



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ

Μεταπτυχιακή διατριβή:
ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΣΕ
ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Εκπόνηση εργασίας:
ΦΑΝΟΥΡΓΙΑΚΗΣ ΣΩΤΗΡΗΣ
Α.Μ:2012040324
Επιβλέπων καθηγητής:
ΓΕΝΤΕΚΑΚΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

Χανιά 2016

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή με τίτλο «Αναμόρφωση Βιοαερίου σε προηγμένα καταλυτικά συστήματα» πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του Γενικού Τμήματος στην κατεύθυνση: Ενεργειακές και Περιβαλλοντικές Χημικές Τεχνολογίες. Εκπονήθηκε στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Πρώτιστα θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον διευθυντή του εργαστηρίου και επιβλέποντα Καθηγητή κ. Γεντεκάκη Ιωάννη για την ανάθεση της παρούσας διατριβής και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση του σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησής της.

Ακόμη θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής Καθηγητή κ. Καλλίθρακα-Κοντό Νικόλαο και Επίκουρη Καθηγήτρια κ. Παρασκευή Παναγιωτοπούλου για τη συμμετοχή τους στην επιτροπή εξέτασης.

Επίσης θέλω να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης για την εξαιρετική συνεργασία τους και το ευχάριστο περιβάλλον και ιδιαίτερα την Αναστασία Κατσώνη, τη Γραμματική Γούλα, τον Ελευθέριο Ζαμπετάκη και τη Γεωργία Παλιούδακη για την πολύτιμη βοήθεια τους στη διεκπεραίωση του εργαστηριακού μέρους. Ειδικά θέλω να ευχαριστήσω την κυρία Αναστασία Κατσώνη και τη Δρ. Γραμματική Γούλα για την στενότερη συνεργασία και βοήθειά τους στο πειραματικό σκέλος της εργασίας μου αλλά και για τις συμβουλές τους στη συγγραφή της διατριβής. Θα ήθελα να επισημάνω πως το μεγαλύτερο μέρος των πειραμάτων που αφορούν την διπλωματική μου πραγματοποιήθηκαν από κοινού με την κυρία Αναστασία Κατσώνη.

Τέλος ευχαριστώ την οικογένεια μου για την αμέριστη στήριξη της σε όλη τη διάρκεια της φοίτησής μου στο Γενικό Τμήμα του Πολυτεχνείου Κρήτης.

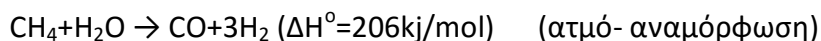
Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	7
1.1 Βιοαέριο.	7
1.2 Φαινόμενο θερμοκηπίου: τί είναι και πώς μπορεί να βοηθήσει η διαδικασία της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου.....	8
1.3 Διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂) και η επίδραση του στην ατμόσφαιρα.....	11
1.4 Μεθάνιο (CH ₄) και η επίδραση του στην ατμόσφαιρα	14
1.5 Προληπτικά μέτρα για την αποφυγή της ενίσχυσης του φαινομένου του θερμοκηπίου	16
Ελάττωση του CO ₂	16
Ελάττωση του CH ₄	16
1.6 Υδρογόνο (H ₂).....	17
1.7 Ξηρή Αναμόρφωση Βιοαερίου.....	19
1.8 Κατάλυση	25
1.9 Κατάλυση στην ξηρή αναμόρφωση μεθανίου.....	29
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	38
2.1 Παρασκευή και χρήση καταλυτών για την εσωτερική ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου	39
2.1.1 Υλικά	39
2.1.2 Διαδικασία παρασκευής καταλυτών	39
2.2 Καταλυτικά πειράματα.....	44
2.3 Μέτρηση των αέριων αντιδρώντων και προϊόντων της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου και σύστασης βιοαερίου	46
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	47
Μονομεταλλικός καταλύτης Ιριδίου.....	61
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	65
Προτάσεις	66
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	67

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου έχει αποκτήσει ερευνητικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον για τους εξής λόγους: α) την εκμετάλλευση δύο αερίων (του CO₂ και του CH₄) που συμβάλλουν σημαντικά στην πρόκληση του φαινομένου του θερμοκηπίου και β) την παραγωγή αερίου σύνθεσης (CO/H₂), ιδιαιτέρως υδρογόνου: το H₂ θεωρείται πλέον το καύσιμο του μέλλοντος. Η εκμετάλλευση του γίνεται κυρίως μέσω των κυψελίδων καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, με εφαρμογές σε πολλούς τομείς συμπεριλαμβανομένου του αυτοκινήτου και του διαστήματος. Το μεθάνιο είναι ο υδρογονάνθρακας με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον προς αυτή την κατεύθυνση, καθώς είναι το βασικό συστατικό του βιοαερίου που παράγεται πλέον ελεγχόμενα σε μεγάλες ποσότητες στις εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού των αστικών-βιομηχανικών αποβλήτων.

Η αναμόρφωση του βιοαερίου μπορεί να γίνει είτε με ατμό (ατμό- αναμόρφωση) είτε με CO₂ (ξηρή αναμόρφωση) είτε με μικτό τρόπο (H₂O και CO₂).



Η ξηρή αναμόρφωση παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς: α) αποτελεί τρόπο χρήσης του CO₂ που είναι αέριο που συμβάλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και αποτελεί ένα από τα βασικά συστατικά του βιοαερίου σε αναλογία περίπου 50/50 με το μεθάνιο και β) πραγματοποιείται σε άνυδρες συνθήκες με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η δύσκολη και υψηλού κόστους διαχείριση του ατμού.

Διάφορα καταλυτικά συστήματα έχουν δοκιμαστεί επιτυχώς στην ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου με το Ni να συγκεντρώνει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Όμως το σημαντικότερο πρόβλημα είναι η εναπόθεση άνθρακα, η οποία είναι υπεύθυνη για την απενεργοποίηση των καταλυτών. Ο συνδυασμός Ir και Ni έχει δείξει μια ενδιαφέρουσα αποτρεπτικότητα στην εναπόθεση άνθρακα, πράγμα που τους δίνει μια δυναμική για πρακτική εφαρμογή ως καταλύτες ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου ή και άλλων υδρογονανθράκων.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι καταλύτες 55wt%Ni/YSZ, 2wt%Ir-55wt%Ni/GDC, 2wt%Ir-55wt%Ni/YSZ, 3wt%Au-51,1wt%Ni/GDC, 3wt%Au-51,1wt%Ni/YSZ, Ni/Al₂O₃(βιομηχανικός), με στόχο τη ανάδειξη των καταλυτών εκείνων που παρουσιάζουν υψηλή απόδοση και αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα που θα υποβάθμιζε την απόδοσή τους με τον χρόνο κατά την ξηρή αναμόρφωση του CH₄. Από τη μελέτη των καταλυτών στην ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου διαπιστώθηκε ότι η ενεργότητα τους βελτιώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς και ότι οι καταλύτες που περιείχαν Ir είχαν μεγαλύτερη καταλυτική ενεργότητα από τους αντίστοιχους που περιείχαν Au. Επίσης

μελετήθηκε και ένας μονομεταλλικός καταλύτης ιριδίου ο $1\text{wt\%Ir/Al}_2\text{O}_3$ για την πληρέστερη κατανόηση της συμπεριφοράς της φάσης του Ιριδίου στην υπό μελέτη καταλυτική διεργασία. Το συμπέρασμα που προέκυψε είναι πως παρά την υψηλή του απόδοση, όταν επεξεργαστεί σε κύκλους οξείδωσης-αναγωγής είναι έντονα επιζήμιο για την απόδοση του λόγω εκτεταμένης συσσωμάτωσης.

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Βιοαέριο.

Το βιοαέριο είναι προϊόν της αποδόμησης της βιομάζας. Κατατάσσεται στις εναλλακτικές-ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Παράγεται σε σημαντικές ποσότητες κυρίως από την επεξεργασία υγρών αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων, από την αποσύνθεση του οργανικού κλάσματος στους χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων και από την επεξεργασία αγροτικών και ζωικών αποβλήτων. Τα κύρια συστατικά του βιοαερίου είναι το CH₄ και το CO₂ με σύσταση που ποικίλει σημαντικά ανάλογα με τη μονάδα και την εποχή. Η σύσταση του βιοαερίου όσον αφορά το CH₄ και το CO₂ κυμαίνεται συνήθως σε 50-70% CH₄ και 25-50% CO₂, με μικρές προσμίξεις H₂ (1-5%), N₂(0,3-3%), NH₃(80-40ppm), H₂S(1000-3000ppm) και αλογονιδίων. Συγκαταλέγεται στα μίγματα υψηλού ενεργειακού περιεχομένου λόγω της σύνθεσης αυτής. Μια τυπική σύσταση βιοαερίου είναι 60% CH₄ και 40% CO₂, ενώ έχουν παρατηρηθεί και συστάσεις περιεκτικότητας 80% σε CH₄ μέσω της αναερόβιας χώνευσης αποβλήτων. Η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε CH₄ καθορίζει ουσιαστικά και την ποιότητα του. Όταν το επίπεδο του CH₄ είναι χαμηλό (<50%) ονομάζεται φτωχό ή οξειδωτικό βιοαέριο και θεωρείται χαμηλής ποιότητας. Αντίθετα εάν το ποσοστό του μεθανίου είναι υψηλό (>50%) το βιοαέριο ονομάζεται πλούσιο η αναγωγικό και είναι πολύ ποιοτικό καύσιμο. Παρατίθεται παρακάτω πίνακας σύστασης του βιοαερίου (Πίνακας 1.1).[\[1\]](#),[\[3\]](#)

Πίνακας 1.1: Σύσταση του βιοαερίου [\[9\]](#)

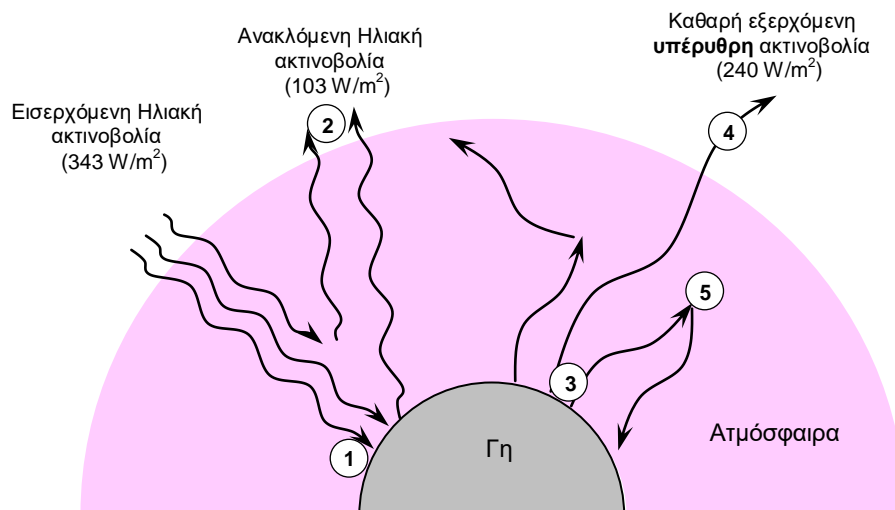
Συστατικό	Χημικός τύπος	Περιεκτικότητα (κατ' όγκο-%)
Μεθάνιο	CH ₄	50-75
Διοξείδιο του άνθρακα	CO ₂	25-45
Υδρατμοί	H ₂ O	2 (20°C) -7 (40°C)
Οξυγόνο	O ₂	<2
Άζωτο	N ₂	<2
Αμμωνία	NH ₃	<1
Υδρογόνο	H ₂	<1
Υδρόθειο	H ₂ S	<1

Αν και το βιοαέριο είναι μίγμα υψηλού ενεργειακού περιεχομένου φαίνεται ότι η εκμετάλλευση του θα μπορούσε να είναι πιο αποτελεσματική. Οι ειδικοί καυστήρες που χρησιμοποιούνται έχουν πολύ μικρό συντελεστή απόδοσης (<30%) και αποδίδουν χαμηλής ποιότητας ενέργεια. Επίσης, οι συμβατικοί καυστήρες είναι προβληματικοί όταν το βιοαέριο είναι χαμηλής ποιότητας. Το αποτέλεσμα είναι το βιοαέριο να καταλήγει στην ατμόσφαιρα δημιουργώντας επιπλέον ατμοσφαιρική ρύπανση. Όμως παρά τα προβλήματα αυτά, το βιοαέριο έχει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με το φυσικό αέριο: είναι ένα σημαντικό απόθεμα ανανεώσιμης ενέργειας, φτηνό, ευρέως διαθέσιμο, γηγενές και ευπροσάρμοστο. Δεν περιέχει άλλους υδρογονάνθρακες εκτός του μεθανίου. Μεγάλο ποσοστό του είναι CO₂, σημαντικό για την αναμόρφωση του. Πρέπει λοιπόν να επιδιώκεται η αξιοποίηση του με κάθε τρόπο, είτε παραδοσιακά για την παραγωγή θερμότητας, είτε για παραγωγή ενέργειας. Αξιοποιούμενο σωστά, λόγω της μείωσης εκπομπών CH₄ και CO₂, μειώνεται η ατμοσφαιρική ρύπανση και έμμεσα το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η εκμετάλλευση του βιοαερίου μέσω της διεργασίας της ξηράς αναμόρφωσης μπορεί να επιτυγχάνει τους στόχους αυτούς, οδηγώντας στην παραγωγή αερίου σύνθεσης. [\[1\],\[3\]](#)

1.2 Φαινόμενο θερμοκηπίου: τί είναι και πώς μπορεί να βοηθήσει η διαδικασία της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου.

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι γνωστό από το 1810 (Z. Fourier). Το 1896, το φαινόμενο και οι αρχές που το διέπουν περιγράφονται πλήρως από τον Svante Arrhenious: ορισμένα αέρια της ατμόσφαιρας επιτρέπουν την διέλευση της ηλιακής ακτινοβολίας προς τη Γη, ενώ παράλληλα παρεμποδίζουν και επανακλούν προς αυτήν μέρος της υπέρυθρης ακτινοβολίας που ανακλάται από την επιφάνεια της. Αποτέλεσμα αυτού του φαινομένου είναι η διατήρηση της θερμοκρασίας του πλανήτη. Αν δεν υπήρχε αυτός ο μηχανισμός η θερμοκρασία της Γης θα ήταν περίπου -20⁰C αντί για +15⁰C που είναι σήμερα (κατά 35⁰C χαμηλότερη) και η

ύπαρξη ζωής στην μορφή που την γνωρίζουμε σήμερα θα ήταν αδύνατη. Τα αέρια, δηλαδή, δρουν όπως η διαφανής πλαστική επένδυση των θερμοκηπίων που προκαλεί υπερθέρμανση του εσωτερικού χώρου. Δηλαδή το στρώμα αυτό των αερίων είναι διαπερατό από την ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος και σχεδόν αδιαπέραστο από την ακτινοβολία μεγάλου μήκους κύματος (προς το ερυθρό του φάσματος) που επανεκπέμπεται από τη Γη. Στην Εικόνα 1.1, περιγράφεται σχηματικά το φαινόμενο αυτό. [\[1\],\[5\]](#)



Εικόνα 1.1 Μηχανισμός φαινομένου θερμοκηπίου: 1.Μεγάλο μέρος προσπίπτουσας ακτινοβολίας απορροφάται 2. Μέρος της προσπίπτουσας ανακλάται 3.Υπέρυθρη ακτινοβολία εκπεμπόμενη από την επιφάνεια της Γής 4. Εξερχόμενη στο διάστημα 5. Μερικό ποσοστό της (3) απορροφάται από τα αέρια του θερμοκηπίου και επανεκπέμπεται. [\[1\]](#)

Το φαινόμενο αυτό καθ' εαυτό, όπως εύκολα γίνεται αντιληπτό, όχι μόνο δεν είναι επιβλαβές, αλλά αντιθέτως είναι απαραίτητο για την ύπαρξη και εξέλιξη της ζωής στον πλανήτη υπό την παρούσα της μορφή. Η ενίσχυση όμως του φαινομένου ως αποτέλεσμα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, είναι ανησυχητική. Η συγκέντρωση του CO₂ και του CH₄, των αερίων δηλαδή που προκαλούν το φαινόμενο (Πίνακας 1.2&1.3), έχει αυξηθεί λόγω της τεχνολογικής ανάπτυξης κατά 30 % και 100 % αντιστοίχως και φαίνεται ότι αν δεν ληφθούν κατάλληλα μέτρα για περιορισμό των ρυπογόνων ανθρωπίνων δραστηριοτήτων, θα έχουμε διπλασιασμό του φαινομένου την επόμενη πεντηκονταετία. Εάν συμβεί αυτό, το αποτέλεσμα θα είναι η αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη κατά 1,5⁰–6⁰C. Τέτοια αύξηση της μέσης θερμοκρασίας δεν έχει συμβεί τα τελευταία 125.000 χρόνια. Πολυάριθμες δυσμενείς και σημαντικές συνέπειες αυτού του φαινομένου όπως η τήξη των πάγων, η άνοδος της στάθμης των θαλασσών, η διατάραξη βροχοπτώσεων και χιονοπτώσεων, ο πολλαπλασιασμός των ακραίων κλιματολογικών φαινομένων θα επακολουθήσουν. Οι καλλιεργήσιμες και δασικές ζώνες της Γης θα μετατοπισθούν, πληθυσμοί θα μετακινηθούν και βέβαια οι οικονομικές επιπτώσεις θα είναι έντονες. Αν και υπάρχουν αβεβαιότητες για το που η υπερθέρμανση θα είναι εντονότερη ή για το αν οι νεφώσεις αυξηθούν στα ανώτερα ατμοσφαιρικά στρώματα, επιδεινώνοντας το φαινόμενο του θερμοκηπίου, ή στα χαμηλότερα, πράγμα που θα υποβάθμιζε την διαδικασία της υπερθέρμανσης, το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι σήμερα το υπ' αριθμόν ένα οικουμενικό πρόβλημα. Αν ο κίνδυνος αυτός γίνει μαζική συνείδηση, η σύγχρονη τεχνολογία και επιστημονική γνώση μπορούν να το αντιμετωπίσουν. [\[1\],\[5\]](#)

Πίνακας 1.2: Συμμετοχή διαφόρων αερίων στο Φαινόμενο του Θερμοκηπίου και προβλέψεις [\[1\]](#)

<i>Αέριο</i>	<i>Μέσος χρόνος ζωής</i>	<i>% συμμετοχή στο Φ.Θ. (1988)</i>	<i>% συμμετοχή στο Φ.Θ. (2040)</i>
CO₂	200 χρόνια	48	37
CH₄	11 χρόνια	17	12
N₂O	120 χρόνια	6	9

O₃ και άλλα	~3 μέρες	11	20
CFC-11	65 χρόνια	18	22
CFC-12	110 χρόνια		

Πίνακας 1.3: Οι κυριότερες ενώσεις που συμβάλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου (Απόδοση θερμοκηπίου, Α.Θ., Greenhouse Efficiency: Η σε σύγκριση με το CO₂ ανά μόριο απορροφητική ικανότητα μιας ουσίας στο υπέρυθρο).^[1]

<i>Ένωση</i>	<i>Μέση συγκέντρωση (ppb), 1992</i>	<i>Χρόνος ζωής (χρόνια)</i>	<i>Α.Θ.</i>	<i>Κύρια πηγή*</i>	<i>Κύριοι τρόποι καταστροφής (απομάκρυνσης)</i>
CO ₂	356,000	~200	1	Α, Φ	Ωκεανοί-φωτοσύνθεση
CH ₄	1714	11	21	Α, Φ	OH-τροπόσφαιρα
O ₃	10-200	#	2000	Α, Φ	Διάφοροι
N ₂ O	310	120	206	Α, Φ	ην-στρατόσφαιρα
CFCl ₃ (CFC-11)	0.268	50±5	12,400	Α	ην-στρατόσφαιρα
CF ₂ Cl ₂ (CFC-12)	0.503	102	15,800	Α	ην-στρατόσφαιρα
CF ₂ HCl (HCFC-22)	0.105	13.3	10,660	Α	OH- τροπόσφαιρα
CH ₃ CCl ₃	0.160	5.4±0.6	2730	Α	OH- τροπόσφαιρα
CF ₃ Br (H-1301)	0.002	65	16,000	Α	ην-στρατόσφαιρα
C ₂ F ₃ Cl ₃ (CFC-113)	0.082	85	-	Α	ην-στρατόσφαιρα
CF ₂ ClCF ₂ Cl (CFC-114)	0.02	300	-	Α	ην-στρατόσφαιρα
C ₂ F ₅ Cl (CFC-115)	<0.01	1700	-	Α	O(¹ D)-στρατόσφ.
CH ₃ CFCl ₂ (HCFC-141b)	-	9.4	-	Α	OH-τροπόσφαιρα
CH ₃ CF ₂ Cl (HCFC-142b)	0.0035	19.5	-	Α	OH-τροπόσφαιρα
CF ₃ CH ₂ F (HFC-134a)	-	14	-	Α	OH-τροπόσφαιρα
CH ₂ F ₂ (HFC-32)	-	6	-	Α	OH-τροπόσφαιρα
CCl ₄	0.132	42	-	Α	OH-τροπόσφαιρα

* Α: ανθρωπογενής πηγή, Φ: Φυσική πηγή.

Εξαρτάται από την θέση του. Λίγες ώρες στην τροπόσφαιρα, περίπου 1 ώρα στην άνω στρατόσφαιρα και μήνες στην κάτω στρατόσφαιρα.

Γενική παρατήρηση: Όλες οι ενώσεις του πίνακα απορροφούν στο υπέρυθρο (IR), και είναι καταστροφικές για το στρατοσφαιρικό όζον. Το όζον απορροφά στην υπέρυθρη (IR) και στην υπεριώδη (UV) περιοχή του φάσματος.

1.3 Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και η επίδραση του στην ατμόσφαιρα.

