.

- **Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας (TCD):** Ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας χαρακτηρίζεται ως γραμμικός ανιχνευτής. Χρησιμοποιείται αρκετά στην αέρια χρωματογραφία λόγω του ότι ανιχνεύει μεγάλο αριθμό συστατικών με την προϋπόθεση αυτά να έχουν διαφορετικό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας από το φέρον αέριο. Ωστόσο δεν έχει αρκετά μεγάλη ευαισθησία.

Καταγραφέας: Ο καταγραφέας αποτελεί μια ξεχωριστή μονάδα στον χρωματογράφο χωρίς να αποτελεί κομμάτι κάποιου οργάνου. Η καταγραφή-μετάφραση των αποτελεσμάτων δίνεται υπό μορφή χρωματογραφήματος το οποίο δεν είναι τίποτα άλλο παρά ένα διάγραμμα τάσεως συνάρτηση του χρόνου. Μπορεί όμως να μεταφραστεί ως διάγραμμα συγκεντρώσεως των συστατικών που υπάρχουν κατά την έλκουση συνάρτηση του όγκου του φέροντος αερίου.



Σχήμα 4.6. α) Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID). β) Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD). Διαθέσιμο από: [71].

Όπως προαναφέρθηκε, από την είσοδο ως και την έξοδο αυτής της κατηγορίας αντιδραστήρων αναπτύσσεται μια βαθμιαία μεταβολή της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και των προϊόντων καθώς αντιδράει το ρευστό μείγμα με τα καταλυτικά

τεμαχίδια. Η μεταβολή αυτή, η οποία είναι βαθμιαία, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την μετατροπή των αντιδρώντων και έχει ως αποτέλεσμα την μετακίνηση κατά την διεύθυνση του άξονα των μορίων του μείγματος λόγω διάχυσης. Για την αποφυγή αυτής της μεταβολής που απομακρύνει την ροή του αντιδρώντος από το εμβολικό πρότυπο θα πρέπει η καταλυτική κλίνη να είναι κατασκευασμένη ώστε να ικανοποιεί το κατάλληλο μήκος σύμφωνα με το παρακάτω τύπο:^[53]

$$\frac{l}{d_p} > \frac{20n}{Pe_a} \ln \frac{C_{AO}}{C_A}$$

Όπου:

n: τάξη της αντίδρασης

Pe_a : αριθμός του Peclet για την αξονική διασπορά (τιμές ≈ 2 για αέρια αντιδρώντα και ≈ 0.5 για υγρά αντιδρώντα)

Τέλος για να υπάρξει εξακρίβωση για το αν τα αποτελέσματα μιας διεργασίας που διεξάγετε σε αντιδραστήρα FBR ελέγχονται από τα φαινόμενα εξωτερικής μεταφοράς μάζας και θερμότητας, αρκεί να παρατηρηθεί η επίδραση της μεταβολής της ταχύτητας παροχής των αντιδρώντων κάτω από συνθήκες σταθερής ταχύτητας χώρου. Στην περίπτωση που δεν υπάρχει μεταβολή της μετατροπής στην έξοδο του αντιδραστήρα τότε η επίδραση των φαινομένων μεταφοράς θεωρείται αμελητέα.^[53]

4.4 Πειραματική Διαδικασία

Αρχικά, οι καταλυτικές δοκιμές διεξήχθησαν σε σταθερό στρώμα αντιδραστήρα ανοξείδωτου χάλυβα (stainless steel) σε ατμοσφαιρική πίεση. Πριν από την εκτέλεση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου, πραγματοποιήθηκε αναγωγή in-situ στους πυρωμένους περοβσκίτες υπό καθαρή ροή υδρογόνου H₂ 70 mL min⁻¹ σε θερμοκρασία 800°C για 1 ώρα. Μετά το τέλος της αναγωγής, η θερμοκρασία ρυθμίστηκε σε θερμοκρασία 600°C και ένα αραιωμένο μείγμα βιοαερίου (Ar / CH₄ / CO₂ = 2.5: 1.5: 1) εισήχθη σε Weight Hourly Space Velocity (WHSV) 200.000 mL g⁻¹ h⁻¹. Οι δοκιμές της καταλυτικής σταθερότητας πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 750°C, σε Weight Hourly Space Velocity (WHSV) 40.000 mL g⁻¹ h⁻¹, όμως τα αποτελέσματα έδειξαν πως οι μετατροπές ήταν πολύ κοντά ή πάνω από τις αντίστοιχες της ισορροπίας οπότε προτιμήθηκε ένα υψηλότερο WHSV.

Οι ρυθμοί ροής του βιοαερίου CH₄/CO₂ και του αργού Ar ρυθμίστηκαν από ελεγκτές ροής μάζας και η σύνθεση του αερίου εξόδου αναλύθηκε με αέριο χρωματογράφο (GC, Agilent 7890A) εξοπλισμένο με ιονισμό φλόγας (FID) και ανιχνευτές θερμικής αγωγιμότητας (TCD). Το WHSV διατηρήθηκε υψηλό για να εξασφαλίσει χαμηλότερες μετατροπές από αυτές που επιτεύχθηκαν σε ισορροπία. Η αναπαραγωγιμότητα των αποτελεσμάτων ελέγχθηκε με επαναλαμβανόμενα πειράματα.

Η δραστηριότητα της μετατροπής CH₄ και CO₂ των περοβσκίτων υπολογίστηκε ακολουθώντας εξισώσεις :

Μετατροπή Μεθανίου:

$$CH_4 = \frac{CH_4, \text{εισόδου} - CH_4, \text{εξόδου}}{CH_4, \text{εισόδου}}$$

Μετατροπή Διοξειδίου του άνθρακα:

$$CO_2 = \frac{CO_2, \text{εισόδου} - CO_2, \text{εξόδου}}{CO_2, \text{εισόδου}}$$

Ισοζύγιο Άνθρακα (Carbon Balance):

$$CB = \frac{(CH_4 + CO_2), \text{εισόδου} - (CH_4 + CO_2 + CO)(\text{moles sec}^{-1}), \text{εξόδου}}{(CH_4 + CO_2)(\text{moles sec}^{-1}), \text{εισόδου}} \times 100\%$$

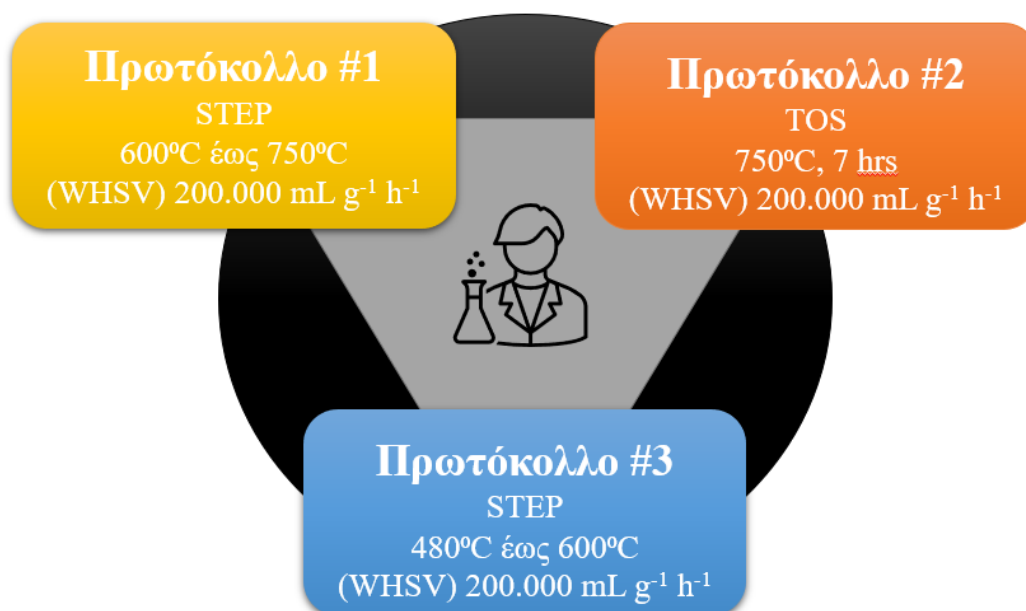
4.5 Πειραματικά Πρωτόκολλα

Η αποδοτικότητα και καταλληλότητα του καταλυτικού μας συστήματος αξιολογήθηκε με τα παρακάτω πειραματικά πρωτόκολλα:

- ❖ **Πρωτόκολλο #1:** Στο πειραματικό πρωτόκολλο 1 γίνεται αξιολόγηση της καταλυτικής δραστηριότητας σε βηματικά πειράματα (πειράματα STEP) σε θερμοκρασιακό εύρος από 600°C έως 750°C σε Weight Hourly Space Velocity (WHSV) 200.000 mL g⁻¹ h⁻¹.

- ❖ **Πρωτόκολλο #2:** Στο πειραματικό πρωτόκολλο 2 γίνεται αξιολόγηση της καταλυτικής σταθερότητας σε πειράματα διάρκειας 7 ωρών (πειράματα TOS) σε σταθερή θερμοκρασία 750°C σε Weight Hourly Space Velocity (WHSV) 200.000 mL g⁻¹ h⁻¹.
- ❖ **Πρωτόκολλο #3:** Στο πειραματικό πρωτόκολλο 3 γίνεται διερεύνηση καταλυτικής ενέργειας ενεργοποίησης σε θερμοκρασιακό εύρος από 480°C έως 600°C. Για το πειραματικό πρωτόκολλο #3, δόθηκε μεγάλη προσοχή στην εξασφάλιση σημαντικά χαμηλότερων μετατροπών από αυτών που ορίζονται από τη θερμοδυναμική ισορροπία, έτσι ώστε η αντίδραση να ελέγχεται από την κινητική. Για το λόγο αυτό, το εύρος θερμοκρασίας για αυτό το σύνολο πειραμάτων ήταν χαμηλότερο και κυμαινόταν από τετρακόσιους ογδόντα έως εξακόσιους βαθμούς.

Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι, για όλα τα παραπάνω πρωτόκολλα, το μίγμα βιοαερίου αραιώθηκε περαιτέρω από το Argon για να ληφθεί ένα τελικό μείγμα με αναλογία ένα προς ένα (1:1).



Σχήμα 4.7 Συνοπτική απεικόνιση των πειραματικών πρωτοκόλλων.

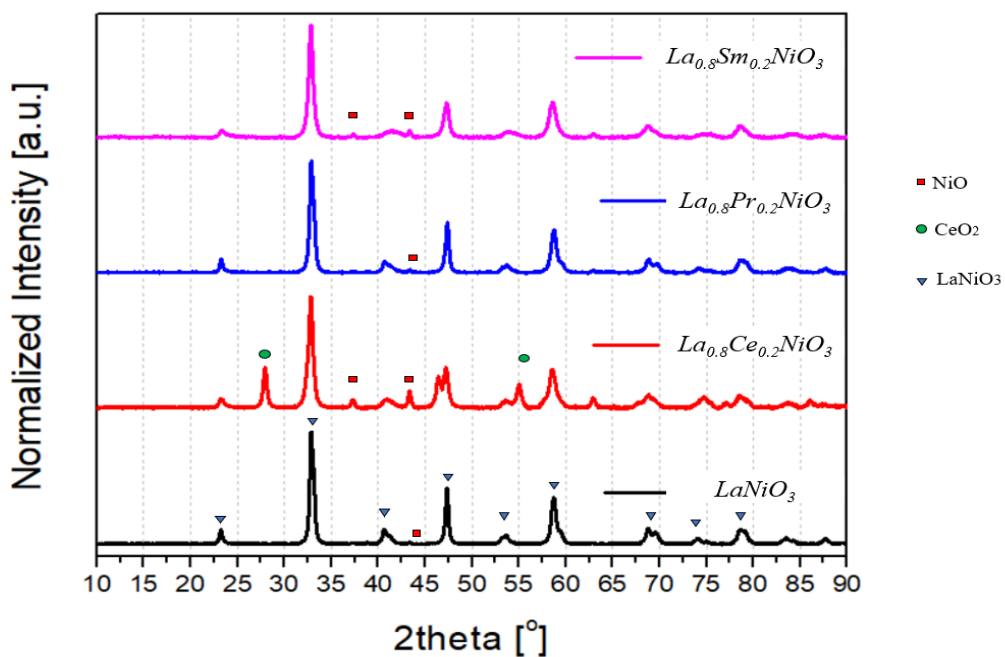
Αποτελέσματα

5.1 Αποτελέσματα Χαρακτηρισμών

Μετά την πραγματοποίηση των πειραμάτων καταλυτικής σταθερότητας, οι πυρωμένοι και οι ανηγμένοι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν μέσω περίθλασης ακτίνων X (XRD), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) και φασματοσκοπία διασποράς ενέργεια ακτίνων X (EDX).

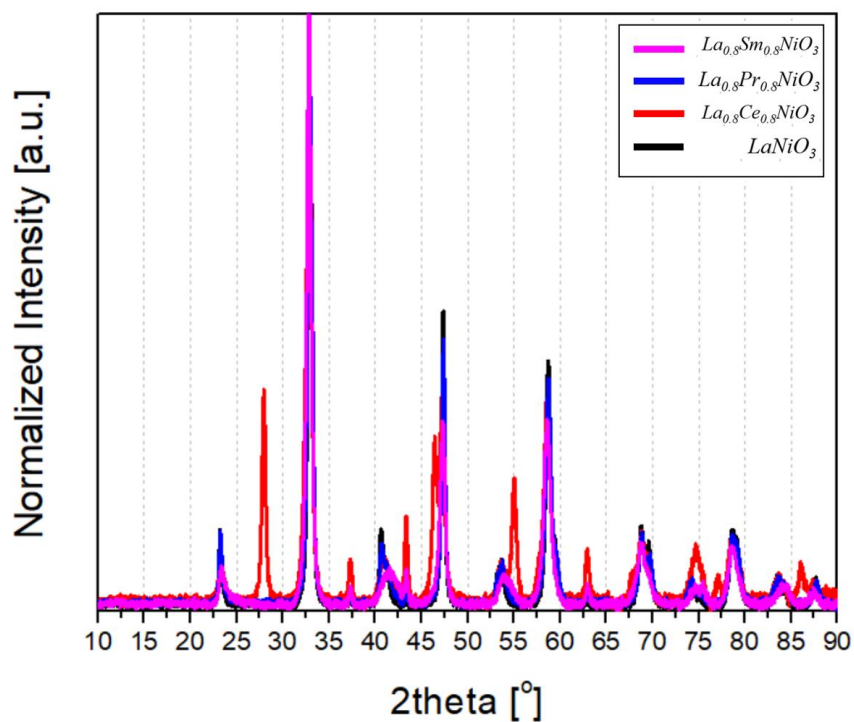
5.1.1 Περιθλασσιγράμματα (XRD) – Πυρωμένοι Καταλύτες

Αρχικά για το Σχήμα 5.1 παρουσιάζονται τα περιθλασσιγράμματα XRD για τους πυρωμένους καταλύτες με σκοπό την ανίχνευση των κρυσταλλικών φάσεων που υπάρχουν σε αυτούς. Οι περισσότερες ανακλάσεις αντιστοιχούν σε αυτές της κρυσταλλικής δομής του περοβσκίτη LaNiO_3 . Αρκετά ξεκάθαρες είναι οι κορυφές/ανακλάσεις που αποδίδονται στην ύπαρξη άλλων κρυσταλλικών φάσεων, όπως του NiO για όλους τους καταλύτες, η κύρια κορυφή των οποίων παρουσιάζεται κοντά στους 43.32° . Οι καταλύτες $\text{La}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{NiO}_3$ και ιδιαίτερα $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{NiO}_3$ παρουσιάζουν πιο έντονες κορυφές οξειδίου του νικελίου, κάτι που υποδηλώνει την ισχυρότερη παρουσία του NiO σε αυτούς τους καταλύτες, ενώ στον καταλύτη LaNiO_3 οι κορυφές του NiO είναι ιδιαίτερα μικρές σε ένταση. Εξίσου σημαντικό είναι να αναφέρουμε ότι ο καταλύτης $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{NiO}_3$ παρουσιάζει τρεις επιπλέον κορυφές σε σχέση με τους άλλους καταλύτες στις 26° , 55° και 62.5° που οφείλονται στον σχηματισμό CeO_2 .

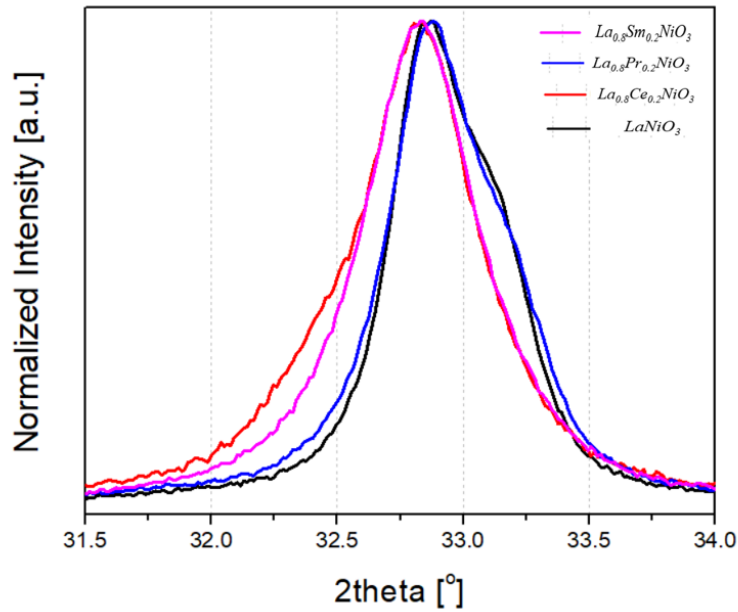


Σχήμα 5.1. Περιθλασιγράμματα XRD για τους 4 πυρωμένους καταλύτες.

Στο παρακάτω σχήμα 5.2, παρουσιάζονται τα ίδια περιθλασιγράμματα, αλλά στο ίδιο επίπεδο. Μπορούμε να διακρίνουμε ότι ο καταλύτης τροποποιημένος με πρασεοδύμια Pr εμφανίζει σχεδόν ίδια κρυσταλλική δομή με τον περοβσκίτη $LaNiO_3$ καθώς οι κορυφές τους βρίσκονται σχεδόν στα ίδια σημεία.

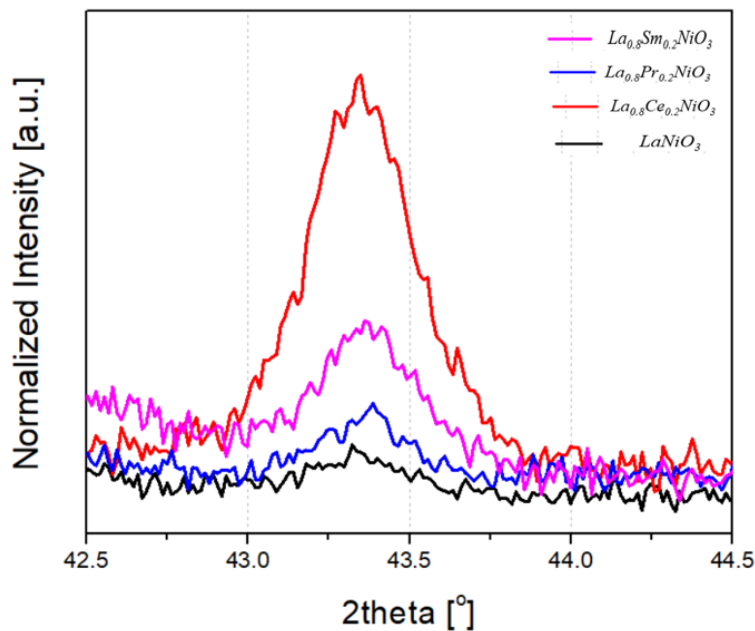


Σχήμα 5.2. Περιθλασιγράμματα XRD για τους 4 πυρωμένους καταλύτες. Και τα 4 περιθλασιγράμματα βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο στον άξονα y.



Σχήμα 5.3. Μεγέθυνση της (110) περοβσκιτικής κορυφής.

Στο παραπάνω σχήμα 5.3 εμφανίζεται η ισχυρότερη (110) περοβσκιτική κορυφή σε μεγέθυνση. Παρατηρούμε ότι για τα ελαφρώς πιο μεγάλα μέταλλα όπως η Ce^{3+} και Sm^{3+} , υπάρχει μία μικρή μετατόπιση της κορυφής σε μικρότερες γωνίες, κάτι που υποδηλώνει και την ενσωμάτωσή τους στην περοβσκιτική δομή.



Σχήμα 5.4. Μεγέθυνση της (200) κορυφής του NiO.

Στο τελευταίο σχήμα 5.4 ύστερα από μεγέθυνση του περιθλασιγράμματος XRD γίνονται ξεκάθαρες οι κορυφές σχηματισμού του NiO, οπότε φαίνεται ξεκάθαρα

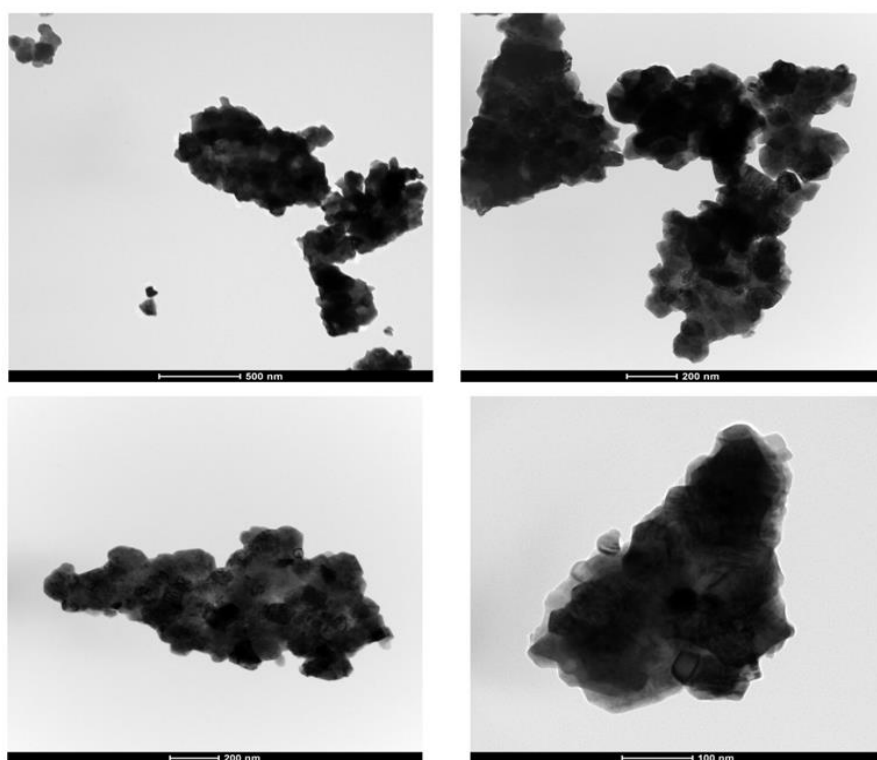
πως η ένταση της κορυφής της δευτερεύουσας φάσης του NiO ακολουθεί τη σειρά $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{NiO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{NiO}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{NiO}_3 > \text{LaNiO}_3$.

Πίνακας 5.1. Μέγεθος κρυσταλλιτών των διαφόρων φάσεων, όπως υπολογίσθηκαν βάσει της εξίσωσης Debye-Scherrer.

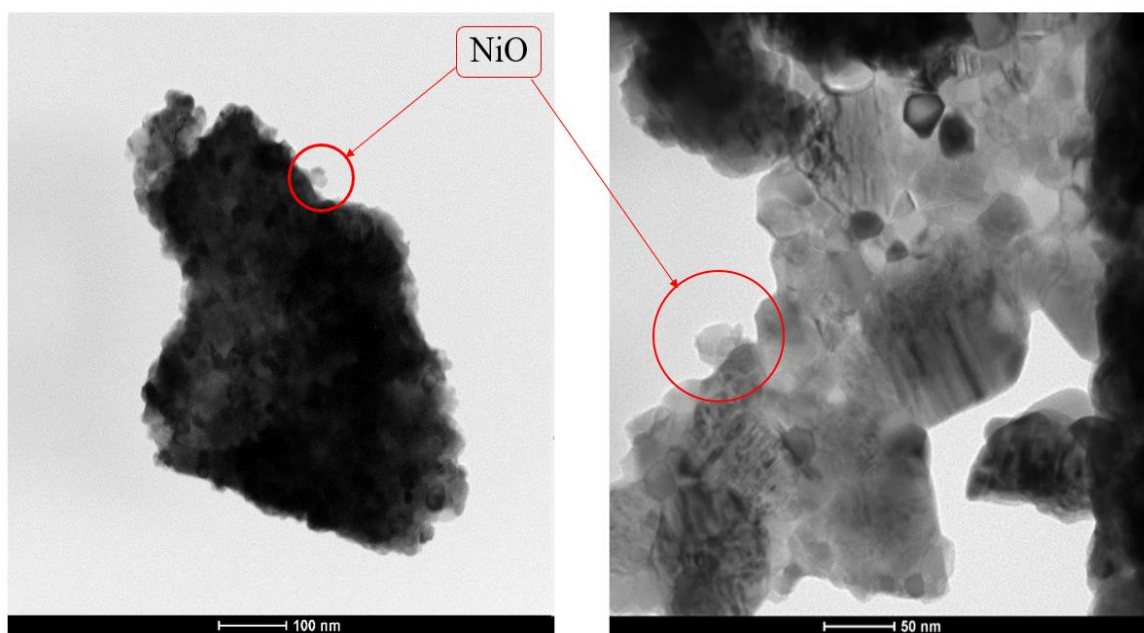
Μέγεθος Κρυσταλλιτών [nm]			
	Perovskite	NiO	CeO ₂
<i>LaNiO₃</i>	16	10	n.a.
<i>La_{0.8}Ce_{0.2}NiO₃</i>	15	20	17
<i>La_{0.8}Pr_{0.2}NiO₃</i>	15	9	n.a.
<i>La_{0.8}Sm_{0.2}NiO₃</i>	15	17	n.a.