Η αποβολή CO₂ στην ατμόσφαιρα είναι αποτέλεσμα των βασικών τρόπων παραγωγής ενέργειας στη σύγχρονη εποχή. Αποβάλλεται σε τεράστιες ποσότητες λόγω της τεχνολογικής εξέλιξης της ανθρωπότητας και των αναγκών της σε

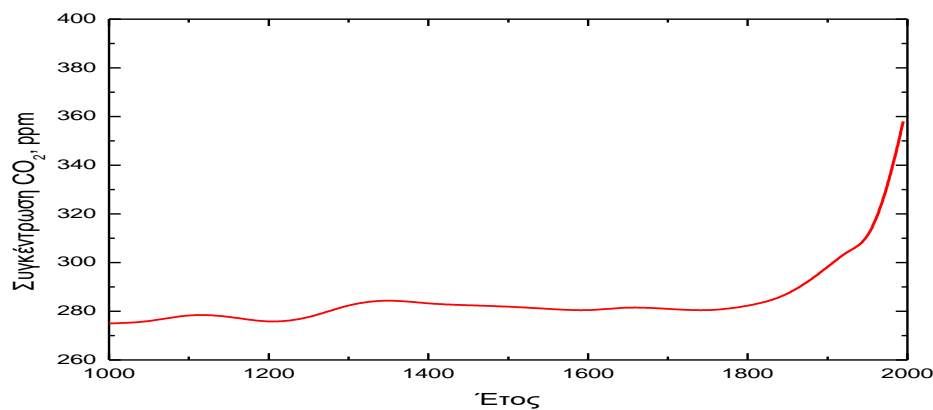
ενέργεια. Κατατάσσεται στους αέριους ρύπους διότι έχει έμμεσες μεν, αλλά πολύ σοβαρές επιδράσεις στην εξέλιξη της ζωής. Δεν είναι άμεσα τοξικό και τα αποτελέσματα της εκπομπής του και του εμπλουτισμού της ατμόσφαιρας με αυτό το μόριο εμφανίζονται μέσο και μακροπρόθεσμα. Ετησίως υπολογίζεται ότι εκπέμπονται 100 τρισεκατομμύρια τόνοι από διεργασίες βιολογικής αποσύνθεσης με αρχικό βήμα την παραγωγή μεθανίου και εν συνεχεία την οξείδωση αυτού σε CO₂ μέσα στην ατμόσφαιρα.[\[1\]](#)

Στο ποσό αυτό έρχονται να προστεθούν 100 δισεκατομμύρια τόνοι ετησίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (κυρίως διεργασίες καύσης για παραγωγή ενέργειας) με αποτέλεσμα μια σταθερή αύξηση του CO₂ στην ατμόσφαιρα τα τελευταία χρόνια, με ένα ρυθμό αύξησης της τάξης των 1,5 ppm/έτος. Υπολογίζεται ~30% αύξηση της συγκέντρωσης του σε σχέση με την συγκέντρωσή του πριν 200 περίπου χρόνια. Στο Σχήμα 1.1 περιγράφεται η συγκέντρωσή του στην ατμόσφαιρα τα τελευταία 1000 χρόνια. Ειδικοί θεωρούν πιθανό το διπλασιασμό της συγκέντρωσης του CO₂ της ατμόσφαιρας στο άμεσο μέλλον. Αν επαληθευτεί το σενάριο αυτό, το αποτέλεσμα θα είναι η σημαντική επιδείνωση του φαινομένου του θερμοκηπίου με ότι αυτό συνεπάγεται (περιγράφονται οι επιπτώσεις στη σχετική παράγραφο παραπάνω). Ήδη έχουμε παρατηρήσει ακραία κλιματικά φαινόμενα και κλιματικές αλλαγές τα οποία θεωρείται πως είναι αποτέλεσμα του φαινομένου αυτού. Τα ατμοσφαιρικά επίπεδα του CO₂ παρακολουθούνται συστηματικά παγκοσμίως και τα στοιχεία που προκύπτουν τροφοδοτούν ως δεδομένα πολύ αναπτυγμένα προγράμματα πρόβλεψης αλλαγών του παγκόσμιου κλίματος και των συνεπειών που σχετίζονται με αυτές. Οι προβλέψεις είναι εξαιρετικά δυσοίωνες (Σχήμα 1.2). Η παγκόσμια κοινότητα μέσω του Ο.Η.Ε. και ειδικών τμημάτων του οργανισμού προσπαθεί να λάβει μέτρα για τον έλεγχο του CO₂ και άλλων εκπομπών (π.χ. Πρωτόκολλο του Κιότο).[\[1\]](#)

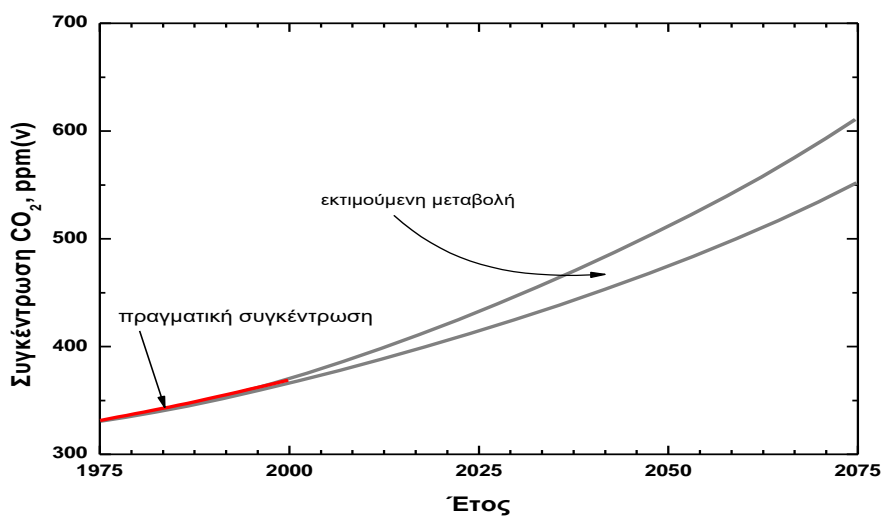
Από την άλλη πρέπει να γνωρίζουμε ότι το CO₂ είναι πολύ σημαντικό για την ζωή στον πλανήτη. Είναι απαραίτητο για τη φωτοσύνθεση των φυτών. Όλη η τροφική αλυσίδα από τη οποία εξαρτάται ο άνθρωπος, βασίζεται σε αυτό. Αυξημένες συγκεντρώσεις του CO₂ φαίνεται να ωφελούν το φυτικό βασίλειο και χρησιμοποιούνται στα θερμοκήπια για αύξηση παραγωγής. Αν και αποβάλλεται με

την εκπνοή των ζώων διότι είναι βλαπτικό σε υψηλές συγκεντρώσεις, ένα ορισμένο ποσοστό του διεγείρει την αναπνοή. Το επίπεδο ασφαλείας για παρατεταμένη έκθεση του ανθρώπου σε CO₂ είναι 15 φορές μεγαλύτερο από τα σημερινά επίπεδα του στον ατμοσφαιρικό αέρα. Το γεγονός ύπαρξης και οφελών από την αύξηση του ατμοσφαιρικού CO₂, δεν πρέπει να μας ξεγελά. Μια περαιτέρω ανύψωση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη κατά 1-2⁰C εξαιτίας του φαινομένου του θερμοκηπίου, θα έχει τρομακτικές συνέπειες στο παγκόσμιο κλίμα, όπως προβλέπεται από μοντέλα πρόβλεψης του παγκόσμιου κλίματος. Στα σχήματα που ακολουθούν (Σχήματα 1.1, 1.2 και 1.3) φαίνεται η συνεχής αύξηση του ατμοσφαιρικού CO₂ τα τελευταία 60 χρόνια. Φαίνεται ότι επηρεάζεται ευθέως ανάλογα από το CO₂ το οποίο προέρχεται από διεργασίες στις οποίες κατά κύριο λόγο στηρίζεται σήμερα η ανθρωπότητα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από την καύση ορυκτών καυσίμων (άνθρακα, πετρελαίου, φυσικού αερίου).[\[1\]](#)

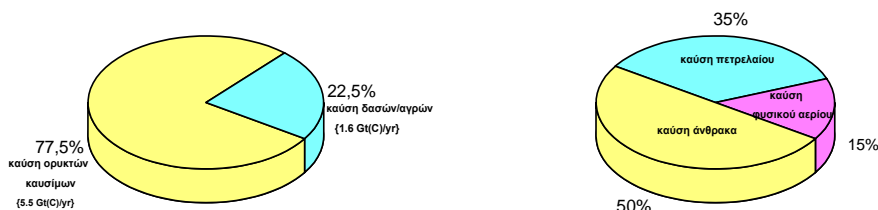
Σχήμα 1.1: Η συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα (συνεχής γραμμή) κατά τα τελευταία 1000 χρόνια. Η γραμμή προκύπτει από τον μέσω όρο πολλών μετρήσεων σε διάφορα μέρη του πλανήτη. Πηγή δεδομένων IPCC [\[1\]](#)



Σχήμα 1.2: Προβλέψεις (από το U.S. Department of Energy) για την εξέλιξη της αύξησης της συγκέντρωσης του CO₂ στην ατμόσφαιρα στο άμεσο μέλλον.[\[1\]](#)



Σχήμα 1.3: Πηγές παραγωγής CO₂ και εξειδίκευση του ποσοστού που παράγεται από τις καύσεις ορυκτών καυσίμων.[1]



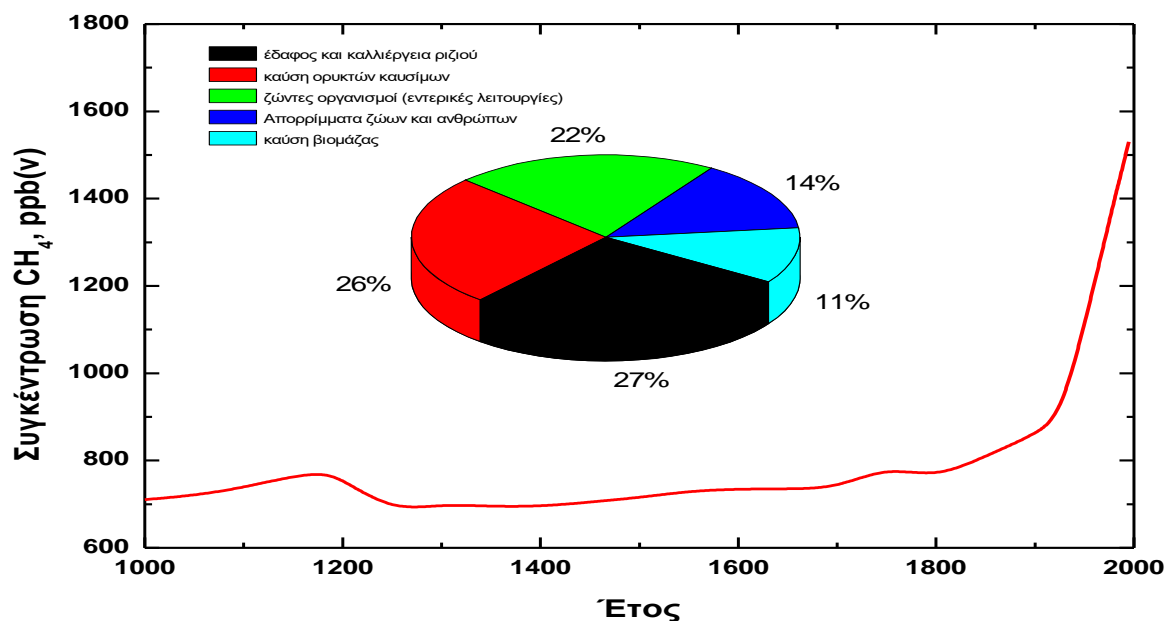
1.4 Μεθάνιο (CH₄) και η επίδραση του στην ατμόσφαιρα

Το μεθάνιο (CH₄) είναι ο απλούστερος και ελαφρύτερος υδρογονάνθρακας, και εκείνος με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα. Οι πηγές του μεθανίου της ατμόσφαιρας είναι πολλές και ποικίλες όπως και οι κατακρατητές του (sinks). Στον Πίνακα 1.4 παρουσιάζεται η ποσοστιαία συμμετοχή των πηγών και των κατακρατητών στη παραγωγή και δέσμευση του μεθανίου και ο ετήσιος ρυθμός εκπομπής και απομάκρυνσής του. Όπως φαίνεται, ο ετήσιος συνολικός ρυθμός εκπομπής μεθανίου στην ατμόσφαιρα εκτιμάται περίπου στα 535Tg. Η ετήσια απομάκρυνσή του υπολογίζεται περί τα 515 Tg. Αυτό σημαίνει ότι η ατμόσφαιρα επιβαρύνεται ετησίως με περίπου 20 Tg. Αυτό προκαλεί φυσικά μια αυξητική τάση της συγκέντρωσης του μεθανίου στην ατμόσφαιρα όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4

(~0,7 ppmv στην προβιομηχανική περίοδο, ~1,7 ppmv σε μη αστικές περιοχές τις μέρες μας με πιθανότητα στις αστικές να είναι υψηλότερες οι τιμές). Όπως φαίνεται από τον πίνακα, οι εκπομπές CH₄ στην ατμόσφαιρα από ανθρωπογενείς πηγές (συνολικά ~375 Tg/yr) είναι υπερδιπλάσιες των εκπομπών από φυσικές πηγές (~160 Tg/yr). Μεγάλο ποσοστό (100 Tg/yr από τα 375 Tg/yr) προέρχεται από τη διαχείριση ορυκτών καυσίμων. Το μεθάνιο δεν είναι άμεσα τοξικό. Συμμετέχει στη παραγωγή δευτερογενών ρύπων της ατμόσφαιρας, σε μικρότερο ποσοστό σε σχέση με άλλους δραστικότερους υδρογονάνθρακες. Είναι ένα από τα αέρια που συμμετέχουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Επομένως, αποτελεί σημαντικό ρύπο της ατμόσφαιρας, η επίδραση του όμως είναι έμμεση. [\[1\]](#)

Πίνακας 1.4: Πηγές και καταβόθρες μεθανίου στην ατμόσφαιρα (στοιχεία IPCC ,1995) [\[1\]](#):

Πηγές ή καταβόθρες CH₄.	Εκτιμώμενος ρυθμός, Tg(CH₄)/yr
(a) ΠΗΓΕΣ (SOURCES)	
1. Φυσικές πηγές (υδροβιότοποι, ζώα, ωκεανοί, κλπ)	160
2. Ανθρωπογενείς πηγές:	
(α) Ορυκτά καύσιμα και διαχείρισή τους (πετρέλαιο, φυσικό αέριο, γαιάνθρακες και άνθρακες.	100
(β) Βιόσφαιρα: εντερικές ζυμώσεις, καλλιέργειες, καύση βιομάζας, απόβλητα ζώων, αστικά απόβλητα, κλπ	275
ΠΗΓΕΣ: ΟΛΙΚΟΣ ΡΥΘΜΟΣ	535
(b) ΚΑΤΑΒΟΘΡΕΣ (SINKS)	
Τροπόσφαιρα (οξειδωση από OH)	445
Στρατόσφαιρα	40
Έδαφος	30
ΚΑΤΑΒΟΘΡΕΣ: ΟΛΙΚΟΣ ΡΥΘΜΟΣ	515
ΙΣΟΖΥΓΙΟ: ΕΤΗΣΙΟΣ ΡΥΘΜΟΣ ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ	20



Σχήμα 1.4: Η συγκέντρωση του μεθανίου (CH₄) στην ατμόσφαιρα τα τελευταία 1000 χρόνια. Στοιχεία από IPCC (1995). Το ένθετο ιστόγραμμα δείχνει την ποσοστιαία συνεισφορά των διαφόρων πηγών στο μεθάνιο της ατμόσφαιρας[1]

1.5 Προληπτικά μέτρα για την αποφυγή της ενίσχυσης του φαινομένου του θερμοκηπίου

Ελάττωση του CO₂

Είναι προφανές ότι παράλληλα με τα μέτρα για την ελάττωση των εκπομπών CO₂ από τις ανθρώπινες δραστηριότητες (προσωπικές και βιομηχανικές), πρέπει να αναπτυχθούν νέες τεχνολογίες διάθεσης του CO₂. Η στροφή επίσης στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ηλιακή, αιολική, γεωθερμική), τις μόνες που δεν επιβαρύνουν με CO₂ το περιβάλλον, θα βοηθήσει στην επίλυση του προβλήματος. Γίνεται μια παγκόσμια προσπάθεια για να εισαχθεί η εκπομπή CO₂ στη λίστα των υπό έλεγχο εκπεμπόμενων αερίων στην ατμόσφαιρα.[5]

Ελάττωση του CH₄

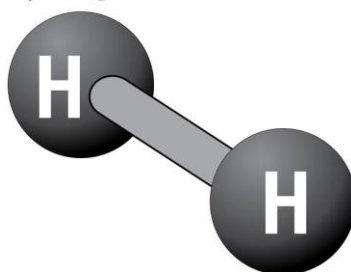
Φαίνεται ότι προκειμένου να περιοριστεί το φαινόμενο του θερμοκηπίου σε σχέση με το CH₄ (που παρουσιάζει 20πλάσιο δυναμικό από αυτό του CO₂ στο φαινόμενο αυτό) πρέπει να ακολουθήσουμε τις εξής υποδείξεις:

α) Πρέπει να μειωθούν οι μη ελεγχόμενες πηγές έκλυσης CH_4 στην ατμόσφαιρα. Το CH_4 παράγεται κυρίως από αναερόβιες ζυμώσεις που έχουν να κάνουν με ανθρώπινες δραστηριότητες (ορυζώνες, καύση βιομάζας, απορρίμματα, απώλειες κατά την παραγωγή φυσικού αερίου κτλ.).

β) Στροφή στη χρήση φυσικού αερίου και του βιοαερίου ως καύσιμου για παραγωγή ενέργειας, με μέριμνα ώστε να αποφεύγονται διαρροές CH_4 . [\[5\]](#)

1.6 Υδρογόνο (H_2)

Hydrogen Molecule

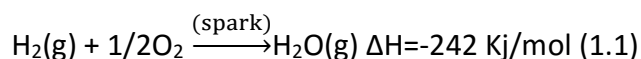


Εικόνα 1.2: Μόριο του Υδρογόνου

Το υδρογόνο H_2 είναι το πιο διαδεδομένο στοιχείο του σύμπαντος. Περιλαμβάνει σχεδόν το 90% όλων των ατόμων. Επίσης, είναι το τρίτο πιο άφθονο στοιχείο στην επιφάνεια της γης μετά το O_2 και το πυρίτιο. Τα περισσότερα αστέρια όπως και ο Ήλιος περιέχουν κυρίως H_2 . Το H_2 στον Ήλιο είναι το καύσιμο για τις αντιδράσεις σύντηξης που παρέχουν την ενέργεια που απαιτείται για τη διατήρησης της ζωής στον πλανήτη μας. Δεν υπάρχει μόνο του στη φύση. Συνδυάζεται πάντα με άλλα στοιχεία όπως το O_2 και ο C. Στη γη, η πλειοψηφία του H_2 βρίσκεται σε ωκεανούς συνδυασμένο με O_2 στη μορφή του νερού. Είναι το πιο απλό και ελαφρύ στοιχείο του σύμπαντος. Είναι άχρωμο, άοσμο, άγευστο. Δεν είναι τοξικό. [\[11\]](#), [\[15\]](#)

Είναι το Υδρογόνο το καύσιμο του μέλλοντος ;

Το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο, όπως τα συστατικά που περιέχουν άνθρακα. Μερικοί φουτουριστές πιστεύουν πως στο μέλλον ο κόσμος θα έχει μια οικονομία βασισμένη στο υδρογόνο. Το αέριο H_2 συνδυάζεται με το O_2 για να παράγει H_2O και κατά τη διάρκεια της διεργασίας παράγεται σημαντική ποσότητα ενέργειας. [\[10\]](#)



Η ιδέα πως το υδρογόνο θα είναι το καύσιμο του μέλλοντος υπάρχει από το μακρινό 1874, όταν αναφέρθηκε από έναν χαρακτήρα στο μυθιστόρημα «Η Μυστηριώδης Νήσος» του Ιουλίου Βερν. Πράγματι, το υδρογόνο έχει ήδη βρει εφαρμογή σαν καύσιμο, κυρίως σε εφαρμογές στις οποίες το να είναι το καύσιμο ελαφρύ είναι σημαντικός παράγοντας, όπως η τροφοδοσία διαστημικών αποστολών. [\[10\]](#)

Το υδρογόνο υπερέχει και σε σχέση με τον ηλεκτρισμό δεδομένου πως η μεταφορά του με αγωγούς σε μεγάλες αποστάσεις συμφέρει ενεργειακά από τη μεταφορά ρεύματος μέσω καλωδίων για τη ίδια ποσότητα ενέργειας. Επίσης δεν χρειάζονται μπαταρίες για την αποθήκευση της ενέργειας. [\[10\]](#)

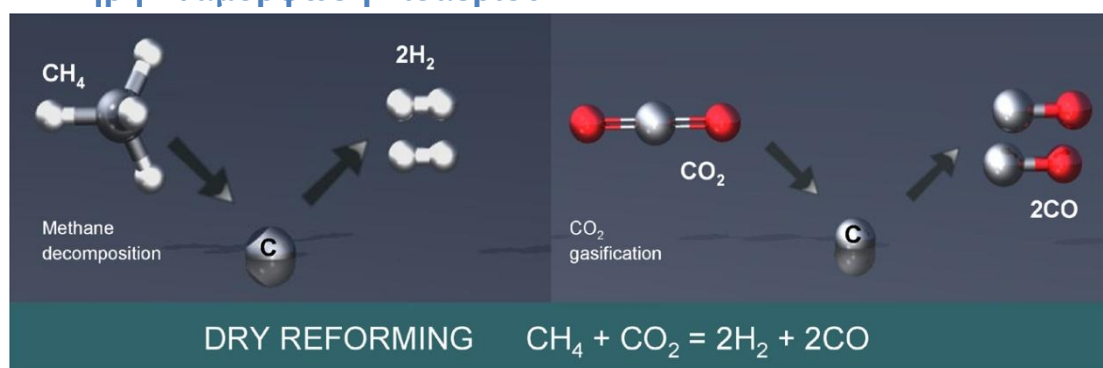
Παρ' όλα αυτά, λόγω των βασικών τεχνικών προβλημάτων στην παραγωγή, αποθήκευση, μεταφορά και χρήση του υδρογόνου συν την ανάγκη δημιουργίας νέων υποδομών, φαίνεται πως η οικονομία βασισμένη σε υδρογόνο είναι ακόμη μακριά. Πράγματι, σχεδόν όλο το παραγόμενο υδρογόνο δεν χρησιμοποιείται σαν καύσιμο, αλλά για την παραγωγή αμμωνίας σαν λίπασμα ή για την αναβάθμιση της ποιότητας ορυκτών καυσίμων, όπως την αεριοποίηση του γαιάνθρακα και την παραγωγή συνθετικών υγρών καυσίμων. [\[10\]](#)

Είναι πάρα πολύ σημαντικό να καταλάβουμε πως το H_2 δεν είναι πηγή ενέργειας, αλλά **φορέας ενέργειας**, καθώς δεν υπάρχει μόνο του στην επιφάνεια της Γης και χρειάζεται να το παράγουμε. Οι τρόποι παραγωγής, συνήθως από νερό ή μεθάνιο απαιτούν την κατανάλωση τεράστιας ποσότητας ενέργειας. [\[10\]](#)

Μπορεί να παραχθεί από ποικιλία πηγών όπως το νερό, το πετρέλαιο, η βιομάζα, το φυσικό αέριο, χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνολογίες. [\[14\]](#) Είναι από τα πιο αποδοτικά καύσιμα, το σημαντικότερο ίσως. Από αυτό παράγεται ηλεκτρική ενέργεια μέσω της σύγχρονης τεχνολογίας των κυψελίδων καυσίμου. Είναι και το πιο "καθαρό" αφού από τη χρήση του το χημικό προϊόν είναι το νερό, που είναι ακίνδυνο για το περιβάλλον. Είναι όμως ακριβό, ειδικά αν παράγεται από την ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού, και για το λόγο αυτό η προσπάθεια στρέφεται στη παραγωγή του από φθηνές πρώτες ύλες με οικονομικό τρόπο, όπως με τη

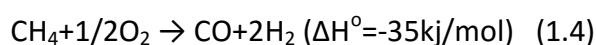
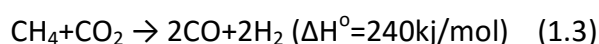
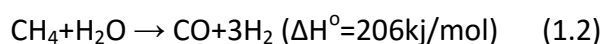
διαδικασία της αναμόρφωσης του μεθανίου. Φαίνεται ότι η παραγωγή και χρήση του ως καύσιμο είναι η καλύτερη λύση για την αποφυγή κλιματολογικών επιπτώσεων και τον περιορισμό του φαινομένου του θερμοκηπίου. [5]

1.7 Ξηρή Αναμόρφωση Βιοαερίου

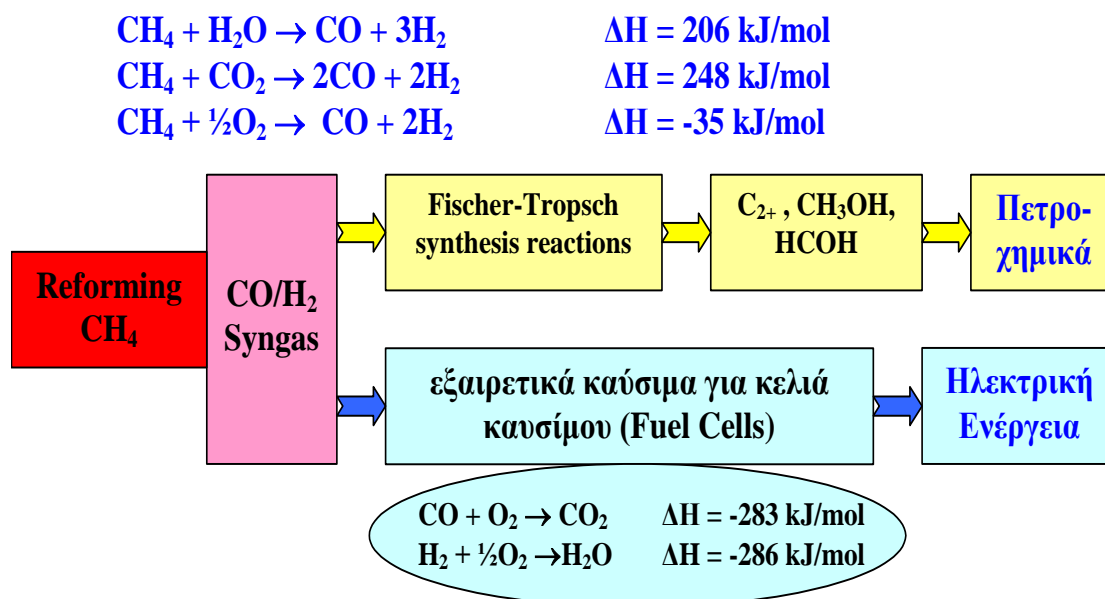


Εικόνα 1.3: Αναπαράσταση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. [17]

Η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων για παραγωγή αερίου σύνθεσης (H₂ και CO) έχει συγκεντρώσει μεγάλο ενδιαφέρον στην έρευνα και τη βιομηχανία. Το ενδιαφέρον αυτό υπάρχει λόγω της παραγωγής H₂ από τη διαδικασία της αναμόρφωσης. Το μεθάνιο είναι βασικό συστατικό του φυσικού αερίου και του βιοαερίου που είναι φθηνές πρώτες ύλες και μπορούν να αξιοποιηθούν με τη διαδικασία της αναμόρφωσης. Η διαδικασία της αναμόρφωσης ουσιαστικά είναι η μερική οξείδωση του μεθανίου CH₄ (αναμόρφωση) η οποία επιτυγχάνεται με υδρατμό (ατμο-αναμόρφωση)(1.2) ή με CO₂ (ξηρή αναμόρφωση)(1.3) αλλά και με O₂ (1.4) σύμφωνα με τις αντιδράσεις [1],[2],[3]:



Οι αντιδράσεις επιτελούνται καταλυτικά με ικανοποιητικούς ρυθμούς σε υψηλές θερμοκρασίες.

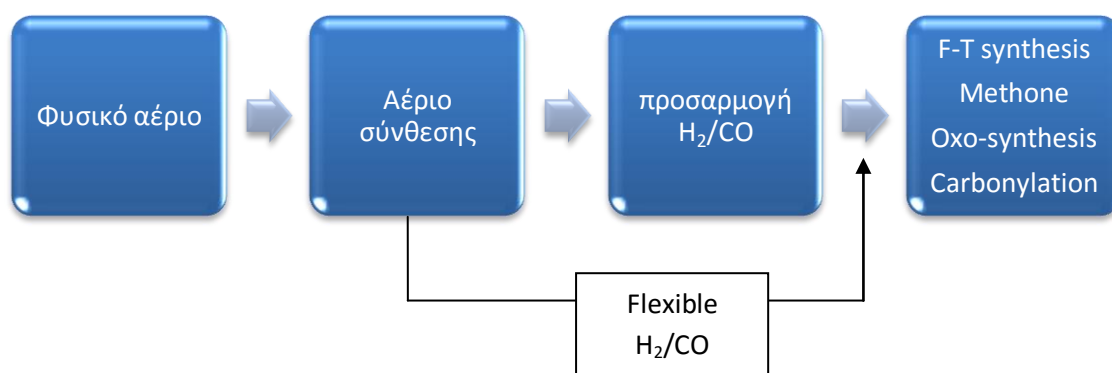


Εικόνα 1.4: Το παραγόμενο αέριο σύνθεσης από την αναμόρφωση του μεθανίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί: α) ως καύσιμο στις κυψελίδες καυσίμου για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας β) ως πρώτη ύλη στη πετροχημική βιομηχανία για τη παραγωγή μορίων μείζονος σημασίας για τη πετροχημική βιομηχανία.[\[1\]](#)

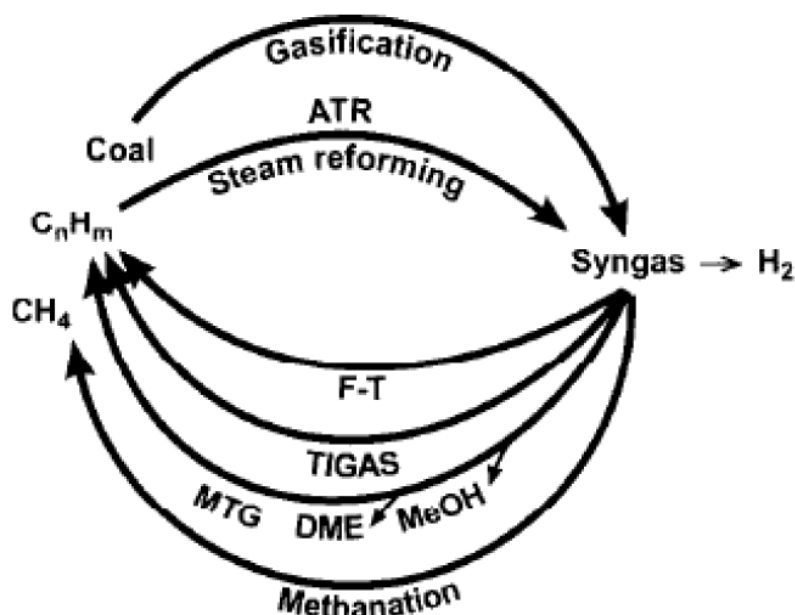
Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη διεργασία αναμόρφωσης, ειδικά στη βιομηχανία, είναι η καταλυτική αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό. Όμως η διαχείριση και χρήση του ατμού είναι δύσκολη και ακριβή. Από την άλλη πλευρά η ξηρή αναμόρφωση είναι σημαντική γιατί πλεονεκτεί και περιβαλλοντικά. Αποτελεί τρόπο χρήσης του CO_2 (που αποτελεί βασικό συστατικό του βιοαερίου), θέμα που απασχολεί έντονα τη σύγχρονη έρευνα και τεχνολογία. Το CO_2 αντί να απορριφθεί στην ατμόσφαιρα, επιδεινώνοντας το φαινόμενο του θερμοκηπίου, αξιοποιείται ως τροφοδοσία σε κελί καυσίμων. Η ξηρή αναμόρφωση αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογική προοπτική. Έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και λόγω της ικανότητας ενεργειακής αξιοποίησης του φυσικού αερίου και του βιοαερίου. Πέραν του ότι το CH_4 και CO_2 είναι πολύ φτηνά αέρια και ευρέως διαθέσιμα, η ξηρή αναμόρφωση μπορεί να εξυπηρετήσει την απευθείας εκμετάλλευση του βιοαερίου ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Η αναμόρφωση του μεθανίου με CO_2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σαν μέσο αποθήκευσης και μετάδοσης της ενέργειας. Μέσω

σωληνώσεων μπορεί να μεταφερθεί η αποθηκευμένη ενέργεια. Επίσης, η τεχνολογία μεταφοράς είναι ευνοϊκή. Τα κελιά καυσίμου (Solid Oxide Fuel Cells-SOFCs) μπορούν να δεχτούν απευθείας υδρογονάνθρακες ως καύσιμα. Οι αντιδράσεις αναμόρφωσης μπορούν να γίνουν είτε εξωτερικά, πριν διοχετευτούν τα αέρια στην κυψελίδα καυσίμου σε ένα εξωτερικό αντιδραστήρα-αναμορφωτή για την παραγωγή του H_2 , είτε εσωτερικά με την απευθείας τροφοδοσία του αερίου στην κυψελίδα. Με την εσωτερική αναμόρφωση μειώνεται σημαντικά το κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας του κελιού (τουλάχιστον κατά 30%), αφού αποφεύγεται η χρήση ενός εξωτερικού αναμορφωτή, απαιτείται απλούστερη διάταξη, επιτυγχάνονται μεγαλύτερες μετατροπές του καυσίμου και αυξάνεται η απόδοση της κυψελίδας.[2]

Η ξηρή αναμόρφωση μεθανίου αποδίδει αέριο σύνθεσης με χαμηλό λόγο $H_2/CO=1$, ο οποίος είναι κατάλληλος για τη σύνθεση οξυγονωμένων χημικών και υδρογονανθράκων από την σύνθεση Fischer Tropsch (Σχήμα 1.5).[3]



Σχήμα 1.5 : Πορεία αερίου σύνθεσης από το φυσικό αέριο στα χημικά προϊόντα[3]



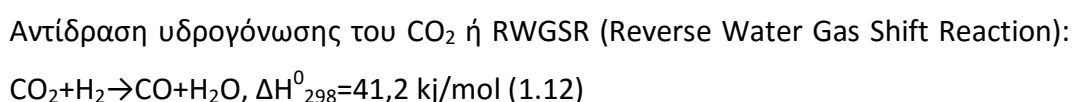
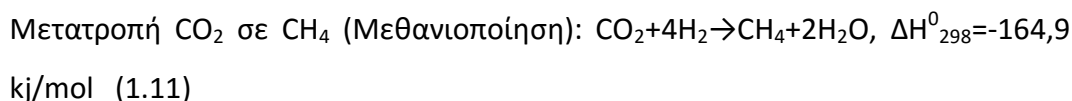
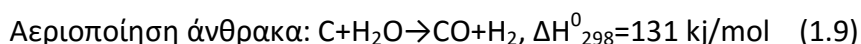
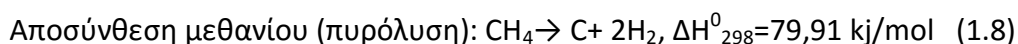
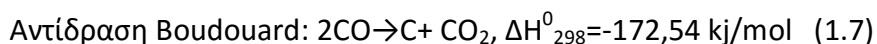
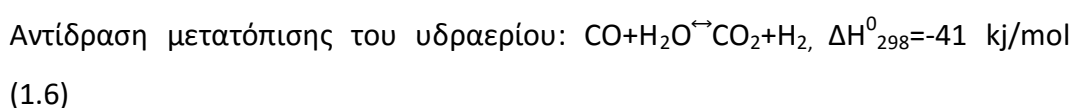
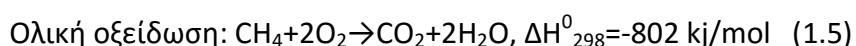
Σχήμα 1.6: Ο 'κύκλος' του αερίου σύνθεσης και των συνθετικών καυσίμων. F-T: Σύνθεση Fischer-Tropsch, TIGAS: Topsoe integrated gasoline synthesis, MTG: Μέθοδος methanol to gasoline, DME: Διμεθυλαιθέρας [3]

Το αέριο σύνθεσης από την ξηρή αναμόρφωση μεθανίου θεωρείται χώρος αποθήκευσης για ηλιακή και αιολική ενέργεια μέσω της μετάδοσης της χημικής ενέργειας του συστήματος. Η ηλιακή ενέργεια μπορεί να μετατρέψει το αέριο τροφοδοσίας σε αέριο σύνθεσης που μπορεί να μεταφερθεί σε μέρη με λίγες πηγές ενέργειας. Η ενέργεια αποθηκευμένη στο αέριο απελευθερώνεται με την αντίστροφη αντίδραση και αξιοποιείται σαν πηγή ενέργειας.[3]

Από τα προηγούμενα, λοιπόν, γίνεται φανερό ότι η ξηρή αναμόρφωση βιοαερίου το αξιοποιεί απομακρύνοντας CH₄ και CO₂ που συμμετέχουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, δηλαδή αποτελεί τεχνολογία διαχείρισης των αερίων αυτών και μείωσης των εκπομπών τους. Παράγει ταυτόχρονα πολύτιμο αέριο σύνθεσης που μπορεί να αποθηκεύσει και να μεταφέρει ηλιακή ενέργεια και άλλες μορφές ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και από το οποίο η ενέργεια μπορεί να ανακτηθεί. Ο αντιστρεπτός χαρακτήρας του συστήματος επιτρέπει τον έλεγχο κατεύθυνσης της αντίδρασης, είτε προς τα δεξιά (αποθήκευση ενέργειας), είτε προς τα αριστερά (ανάκτηση). Το CO και ιδιαιτέρως το H₂ αποτελούν θεμελιώδη καύσιμα για τις κυψελίδες καυσίμου και οδηγούν στην παραγωγή ενέργειας υψηλής ποιότητας,

δηλαδή ηλεκτρικής ενέργειας, με υψηλό συντελεστή απόδοσης. Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη αποτελούν υποσχόμενη τεχνολογία για την αποδοτική αξιοποίηση του φυσικού αερίου και του βιοαερίου. Ειδικά το βιοαέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως απευθείας καύσιμο σε κελιά καυσίμου (Solid Oxide Fuel Cells-SOFCs) για την άμεση παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.[\[3\]](#)

Εκτός από την κύρια αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης, μπορεί να πραγματοποιούνται οι παρακάτω αντιδράσεις[\[2\],\[3\],\[8\]](#):



Οι αντιδράσεις Boudouard (1.7) και αποσύνθεσης του μεθανίου (1.8) ευθύνονται για την ανεπιθύμητη εναπόθεση άνθρακα στον καταλύτη.

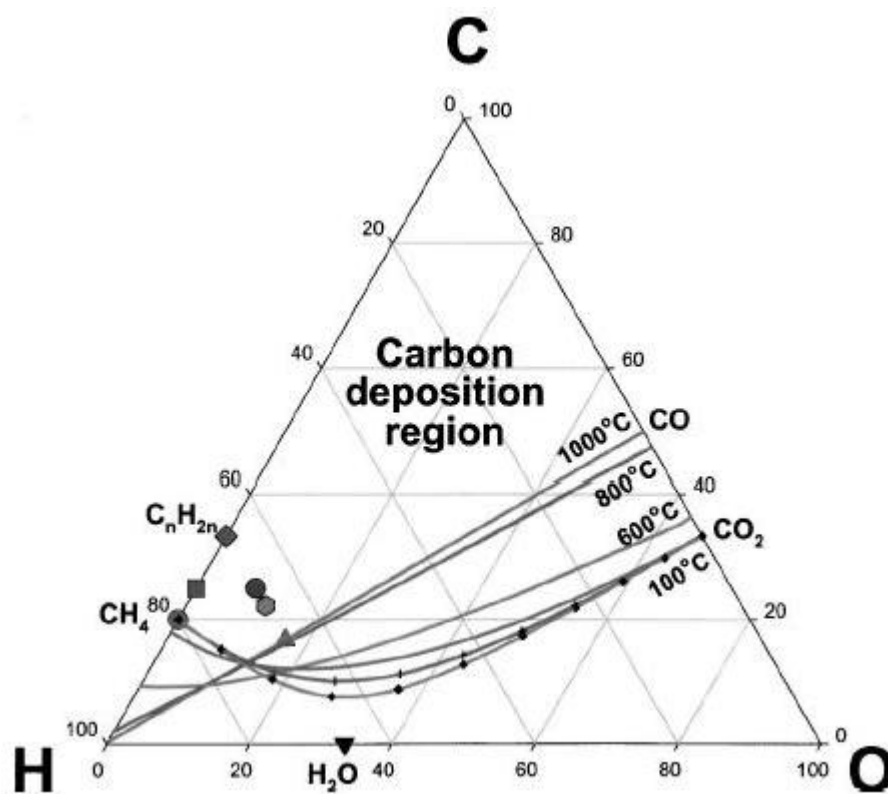
Το παραγόμενο H_2 καταναλώνεται από τις αντιδράσεις (1.10), (1.11), (1.12)

Παραγωγή H_2O έχουμε σύμφωνα με τις αντιδράσεις (1.10), (1.11), (1.12), (1.5), με αποτέλεσμα να έχουμε τις αντιδράσεις αναμόρφωσης με ατμό και την αντίδραση αεριοποίησης του C (1.9), που μπορεί να έχουν σαν αποτέλεσμα να ανταγωνισθούν την ξηρή αναμόρφωση επηρεάζοντας το λόγο H_2/CO .[\[2\],\[3\],\[8\]](#)

Η εναπόθεση άνθρακα είναι το βασικό πρόβλημα στην ξηρή αναμόρφωση. Διάφοροι παράγοντες επηρεάζουν το φαινόμενο αυτό. Οι κύριες αντιδράσεις που το προκαλούν είναι οι αντιδράσεις Boudouard (1.7) και η αποσύνθεση του μεθανίου (1.8). Σημαντικός παράγοντας είναι η φύση του καταλύτη. Οι καταλύτες Ni που χρησιμοποιούνται συχνότερα στην ξηρή αναμόρφωση, δυστυχώς ευνοούν την εναπόθεση άνθρακα σε σχέση με τους καταλύτες των ευγενών μετάλλων[19]. Η αντίσταση των καταλυτών Ni στην εναπόθεση του άνθρακα γίνεται να βελτιωθεί με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων άλλων μετάλλων στην επιφάνεια του καταλύτη, όπως κάποιο ευγενές μέταλλο (Rh, Ru, Au, Ir), μολυβδαίνιο, χαλκός ή κάποιο αλκάλιο (K, Na).[2],[3]

Ένας άλλος παράγοντας είναι ο λόγος CO_2/CH_4 , σε συνάρτηση με την θερμοκρασία του αντιδραστήρα. Γενικότερα, ισχύει ότι η εναπόθεση C συμβαίνει σε μικρές αναλογίες CO_2/CH_4 . Ο σχηματισμός C ευνοείται από χαμηλές θερμοκρασίες πραγματοποίησης της ξηρής αναμόρφωσης. Σε θερμοκρασίες μικρότερες των 600°C κυριαρχεί η αντίδραση αποσύνθεσης του μεθανίου για το σχηματισμό άνθρακα, ενώ σε θερμοκρασίες $600\text{-}700^\circ\text{C}$ συνεισφέρει και η αντίδραση Boudouard στην δημιουργία του.[2]