5.1.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης για Πυρωμένους Καταλύτες (TEM)

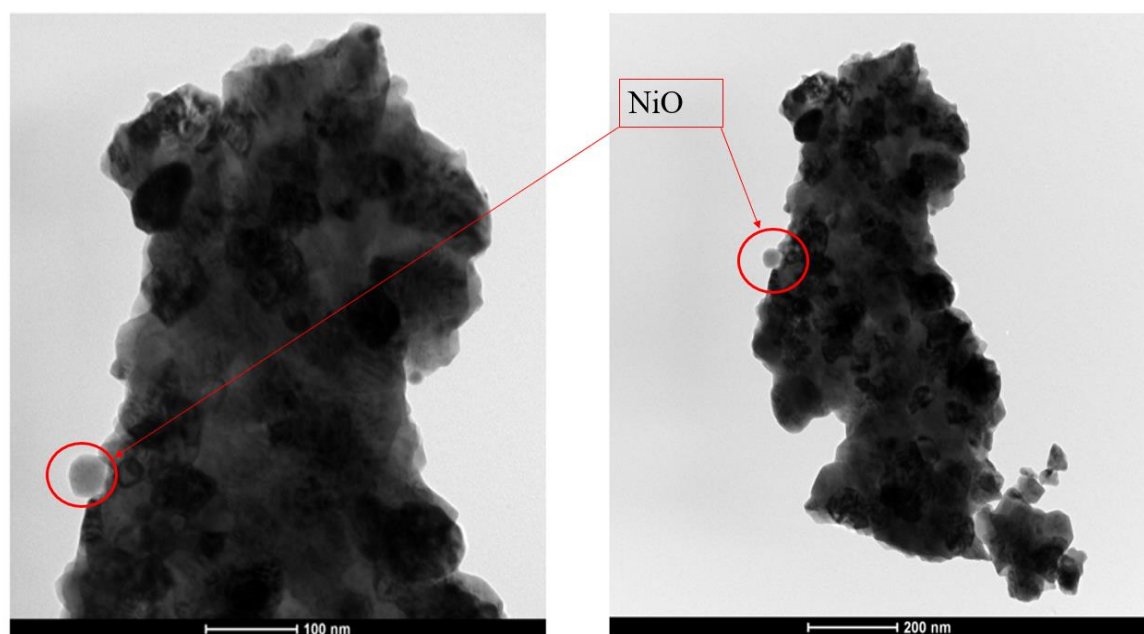
Από τις εικόνες TEM φωτεινού πεδίου (bright field) (Εικόνα 5.1, 5.2) φαίνεται πως η υφή (texture) αποτελείται από μικρούς νανοκρυσταλλίτες ενωμένους μεταξύ τους με μικρό πορώδες. Σε όλους τους πυρωμένους καταλύτες παρατηρούνται και κάποια μικρά σωματίδια NiO ως δευτερεύουσα φάση, η ύπαρξη των οποίων φάνηκε και στα περιθλασσιγράμματα XRD.



Εικόνα 5.1. Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου (bright field) για τον καταλύτη LaNiO_3 (Calcined) και $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{NiO}_3$ (Calcined) αντίστοιχα.



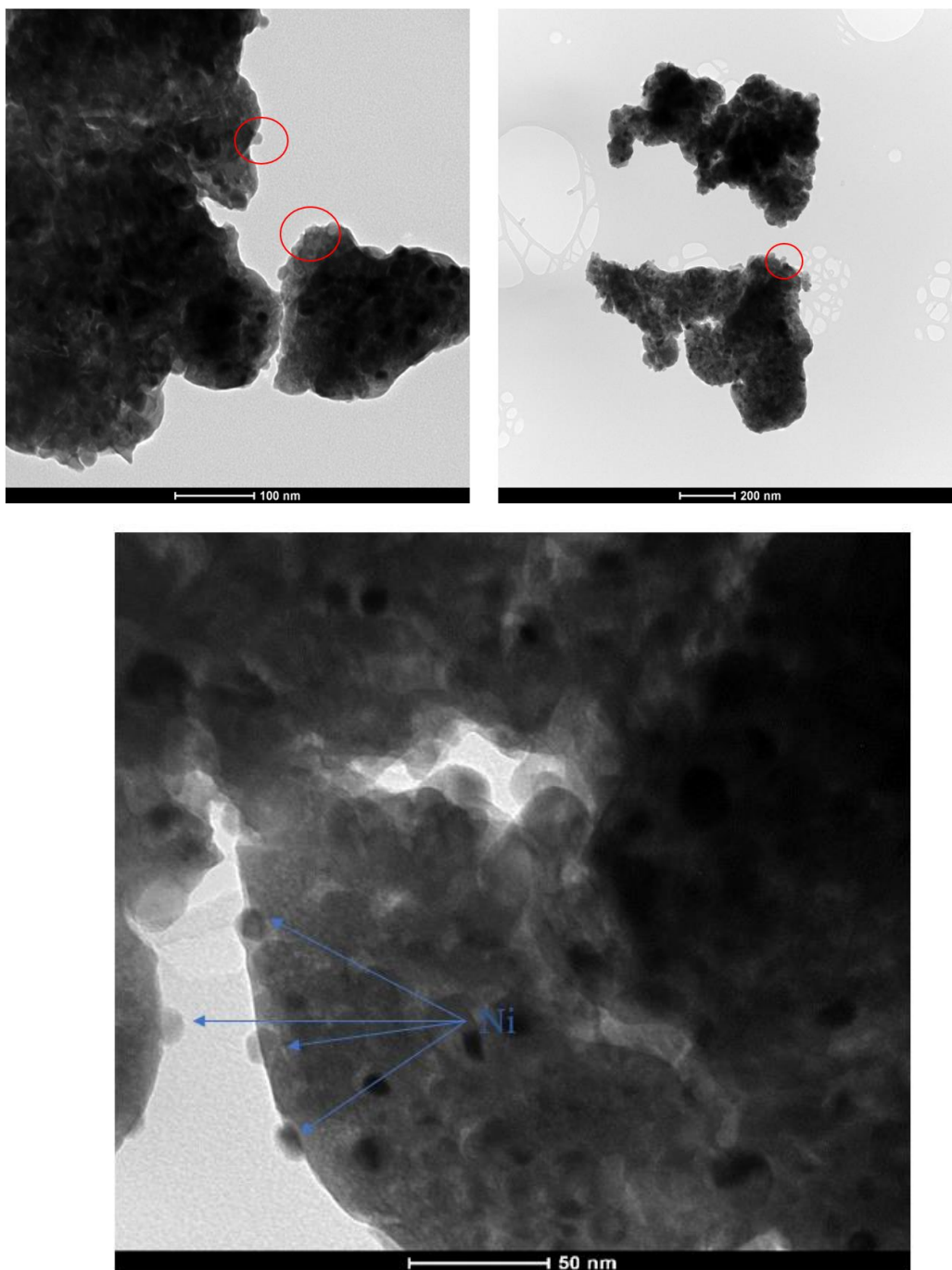
Εικόνα 5.2. Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου (bright field) για τον πυρωμένο καταλύτη $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$ (Calcined) στα οποία εμφανίζονται σωματίδια NiO.



Εικόνα 5.3. Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου (bright field) για τον πυρωμένο καταλύτη $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$ (Calcined) στα οποία εμφανίζονται σωματίδια NiO.

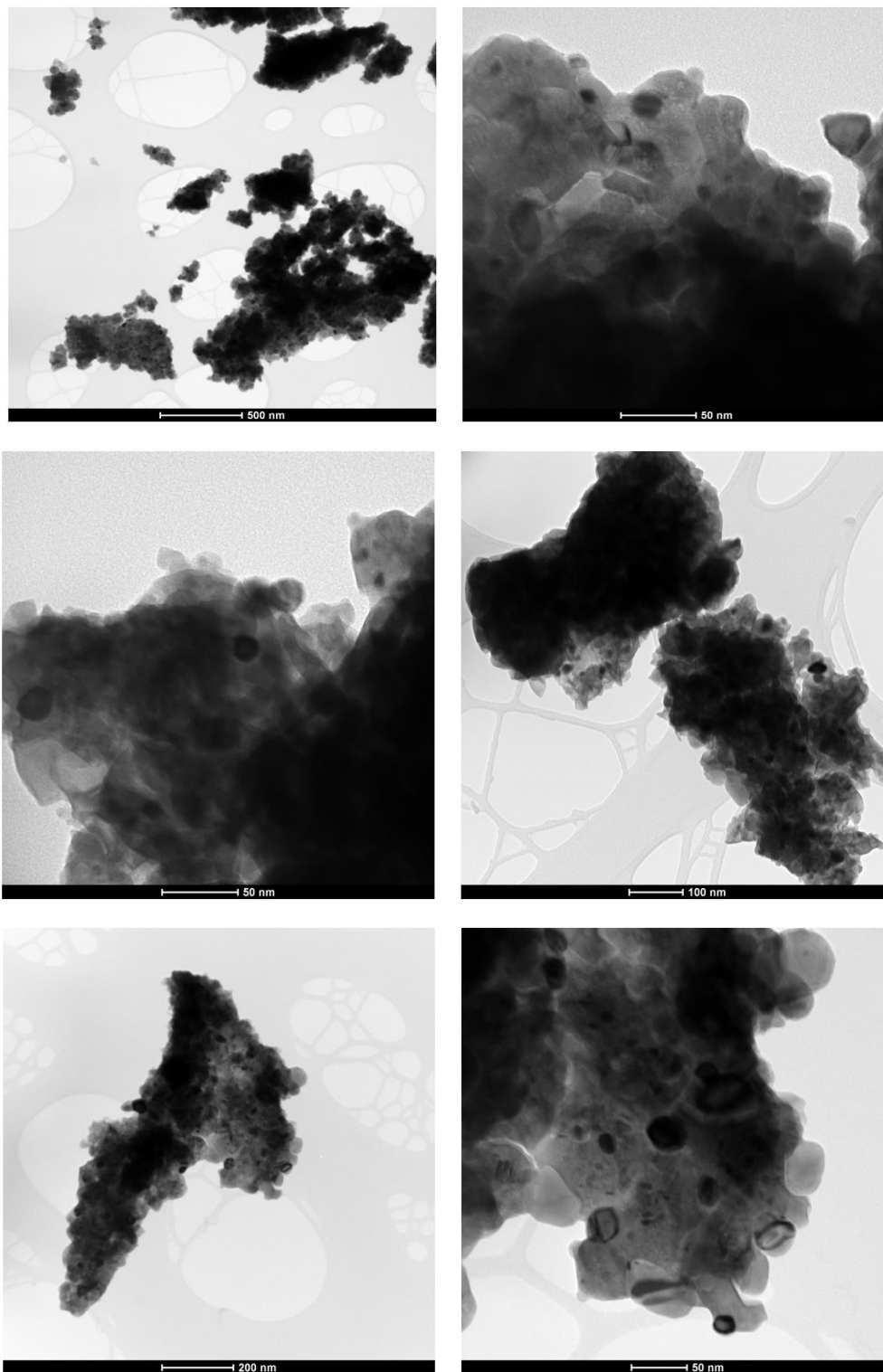
5.1.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης για Ανηγμένους Καταλύτες (TEM)

Στους ανηγμένους καταλύτες παρατηρούμε την εμφάνιση νανοσωματιδίων μεταλλικού Ni. Στην εικόνα 5.4 παρουσιάζονται με μέγεθος περίπου 7 nm. Η διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος επίσης είναι ιδιαίτερη, καθώς τα νανοσωματίδια Ni εμφανίζονται ισχυρά αγκυρωμένα στο υπόστρωμα με αποτέλεσμα να δημιουργείται μία ιδιαίτερα ισχυρή αλληλεπίδραση μετάλλου-υποστρώματος.



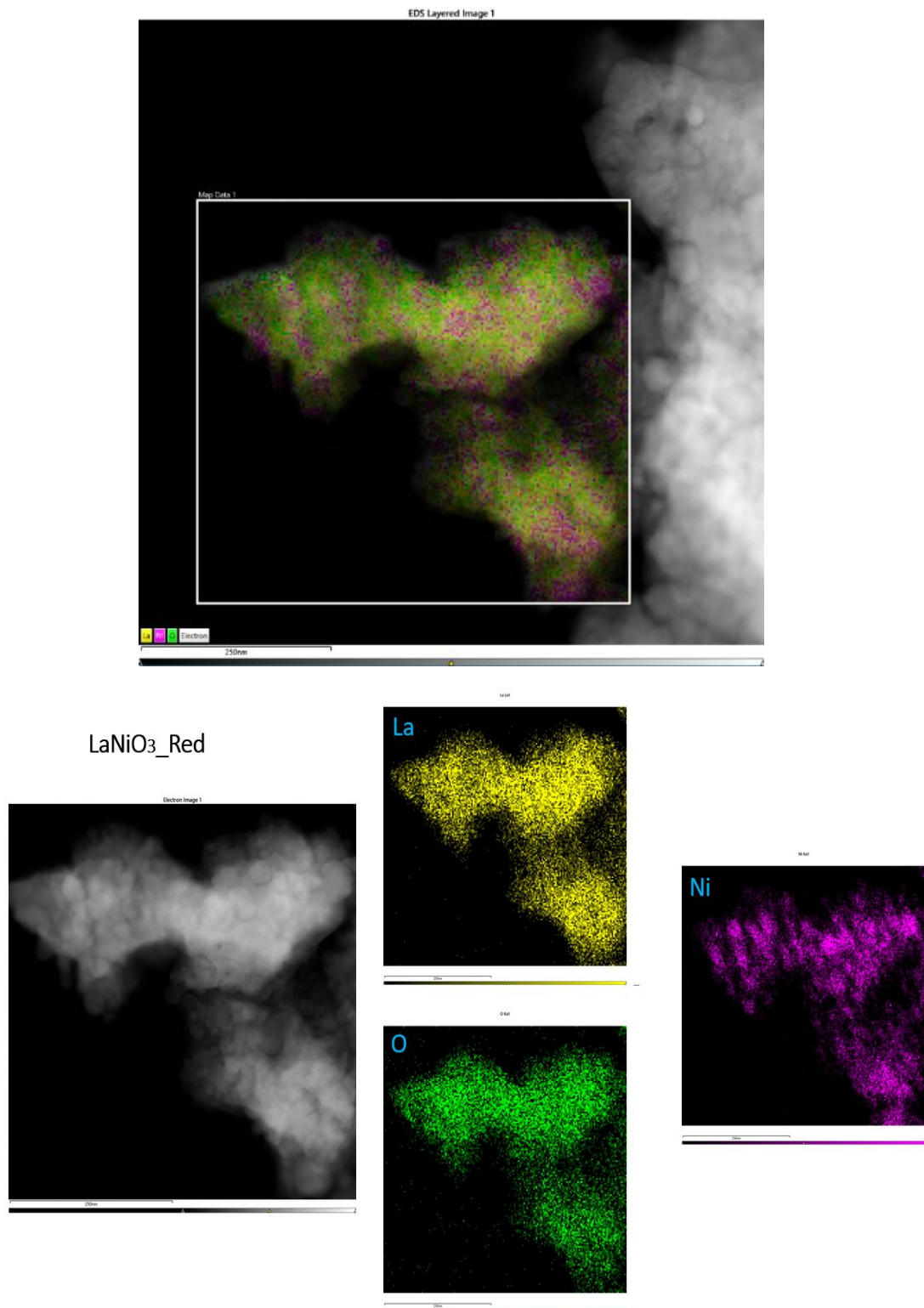
Εικόνα 5.4. Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου (*bright field*) για τον καταλύτη LaNiO_3 μετά την αναγωγή στις οποίες εμφανίζεται νικέλιο.