Το παρακάτω διάγραμμα C-H-O (Σχήμα 1.7), συνδυάζοντας τη θερμοκρασία λειτουργίας και τη σύσταση τροφοδοσίας σε άτομα C,H,O, αποκαλύπτει τις περιοχές στις οποίες είναι πιθανή η απενεργοποίηση του καταλύτη λόγω του σχηματισμού του γραφιτικού άνθρακα.[2]

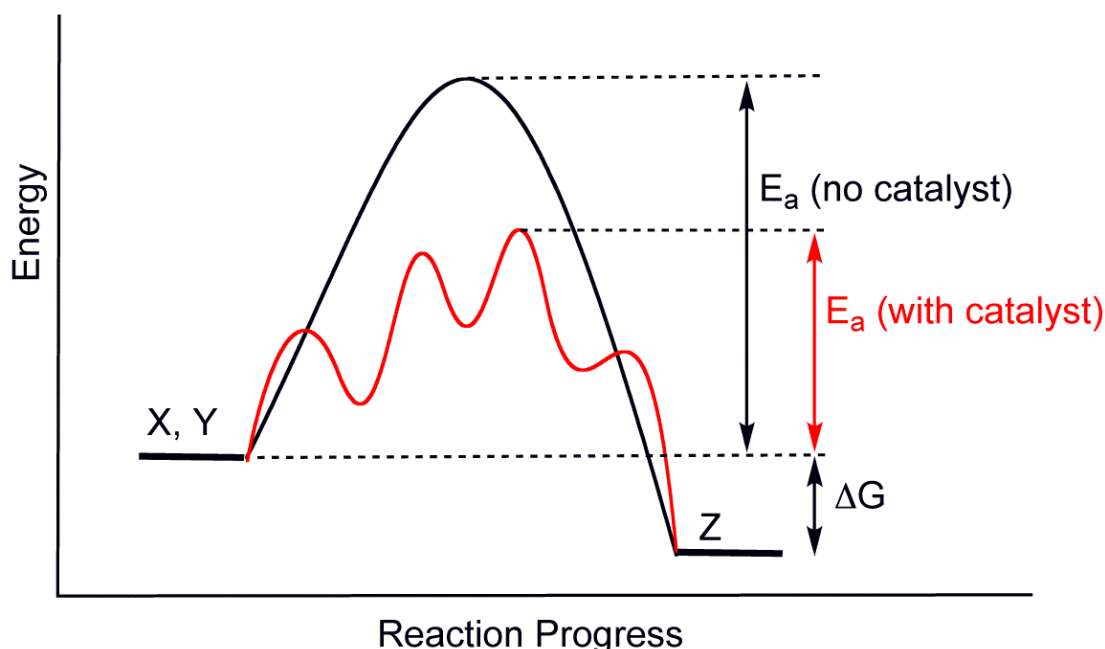


Σχήμα 1.7: Γραμμές-όρια περιοχής εναπόθεσης άνθρακα στο διάγραμμα C-H-O.[2]

1.8 Κατάλυση

Κατάλυση είναι το φαινόμενο στο οποίο ουσίες που ονομάζονται καταλύτες, αλλάζουν τον ρυθμό μιας αντίδρασης, κατά κανόνα τον αυξάνουν, χωρίς οι ίδιες να καταναλώνονται και χωρίς να αλλάζει το σημείο της χημικής ισορροπίας του συστήματος. Ουσιαστικά προσφέρουν έναν εναλλακτικό μηχανισμό αντίδρασης, με διαφορετική μεταβατική κατάσταση, μειώνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης. Το αποτέλεσμα είναι ότι η αντίδραση γίνεται πολύ πιο γρήγορα ή/και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες απ' ό,τι χωρίς την παρουσία καταλύτη. Αυτό φαίνεται στο παρακάτω σχήμα 1.8, όπου η παρουσία καταλύτη προσφέρει ένα εντελώς διαφορετικό μονοπάτι αντίδρασης με χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Παρά την διαδικασία, το τελικό αποτέλεσμα και η θερμοδυναμική της αντίδρασης παραμένουν ίδια. Η κατάλυση μπορεί να είναι ή ομογενής ή ετερογενής. Στην πρώτη περίπτωση, αντιδρώντα και καταλύτης βρίσκονται στην ίδια φάση, συνήθως στην υγρή (διαλύματα). Αντιθέτως στην ετερογενή ή επιφανειακή κατάλυση, τα

αντιδρώντα και ο καταλύτης βρίσκονται σε διαφορετική φάση. Ο καταλύτης βρίσκεται συνήθως στην στερεή φάση και τα αντιδρώντα στην αέρια ή υγρή. Η αντίδραση διεξάγεται στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη, στις δραστικές θέσεις (επιφανειακή κατάλυση).[\[6\],\[7\],\[18\]](#)



Σχήμα 1.8: Ενεργειακό διάγραμμα επίδρασης καταλύτη σε μια υποθετική χημική αντίδραση $X+Y \rightarrow Z$, E_a : Ενέργεια ενεργοποίησης, ΔG : η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs [\[6\]](#)

Οι καταλύτες είναι απλά ή σύμπλοκα ιόντα, μεγάλα μόρια (π.χ. ένζυμα) ή ανόργανα στερεά (μέταλλα, οξείδια , σουλφίδια κ.α.) συγκεκριμένης σύστασης και δομής. Υπάρχει μεγάλος αριθμός καταλυτών. Πάρα πολλές αντιδράσεις γίνονται με τη βοήθειά τους. Στο 90% των χημικών βιομηχανικών αντιδράσεων χρησιμοποιούνται καταλύτες. Κάποιοι επιταχύνουν μόνο μια συγκεκριμένη αντίδραση, ενώ άλλοι μεγάλο αριθμό αντιδράσεων. Η συνεισφορά τους στην αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, στη βελτίωση της ποιότητας των παραδοσιακών καυσίμων και στην παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων είναι πολύτιμη .[\[6\]](#)

Τα μέρη από τα οποία αποτελείται ένας καταλύτης είναι τα εξής: α) η καταλυτική ενεργή φάση, β) ο φορέας, ένα υλικό μεγάλης ειδικής επιφάνειας (της τάξης των $10-2000 \text{ cm}^2/\text{gr}$), πορώδες, πάνω στο οποίο διασπείρεται η ενεργός φάση προς αποφυγή της συσσωμάτωσης των σωματιδίων της, και γ) ο προωθητής, υλικό χρησιμοποιούμενο σε πολύ μικρή ποσότητα (1-5 % κ.β.). Ο προωθητής αν και δεν μπορεί να παίξει μόνος του το ρόλο του καταλύτη, μπορεί να μεταβάλει έντονα την

ενεργότητα της ενεργής φάσης. Η δράση των προωθητών επιτελείται: α) μεταβάλλοντας τις ιδιότητες του φορέα και κατά συνέπεια την αλληλεπίδρασή του με την ενεργό φάση, β) παρεμποδίζοντας τη συσσωμάτωση των κρυστάλλων της ενεργής φάσης παρεμβαίνοντας μεταξύ τους και γ) μεταβάλλοντας την οξύτητα της καταλυτικής επιφάνειας, επηρεάζοντας έτσι την αλληλεπίδρασή της με τα μόρια του ρεύματος των αντιδρώντων.[\[6\],\[7\]](#)

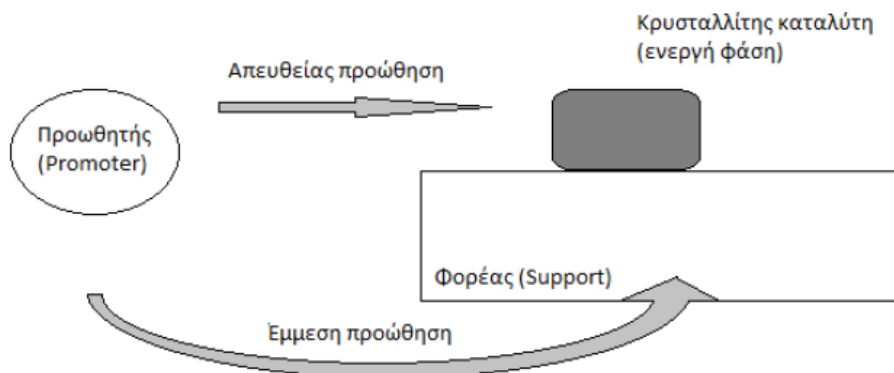
Ο χρόνος λειτουργίας των καταλυτών ποικίλει από δευτερόλεπτα έως χρόνια. Δεν καταναλώνονται μεν στις καταλυτικές διεργασίες, αλλά δεν παραμένουν και επ' άπειρον αναλλοίωτοι. Απενεργοποιούνται συνήθως: α) λόγω εκλεκτικής δηλητηρίασης (δηλητηρίαση των δραστικών θέσεων από ορισμένες ουσίες, όπως ενώσεις θείου, αζώτου, μολύβδου και αλογόνων , που βρίσκονται στην τροφοδοσία) β) λόγω μη εκλεκτικής δηλητηρίασης, δηλαδή φυσική εναπόθεση ανθρακούχων υπολειμμάτων (κωκ) πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη, αποτέλεσμα κυρίως καταλυτικών αντιδράσεων με τη συμμετοχή υδρογονανθράκων και γ) λόγω συγκόλλησης των σωματιδίων του στερεού ηλεκτρολύτη, με μείωση της δραστικής του επιφάνειας.[\[6\],\[7\]](#)

Προώθηση ενίσχυσης των καταλυτών είναι η βελτίωση των καταλυτικών τους ιδιοτήτων, όπως η ενεργότητα, η εκλεκτικότητα, η αντοχή στην δηλητηρίαση και η διάρκεια ζωής των καταλυτών. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τους εξής τρόπους [\[1\]](#), [\[6\]](#):

- i. Με την δημιουργία κράματος διμεταλλικών καταλυτών από ένα αδρανές εν γένει μέταλλο και ένα ενεργό μεταλλικό καταλύτη. Αυτό επιτυγχάνει κυρίως την τροποποίηση της ηλεκτρονιακής κατάστασης της ενεργούς φάσης και των χημειοροφητικών ιδιοτήτων. [\[1\]](#), [\[6\]](#)
- ii. Με την αλληλεπίδραση μεταξύ μεταλλικού καταλύτη και φορέα (metal support interaction, SMSI). Η βελτίωση της κατάλυσης μέσω αυτού του τρόπου, βασίζεται στο γεγονός ότι οι φορείς που χρησιμοποιούνται για τη διασπορά της ενεργής φάσης μπορούν να δημιουργήσουν αλλαγές στις καταλυτικές ιδιότητες των ενεργών φάσεων λόγω των γεωμετρικών, αλλά

και και ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ φορέα και μετάλλου. [\[1\]](#), [\[6\]](#)

- iii. Μέσω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου και εμπλουτισμένου φορέα (Doping Induced Metal-Support Interaction - DIMSI). Αυτή η μέθοδος βασίζεται στην έμμεση τροποποίηση των χαρακτηριστικών του μετάλλου κατά την οποία η προωθητική ουσία έρχεται σε άμεση επαφή με τον φορέα πάνω στον οποίο είναι υποστηριγμένο το μέταλλο (εμπλουτισμός) (Σχήμα 1.9) και η αλληλεπίδραση αυτή μεταβιβάζεται δευτερογενώς στην ενεργή φάση, τροποποιώντας έτσι τις καταλυτικές της ιδιότητες. Και αυτή η τροποποίηση αποδίδεται κυρίως σε ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις με τον τροποποιημένο φορέα. [\[1\]](#), [\[6\]](#)
- iv. Με την προσθήκη προωθητών που έρχονται σε άμεση επαφή και αλληλεπίδραση με την ενεργό φάση τροποποιώντας έτσι τις καταλυτικές τους ιδιότητες (Σχήμα 1.9). Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή ως επιφανειακή προώθηση ή απλώς προώθηση. Στην κατηγορία αυτή θα πρέπει να συμπεριληφθεί και η μέθοδος της ηλεκτροχημικής προώθησης ή φαινόμενο NEMCA (Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity), το οποίο φαίνεται να εξελίσσεται με τον ίδιο τρόπο υπακούοντας στις ίδιες βασικές αρχές με την επιφανειακή προώθηση. Βασίζεται στη χρήση στερεών ηλεκτρολυτών ως φορέων των καταλυτών που όταν είναι σε επαφή με ηλεκτρόδια-καταλύτες μπορούν να δώσουν προωθητές ή να δεχθούν επιβραδυντές (δηλητήρια). Χάρη στο φαινόμενο αυτό μπορούν να επιτευχθούν επί τόπου (in situ) πολύ μεγάλες αυξήσεις της ενεργότητας και της εκλεκτικότητας ενός καταλύτη και μάλιστα με αντιστρεπτό, άμεσα ελεγχόμενο και συνήθως προβλέψιμο τρόπο. [\[1\]](#), [\[6\]](#)



Σχήμα 1.9: Μέθοδοι προώθησης στην ετερογενή κατάλυση [1], [6]

1.9 Κατάλυση στην ξηρή αναμόρφωση μεθανίου

Στη διαδικασία της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου έχουν μελετηθεί διεξοδικά οι παράγοντες που επηρεάζουν την καταλυτική διεργασία, και περιγράφονται περιληπτικά αμέσως μετά.

1) Επίδραση του ενεργού μετάλλου στην καταλυτική δραστηριότητα.

Στη διαδικασία της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου έχουν μελετηθεί καταλύτες ευγενών (Rh,Ru,Pd,Pt,Ir) και μη ευγενών (Ni,Co,Fe) μετάλλων. Αν και οι καταλύτες ευγενών μετάλλων παρουσιάζουν πλεονεκτήματα (μεγαλύτερη αντοχή στην εναπόθεση άνθρακα, μεγαλύτερη σταθερότητα και δραστηριότητα ειδικά σε υψηλότερες θερμοκρασίες ($>750^{\circ}\text{C}$)), είναι υψηλού κόστους. Αυτό αποτρέπει τη χρήση τους σε βιομηχανική κλίμακα. Η χρήση των χαμηλού κόστους καταλυτών μη-ευγενών μετάλλων (Ni,Co,Fe), παρά τα μειονεκτήματά τους, αποτελεί την εναλλακτική λύση. Οι καταλύτες από Ni παρουσιάζουν εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου και προτιμώνται. Όμως η απενεργοποίησή τους από την απόθεση άνθρακα είναι βασικό μειονέκτημα για τη χρήση τους. Προσθήκη αλκαλίων ή αλκαλικών προσμίξεων βοηθά στην αντιμετώπιση του προβλήματος. [12],[3]

Σύμφωνα με τα σύγχρονα δεδομένα οι διμεταλλικοί (Ni-Pt, Ni-Rh, Ni-Ce, Ni-Mo και Ni-Co) καταλύτες και οι μονομεταλλικοί Νικελίου (Ni) φαίνεται ότι θα αντικαταστήσουν τους υψηλού κόστους καταλύτες ευγενών μετάλλων. Ο ρόλος των ενεργών μετάλλων στην ενίσχυση της καταλυτικής δραστηριότητας παρουσιάζεται στον πίνακα 1.5.[\[12\],\[3\]](#)

Πίνακας 1.5: Επίδραση των δραστικών μετάλλων στην καταλυτική δραστηριότητα.[\[12\]](#)

Μέταλλο	Φορέας	W	P	RC		Αντιδραστήρας	Μετατροπή ^a	
				T	t		CH ₄	CO ₂
Ni	Al ₂ O ₃	10	IMP	800	30	FBR	63	69
Ni	Al ₂ O ₃	10	SG	800	48	FBR	94	93
Co	γ-Al ₂ O ₃	20	SG	700	20	FBR	32	39
Co	γ-Al ₂ O ₃	20	SG	700	20	FBR	66	71
Ni	CeO ₂	10	IWIMP	550	7	FBR	11,7	29,7
Ni	ZrO ₂	5	IWIMP	750	10	FBR	65	-
Ni-CeO ₂	ZrO ₂	5	IWIMP	700	50	FBR	59	-
Pt	ZrO ₂	1	IMP	700	4	FBR	79	86
Rh	CeO ₂	0,5	IMP	800	50	FBR	50,7	63,2
Rh	ZrO ₂	0,5	IMP	800	50	FBR	65,9	74,2
Pt	Al ₂ O ₃	1	IMP	800	97	FBR	46	62
Pt	ZrO ₂	1	IMP	800	97	FBR	83	94
Ru	Al ₂ O ₃	3	IMP	750	20	FBR	46	48
Ru	CeO ₂	2	IMP	750	70	FBR	52	60
NiO	MgO	13,1	IMP	800	5	FBR	93	95
Co	MgO	12	IMP	900	0,5	FBR	91,9	93,9
Ni	MgO-SiO ₂	5	IMP	700	-	FBR	58,3	-
Pt-Ni	MgO-SiO ₂	0,01-5	IMP	700	-	FBR	80,7	-
Ni	SiO ₂	5	IMP	700	-	FBR	55	-
Pt-CeO ₂ -ZrO ₂	MgO	0,8-3-3	IMP	800	24	FBR	69	80
Ni	CeZr	5	IMP	750	70	FBR	41	-
Ni	Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	14	IMP	750	17	FBR	5,8	8,3
Ni-Rh	Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	14-0,7	IMP	750	17	FBR	6,9	11,8
Ni	Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	2,1	CP	850	9	FBR	92	95
Ni	Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂	15	CP	800	42	FBR	78	77
Ni-Mg	Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂	15-10	CP	800	200	FBR	95	96
Ru	Al ₂ O ₃	5	IMP	750	-	FBR	91	90
Ru	CeO ₂	5	IMP	750	-	FBR	90	96
Ru-Ce	Al ₂ O ₃	5	IMP	750	-	FBR	97	97

		and 3						
Ni	MCM-41	1,2	DHT	750	30	FBR	70	-
Ni	MCM-41	0,04 ^b	DHT	750	30	FBR	70	-
Ni	MCM-41	0,19 ^b	DHT	600	4	FBR	20	38
Ni-Rh	MCM-41	0,19 ^b	DHT	600	14	FBR	29	39
NI	MCM-41	0,22	DHT	600	4	FBR	28	39
RH@Ni Mg@Rh@Ni	MCM-41	1	DHT	600	1	FBR	31	41
	MCM-41	1 1	DHT	600	1	FBR	38	40
Ni	SBA-15	12,5	IMP	800	720	FBR	43	70
Ni-Mo	SBA-15	5 25	IWIMP	800	120	FBMR	84	96
Ni	SiO ₂	4,5	IWIMP	750	11	FBMR	47	60
Ni-Ce	SiO ₂	10 5	IWIMP	800	30	FBR	81,4	87,5
Rh	SiO ₂	0,5	IMP	800	50	FBR	71,9	77,2
La _{0,8} Sr _{0,2} Ni _{0,8} O ₃	-	4,9	SG	800	24	MR	75	60
La _{0,8} Sr _{0,2} Ni _{0,8} Fe _{0,2} O ₃	-	4,1	SG	800	24	MR	80	81
AC	-	-	CM	700	-	FBR	4	8,3
AC-HNO ₃	-	-	CM	700	-	FBR	4	8,3
AC-NaNO ₃	-	-	IMP	700	-	FBR	17,7	29,7

a:%, b: Ni/Si ratio, -:δεδωμένα μη διαθέσιμα στην αυθεντική εργασία, -: αρχική μετατροπή σε χρόνο (Oh), W: ποσοστό μεταλλικού βάρους, P:μέθοδος προετοιμασίας, RC: συνθήκες αντίδρασης, T: θερμοκρασία(°C), t: χρόνος(h), IMP: εμποτισμός, CP: συγκατακρήμνιση, SG: "sol_gel", IWIMP: μέθοδος υγρού εμποτισμού, DHT: άμεση υδροθερμική σύνθεση, CM: εμπορικό, FBR: αντιδραστήρας σταθερής κλίνης, FBMR: αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης, MR: μικρο-αντιδραστήρας, FBMR: μικροαντιδραστήρας χαλαζία σταθερής κλίνης.

2) Η επίδραση του φορέα στην καταλυτική δραστηριότητα.

Οι φορείς παίζουν σημαντικό ρόλο στην ενίσχυση της καταλυτικής δραστηριότητας και στον περιορισμό της εναπόθεσης άνθρακα κατά τη διαδικασία της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Για παράδειγμα, το Νικέλιο εμποτισμένο σε γ-Al₂O₃ (συνηθισμένη αλουμίνα) σχηματίζει μεταλλικά σωματίδια Ni⁰ μέσω του σχηματισμού Ni₂Al₂O₄, υποδεχόμενο το διαχυμένο H από Ni⁰, και ο ρυθμός της διάσπασης του CO₂ ενισχύεται με τη διάχυση του H σχηματίζοντας CO και H₂O. Η διάχυση του H στο φορέα προέρχεται από την διάσπαση του CH₄ αποδίδοντας CH_x και H σε Ni⁰. Οι βασικοί φορείς που χρησιμοποιούνται στην ξηρή αναμόρφωση συμβάλλουν στην αεριοποίηση των ανθρακικών ειδών, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα τον περιορισμό της εναπόθεσης του άνθρακα και την αποφυγή συσσωμάτωσης.[\[12\]](#)

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, για τις διεργασίες αναμόρφωσης του μεθανίου που στοχεύουν στην παραγωγή υδρογόνου και αερίου σύνθεσης θεωρούνται κατάλληλοι φορείς τα διάφορα οξείδια μετάλλων (La_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , Ce_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , ZrO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$), τα μεσοπορώδη υλικά (SBA-15, ZSM-5) και τα οξείδια τύπου περοβοσκίτη (POTs) (BaTiO_3 , $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$). Οι φορείς αυτοί είχαν καλές επιδόσεις και πρέπει να μελετηθούν περαιτέρω για να βελτιώσουν τη συνεισφορά τους στην ενίσχυση της καταλυτικής δραστηριότητας. Η επίδραση διαφορετικών φορέων στην καταλυτική δραστηριότητα παρουσιάζεται στον πίνακα 1.6. [\[12\]](#), [\[3\]](#)

Πίνακας 1.6: Επίδραση των φορέων επί της καταλυτικής δραστηριότητας [\[12\]](#)

Μέταλλο	Φορέας	P	W	RC		Αντιδρ.	Μετατροπή ^a		Carbon
				T	t		CH ₄	CO ₂	
Ni	Al_2O_3	IMP	15	700	-	FBR	63	57,3	-
NiO	Al_2O_3	IMP	10,5	800	5	FBR	52,5	-	-
Ni	MgO	IWIMP	10	700	4	FBR	20	30	-
NiO	MgO	IMP	13,1	800	5	FBR	82	90	-
Ni	CeO_2	IMP	10	550	7	FBR	11,7	29,7	-
Ni	MCM-22	IMP	50	750	-	FBR	70	-	65 ^b
Ni	MCM-22	IMP	50	750	10	FBR	11	-	65 ^b
Ni	SiO_2	MVIMP	4,5	750	11	FBR	47	60	4,40 ^c
Ni	SBA-15	IWIMP	12,5	800	720	FBR	42	70	-
Ni	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	IMP	10	850	24	FBR	80	81	-
Ru	USY	IMP	2,15	600	0	FBR	24,5	28,6	-
Ru	Al_2O_3	IMP	3	750	20	FBR	46	48	-
Rh	CeO_2	IMP	2	750	20	FBR	52	60	-
Rh	CeO_2	HTM	2	750	70	FBR	44,1	50,1	0,67 ^c
Rh	Al_2O_3	IMP	1	500	2	FBR	7,7	13,5	-
Rh	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	IMP	0,5	800	50	FBR	82,1	87,4	-
Rh	La_2O_3	IMP	0,5	800	50	FBR	68,2	77,5	-
Rh	MgO	IMP	0,5	800	50	FBR	80,3	85,8	-
Rh	SiO_2	IMP	0,5	800	50	FBR	71,9	77,2	-
Rh	Y_2O_3	IMP	0,5	800	50	FBR	73	82,1	-
Rh	CeO_2	IMP	0,5	800	50	FBR	50,7	63,2	-
Rh	Nb_2O_5	IMP	0,5	800	50	FBR	15,3	26,6	-
Rh	Ta_2O_5	IMP	0,5	800	50	FBR	63,4	69,7	-
Rh	TiO_2	IMP	0,5	800	50	FBR	33,1	46,5	-
Rh	ZrO_2	IMP	0,5	800	50	FBR	65,9	74,2	-
Ni	$\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$	CP	15	800	42	FBR	78	77	-

Ni	MgO-Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂	CP	15-10	800	200	FBR	96	97	-
Ni	BaTiO ₃	SG	5	750	50	FBR	79,3	80,5	-
Ni	CaO	SG	10	700	34	FBR	33	35	-
Ni	Sm ₂ O ₃	SG	10	700	5	FBR	42	47	
Ni	CaO-Sm ₂ O ₃	SG	10	700	34	FBR	54	58	20 ^c
Pt	Al ₂ O ₃	IMP	1	800	97	FBR	46	62	-
Pt	ZrO ₂	IMP	1	800	97	FBR	83	94	-
Pt-CeO ₂ -ZrO ₂	MgO	IWIMP	0,3-3-3	800	24	FBR	60	74	-
Ni	ZSM-5	ST	5	800	5	FBR	96,2	-	-
3Ni-Co	CeO ₂ -ZrO ₂	ST	3-3	800	20	FBR	30	37	2,54 ^c
6Ni-Co	CeO ₂ -ZrO ₂	ST	6 6	800	20	FBR	30	45	2,55 ^c
Ni	MCM-41	DHT	2	750	70	FBR	52	-	
Ni	SBA-15	IWIMP	10	850	1,66	FBR	80	53	-
Ni	MCM-41	IMP	5	700	10	FBR	75	86	
Ni	Sicalite 1	IMP	5	700	10	FBR	63	83	
Ni	Delaminated zeolite (ITQ-6)	IMP	5	700	10	FBR	80	90	
Ni	MgO-ZrO ₂	IMP	10	750	14	FBR	80	-	-

a: %, b: % απώλεια βάρους, c: wt%, -: δεδομένα μη διαθέσιμα στην αυθεντική εργασία, -: αρχική μετατροπή σε χρόνο (0h); P: μέθοδος προετοιμασίας, W: ποσοστό μεταλλικού βάρους, RC: συνθήκες αντίδρασης, T: θερμοκρασία (°C), t: χρόνος(h), IMP: εμποτισμός, CP: συγκατακρήμνιση, SG:sol_gel, ST: "solvothermal" προσέγγιση και γήρανση σε μέσο αιθυλένιο γλυκόλης, MVIMP: εμποτισμός όγκου πολλαπλών πόρων, DHT: απ'ευθείας υδροθερμική σύνθεση, HTM: μέθοδος σκληρού πρότυπου, FBR: αντιδραστήρας σταθερής κλίνης.

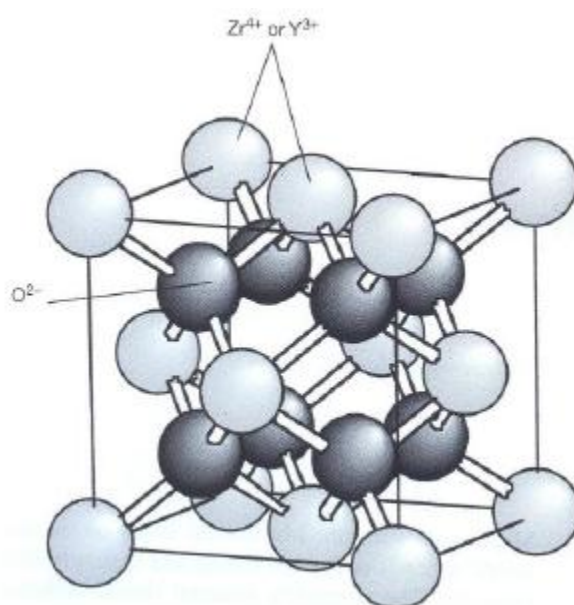
Πέραν της συνηθισμένης αλουμίνας (γ -Al₂O₃), ενδιαφέρον παρουσιάζουν φορείς όπως τροποποιημένα οξείδια του Δημητρίου και του Ζirkονίου (CeO₂, ZrO₂) και συγκεκριμένα τα: YSZ (Yttria stabilized zirconia) (8mol%Y₂O₃-ZrO₂) και GDC (Gadolinium oxide) (10mol%Gd₂O₃-CeO₂). Οι ουσίες αυτές που εμφανίζουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα (κινητικότητα) ιόντων O²⁻, χρησιμοποιούνται εκτεταμένα στην τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου για την κατασκευή ηλεκτροδιακών υλικών κεραμο-μεταλλικού τύπου ή στερεών ηλεκτρολυτών. Αυτό έχει τεράστια σημασία, καθόσον με απευθείας τροφοδότηση των κυψελίδων καυσίμου με βιοαέριο, επιτυγχάνεται «εσωτερική» ξηρή αναμόρφωσή του και παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος. [4]

Το YSZ είναι οξείδιο του Ζirkονίου (ZrO₂) με πρόσμιξη του οξειδίου του Υτρίου (Y₂O₃) (Εικόνα 1.5). Χαρακτηριστικά του YSZ είναι η ικανοποιητική ιοντική αγωγιμότητα και η υψηλή σταθερότητα σε διάφορες συνθήκες. Επιπλέον, έχει πολύ καλές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Είναι ευρέως διαθέσιμο με αποτέλεσμα το

φθινό κόστος. Το μειονέκτημα της είναι πως εμφανίζει ικανοποιητική απόδοση κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες.[5]

Από την άλλη πλευρά, η χρήση καταλυτών με βάση το οξείδιο του Δημήτριου (CeO_2), ενισχυμένων με Gd_2O_3 , εμφανίζουν καλύτερη απόδοση στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος. Αυτό είναι αποτέλεσμα του ότι το CeO_2 παρουσιάζει υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα, σε σχέση με το YSZ, η οποία αυξάνεται ακόμη περισσότερο όταν ενισχύεται με Gd_2O_3 . [5]

Σημαντικό μειονέκτημα των παραπάνω καταλυτικών υλικών αποτελεί η απενεργοποίησή τους λόγω του φαινομένου της εναπόθεσης άνθρακα.[5] Για την αντιμετώπιση αυτού έχει προταθεί η ενίσχυση του καταλύτη με Au και Ir, πρόταση η οποία αποτελεί ερευνητικό μέρος της παρούσας εργασίας.



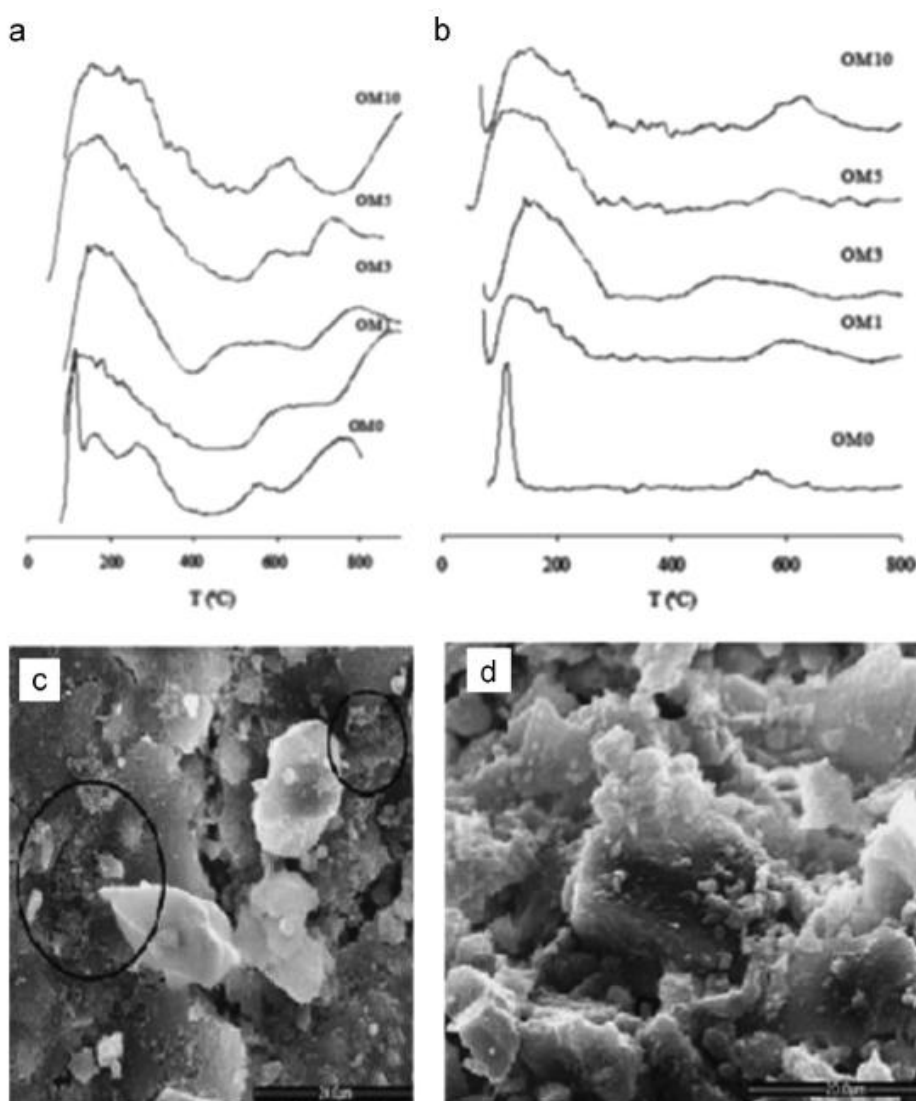
Εικόνα 1.5: Κρυσταλλική δομή του σταθεροποιημένου οξειδίου Ζιρκονίου με οξείδιο του Υτρίου[8]

3) Η επίδραση των προωθητών

Η επιλογή του προωθητή είναι πολύ σημαντική στη διαδικασία της ξηρής αναμόρφωσης. Κατάλληλοι προωθητές, μέσω της ικανότητάς τους να τροποποιούν τη δομή του καταλύτη, χρησιμοποιούνται για να ενισχύσουν τη σταθερότητά του και για να μειώσουν την εναπόθεση άνθρακα (Εικόνα 1.6). Η επίδραση του

προωθητή είναι εμφανής στην ενίσχυση των βασικών ενεργών θέσεων, στην αλληλεπίδραση μεταξύ μετάλλου-φορέα, στο σχηματισμό μικρότερων μεταλλικών κρυστάλλων και στις αναγωγικές ιδιότητες του καταλύτη.[\[12\]](#)

Σύμφωνα με ερευνητικά δεδομένα, τα Ce (Δημήτριο), Mg (Μαγνήσιο) και Y (Υτριο) είναι ιδανικοί προωθητές λόγω υψηλής διασποράς, μικρότερου μεγέθους των σωματιδίων και αυξημένης αλληλεπίδρασης μετάλλου φορέα. Μεσοπορώδη υποστρώματα δείχνουν υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα όταν χρησιμοποιούνται ως προωθητές MgO , CeO_2 και La_2O_3 (οξειδίο του Λανθανίου), σε σύγκριση με άλλους.[\[12\]](#)



Εικόνα 1.6: Επίδραση του Ce ($X = 0, 1, 3, 5$ and 10 wt\%) ως προωθητή με καταλύτη Ni/Mg-Al σε TPD-CO₂ (temperature programmed desorption of CO₂) προ (a) και μετά την αναγωγή (b). Απουσία ινωδών εναποθέσεων άνθρακα με 3% Ce στην ηλεκτρονική μικροσκοπηση ($c=1\%$, $d=3\%$).[\[12\]](#)

4) Η επίδραση των μεθόδων προετοιμασίας στην καταλυτική δραστηριότητα.

Ο τρόπος προετοιμασίας του καταλύτη επηρεάζει σημαντικά τις φυσικοχημικές ιδιότητές του. Σύμφωνα με ερευνητικά δεδομένα, η επεξεργασία πλάσματος παράγει νανοσωματίδια και καθαρή μεταλλική επιφάνεια. Βασικά εμπόδια για την εφαρμογή της είναι το υψηλό κόστος του εξοπλισμού και η έντονη ενεργειακή διαδικασία.[\[12\]](#)

Η σύνθεση καταλυτών πυρήνα/κελύφους από MBSL (multibubble sonoluminescence) και ME (microemulsion) έχει επιστήσει την προσοχή λόγω της μοναδικής τους δομής που τους καθιστά πολλά υποσχόμενους καταλύτες. Τέλος σε ορισμένες μελέτες που παρασκευάστηκαν καταλύτες με τις συμβατικές μεθόδους (π.χ. εμποτισμού) είχαν υψηλή καταλυτική δραστηριότητα υπό την προϋπόθεση ότι η σύνθεση του υλικού πλήρωσης, οι υποστηρικτές και η κατάλληλη προεπεξεργασία των παραμέτρων εξετάστηκαν.[\[12\]](#)

5) Η επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης στην καταλυτική δραστηριότητα.

Η δραστηριότητα και η σταθερότητα του καταλύτη μπορούν να επηρεαστούν άμεσα από τις μεθόδους ενεργοποίησης. Η πύρωση παίζει σημαντικό ρόλο στον έλεγχο του μεγέθους του νικελίου, το οποίο με τη σειρά του επηρεάζει τη δραστηριότητα και τη σταθερότητα του καταλύτη.[\[12\]](#)

Αν και η επιρροή της θερμοκρασίας πύρωσης στην καταλυτική δραστηριότητα δεν έχει διασαφηνιστεί απολύτως, η επιλογή της κατάλληλης θερμοκρασίας πύρωσης και της διάρκειας της διεργασίας είναι απαραίτητη για τον καταλύτη που χρησιμοποιείται.[\[12\]](#)

6) Η επίδραση του αναγωγικού περιβάλλοντος στην καταλυτική δραστηριότητα.

Η προεπεξεργασία παίζει σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό ενεργών θέσεων, επηρεάζοντας έτσι την απόδοση των καταλυτών.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, έχει βγει το συμπέρασμα πως το μίγμα αναγωγικών παραγόντων (H_2-N_2 , CH_4 , O_2) παράγει σχετικά καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με το H_2 και το μίγμα H_2/He .[\[12\]](#)

7) Η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στην καταλυτική δραστηριότητα.

Το μέγεθος των σωματιδίων παίζει σημαντικό ρόλο στον περιορισμό της εναπόθεσης του άνθρακα, στην υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα και σταθερότητα. Τα ερευνητικά δεδομένα δείχνουν πως ένα μέγεθος σωματιδίων <15nm είναι το ιδανικότερο για τον περιορισμό της εναπόθεσης του άνθρακα, ανεξαρτήτως του τύπου του καταλύτη.[\[12\]](#)

8) Η επίδραση του αντιδραστήρα στην καταλυτική δραστηριότητα.

Σε σχέση με την παρασκευή των καταλυτών, έχει δοθεί μικρότερο βάρος από τους ερευνητές στον τύπο του καταλυτικού αντιδραστήρα.[\[12\]](#)

Η ξηρή αναμόρφωση αποτελεί ενδόθερμη διεργασία, ως εκ τούτου η λειτουργία πρέπει να είναι ισόθερμη. Έχουν μελετηθεί διάφορες εγκαταστάσεις τύπου αντιδραστήρα σταθερής κλίνης (FBR, fixed bed reactor), αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης (FLBR, fluidized bed reactor), αντιδραστήρα μαγνητικά ρευστοστερεάς κλίνης (MFLBR, magnetized fluidized bed reactor), αντιδραστήρα μεμβράνης κοίλων ινών (HFMR, hollow fiber membrane reactor) και μικροαντιδραστήρων (microreactors).[\[12\]](#)

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, διάφοροι αντιδραστήρες έχουν προταθεί όπως: α) χρήση αντιδραστήρων μεμβρανών για την παραγωγή υψηλής καθαρότητας H_2 , χωρίς CO_x β) χρήση μικροαντιδραστήρων για επικίνδυνες αντιδράσεις σε συμβατικούς αντιδραστήρες και γ) χρήση υψηλής πίεσης αντιδραστήρων για την εφαρμογή της ξηρής αναμόρφωσης σε βιομηχανική κλίμακα. Ο FLBR φαίνεται σαν να είναι ο ιδανικός υποψήφιος για αντιδράσεις ξηρής αναμόρφωσης, επειδή η καταλυτική δραστηριότητα και η μετατροπή είναι πιο ψηλή από τους FBR και συγκρίσιμες με τους μικροαντιδραστήρες και το σύστημα μεμβρανών. Οι αντιδραστήρες πλάσματος έχουν υποσχόμενες επιδόσεις και ο κίνδυνος εναπόθεσης άνθρακα έχει περιοριστεί πλήρως, αλλά η εφαρμογή σε βιομηχανική κλίμακα είναι εξαιρετικά δύσκολη.[\[12\]](#)

Η έρευνα που αφορά στη ξηρή αναμόρφωση μεθανίου οδηγεί στην παραγωγή νέων και αποτελεσματικών καταλυτών με υποσχόμενα αποτελέσματα. Παρόλα αυτά η

εναπόθεση άνθρακα (ή δηλητηρίαση) παραμένει πρόβλημα. Αν και οι καταλύτες με βάση το Ni είναι μια καλή εναλλακτική, η δραστηριότητα τους πρέπει να βελτιωθεί. Περαιτέρω έρευνα χρειάζεται για την παραγωγή αερίου σύνθεσης μέσω της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου. [\[12\]](#)

Ειδική προσοχή θέλει η επιλογή προωθητή, θερμοκρασίας πύρωσης, χρόνου αναγωγής. Επίσης οι αντιδραστήρες πρέπει να έχουν πιο καθαρά αποτελέσματα. [\[12\]](#)

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Στη παρούσα μελέτη, στη διαδικασία της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου χρησιμοποιήσαμε:

- (1) Ενεργό μέταλλο: κυρίως διμεταλλικούς καταλύτες Ni. / Συνδυασμός : Ni-Ir, Ni-Au.
- (2) Φορέας: GDC, YSZ, γ -Al₂O₃.
- (3) Προωθητές: (-)
- (4) Μέθοδος προετοιμασίας: Συμβατική μέθοδος, εμποτισμού, υγρού εμποτισμού (wet impregnation), διήθηση, χωρίς διήθηση.
- (5) Θερμοκρασία: 750°C σταθερή ως προς τον χρόνο t για μελέτη της σταθερότητας. Διακύμανση θερμοκρασίας \approx 450 - 850°C για μελέτη της ενεργότητας.
- (6) Αναγωγικό περιβάλλον: H₂/He.
- (7) Κοκκομετρία: σε κόσκινο, χοντρόκοκκος, 250-350 μ m.
- (8) Αντιδραστήρας: Fixed Bed Reactor (FBR) τύπου αυλωτού στερεάς κλίνης, συνεχούς ροής.

Κατώτερο περιγράφονται αναλυτικά οι διαδικασίες που ακολουθήσαμε.

2.1 Παρασκευή και χρήση καταλυτών για την εσωτερική ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου

Στην παρούσα εργασία παρασκευάσθηκαν οι εξής καταλύτες: 55wt%Ni/YSZ, 2wt%Ir-55wt%Ni/GDC, 2wt%Ir-55wt%Ni/YSZ, 3wt%Au-51,1wt%Ni/GDC, 3wt%Au-51,1wt%Ni/YSZ, Ni/Al₂O₃(βιομηχανικός), με στόχο τη μελέτη των καταλυτικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους και τη μείωση της εναπόθεσης άνθρακα στην επιφάνεια καταλυτών κατά την ξηρή αναμόρφωση του CH₄. Για την πληρέστερη κατανόηση της συμπεριφοράς της φάσης του Ιριδίου στην υπό μελέτη καταλυτική διεργασία, παρασκευάστηκαν και μονομεταλλικοί καταλύτες Ιριδίου, έχοντας ως μόνη ενεργή φάση το Ir.