Στην εικόνα 5.5 παρουσιάζονται αρχικά τα νανოსωματίδια μεταλλικού Ni με μέγεθος περίπου 10 nm για τους καταλύτες $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{NiO}_3\text{-Red}$, 20 nm για τους $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{NiO}_3$ και 40 nm για το $\text{La}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{NiO}_3$ στις συγκεκριμένες εικόνες TEM.



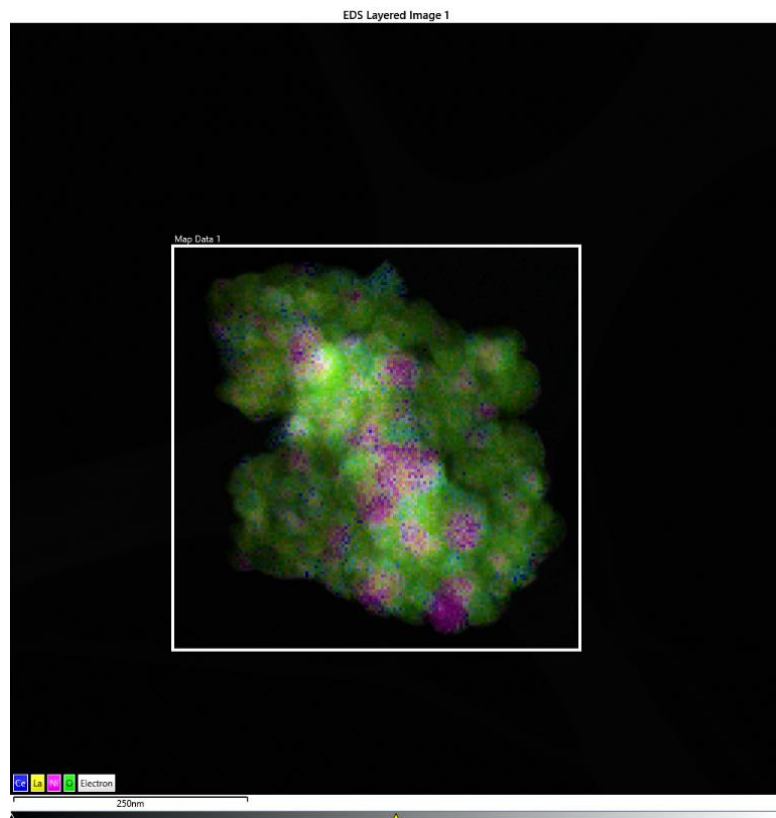
Εικόνα 5.5. Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου (bright field) για τους καταλύτες $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{NiO}_3\text{-Red}$, $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{NiO}_3$ και $\text{La}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{NiO}_3$ αντίστοιχα μετά την αναγωγή στις οποίες εμφανίζεται νικέλιο.

EDX_LaNiO₃_Red

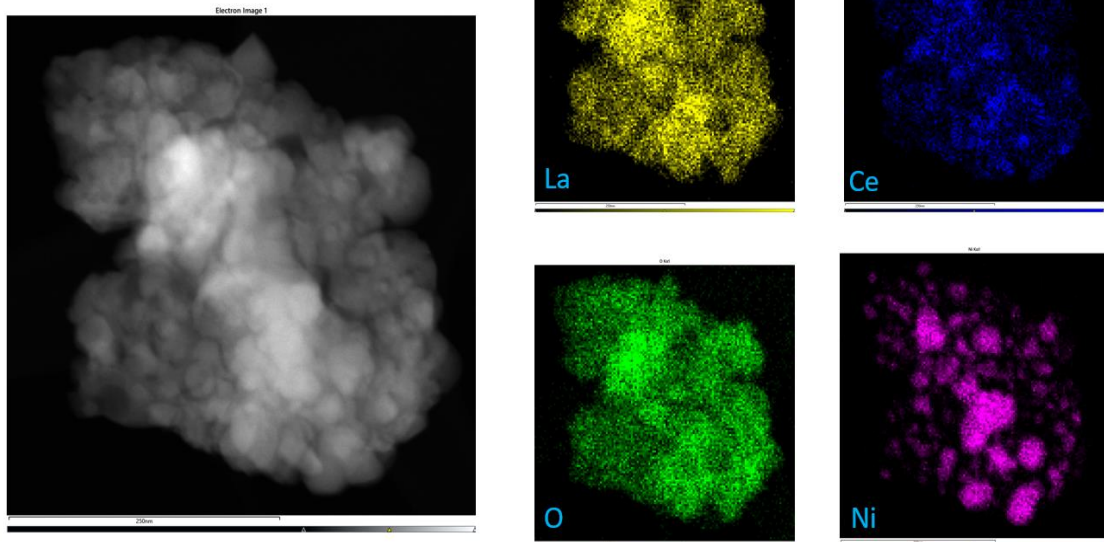


Εικόνα 5.6. Στοιχειακή κατανομή των O, La και Ni όπως προέκυψε μέσω STEM-EDX mapping για τον ανηγμένο καταλύτη LaNiO₃_Red.

EDX_La_{0.8}Ce_{0.2}NiO₃_Red

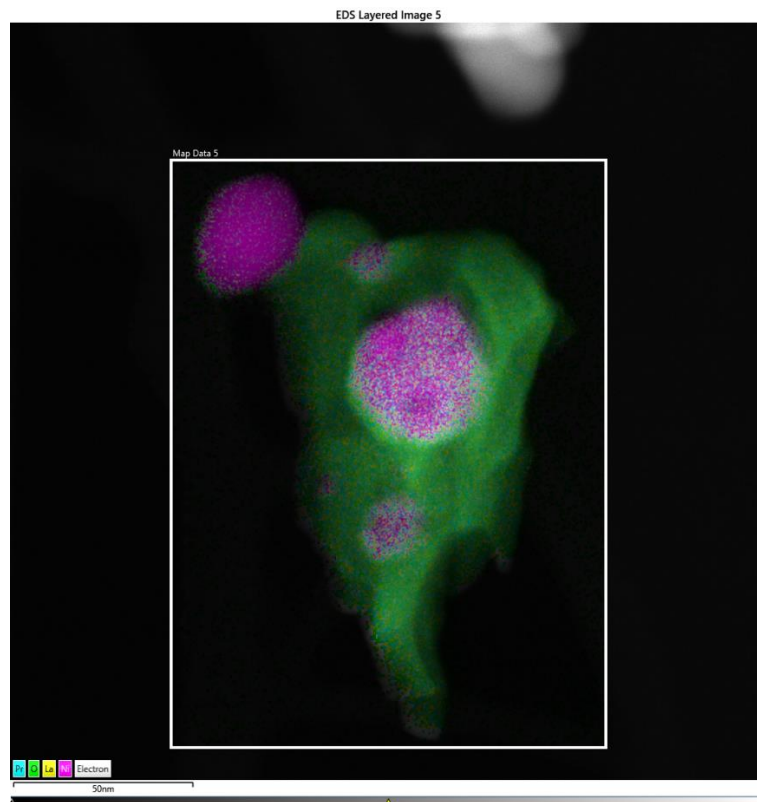


La_{0.8}Ce_{0.2}NiO₃_Red

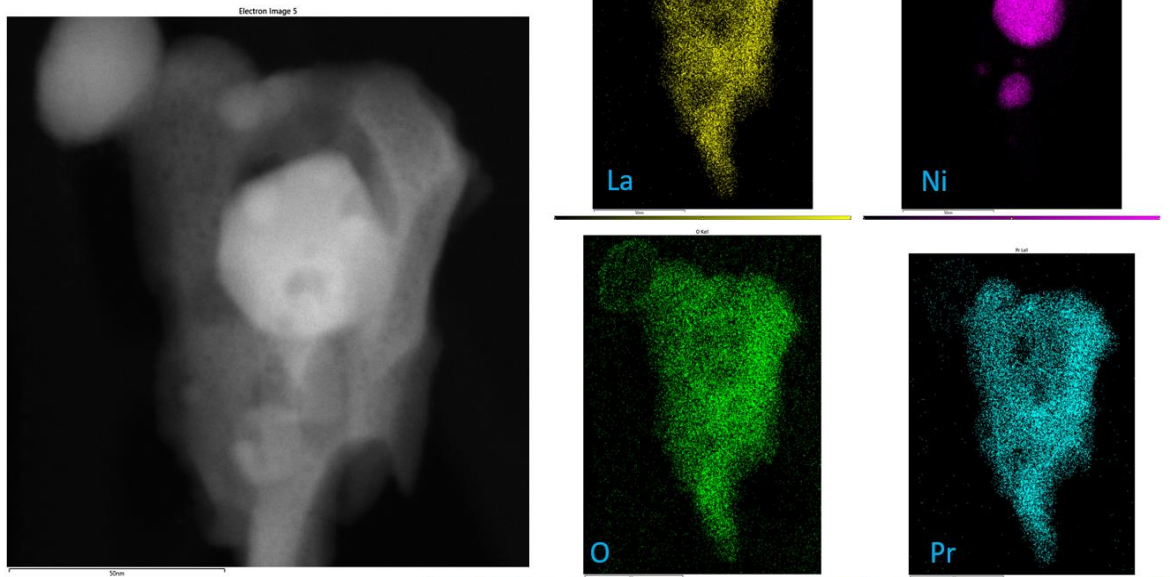


Εικόνα 5.7. Στοιχειακή κατανομή των O, La, Ce και Ni όπως προέκυψε μέσω STEM-EDX mapping για τον ανηγμένο καταλύτη La_{0.8}Ce_{0.2}NiO₃_Red.

EDX_La_{0.8}Pr_{0.2}NiO₃_Red

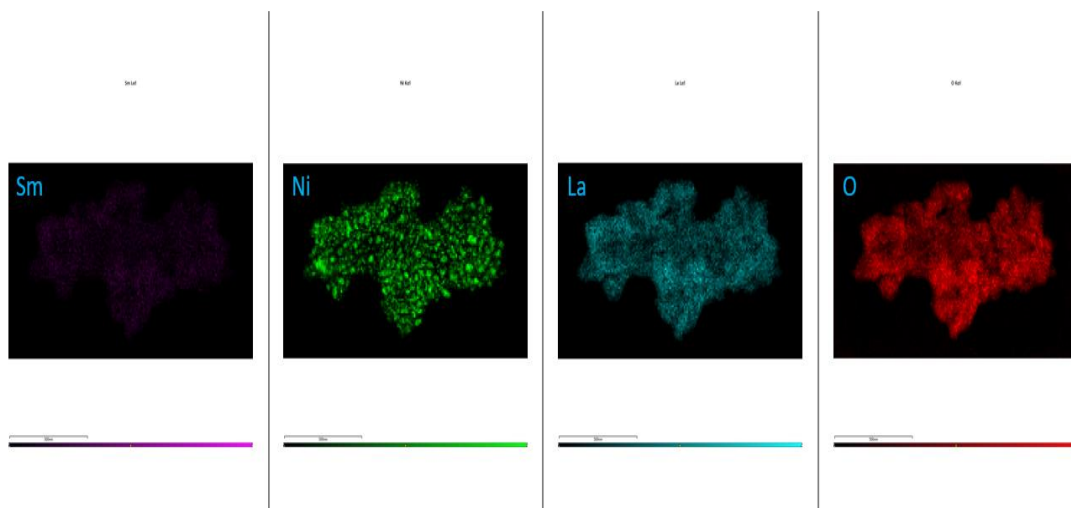
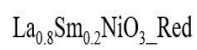
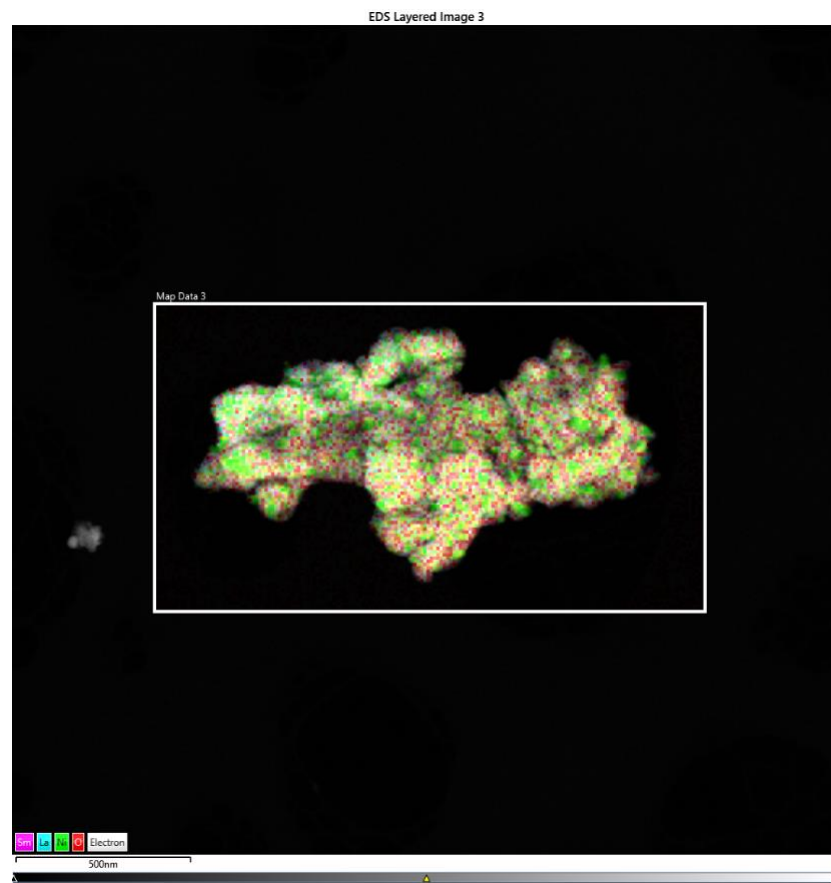