2.1.1 Υλικά

Για την σύνθεση των καταλυτών χρησιμοποιήθηκαν τα υλικά H₂AuCl₄·3H₂O (Aldrich), IrCl₃·H₂O (Aldrich και Abcr GmbH & CO.KG) και Ni(NO₃)₂·6H₂O (Merck) ως πρόδρομες ενώσεις του Au, Ir και Ni αντίστοιχα, Al₂O₃ (Engelhard), YSZ (ZrO₂ - 8mol% Y₂O₃, Aldrich), GDC (CeO₂ - Gd₂O₃ σε μοριακή αναλογία Gd/Ce=10/90, Anan Kasei Co., Rhodia) και NH₃ (Aldrich) για τη ρύθμιση του pH. Ως αντιδρώντα στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου είναι τα αέρια CH₄ (99,5%) και CO₂ (99,6%). Για την προεπεξεργασία (αναγωγή) του καταλύτη χρησιμοποιήθηκαν τα αέρια καθαρό He (99,99%) και H₂ (99,99%). Τέλος, στην παρασκευή κάποιων καταλυτών χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα πορώδους 1,2 μm για την διήθηση των καταλυτών.

2.1.2 Διαδικασία παρασκευής καταλυτών

Για την παρασκευή των καταλυτών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του υγρού εμποτισμού. Στην αρχή σε ποτήρι ζέσεως που περιείχε περίπου 10 mL δις απιονισμένο νερό, διαλύθηκε ποσότητα Ni(NO₃)₂·6H₂O υπό θέρμανση και συνεχή μέτρια ανάδευση. Στην συνέχεια προστέθηκε το κατάλληλο υπόστρωμα, GDC ή YSZ ή Al₂O₃, και ύστερα έγινε η προσθήκη H₂AuCl₄·3H₂O ή IrCl₃·H₂O ανάλογα με την σύσταση που θέλαμε να έχει ο καταλύτης. Όταν η θερμοκρασία σταθεροποιούνταν στους 70°C (σε αυτήν την θερμοκρασία διατηρήθηκε σε όλη τη διάρκεια της παρασκευής) γινόταν προσθήκη αμμωνίας για την αύξηση του pH στην τιμή του 7-

7,1. Η ανάδευση συνεχιζόταν μέχρι τη δημιουργία ενός παχύρευστου γαλακτώματος. Στη συνέχεια έγινε διήθηση του γαλακτώματος υπό κενό με φίλτρο 1,2 μm για να απομακρυνθούν τα Cl^- του γαλακτώματος. Τέλος το διήθημα τοποθετήθηκε στον φούρνο για ξήρανση στους 110°C για 24h και στη συνέχεια για ψήσιμο στους 1250°C για 10 min. Στο σχήμα 2.1 παρουσιάζονται τα στάδια παρασκευής των καταλυτών με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Στον Πίνακα 2.1 αναφέρεται η μέθοδος παρασκευής για κάθε καταλύτη ξεχωριστά.



Σχήμα 2.1: Στάδια παρασκευής καταλυτών με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού.

Με την παραπάνω μέθοδο του υγρού εμποτισμού παρασκευάστηκαν πέντε κεραμομεταλλικά υλικά με τις εξής συνθέσεις: 55wt%/Ni/YSZ, 2wt%Ir-55wt%Ni/GDC, 2wt%Ir-55wt%Ni/YSZ, 3wt%Au-51,1wt%Ni/GDC, 3wt%Au-

51,1wt%Ni/YSZ. Πριν τη χρήση του, ο κάθε καταλύτης λειοτριβήθηκε για την μετατροπή του σε μικρότερης κοκκομετρίας υλικό. Στον Πίνακα 2.1 δίνονται οι λεπτομέρειες που αφορούν στην παρασκευή των καταλυτών που μελετήθηκαν στην ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου. Στην έκτη στήλη παρατίθεται και ο βιομηχανικός καταλύτης (Ni/Al₂O₃), ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για συγκριτικούς λόγους. Πριν τη χρήση του ο βιομηχανικός καταλύτης ψήθηκε στους 1250⁰C. Οι κόκκοι καταλύτη που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 250-350 μm.

Καταλύτες	55Ni/YSZ	2Ir-55Ni/GDC	2Ir-55Ni/YSZ	3Au-51,1Ni/YSZ	3Au-51,1Ni/GDC	Ni/Al ₂ O ₃ (industrial)
Πρόδρομες ενώσεις	Ni(NO ₃) ₂ •6 H ₂ O, YSZ	IrCl ₃ •H ₂ O, Ni(NO ₃) ₂ •6H ₂ O, GDC	IrCl ₃ •H ₂ O, Ni(NO ₃) ₂ •6H ₂ O, YSZ	HAuCl ₄ •3H ₂ O, Ni(NO ₃) ₂ •6H ₂ O, YSZ	HAuCl ₄ •3H ₂ O, Ni(NO ₃) ₂ •6H ₂ O, GDC	
Μέθοδος παρασκευής	pH=7-7.1 (με NH ₃), με διήθηση	IrCl ₃ •H ₂ O σε HCl, pH=7-7.1 (με NH ₃), με διήθηση	IrCl ₃ •H ₂ O σε HCl, pH=7-7.1 (με NH ₃), με διήθηση	pH=7-7.1 (με NH ₃), με διήθηση	pH=7-7.1 (με NH ₃), με διήθηση	
Ψήσιμο (θερμοκρασία-χρόνος)	1250 ⁰ C -10 min	1250 ⁰ C-10 min	1250 ⁰ C-10 min	1250 ⁰ C-10 min	1250 ⁰ C-10 min	
Προεπεξεργασία	1% H ₂ -99% He, 550 ⁰ C (1h)	1% H ₂ -99% He, 550 ⁰ C (1h)	1% H ₂ -99% He, 550 ⁰ C (1h)	50% H ₂ -50% He, 800 ⁰ C (0.5h)	1% H ₂ -99% He, 550 ⁰ C (1h)	1% H ₂ -99% He, 550 ⁰ C (1h)

Πίνακας 2.1: Μέθοδος παρασκευής των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου

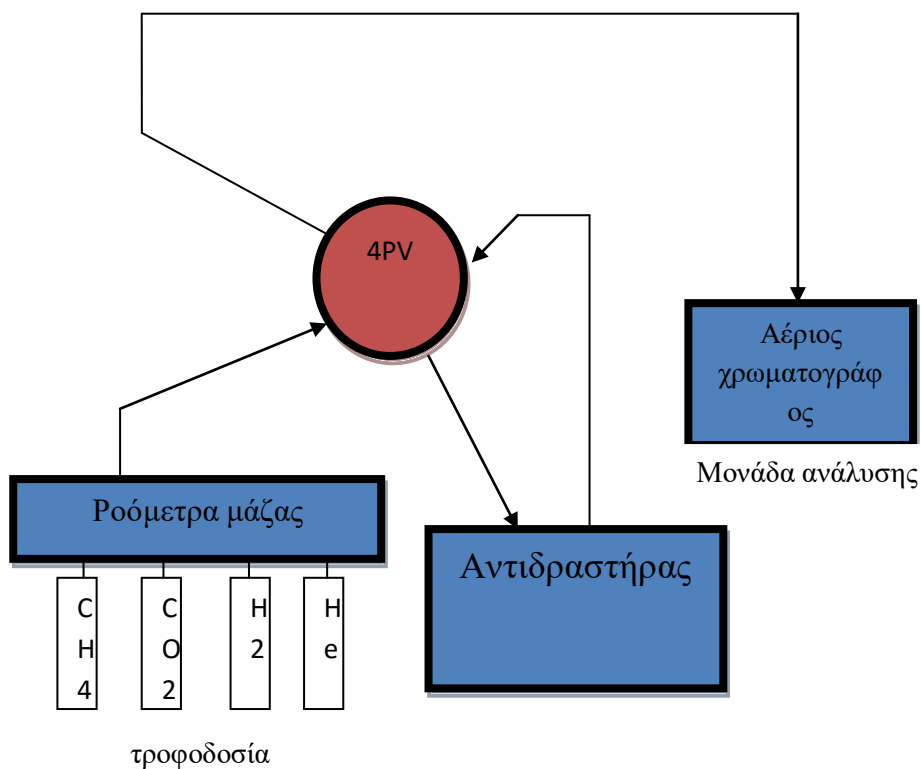
2.2 Καταλυτικά πειράματα

Δύο είναι οι κατηγορίες πειραμάτων οι οποίες πραγματοποιήθηκαν και μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία: η αξιολόγηση του κάθε καταλύτη ως προς την καταλυτική του απόδοση και σταθερότητα κατά την εσωτερική ξηρή αναμόρφωση του CH_4 στους 750°C και η αξιολόγηση του ως προς την απόδοση στο θερμοκρασιακό εύρος $500\text{-}800^\circ\text{C}$. Η πειραματική διάταξη απαρτίζεται από :

1. Τη μονάδα τροφοδοσίας
2. Τον αντιδραστήρα
3. Τη μονάδα ανάλυσης

Η μονάδα τροφοδοσίας αποτελείται από τις φιάλες υψηλής πίεσης (~ 200 bar) και καθορισμένης σύστασης των επιθυμητών τεσσάρων αερίων (CH_4 , CO_2 , He, H_2), τέσσερα ροόμετρα μάζας, μια τετράπορτη βαλβίδα (4PV) και ένα ροόμετρο φυσαλίδας. Η μονάδα ανάλυσης αποτελείται από έναν αέριο χρωματογράφο και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή για την ανάλυση των χρωματογραφημάτων. Τέλος, η μονάδα του αντιδραστήρα είναι το τμήμα στο οποίο τοποθετείται ο καταλύτης. Ο αντιδραστήρας είναι τύπου αυλωτού στερεάς κλίνης, συνεχούς ροής, κατασκευασμένος από χαλαζία εσωτερικής διαμέτρου 3 mm. Η φόρτιση του αντιδραστήρα σε καταλύτη είναι 100 mg που συγκρατείται μεταξύ δυο φραγών υαλοβάμβακα. Ο εν λόγω αντιδραστήρας τοποθετούνταν ομόκεντρα στο εσωτερικό ενός φούρνου που συνδεόταν με ένα τροφοδοτικό ρεύματος, με το οποίο γινόταν και η ρύθμιση της θερμοκρασίας. Ένα θερμοστοιχείο τύπου K είναι τοποθετημένο στο κέντρο της καταλυτικής κλίνης για τη μέτρηση της θερμοκρασίας του καταλύτη. Ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται με τα αντιδρώντα (CH_4 και CO_2) και μέσω μιας τετράπορτης βαλβίδας (Σχήμα 2.5) επιλεγόταν η ανάλυση των αντιδρώντων ή των προϊόντων με τον αέριο χρωματογράφο που περιλαμβάνει η διάταξη. Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα, τυπικά συνολικής ροής $50\text{ cm}^3/\text{min}$, προσομοιάζει διάφορες συστάσεις βιοαερίου. Στο Σχήμα 2.6 δίνεται η φωτογραφική απεικόνιση της διάταξης στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του CH_4 με τη χρήση των καταλυτών που παρασκευάστηκαν. [\[2\]](#)

Στους καταλύτες, πριν τη διοχέτευση των αερίων CH_4 και CO_2 , γινόταν μια προεπεξεργασία (αναγωγή του καταλύτη) με αέριο μίγμα 1% H_2 -99% He στους 550°C για 1 h ή 50% H_2 -50% He στους 800°C για 0,5 h, ώστε να ενεργοποιηθεί ο καταλύτης.



Σχήμα 2.5: Διάγραμμα ροής της διάταξης ξηρής αναμόρφωσης του CH_4



Σχήμα 2.6: Φωτογραφία της πειραματικής διάταξης της εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του CH₄

2.3 Μέτρηση των αέριων αντιδρώντων και προϊόντων της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου και σύστασης βιοαερίου

Για τις παραπάνω μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε ένας αέριος χρωματογράφος, Shimadzu GC-14B, εξοπλισμένος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (thermal conductivity detector, TCD) και δύο χρωματογραφικές στήλες, την Molecular Sieve 5A και την Porapak N. Ως φέρον αέριο του χρωματογράφου χρησιμοποιήθηκε αργό υψηλής καθαρότητας. Για τη μέτρηση των αέριων αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου η εισαγωγή του δείγματος γινόταν αυτόματα με ειδική βαλβίδα, εφόσον ο αέριος χρωματογράφος που υποστηρίζει τη μονάδα (Σχήματα 2.5 και 2.6) είναι "on-line" και επιτρέπει έτσι τη διέλευση 1 mL δείγματος από τον αέριο χρωματογράφο για ανάλυση. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί στρέφοντας τη βαλβίδα στην κατάλληλη θέση, όποια στιγμή επιλεγεί. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα σε όλες τις μετρήσεις ήταν σταθερό και συγκεκριμένα η θερμοκρασία στον ανιχνευτή 150⁰C, ενώ στις δυο στήλες και στο θάλαμο εισαγωγής του δείγματος 80⁰C. Στην έναρξη λειτουργίας του χρωματογράφου, γινόταν καθαρισμός των στηλών με τη ρύθμιση και διατήρηση της

θερμοκρασίας στους 150°C για 1 h. Θα πρέπει εδώ να σημειώσω ότι μεγάλο μέρος των πειραμάτων που ακολουθούν έγινε σε συνεργασία με την κυρία Αθανασία Κατσώνη. [\[2\]](#)

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Όπως έχει προαναφερθεί η ξηρή αναμόρφωση είναι η αντίδραση μετατροπής του αντιδρώντων CH₄ και CO₂ στα κύρια προϊόντα H₂ και CO. Η μετατροπή του CH₄ υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση (3.1), η μετατροπή του CO₂ σύμφωνα με την (3.2), η παραγωγικότητα (yield) του H₂ σύμφωνα με την εξίσωση (3.3) και τέλος η παραγωγικότητα (yield) του CO σύμφωνα με την εξίσωση (3.4). F_{in} και F_{out} είναι ο ρυθμός ροής (mL/min) του κάθε συστατικού στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα, αντίστοιχα.

$$X_{CH_4}(\%) = \frac{(F_{CH_4,in} - F_{CH_4,out})}{F_{CH_4,in}} \times 100 \quad (3.1)$$

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{(F_{CO_2,in} - F_{CO_2,out})}{F_{CO_2,in}} \times 100 \quad (3.2)$$

$$Y_{H_2}(\%) = \frac{F_{H_2}}{2F_{CH_4,in}} \times 100 \quad (3.3)$$

$$Y_{CO}(\%) = \frac{F_{CO}}{F_{CH_4,in} + F_{CO_2,in}} \times 100 \quad (3.4)$$

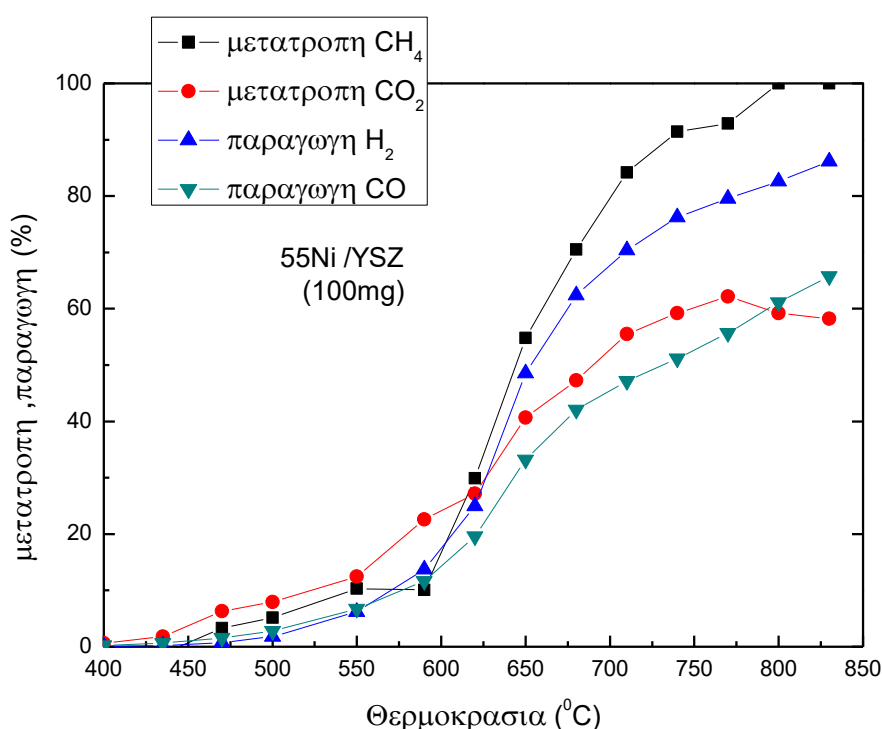
Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν είχαν δύο βασικούς ερευνητικούς σκοπούς.

1. Την επίδραση του μετάλλου στη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης.
2. Την επίδραση του φορέα στη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης.
3. Την επίδραση οξειδωτικο-αναγωγικών κύκλων γύρασης στην απόδοση του καταλύτη.

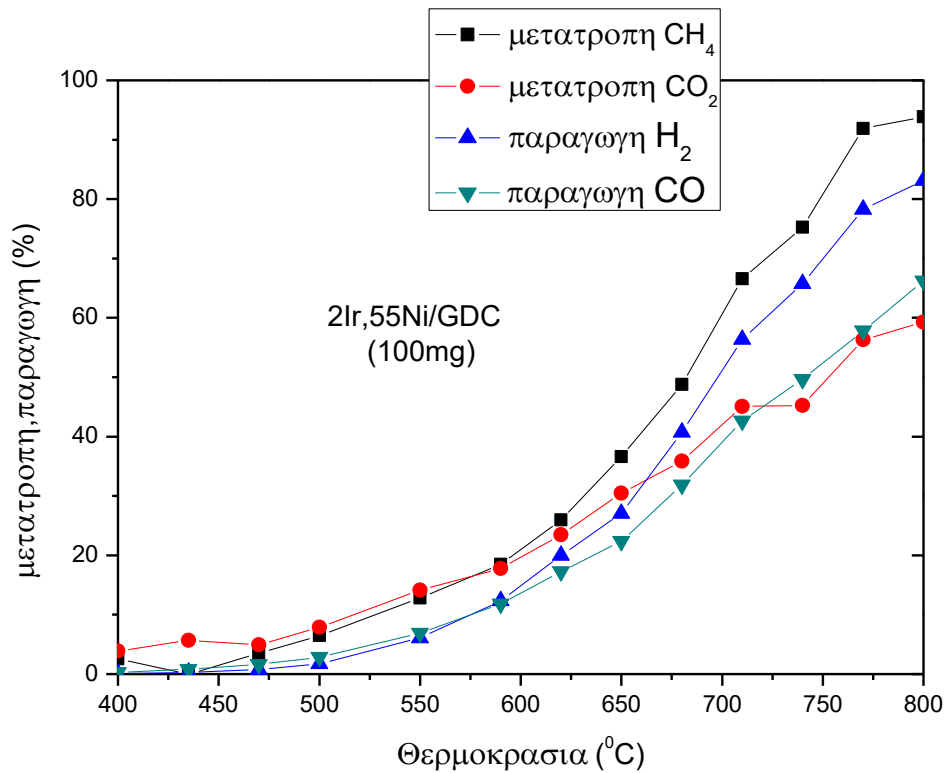
Με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού παρασκευάστηκαν, πέντε κεραμομεταλλικού τύπου καταλυτικά υλικά με τις εξής συνθέσεις: 55wt%/Ni/YSZ, 2wt%Ir-55wt%Ni/GDC, 2wt%Ir-55wt%Ni/YSZ, 3wt%Au-51,1wt%Ni/GDC, 3wt%Au-51,1wt%Ni/YSZ. Χρησιμοποιήθηκε επίσης ο βιομηχανικός καταλύτης Ni/Al₂O₃ και

παρασκευάστηκε και ένας μονο-μεταλλικός καταλύτης 1wt%Ir/Al₂O₃. Στα Σχήματα 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 και 3.6 παρουσιάζεται η μετατροπή του CH₄ και CO₂ και η παραγωγή H₂ και CO, όπως προέκυψαν από τα καταλυτικά πειράματα και υπολογίστηκαν σύμφωνα με τις εξισώσεις 3.1-3.4, για τον κάθε ένα από τους παραπάνω καταλύτες σε ένα εύρος θερμοκρασιών. Πιο συγκεκριμένα, οι καταλύτες Ni/Al₂O₃, 3Au-51,1Ni/YSZ και 3Au-51,1Ni/GDC, 2Ir-55Ni/GDC, 2Ir-55Ni/YSZ και 55Ni/YSZ μελετήθηκαν στο θερμοκρασιακό φάσμα ~400-850⁰C και σε αναλογίες σύστασης βιοαερίου CO₂/CH₄=1,5/1 ή CO₂/CH₄=1,8/1, σε μια συνολική ογκομετρική παροχή των αντιδρώντων F_{total}=50 cm³/min.