La_{0.8}Pr_{0.2}NiO₃_Red



Εικόνα 5.8. Στοιχειακή κατανομών των O, La, Pr και Ni όπως προέκυψε μέσω STEM-EDX mapping για τον ανηγμένο καταλύτη La_{0.8}Pr_{0.2}NiO₃_Red.

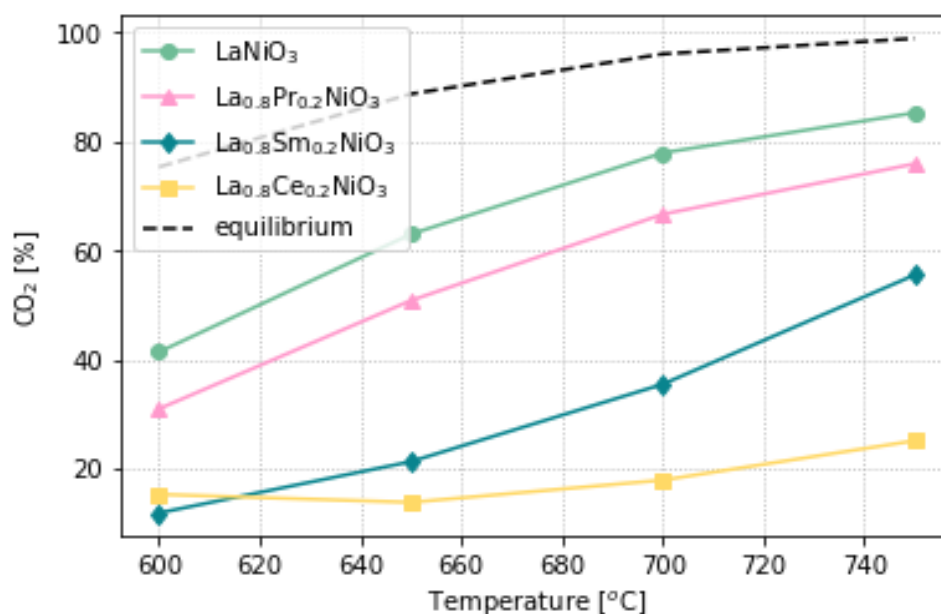
EDX_La_{0.8}Sm_{0.2}NiO₃_Red



Εικόνα 5.9. Στοιχειακή κατανομών των O, La, Sm και Ni όπως προέκυψε μέσω STEM-EDX mapping για τον ανηγμένο καταλύτη La_{0.8}Sm_{0.2}NiO₃_Red.

5.2 Διερεύνηση Καταλυτικής Δραστηριότητας

Στο παρακάτω Σχήμα 5.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος καταλυτικής δραστηριότητας σύμφωνα με το πειραματικό πρωτόκολλο #1 στο οποίο απεικονίζεται η μετατροπή του CO₂ με την επίδραση αύξησης της θερμοκρασίας. Στην μετατροπή του CO₂ ιδανικός καταλύτης φαίνεται να παρουσιάζεται ο LaNiO₃ με υψηλότερο ποσοστό μετατροπής στο 85.25 % σε θερμοκρασία 750°C σε σύγκριση με τα άλλα δείγματα τροποποιημένα με πρασιοδύμιο (Pr), δημήτριο (Ce) και σαμάρια (Sm).



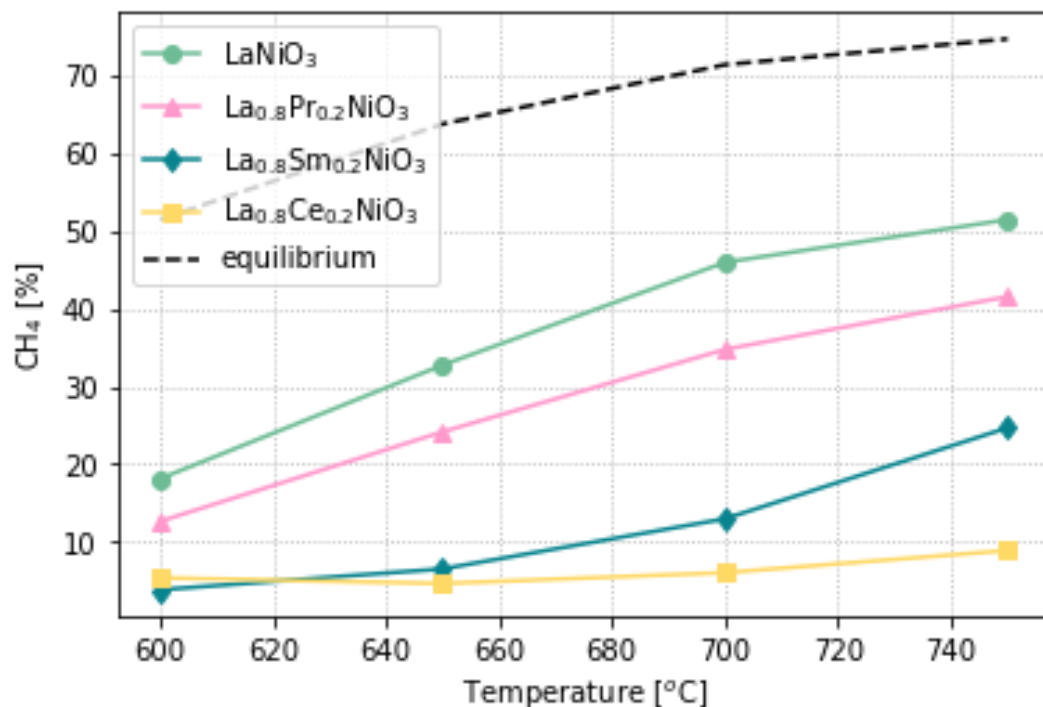
Σχήμα 5.5. Μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα X_{CO_2} (%) για τους καταλύτες LaNiO₃, La_{0.8}Pr_{0.2}NiO₃, La_{0.8}Sm_{0.2}NiO₃ και La_{0.8}Ce_{0.2}NiO₃. Πρωτόκολλο #1.

Ακολουθούν οι καταλύτες κατά φθίνουσα σειρά μετατροπής La_{0.8}Pr_{0.2}NiO₃ με μετατροπή 75.92 % στους 750°C και La_{0.8}Sm_{0.2}NiO₃ με μετατροπή 55.56 % στους 750°C, ενώ ο La_{0.8}Ce_{0.2}NiO₃ εμφάνισε την μικρότερη μετατροπή με μόλις 25.19 % στους 750°C (LaNiO₃ > La_{0.8}Pr_{0.2}NiO₃ > La_{0.8}Sm_{0.2}NiO₃ > La_{0.8}Ce_{0.2}NiO₃). Πρέπει να σημειωθεί ότι ο La_{0.8}Sm_{0.2}NiO₃ αρχίζει μια απότομη αύξηση μετατροπής διοξειδίου στις θερμοκρασίες από 660°C μέχρι 700°C την τάξης του 10-15%, ενώ από τους 700°C μέχρι τους 750°C πραγματοποιεί μια πολύ σημαντική αύξηση της τάξης του 18-20%.

Πίνακας 5.2. Μετατροπή του διοξειδίου X_{CO_2} (%) στις θερμοκρασίες 600°C, 650°C, 700°C, 750°C για τους καταλύτες $LaNiO_3$, $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$, $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$ και $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$. Πρωτόκολλο #1

Όνομα Καταλύτη:	600°C	650°C	700°C	750°C
$LaNiO_3$	41.43	63.02	77.92	85.25
$La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$	31.01	50.86	66.68	75.92
$La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$	11.95	21.36	35.54	55.56
$La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$	15.37	13.90	17.98	25.19

Όσον αφορά το Σχήμα 5.6 δηλαδή την μετατροπή σε μεθάνιο CH_4 το μεγαλύτερο ποσοστό μετατροπής εμφάνισε ο καταλύτης $LaNiO_3$ με μετατροπή 51.45 % σε θερμοκρασία 750°C, λίγο χαμηλότερο ποσοστό κατά 10% εμφάνισε ο καταλύτης $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$ με μετατροπή 41.56% στους 750°C, ενώ οι καταλύτες $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$ και $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$ εμφάνισαν αρκετά πιο χαμηλές μετατροπές με ποσοστά 24.68% και 8.89% σε θερμοκρασία 750°C. ($LaNiO_3 > La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3 > La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3 > La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$).



Σχήμα 5.6. Μετατροπή του μεθανίου X_{CH_4} (%) για τους καταλύτες $LaNiO_3$, $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$, $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$ και $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$. Πρωτόκολλο #1.

Πίνακας 5.3. Μετατροπή του μεθανίου X_{CH_4} (% σε θερμοκρασίες 600°C, 650°C, 700°C, 750°C (step 50°C) για τους καταλύτες $LaNiO_3$, $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$, $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$ και $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$. Πρωτόκολλο #1.

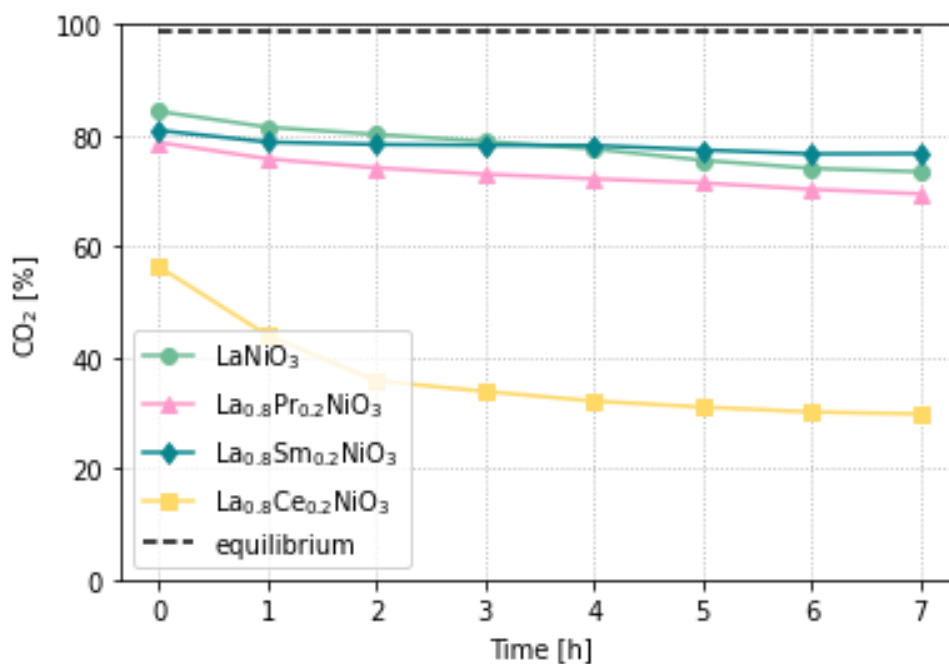
Όνομα Καταλύτη:	600°C	650°C	700°C	750°C
$LaNiO_3$	18.12	32.75	45.97	51.45
$La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$	12.64	24.16	34.76	41.56
$La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$	3.84	6.53	12.98	24.68
$La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$	5.38	4.64	6.04	8.89