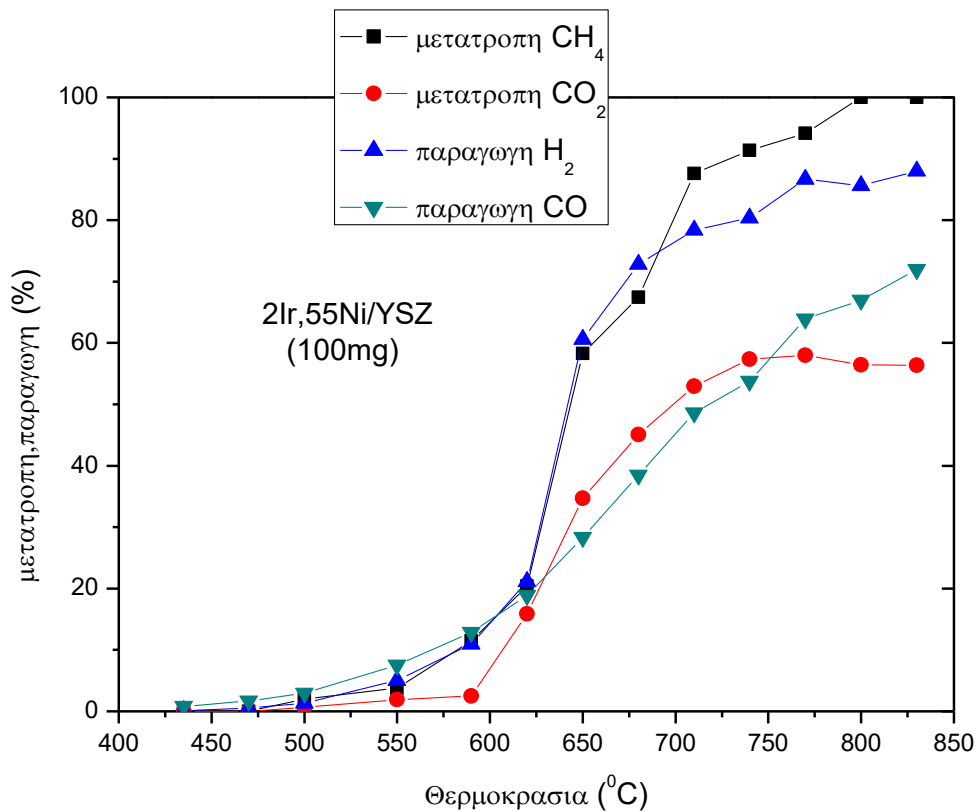
Από τα διαγράμματα το πρώτο συμπέρασμα που εξάγεται είναι πως η ενεργότητα όλων των καταλυτών αυξάνεται αυξανόμενη της θερμοκρασίας. Ειδικά οι καταλύτες με 2% Ir ενεργοποιούνται σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες ~475-500⁰C, σε αντίθεση με τους καταλύτες με 3% Au οι οποίοι ενεργοποιούνται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 630⁰C.



Σχήμα 3.1: Μεταβολή της μετατροπής CH₄ και CO₂ και της παραγωγής H₂ και CO ως προς τη θερμοκρασία κατά τη χρήση του καταλύτη 55Ni/YSZ. Συνθήκες: CO₂/CH₄=1,8/1, F_{total}=50 cm³/min.

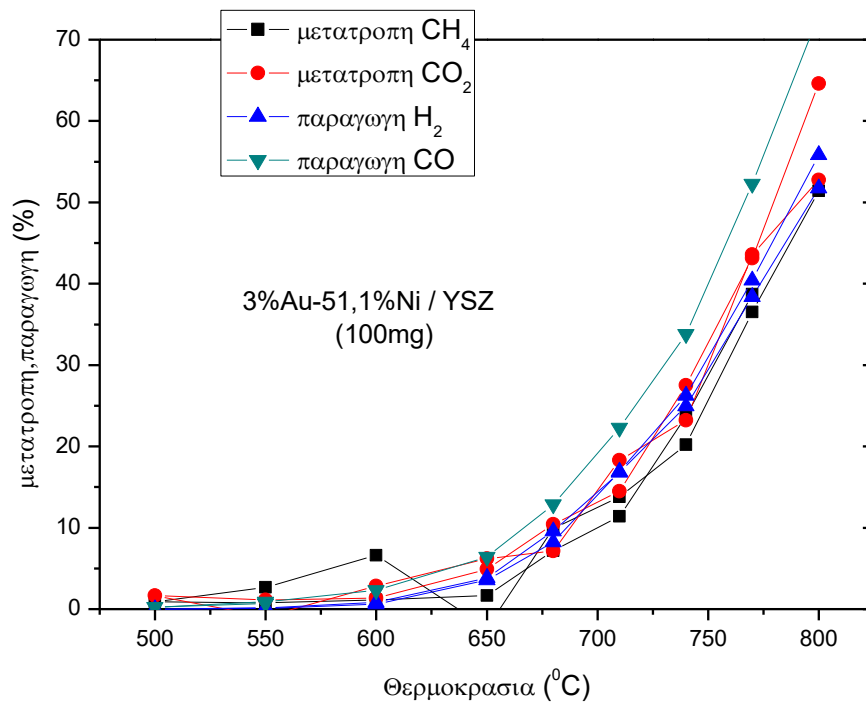


Σχήμα 3.2: Μεταβολή της μετατροπής CH₄ και CO₂ και της παραγωγής H₂ και CO ως προς τη θερμοκρασία κατά τη χρήση του καταλύτη 2Ir-55Ni/GDC. Συνθήκες: CO₂/CH₄=1,8/1, F_{total}=50 cm³/min.

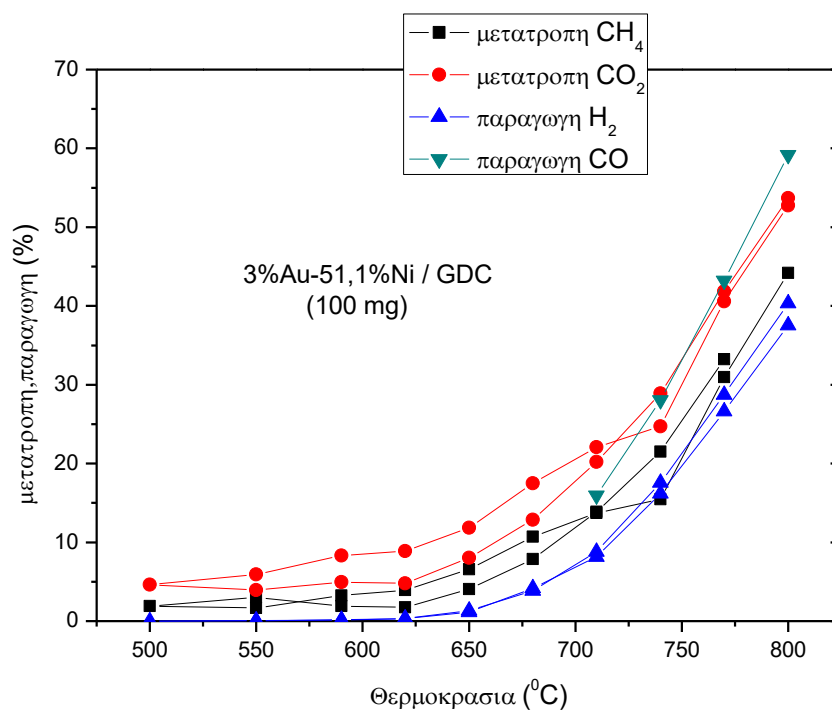


Σχήμα 3.3: Μεταβολή της μετατροπής CH₄ και CO₂ και της παραγωγής H₂ και CO ως προς τη

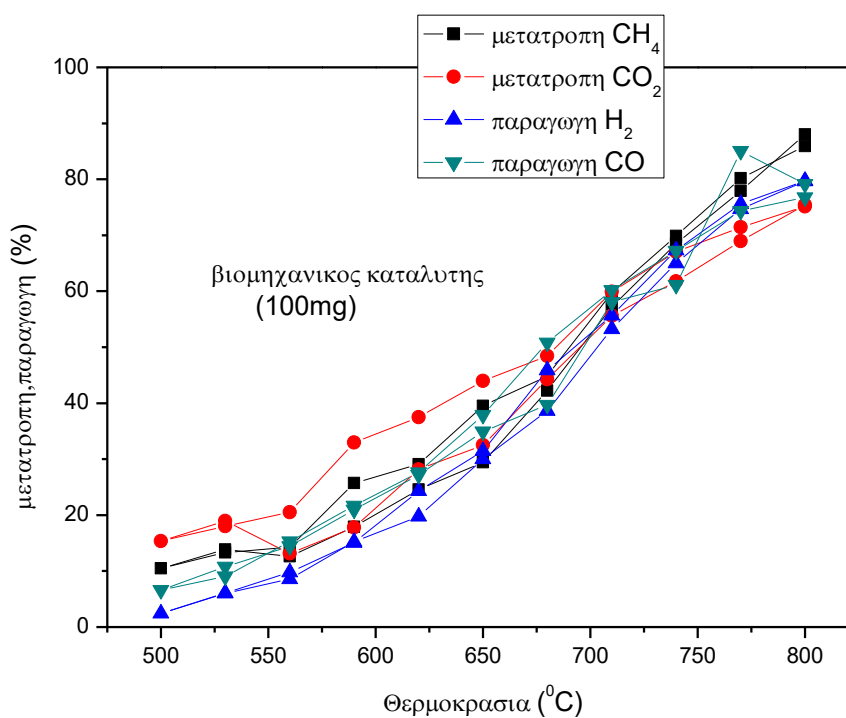
Θερμοκρασία κατά τη χρήση του καταλύτη 2Ir-55Ni/YSZ. Συνθήκες: $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,8/1$, $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.



Σχήμα 3.4: Μεταβολή της μετατροπής CH_4 και CO_2 και της παραγωγής H_2 και CO ως προς τη θερμοκρασία κατά τη χρήση του καταλύτη 3Au-51,1Ni/YSZ. Συνθήκες: $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,5/1$, $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.



Σχήμα 3.5: Μεταβολή της μετατροπής CH₄ και CO₂ και της παραγωγής H₂ και CO ως προς τη θερμοκρασία κατά τη χρήση του καταλύτη 3Au-51,1Ni/GDC. Συνθήκες: CO₂/CH₄=1,5/1, F_{total}=50 cm³/min.



Σχήμα 3.6: Μεταβολή της μετατροπής CH₄ και CO₂ και της παραγωγής H₂ και CO ως προς τη θερμοκρασία κατά τη χρήση του βιομηχανικού καταλύτη (Ni/Al₂O₃). Συνθήκες: CO₂/CH₄=1,5/1, F_{total}=50 cm³/min.

Η θερμοκρασία των 750°C επιλέχθηκε για τη δοκιμή των καταλυτών ως προς τη σταθερότητα τους με τον χρόνο. Στην θερμοκρασία αυτή οι καταλύτες δοκιμάστηκαν σε δυο διαφορετικές συστάσεις βιοαερίου, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,5/1$ και $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,8/1$. Στον Πίνακα 3.1 δίνονται τα ποσοστά (μέγιστες τιμές) μετατροπής των CH_4 και CO_2 καθώς και παραγωγή των H_2 και CO σε $T=750^\circ\text{C}$, $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.

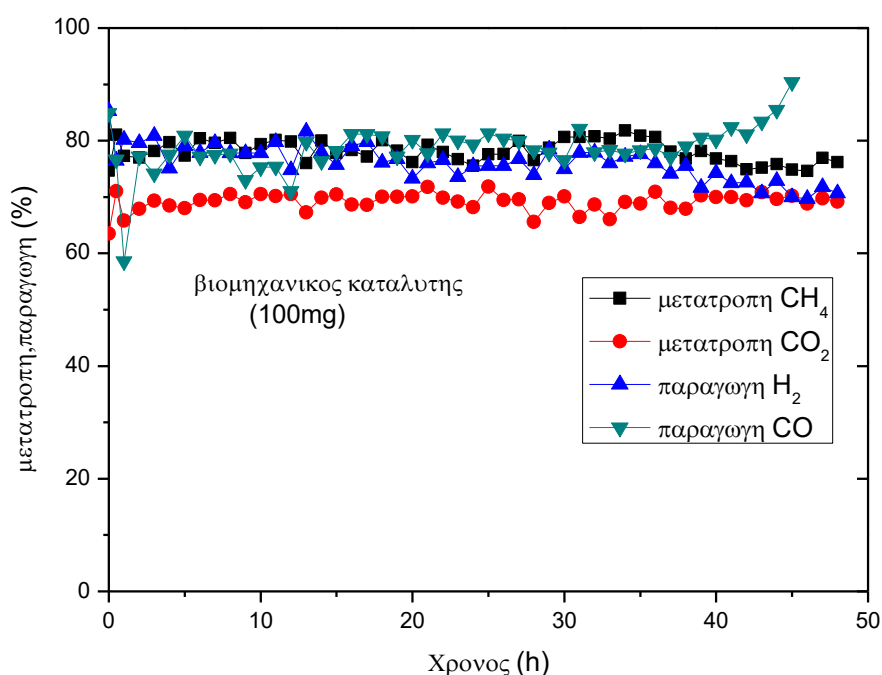
Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.1 η ενεργότητα των καταλυτών με Ir (2%Ir-55Ni/GDC, 2Ir-55Ni/YSZ) είναι μεγαλύτερη από την ενεργότητα των καταλυτών με Au (3Au-51,1Ni/GDC, 3Au-51,1Ni/YSZ), αφού η μετατροπή του CH_4 είναι μεγαλύτερη στους πρώτους και περίπου ίση με 90%. Ο λόγος που η μετατροπή του CO_2 είναι μικρότερη από τη μετατροπή του CH_4 , όπως είναι αναμενόμενο, είναι η περίσσεια CO_2 λόγω οξειδωτικών συνθηκών. Επίσης, παρατηρείται ότι στους καταλύτες που περιέχουν 3% Au παρατηρείται μείωση κατά 50% στις μετατροπές των αντιδρώντων και στην παραγωγή των προϊόντων, όταν η αναλογία CO_2/CH_4 αυξηθεί σε 1,8/1. Κάτι τέτοιο δεν παρατηρείται στους καταλύτες με Ir. Αντιθέτως, φαίνεται να ευνοείται η παραγωγή του H_2 σε αυτήν την αναλογία.

Αναλογία σύστασης βιοαερίου	Μέγιστη μετατροπή CH ₄ (%)		Μέγιστη μετατροπή CO ₂ (%)		Μέγιστη παραγωγή H ₂ (%)		Μέγιστη παραγωγή CO (%)	
	CO ₂ /CH ₄ =1,5/1	CO ₂ /CH ₄ =1,8/1	CO ₂ /CH ₄ =1,5/1	CO ₂ /CH ₄ =1,8/1	CO ₂ /CH ₄ =1,5/1	CO ₂ /CH ₄ =1,8/1	CO ₂ /CH ₄ =1,5/1	CO ₂ /CH ₄ =1,8/1
55Ni/YSZ	79,26	93,69	62,68	73,58	88,01	76,38	66,82	55,87
2Ir-55Ni/GDC	85,89	87,84	64,73	58,33	68,72	81,09	64,00	60,52
2Ir-55Ni/YSZ	88,40	87,78	67,73	61,25	86,97	88,32	73,21	63,86
3Au- 51.1Ni/YSZ	74,06	38,74	67,83	29,74	69,76	38,42	88,23	45,01
3Au- 51.1Ni/GDC	61,48	30,40	63,49	25,29	63,42	28,85	81,17	37,75
Ni-Al ₂ O ₃ (industrial)	81,07	81,00	71,04	50,94	85,27	85,12	84,88	82,14

Πίνακας 3.1: Μέγιστη μετατροπή CH₄ και CO₂ και μέγιστη παραγωγή H₂ και CO σε T=750⁰C, F_{total}=50 cm³/min και 2 διαφορετικές συστάσεις βιοαερίου, CO₂/CH₄=1,5/1 και CO₂/CH₄=1,8/1.

Στη συνέχεια, για τη μελέτη της σταθερότητας των καταλυτών κατά την συνεχή λειτουργία τους στη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του CH₄ πραγματοποιήθηκαν 12ωρα και 48ωρα πειράματα σε συνθήκες T=750⁰C, σύσταση βιοαερίου CO₂/CH₄=1,5/1 ή 1,8/1 και F_{total}=50 cm³/min. Στα σχήματα 3.7, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.12 παρουσιάζονται οι μετατροπές των αντιδρώντων αερίων CH₄ και CO₂ και οι παραγωγικότητες των H₂ και CO ως προς το χρόνο.

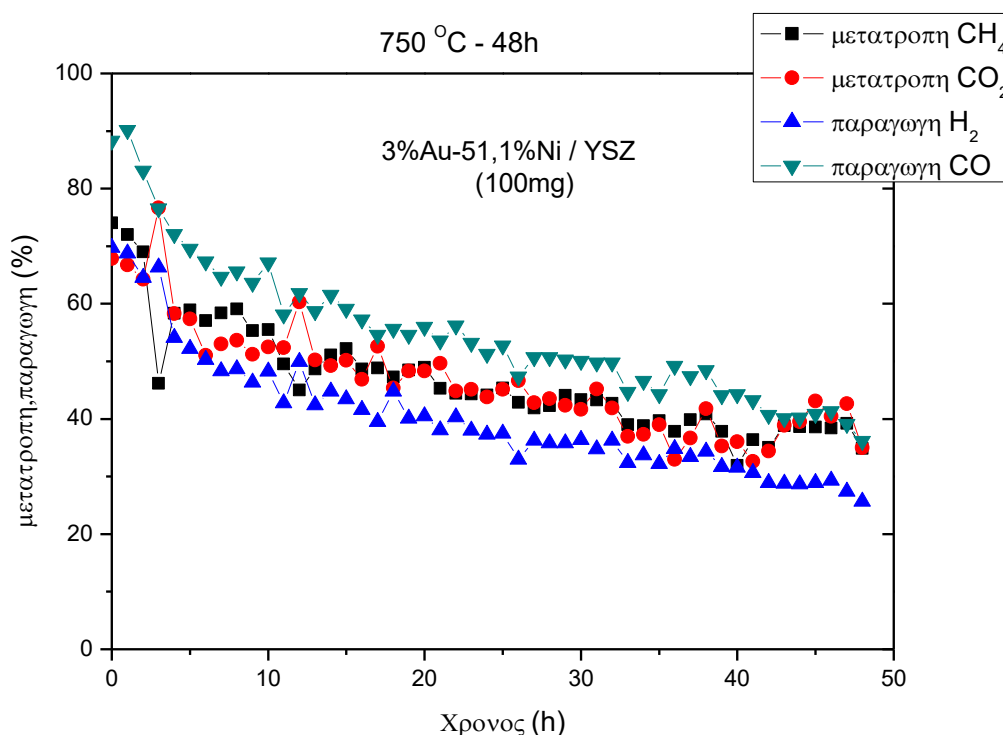
Ιδιαίτερα σταθερές είναι οι τιμές του βιομηχανικού καταλύτη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.7, στις μετατροπές των CH₄ και CO₂ με μέση τιμή 78% και 68%, αντίστοιχα, καθώς και σταθερά ποσοστά παραγωγής H₂ και CO με μέση τιμή 76% και 79%, αντίστοιχα, καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας (48 h).



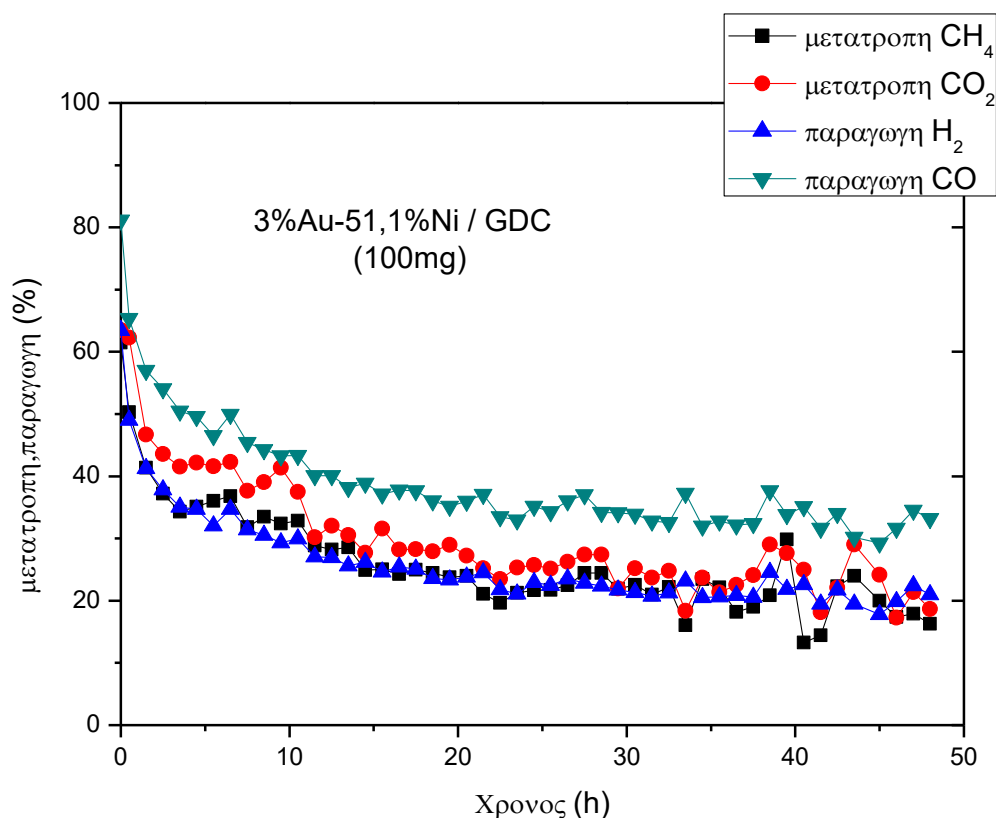
Σχήμα 3.7: Μεταβολή της μετατροπής CH₄ και CO₂ και της παραγωγής H₂ και CO ως προς τον χρόνο δοκιμής του βιομηχανικού καταλύτη (Ni/Al₂O₃). Συνθήκες: T=750⁰C, CO₂/CH₄=1,5/1, F_{total}=50 cm³/min.

Στους ενισχυμένους με Au καταλύτες, δηλαδή τους 3Au-51,1Ni/GDC και 3Au-51,1Ni/YSZ, η ενεργότητά τους μειώνεται με το χρόνο, γιατί όπως φαίνεται στα Σχήματα 3.8 και 3.9 μειώνονται οι μετατροπές των CH₄ και CO₂ όσο και η παραγωγή των H₂ και CO. Ειδικά τις πρώτες 15 ώρες είναι υψηλές οι μειώσεις των

ποσοστών, ενώ στη συνέχεια η μείωσή τους πραγματοποιείται με μικρότερο ρυθμό. Η μείωση της ενεργότητας των καταλυτών πιθανόν οφείλεται στην παραγωγή γραφιτικού C στην επιφάνεια του καταλύτη. Όπως έχει αναλυθεί στο θεωρητικό μέρος, η παραγωγή άνθρακα είναι από τα κύρια προβλήματα απενεργοποίησης των καταλυτών. Βέβαια τα συγκεκριμένα αποτελέσματα έρχονται σε αντίθεση με μελέτες που αποδεικνύουν τη βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας και την αντίσταση των καταλυτών στην παραγωγή και εναπόθεση γραφιτικού C με την προσθήκη μικρής ποσότητας Au στον καταλύτη και συγκεκριμένα στο Ni (Rostrup-Nielsen and Alstrup, 1999[20]). Επομένως θα πρέπει να αναζητηθούν οι αιτίες απενεργοποίησης σε άλλα φαινόμενα εκτός της εναπόθεσης άνθρακα. Λόγω της έλλειψης λεπτομερών φασματοσκοπικών και άλλων εξειδικευμένων μελετών στην παρούσα μελέτη δεν στοιχειοθετούνται ενδείξεις ή αποδείξεις για τους λόγους και τον μηχανισμό απενεργοποίησης αυτών των καταλυτών.