5.2 Διερεύνηση Καταλυτικής Σταθερότητας

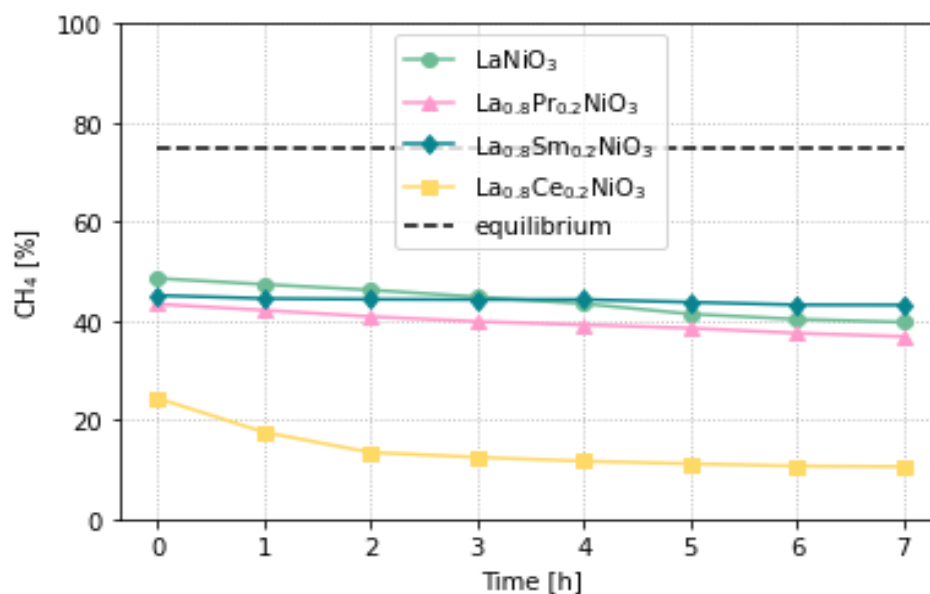
Στο Σχήμα 5.7 παρουσιάζεται διαγραμματικά τα αποτελέσματα της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα (X_{CO_2}) σε θερμοκρασία 750°C και σε διάστημα 7 ωρών σύμφωνα με το πρωτόκολλο #2. Την χαμηλότερη μείωση μετατροπής (X_{CO_2}) κατείχε ο καταλύτης $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$ με μείωση μόλις 4%. Αυτός ο καταλύτης, παρόλο που είχε χαμηλότερη δραστηριότητα σε σύγκριση με τους καταλύτες $LaNiO_3$ και $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$ κατά τη διάρκεια των καταλυτικών δοκιμών στους εξακόσιους βαθμούς, όπου ενισχύεται το φαινόμενο της εναπόθεσης άνθρακα, φάνηκε να παρουσιάζει πολύ καλύτερα χαρακτηριστικά από την άποψη της καταλυτικής σταθερότητας από όλους τους άλλους καταλύτες που δοκιμάστηκαν στους επτακόσιους πενήντα βαθμούς. Φαίνεται ότι ο καταλύτης τροποποιημένος με την σαμάρια έχει καλύτερη σταθερότητα αλλά δεν συνεπάγεται με αύξηση της δραστηριότητάς του καθώς ο $LaNiO_3$ παραμένει πιο δραστικός.

Πίνακας 5.4. Μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα X_{CO_2} (%) για τους καταλύτες $LaNiO_3$, $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$, $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$ και $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$. Πρωτόκολλο #2.

Όνομα Καταλύτη:	0	1	2	3	4	5	6	7
$LaNiO_3$	84.33	81.49	80.19	78.94	77.58	75.52	74.07	73.47
$La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$	78.75	75.79	74.18	73.03	72.19	71.46	70.30	69.49
$La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$	80.90	78.81	78.38	78.25	78.20	77.40	76.69	76.72
$La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$	56.34	43.94	35.79	33.87	32.14	31.07	30.18	29.82



Σχήμα 5.7. Μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα X_{CO_2} (%) για τους καταλύτες $LaNiO_3$, $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$, $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$ και $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$. Πρωτόκολλο #2.



Σχήμα 5.8. Μετατροπή του μεθανίου X_{CH_4} (%) για τους καταλύτες $LaNiO_3$, $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$, $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$ και $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$. Πρωτόκολλο #2.

Εξίσου χαμηλές μειώσεις μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα κατείχαν οι καταλύτες $LaNiO_3$ και $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$ με μείωση μετατροπής κατά 11%, ενώ την μεγαλύτερη πτώση μετατροπής υπέστη ο καταλύτης $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$ με πτώση 26.5 %.

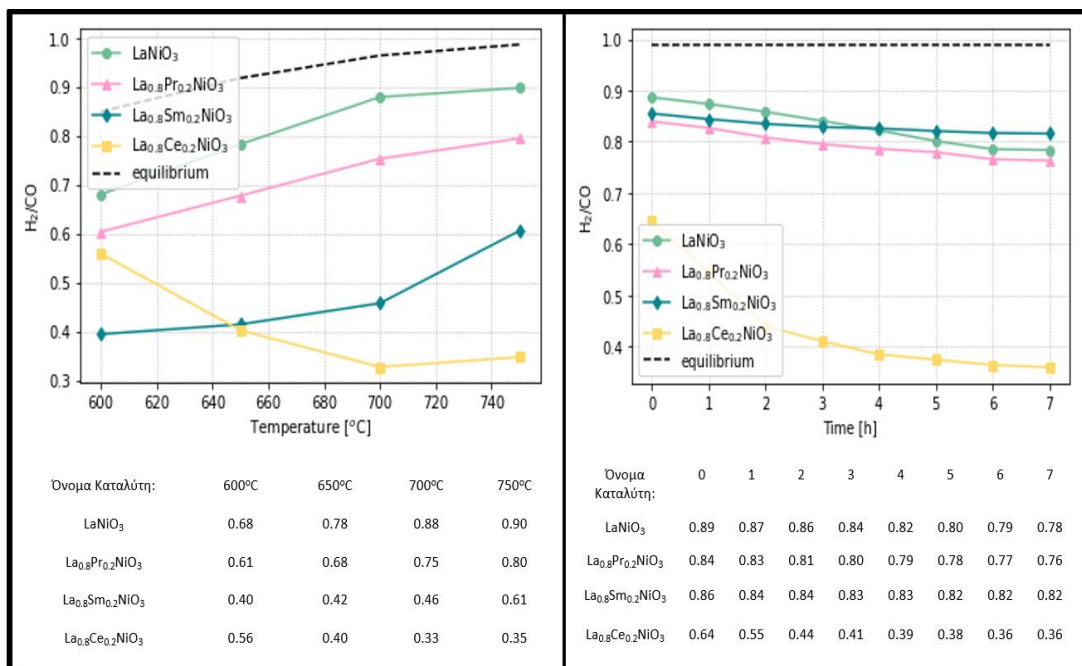
Η τιμές της μετατροπής του CO₂ βρίσκονται κάτω από αυτές τις τιμές που προβλέπει η θερμοδυναμική (κάτω από το equilibrium) το οποίο είναι και αναμενόμενο. Παρόμοια περίπου συμπεριφορά εμφανίζουν οι καταλύτες και ως προς την μετατροπή σε μεθάνιο X_{CH₄} %. (La_{0.8}Sm_{0.2}NiO₃ > La_{0.8}Pr_{0.2}NiO₃ > LaNiO₃ > La_{0.8}Ce_{0.2}NiO₃) καθώς η μετατροπή του καταλύτη που περιέχει σαμάρια La_{0.8}Sm_{0.2}NiO₃ παραμένει αυτός με την μικρότερη ελάττωση μετατροπής σε ποσοστό της τάξης του 2%. Σε παρόμοια ποσοστά ελάττωσης μετατροπής σε μεθάνιο βρίσκονται το LaNiO₃ και το La_{0.8}Pr_{0.2}NiO₃ με ποσοστά 9% και 7% αντίστοιχα. Από την άλλη πλευρά ο καταλύτης La_{0.8}Ce_{0.2}NiO₃ εμφανίζει σημάδια απενεργοποίησης και μη σταθερότητας καθώς μειώνεται σημαντικά η μετατροπή του σε ποσοστό 14% όπως φαίνεται και στο διάγραμμα. Είναι αρκετά σημαντικό να σημειωθεί ότι το ισοζύγιο άνθρακα αξιολογήθηκε στο συν/πλην ± 3 % για όλα τα καταλυτικά πειράματα.

Πίνακας 5.5. Μετατροπή του μεθανίου X_{CH₄}(%) για τους καταλύτες LaNiO₃, La_{0.8}Pr_{0.2}NiO₃, La_{0.8}Sm_{0.2}NiO₃ και La_{0.8}Ce_{0.2}NiO₃. Πρωτόκολλο #2.

Όνομα Καταλύτη:	0	1	2	3	4	5	6	7
LaNiO ₃	48.57	47.36	46.22	44.83	43.45	41.38	40.32	39.72
La _{0.8} Pr _{0.2} NiO ₃	43.38	42.15	40.85	39.87	39.20	38.52	37.52	36.84
La _{0.8} Sm _{0.2} NiO ₃	45.13	44.50	44.36	44.29	44.30	43.77	43.23	43.20
La _{0.8} Ce _{0.2} NiO ₃	24.38	17.52	13.44	12.47	11.67	11.16	10.68	10.58

5.3. Επίδραση Λόγου H₂/CO

Το Σχήμα 5.9 απεικονίζει τον λόγο του υδρογόνου ως προς το μονοξείδιο του άνθρακα H₂/CO των καταλυτών σε πείραμα καταλυτικής σταθερότητας 7 ωρών αλλά και βηματικό πείραμα σε θερμοκρασία από 600°C έως 700°C. Όπως είναι γνωστό, όσο μειώνεται ο μοριακός λόγος H₂/CO τόσο μειώνονται και τα ποσοστά μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα συνάρτηση των ίδιων τιμών θερμοκρασίας. Εκτός από το La_{0.8}Ce_{0.2}NiO₃ όλοι οι άλλοι καταλύτες παρουσιάζουν αρκετά σταθερό λόγο H₂/CO παρουσιάζοντας αρκετά μικρές διακυμάνσεις στις κορυφές τους.



Σχήμα 5.9. Αναλογία H_2/CO σε STEP και TOS για τους καταλύτες $LaNiO_3$, $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$, $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$ και $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$.

Το Σχήμα 5.9 απεικονίζει τον λόγο του υδρογόνου ως προς το μονοξείδιο του άνθρακα H_2/CO των καταλυτών σε πείραμα καταλυτικής σταθερότητας 7 ωρών αλλά και βηματικό πείραμα σε θερμοκρασία από 600°C έως 700°C. Όπως είναι γνωστό, όσο μειώνεται ο μοριακός λόγος H_2/CO τόσο μειώνονται και τα ποσοστά μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα συνάρτηση των ίδιων τιμών θερμοκρασίας. Εκτός από το $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$ όλοι οι άλλοι καταλύτες παρουσιάζουν αρκετά σταθερό λόγο H_2/CO παρουσιάζοντας αρκετά μικρές διακυμάνσεις στις κορυφές τους. Ο καταλύτης με τον πιο σταθερό λόγο είναι ο $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$ καθώς σε χρονικό διάστημα 7 ωρών μειώθηκε κατά 0.04 μονάδες με τον λόγο του να κυμαίνεται κοντά στο 0.8. Από την άλλη πλευρά οι καταλύτες $LaNiO_3$ και $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$ είχαν λόγο 0.78 και 0.76 αντίστοιχα μετά από 7 ώρες, ενώ ο λόγος του $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$ μειώθηκε σημαντικά και έφτασε την τιμή 0.36 στο ίδιο χρονικό διάστημα. Επίσης σε αυτό το σχήμα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η μετατροπή του CO_2 ήταν υψηλότερη σε σύγκριση με τη μετατροπή CH_4 , λόγω της ταυτόχρονης ύπαρξης RWGS παράλληλα με την αντίδραση DRM. Επομένως, ο λόγος H_2/CO βρέθηκε να είναι χαμηλότερος από τη μονάδα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης σε όλες τις περιπτώσεις.

5.4 Ενέργειες Ενεργοποίησης

Προχωρώντας στα αποτελέσματα του πειραματικού πρωτοκόλλου #3, οι ρυθμοί αντίδρασης, με βάση την κατανάλωση του αντιδραστηρίου και τον σχηματισμό του προϊόντος, υπολογίστηκαν με τις ακόλουθες εξισώσεις:

Κατανάλωση αντιδρόντων:

$$r_{CH_4,CO_2}\{mol\ g_{Ni}^{-1}\ s^{-1}\} = \frac{F_{i,in} \cdot Conversion_i}{1000 \cdot 22.4 \cdot 60 \cdot W_{catalyst} \cdot \%W_{Ni}}$$

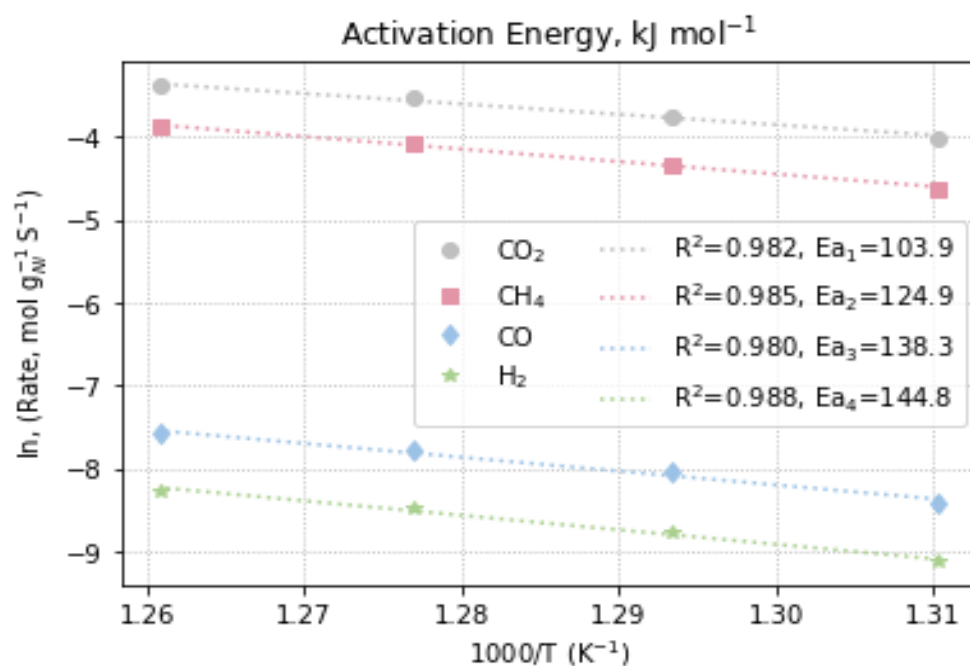
Σχηματισμός προϊόντος:

$$r_{H_2,CO}\{mol\ g_{Ni}^{-1}\ s^{-1}\} = \frac{F_{i,out}}{1000 \cdot 22.4 \cdot 60 \cdot W_{catalyst} \cdot \%W_{Ni}}$$

Ενέργεια ενεργοποίησης:

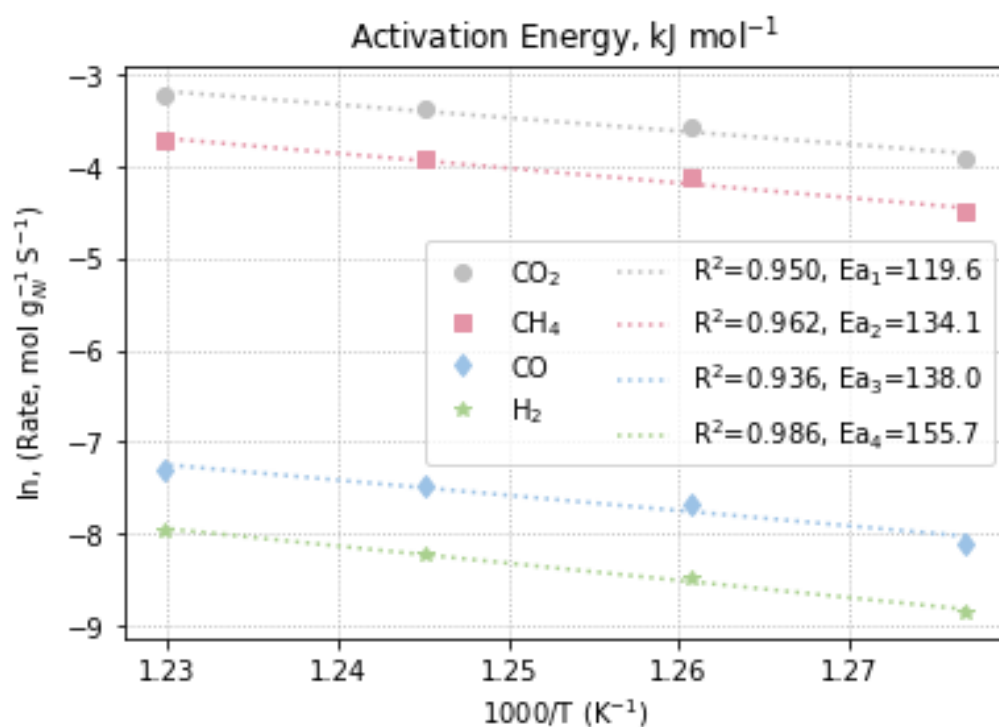
$$\ln r = \frac{-E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

5.4.1 LaNiO₃



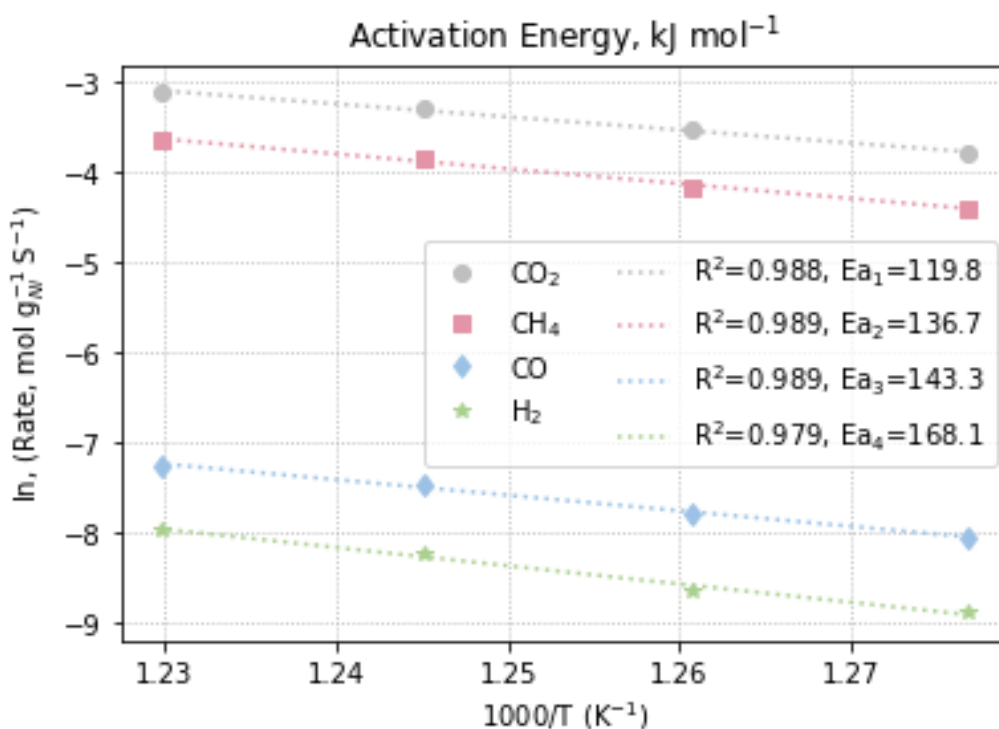
Σχήμα 5.10. Ενέργεια ενεργοποίησης του LaNiO₃. Πρωτόκολλο #3.

5.4.2 $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$



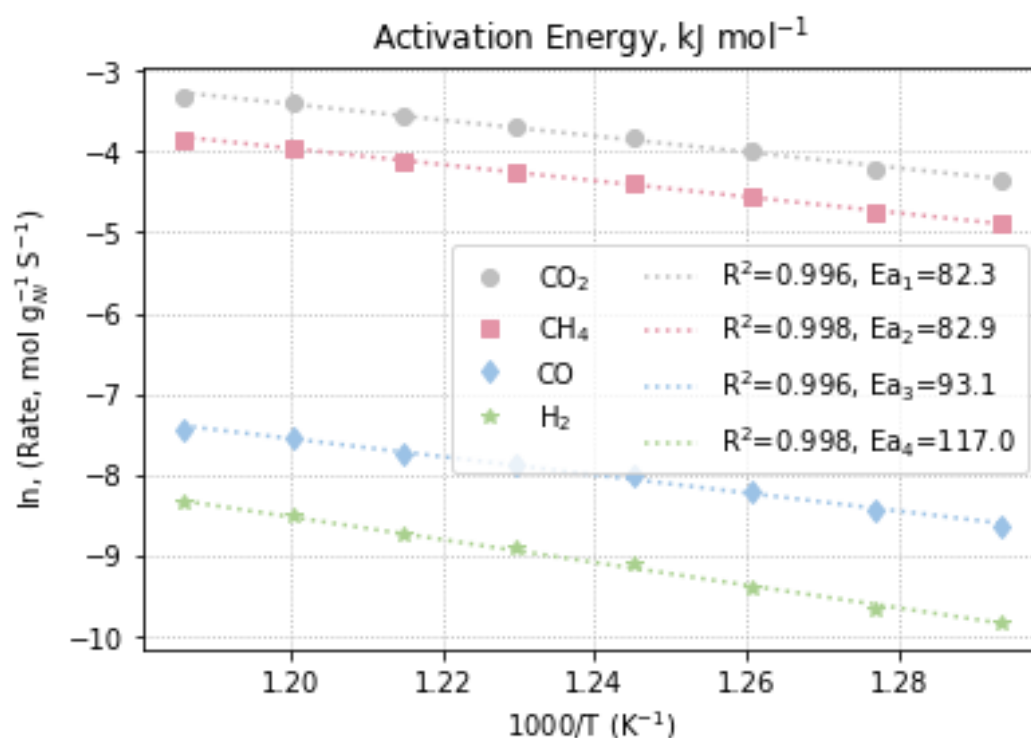
Σχήμα 5.11. Ενέργεια ενεργοποίησης του $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$. Πρωτόκολλο #3.

5.4.3 $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$



Σχήμα 5.12. Ενέργεια ενεργοποίησης του $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$. Πρωτόκολλο #3.

5.4.4 $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$



Σχήμα 5.13. Ενέργεια ενεργοποίησης του $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$. Πρωτόκολλο #3.

Η τρίτη εξίσωση που φαίνεται παραπάνω είναι η γνωστή εξίσωση Arrhenius σε γραμμική μορφή. Συμπερασματικά σύμφωνα με το Σχήμα 5.11 και από τα αποτελέσματα που ελήφθησαν, είναι απολύτως ξεκάθαρο ότι η γραμμική μορφή της εξίσωσης Arrhenius ταιριάζει με τα πειραματικά δεδομένα του περοβσκίτη που είναι τροποποιημένος με πρασιοδύμια (Pr), καθώς η τιμή του τετραγώνου R ήταν πολύ κοντά στην μονάδα πράγμα που επαληθεύει την ύπαρξη γραμμικής σχέσης. Μια γραμμική σχέση μπορεί επίσης να παρατηρηθεί για το περοβσκίτη που είναι τροποποιημένος με σαμάρια (Sm). Με το ίδιο ακριβώς φαινόμενο να ισχύει και για τον περοβσκίτη που είναι ενισχυμένος με πρασιοδύμιο (Pr) καθώς και τα δύο παρουσίασαν σχετικά χαμηλές ενέργειες ενεργοποίησης. Παρατηρούμε ότι ο καταλυτής εμπλουτισμένος με σαμάρια παρουσίασε παρόμοια ενέργεια ενεργοποίησης με τον καταλύτη εμπλουτισμένο με πρασιδύμια πιθανότατα λόγω του ότι η προσθήκη της σαμάρια δεν άλλαξε την κινητική της αντίδρασης. Επίσης, σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι η ενέργεια ενεργοποίησης ήταν σχετικά χαμηλή που έρχεται σε συμφωνία με τις τιμές που παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία. Τέλος, παρουσιάζεται ένας συνοπτικός πίνακας 5.5, ο οποίος συνοψίζει τα παραπάνω αποτελέσματα.

Πίνακας 5.6. Ενέργειες ενεργοποίησης των $LaNiO_3$, $La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$, $La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$ και $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$.
Πρωτόκολλο #3.

Όνομα Καταλύτη:	E_{a, CO_2} (kJ·mol⁻¹)	E_{a, CH_4} (kJ·mol⁻¹)	$E_{a, CO}$ (kJ·mol⁻¹)	E_{a, H_2} (kJ·mol⁻¹)
$LaNiO_3$	103.9	124.9	138.3	144.8
$La_{0.8}Pr_{0.2}NiO_3$	119.6	134.1	138.0	155.7
$La_{0.8}Sm_{0.2}NiO_3$	119.8	136.7	143.3	168.1
$La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$	82.3	82.9	93.1	117.0

Συμπεράσματα

Συμπεράσματα

Σε όλα τα πειράματα με τους περοβσκίτες η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα φάνηκε να είναι αρκετά ψηλότερη από την μετατροπή του μεθανίου, πράγμα το οποίο οφείλεται στην παράλληλη αντίδραση της Reverse Water-Gas-Shift ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) με την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης DRM. Επομένως, η αναλογία H_2/CO βρέθηκε να είναι χαμηλότερη από τη μονάδα για όλα τα υλικά που δοκιμάστηκαν στην εργασία. Συγκεκριμένα, ο λόγος H_2/CO του καταλύτη που είναι εμπλουτισμένος με οξείδιο του Δημητρίου (Ce) ήταν ο χαμηλότερος σε σχέση με τα άλλα δείγματα το οποίο πιθανώς οφείλεται στο ότι το Ni/Cerium θεωρείται ως ευνοϊκός καταλύτης της αντίδρασης WGS. Αυτό συμβαίνει διότι σε εύρος υψηλών θερμοκρασιών, η αντίδραση της RWGS ευνοείται σε μεγάλο βαθμό οδηγώντας σε χαμηλότερη αναλογία του λόγου H_2/CO .

Ο καταλύτης τροποποιημένος με Σαμάρια (Sm) $\text{La}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{NiO}_3$ παρουσίασε την υψηλότερη σταθερότητα στις μετατροπές κατά τη διάρκεια των πειραμάτων διάρκειας 7 ωρών με συνεχή ροή και σταθερή θερμοκρασία 750°C σε ταχύτητα χώρου $200.000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Το ισοζύγιο άνθρακα υπολογίστηκε κοντά στο συν/πλην $\pm 3 \%$ για όλα τα παραπάνω καταλυτικά πειράματα και υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση:

$$CB = \frac{(\text{CH}_4 + \text{CO}_2), \text{εισόδου} - (\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{CO})(\text{moles sec}^{-1}), \text{εξόδου}}{(\text{CH}_4 + \text{CO}_2)(\text{moles sec}^{-1}), \text{εισόδου}} \times 100\%$$

Η φαινομενική ενέργεια ενεργοποίησης όλων των καταλυτών που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία ήταν σε καλή συμφωνία με τη βιβλιογραφία και έδειξαν να

παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές, που ήταν από 80 έως 150 kJ mol⁻¹ για κατανάλωση μεθανίου CH₄ και από 80 έως 105 kJ mol⁻¹ για κατανάλωση διοξειδίου του άνθρακα CO₂. Αυτό το χαρακτηριστικό επισημαίνει ότι ο ίδιος μηχανισμός αντίδρασης συνέβη στους καταλύτες μας, με την ενεργοποίηση του μεθανίου στις θέσεις νικελίου Ni ως βήμα καθορισμού του ποσοστού.

Οι τιμές ενέργειας ενεργοποίησης του CO₂ όλων των δειγμάτων ήταν χαμηλότερες από αυτές των τιμών ενέργειας ενεργοποίησης του CH₄ λόγω της αντίδρασης του RWGS. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τη χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης του CO σε σύγκριση με αυτή του υδρογόνου H₂.

Βιβλιογραφία:

Ελληνόγλωσση Βιβλιογραφία:

[1] Κ. Μαγουλάς, Διαχείριση και Προστασία Περιβάλλοντος, Υπουργείο Εθνικής Παιδείας και Θρησκευμάτων. Διαθέσιμο σε ηλεκτρονική μορφή (pdf) από:

https://blogs.sch.gr/kkiourtsis/files/2011/06/diaxeirisi_perivallontos_ekpaideytiko_yliko.pdf

[2] Ζ. Κασσιανή, Ο. Σκανδάλη, Το ενεργειακό πρόβλημα του πλανήτη και οι διαστάσεις του στη χώρα μας, Ecodonea, Ιούνιος 2014. Διαθέσιμο σε ηλεκτρονική μορφή(pdf) από:

<http://ecododonea.blogspot.com/2014/06/blog-post.html>

[4] Βιομηχανική επανάσταση (2021). Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%92%CE%B9%CE%BF%CE%BC%CE%B7%CF>

[5] Πετρελαϊκή κρίση του 1973. Τελευταία τροποποίηση 6 Μαΐου 2021. Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A0%CE%B5%CF%84%CF%81%CE%B5%CE>

[11] Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Τελευταία τροποποίηση 21 Μαΐου 2021. Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%91%CE%BD%CE%B1%CE%BD%CE%B5%CF>

[14] Βικιπαίδεια, Βιοαέριο. Τελευταία τροποποίηση 21 Μαΐου 2021. Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%92%CE%B9%CE%BF%CE%B1%CE%AD%CF%81%CE%B9%CE%BF>

[15] Γ. Γούλα, Α. Κατσώνη, Σ. Φανουριάκης, Γ. Παλιουδάκη, Χ. Παπαγεωργίου, Π. Παναγιωτοπούλου, Ε. Διαμαντόπουλος, Ι. Γεντεκάκης, Δ. Μαντζαβίνος,, Ε. Νικολαΐδου, Μ. Ιωσηφίδου, "Ξηρή αναμόρφωση βιοαερίου: επίδραση του φορέα στην

καταλυτική συμπεριφορά υποστηριγμένων μονο- και δι-μεταλλικών καταλυτών ιριδίου," παρουσιάστηκε στο 10ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, Ελλάδα, 2015.

[17] Γ. Γούλα, "Κινητική, ηλεκτροκινητική συμπεριφορά και ηλεκτροδιακά φαινόμενα καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτών σε κυψελίδες καυσίμου για αντιδράσεις που σχετίζονται με τον έλεγχο ρυπογόνων εκπομπών", Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης

[21] Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (Κ.Α.Π.Ε), Παραγωγή Υδρογόνου για βιομηχανία και ενέργεια. Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

http://www.cres.gr/kape/news/deltia/forma_ydrogono.htm

[31] Χ. Ζαφειρούλη, Στρέφονται στα project με το υδρογόνο οι μεγάλοι της αγοράς ενέργειας, Business daily, April 2021. Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

https://www.businessdaily.gr/oikonomia/40643_strefontai-sta-project-me-ydrogono-oi-megaloi-tis-agoras-energeias

[34] Χ. Λιάγγου, Στην κούρσα για το πράσινο υδρογόνο ο «Λευκός Δράκος», Η Καθημερινή, 11 Απριλίου 2021. Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

<https://www.kathimerini.gr/economy/561326809/stin-koyrsa-gia-to-prasino-ydrogono-o-leykos-drakos/>

[48] Χ. Κανελλόπουλο, Περιθλασιομετρία ακτίνων Χ, Οδηγός εκτέλεσης και αποτίμησης ακτινοδιαγραμμάτων με χρήση του λογισμικού EVA της Bruker. Αθήνα 2017

[53] Α. Κορδούλης, Α. Λυκουργιώτης, Καταλυτικές επιφάνειες, , Ελληνικό Ανοιχτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα 2003

Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία:

- [3] Odum, H.T. & Elisabeth C.O. Energy basis for man and nature. (1976).
- [7] Bolin, B., & Doos, B.R. Greenhouse effect. (1989).
- [10] Severinsky, A.J. & Allen L.S. Methane versus Carbon Dioxide: Mitigation Prospects. International journal of environmental and ecological engineering 15, (2021) 214-220.
- [12] Bull, S.R. Renewable energy today and tomorrow. Proceedings of the IEEE 89.8, (2001) 1216-1226.
- [13] Bereketidou O.A & Goula M.A, Hydrogen production from biomass – Current technologies and their applicability, (2007).
- [16] Charisiou, N. D., Siakavelas, G., Papageridis, K. N., Baklavaridis, A., Tzounis, L., Avraam, D. G., & Goula, M. A. Syngas production via the biogas dry reforming reaction over nickel supported on modified with CeO₂ and/or La₂O₃ alumina catalysts. Journal of natural gas science and engineering. (2016) 164-183.
- [18] Lubitz, W. & William T. Hydrogen: an overview. Chemical reviews 107.10, (2007) 3900-3903.
- [19] Armaroli, N. & Vincenzo B. The hydrogen issues. ChemSusChem 4, (2011) 21-36.
- [20] Alves, H. J., Junior, C. B., Niklevicz, R. R., Frigo, E. P., Frigo, M. S., & Coimbra-Araújo, C. H. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. International journal of hydrogen energy 30, (2013) 5215-5225.
- [23] Momirlan, M. & Veziroglu T. N. Current status of hydrogen energy. Renewable and sustainable energy reviews 6.1-2, (2002) 141-179
- [24] Hordijk, D. R. Hydrogen-powered Ultra-large Cargo Aeroplane: A study into the Economic & Operational Feasibility. (2017)

- [25] Dodds, P. E., Staffell, I., Hawkes, A. D., Grünewald, P., McDowall, W. & Ekins, P. Hydrogen and fuel cell technologies for heating: A review. *International journal of hydrogen energy*, 40.5, (2015) 2065-2083.
- [26] Levene, J. I., Mann, M. K., Margolis, R. M., & Milbrandt, A. An analysis of hydrogen production from renewable electricity sources. *Solar energy*. 81, (2007) 773-780.
- [27] Hongfei, L. Enhancing the efficiency of the renewable power sources via nano technology: PEM fuel cells and BHJ solar cells. Diss. The Graduate School, Stony Brook University: Stony Brook, NY. (2016)
- [28] Nazir, H., Muthuswamy, N., Louis, C., Jose, S., Prakash, J., Buan, M. E, & Kannan, A. M. Is the H₂ economy realizable in the foreseeable future? Part III: H₂ usage technologies, applications, and challenges and opportunities. *International journal of hydrogen energy*. (2012)
- [35] Eustathios S. Design and optimization of hydrogen storage units using advanced solid materials: General mathematical framework and recent developments. *Computers & chemical engineering* 35 (2011) 1923-1936.
- [37] Felderhoff, M., Weidenthaler, C., von Helmolt, R. & Eberle, U. Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges. *Physical chemistry chemical physics*. 9, (2007) 2643-2653.
- [39] Ferdov, S. First mild hydrothermal synthesis and structure characterization of indium germanate (NaInGe₂O₆) with pyroxen-type of structure. *Ceramics International*, 45, (2019) 13584-13586.
- [40] Glazer, A. M. Simple ways of determining perovskite structures. *Acta Crystallographica Section A: Crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*. 31, (1975) 756-762.
- [41] Szuromi, P. & Brent G. Natural and engineered perovskites. (2017) 732-733.
- [42] Bonmassar, N., Bekheet, M. F., Schlicker, L., Gili, A., Gurlo, A., Doran, A. & Penner, S. In situ-determined catalytically active state of LaNiO₃ in methane dry reforming. *ACS Catalysis*, 10, (2019) 1102-1112.

- [43] Rostrup, J. R. Syngas in perspective. *Catalysis today*, 71, (2002) 243-247.
- [44] Dry, M.E. The fischer–tropsch process. *Catalysis today*, 71, (2002) 227-241.
- [45] Danks, A.E., Simon R.H. & Schnepf. M. H. The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons* 32, (2016) 91-112.
- [46] Shu, P., & Johnson, M. J. Citric acid. *Industrial & Engineering Chemistry*, 40, (1948) 1202-1205.
- [50] McNair, H.M., James M.M & Nicholas H. S. *Basic gas chromatography*. John Wiley & Sons (2019).
- [51] Poole, C. F., & Poole, S. K. *Chromatography today*. Elsevier. (2012)
- [52] Royer, S., Duprez, D., Can, F., Courtois, X., Batiot-Dupeyrat, C., Laassiri, S. & Alamdari, H. Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: dream or reality. *Chemical reviews*, 114, (2014) 10292-10368.
- [54] Scarlat, Nicolae, Jean-François Dallemand, and Fernando Fahl. Biogas: Developments and perspectives in Europe." *Renewable energy* 129, (2018) 457-472.
- [55] Inkson, B. J. *Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*. Woodhead Publishing. (2016) 17-43.
- [56] Kordesch, K. & Günter S. *Fuel cells and their applications*. (1996).

Βιβλιογραφία ιστοσελίδων:

[6] U.S Energy Information Administration, Independent statistics.

Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

<https://www.eia.gov/international/data/world/total-energy/total-energy-production>

[8] Britannica, Greenhouse effect.

Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

<https://www.britannica.com/science/greenhouse-effect>

[9] Environmental Protection Agency (E.P.A), Overview of Greenhouse Gases.

Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

<https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases>

[22] The Future of Hydrogen, Technology report.

Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

<https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>

[30] Sustainable Energy EU, CNBC.

Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

<https://www.cnbc.com/2020/01/15/eu-wants-to-spend-1-trillion-to-help-make-it-climate-neutral-by-2050.html>

[32] Reuters, China maximizes renewable energy usage.

Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

<https://www.reuters.com/article/us-china-renewables-idUSKCN1VK087>

[33] Powering the Future.

Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

<https://www.cnbc.com/2019/02/26/how-toyota-is-helping-japan-create-a-hydrogen-fueled-society.html>

[38] Wikipedia, Perovskite.

Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

[https://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite_\(structure\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite_(structure))

[47] Wikipedia, Wilhelm Röntgen..

Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

https://en.wikipedia.org/wiki/Wilhelm_R%C3%B6ntgen

[49] Wikipedia, Max von Laue.

Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

https://en.wikipedia.org/wiki/Max_von_Laue

[57] Energy consumption per person.

Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

<https://imgur.com/FnG1uYG>

[58] Bioenergy Technologies Office.

Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

<https://www.energy.gov/eere/bioenergy/downloads/4-fast-facts-about-biomass>

[59] Iran-Made Polypropylene Catalyst to Hit Market by March.

Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

<https://en.shana.ir/news/295994/Iran-Made-Polypropylene-Catalyst-to-Hit-Market-by-March>

[60] Influence of Ge Incorporation from GeSe₂ Vapor on the Properties of Cu₂ZnSn(S,Se)₄ Material and Solar Cells.

Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

https://www.researchgate.net/figure/shows-the-crystal-structure-of-the-mineral-ilmenite-FeTiO-3-with-cations-of-Fe-and-Ti_fig3_305222579

[61] EU Hydrogen Strategy.

Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

<https://easac.eu/media-room/press-releases/details/eu-hydrogen-strategy/>

[62] Material Demands for Storage Technologies in a Hydrogen Economy.

Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

<https://www.hindawi.com/journals/jre/2013/878329/fig5/>

[63] The Challenge of Fuel Cell.

Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

<http://tcheng.org/fuel-cell-challenge/>

[64] Citric Acid.

Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

<https://www.chemistryworld.com/podcasts/citric-acid/8736.article>

[65] Electromagnetic spectrum and visible light.

Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

<https://www.slideserve.com/marv/electromagnetic-spectrum-and-visible-light>

[66] Bragg's Law of Diffraction.

Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

<https://www.microscopy.ethz.ch/bragg.htm>

[67] Nanoarchitectonics for Mesoporous Materials.

Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

https://www.researchgate.net/figure/Classification-of-porous-materials-into-microporous-mesoporous-and-macroporous_fig1_256494015

[68] Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies.

Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

https://www.researchgate.net/figure/IUPAC-Classification-of-Isotherms-4_fig1_331260891

[69] BET surface area.

Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

<https://andyjconnelly.wordpress.com/2017/03/13/bet-surface-area/>

[70] Gas Chromatography (Laboratory Manual).

Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

<http://what-when-how.com/organic-chemistry-laboratory-survival-manual/gas-chromatography-laboratory-manual/>

[71] Flame ionization detector FID.

Διαθέσιμο από την ηλεκτρονική ιστοσελίδα:

<https://aavos.eu/glossary/flame-ionization-detector-fid/>