Σχήμα 3.8: Μεταβολή της μετατροπής CH_4 και CO_2 και της παραγωγής H_2 και CO ως προς τον χρόνο δοκιμής του καταλύτη 3Au-51,1Ni/YSZ. Συνθήκες: $T=750^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,5/1$, $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.

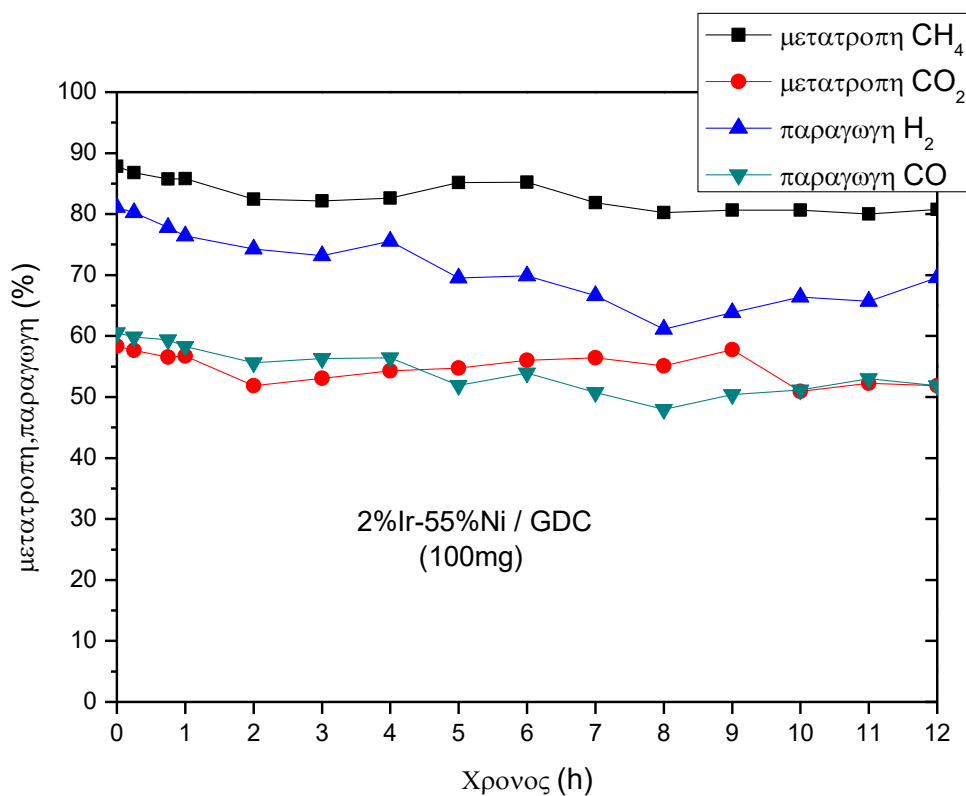


Σχήμα 3.9: Μεταβολή της μετατροπής CH₄ και CO₂ και της παραγωγής H₂ και CO ως προς τον χρόνο κατά τη χρήση του καταλύτη 3Au-51,1Ni/GDC. Συνθήκες: T=750°C, CO₂/CH₄=1,5/1, F_{total}=50 cm³/min.

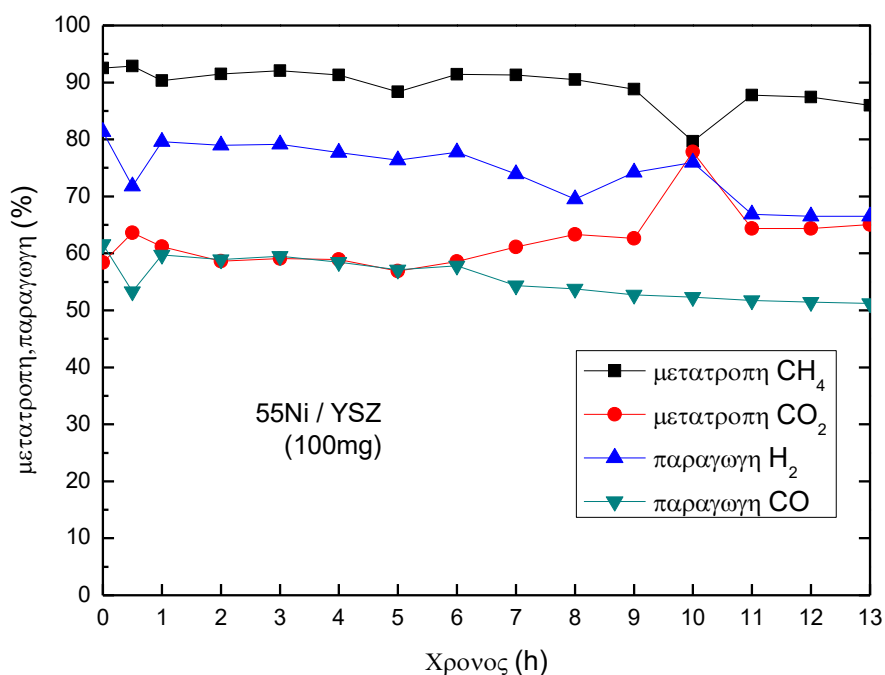
Οι ενισχυμένοι με Ir καταλύτες, οι 2Ir-55Ni/GDC και 2Ir-55Ni/YSZ (Σχήματα 3.10 και 3.12), παρουσιάζουν πιο σταθερή συμπεριφορά ως προς το χρόνο σε σχέση με τους καταλύτες Au. Πιο συγκεκριμένα, η μείωση της μετατροπής του CH₄ για τον καταλύτη 2Ir-55Ni/GDC είναι μόνο 8% και της παραγωγής του H₂ 14%. Επίσης για τον καταλύτη 2Ir-55Ni/YSZ η μετατροπή παρέμεινε σταθερή ενώ η παραγωγή του H₂ μειώθηκε κατά 15%. Πρέπει να επισημάνουμε πως οι συγκεκριμένοι καταλύτες δοκιμάστηκαν σε 12 ώρες λειτουργίας και όχι σε 48 ώρες, όπως οι Au καταλύτες. Κρίνοντας όμως από την τάση που υπάρχει αυτές τις 12 ώρες, μπορούμε να θεωρήσουμε πως η σταθερότητα είναι ικανοποιητική και για τις επόμενες 36 ώρες.

Στους καταλύτες Ir είναι μεγαλύτερη η μετατροπή του CH₄ και οι τιμές του κυμαίνονται μεταξύ 85 και 95%, ενώ ακολουθεί η παραγωγή του H₂ με τιμές 65-88% και, τέλος, τα ποσοστά μετατροπής του CO₂ και παραγωγής του CO. Ο λόγος που το μεθάνιο καταναλώνεται σε μεγαλύτερο ποσοστό από διοξείδιο του άνθρακα

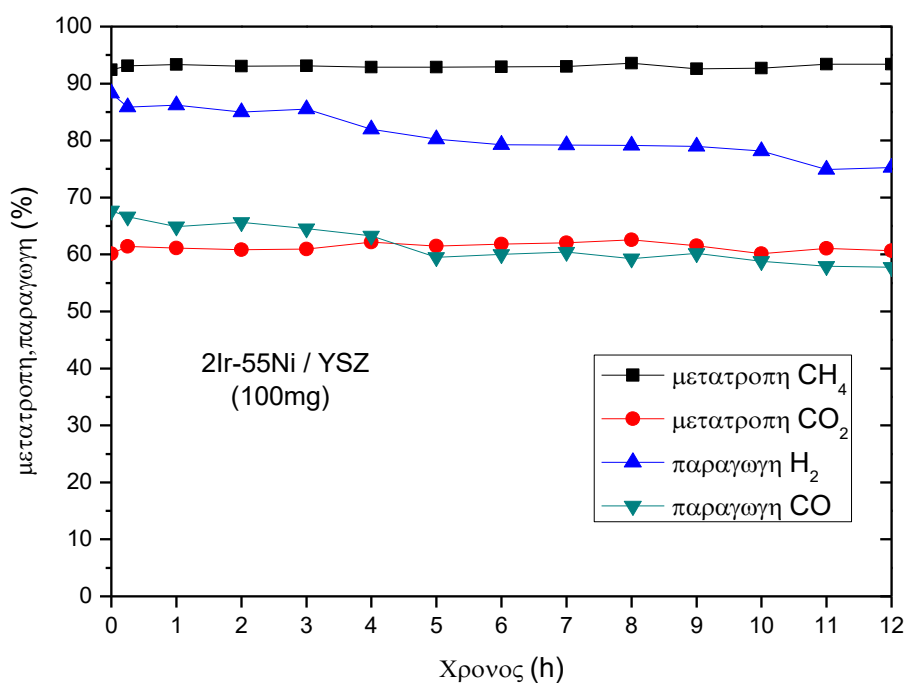
είναι πως το CO_2 είναι σε περίσσεια, $\text{CO}_2/\text{CH}_4 > 1$, οπότε το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο. Άλλη πιθανή αιτία της διαφοράς των ποσοστών είναι η ενδεχόμενη πραγματοποίηση της αντίδρασης αποσύνθεσης μεθανίου (αντίδραση 1.8) και έτσι δικαιολογούνται τα υψηλά ποσοστά μετατροπής του CH_4 .



Σχήμα 3.10: Μεταβολή της μετατροπής CH_4 και CO_2 και της παραγωγής H_2 και CO ως προς τον χρόνο κατά τη χρήση του καταλύτη 2Ir-55Ni/GDC. Συνθήκες: $T=750^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1,8/1$, $F_{\text{total}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$.



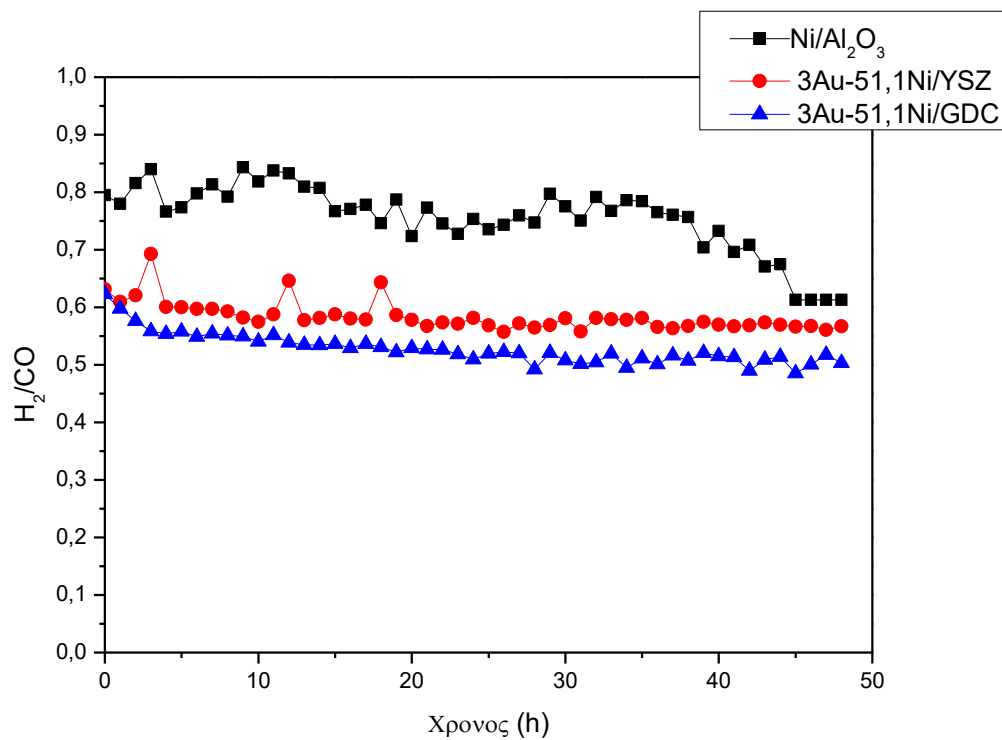
Σχήμα 3.11: Μεταβολή της μετατροπής CH₄ και CO₂ και της παραγωγής H₂ και CO ως προς τον χρόνο κατά τη χρήση του καταλύτη 55Ni/YSZ. Συνθήκες: T=750°C, CO₂/CH₄=1,8/1, F_{total}=50 cm³/min.



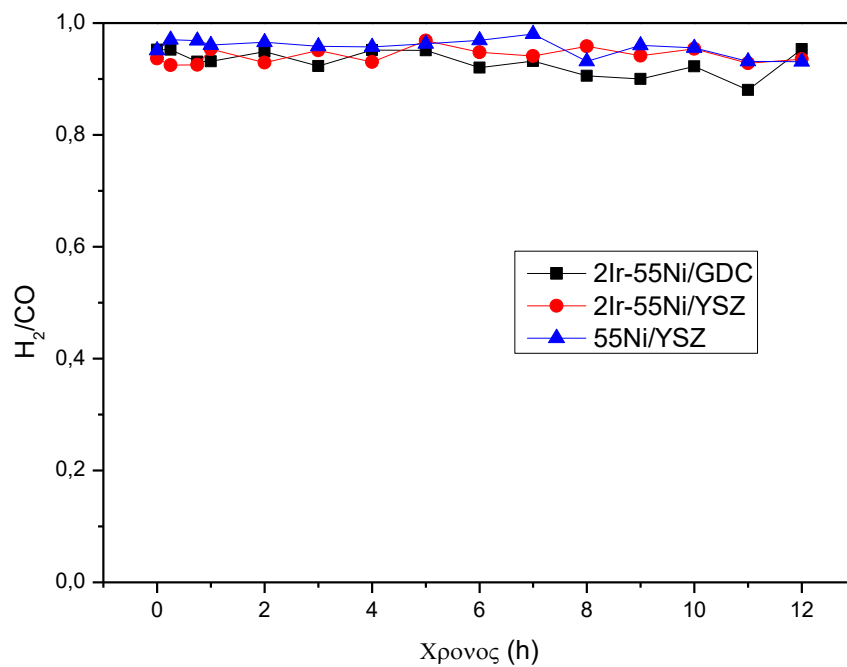
Σχήμα 3.12: Μεταβολή της μετατροπής CH₄ και CO₂ και της παραγωγής H₂ και CO ως προς τον χρόνο κατά τη χρήση του καταλύτη 2Ir-55Ni/YSZ. Συνθήκες: T=750°C, CO₂/CH₄=1,8/1, F_{total}=50 cm³/min.

Αντίθετα οι καταλύτες Au έχουν τα υψηλότερα ποσοστά στη παραγωγή του CO και ακολουθούν τα ποσοστά μετατροπής των CH₄ και CO₂, τα οποία κυμαίνονται περίπου στις ίδιες τιμές, και τέλος τα ποσοστά παραγωγής του H₂ (σχήματα). Προηγούμενες μελέτες (Florez et al., 2008[21], Wei and Iglesia[22], 2004, Bradford and Vannice, 1999[23]) έχουν δείξει πως η αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂ ή RWGS (αντίδραση 1.12) επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του CO₂ και συγκεκριμένα ευνοείται σε υψηλές συγκεντρώσεις CO₂. Σύμφωνα με την RWGS αντίδραση, το παραγόμενο H₂ αντιδρά με το CO₂ προς σχηματισμό CO και H₂O. Έτσι, στα συγκεκριμένα πειράματα, με αναλογία CO₂/CH₄>1, πιθανόν να πραγματοποιείται η RWGS αντίδραση και έτσι να δικαιολογούνται τα μικρά ποσοστά παραγωγής H₂ σε σχέση με τα υψηλά ποσοστά CO, όπως αυτά εμφανίζονται στα Σχήματα 3.8 και 3.9.

Στα Σχήματα 3.13 και 3.14 παρουσιάζεται ο λόγος H₂/CO ως προς το χρόνο για όλους τους καταλύτες. Οι ενισχυμένοι με Ir καταλύτες και ο Ni/YSZ έχουν λόγο μεγαλύτερο από 0,9, ο βιομηχανικός καταλύτης (Ni/Al₂O₃) με λόγο 0,61-0,85, ενώ τον μικρότερο λόγο H₂/CO έχουν οι ενισχυμένοι καταλύτες με Au, με μέση τιμή 0,55 για τον καταλύτη 3Au-51,1Ni/GDC και 0,6 για τον 3Au-51,1Ni/YSZ. Όταν η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης (1.3) πραγματοποιείται στοιχειομετρικά, ο λόγος H₂/CO αναμένεται να ισούται με την μονάδα. Παράλληλα όμως με την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης πραγματοποιούνται και άλλες αντιδράσεις οι οποίες είτε παράγουν επιπλέον moles H₂ και CO είτε καταναλώνουν τα moles των H₂ και CO που παράχθηκαν κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ο λόγος να παίρνει τιμές μεγαλύτερες ή μικρότερες της μονάδας.



Σχήμα 3.13: Αναλογία H_2/CO ως προς το χρόνο της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Συνθήκες: $T=750^{\circ}C$, $CO_2/CH_4=1,5/1$, $F_{total}=50\text{ cm}^3/\text{min}$



Σχήμα 3.14: Αναλογία H_2/CO ως προς το χρόνο της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Συνθήκες: $T=750^{\circ}C$, $CO_2/CH_4=1,8/1$, $F_{total}=50\text{ cm}^3/\text{min}$.

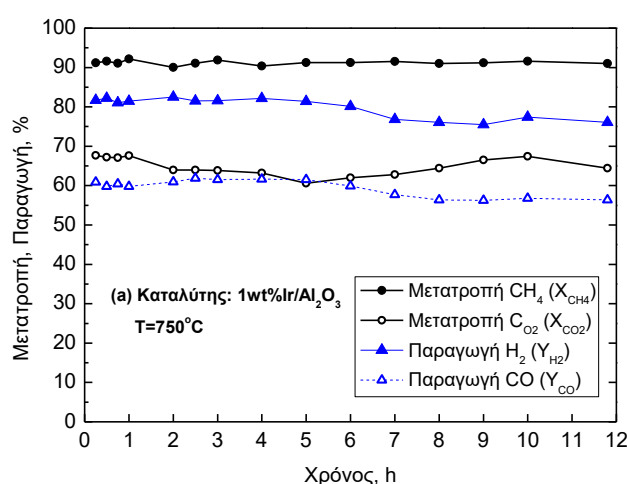
Μια από τις πιθανές αντιδράσεις που πραγματοποιείται ταυτόχρονα είναι η αντίδραση υδρογόνωσης του CO_2 ή RWGS (1.12), στην οποία μειώνεται η παραγωγή του H_2 και αυξάνεται η παραγωγή του CO , με αποτέλεσμα να μειώνεται ο λόγος H_2/CO (Bradford and Vannice, 1999[23]). Επίσης στους καταλύτες υποστηριζόμενους σε GDC παρατηρείται κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης η αντίδραση αέριας-στερεής φάσης του CH_4 και του υποστρώματος GDC με αποτέλεσμα να παράγει αέριο σύνθεσης με λόγο H_2/CO ίσο με 2, ενώ και η ανηγμένη μορφή του οξειδίου του δημητρίου (CeO_{2-x}) μπορεί να αντιδράσει με το CO_2 παράγοντας CO (Laosirirojana et al., 2005[24]). Έτσι λοιπόν ο λόγος H_2/CO που επιδεικνύει ο κάθε καταλύτης είναι ένα σύνθετο φαινόμενο και επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες. Η σύσταση του αντιδρώντος μίγματος, η ενεργός φάση του καταλύτη και κατά πόσο αυτή ευνοεί άλλες παράλληλες αντιδράσεις, που λαμβάνουν χώρα παράλληλα με την αντίδραση αναμόρφωσης, επηρεάζουν την παραγωγή των H_2 και CO . Επίσης, το υπόστρωμα του καταλύτη είναι ένας άλλος παράγοντας που ενδεχομένως συμμετέχει ή όχι σε αντιδράσεις που σχετίζονται με την αναμόρφωση.

Μονομεταλλικός καταλύτης Ιριδίου

Η συμπεριφορά του μονομεταλλικού καταλύτη $1\text{wt}\%\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ παρουσιάζεται ξεχωριστά για να μελετηθεί επιπρόσθετα και η σταθερότητα της ενεργής φάσης όχι μόνο κάτω από συνθήκες αντίδρασης αλλά και κάτω από επίπονους κύκλους οξείδωσης-αναγωγής που συχνά εφαρμόζονται στην βιομηχανία για την αναγέννηση των καταλυτών ιδιαίτερα εκείνων που υπόκεινται σε εναπόθεση άνθρακα κατά την λειτουργία τους. Ο καταλύτης αυτός παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού όπως και οι προηγούμενοι. Μετά τη διαδικασία του υγρού εμποτισμού ο καταλύτης τοποθετήθηκε σε ρέον σύστημα όπου ανάγεται υπό συνεχή ροή 50% κ.ο. H_2 σε He στους 400°C για 2h, ακολουθούμενη με αναγωγή στην τελική θερμοκρασία έψησης των 850°C για 1h υπό συνεχή ροή 1% κ.ο. H_2 σε He . Η θερμοκρασία αυτή έψησης των 850°C επιλέχτηκε και πάλι ώστε να μην υπάρξει καθόλου απομάκρυνση της επιθυμητής ποσότητας Ir , λόγω σχετικής πτητικότητας που εμφανίζει το εν λόγω μέταλλο στην οξειδωμένη του μορφή [25].

Η αξιολόγηση της καταλυτικής απόδοσης του καταλύτη 1wt%Ir/Al₂O₃ πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα όσα περιγράφηκαν και στις προηγούμενες παραγράφους.

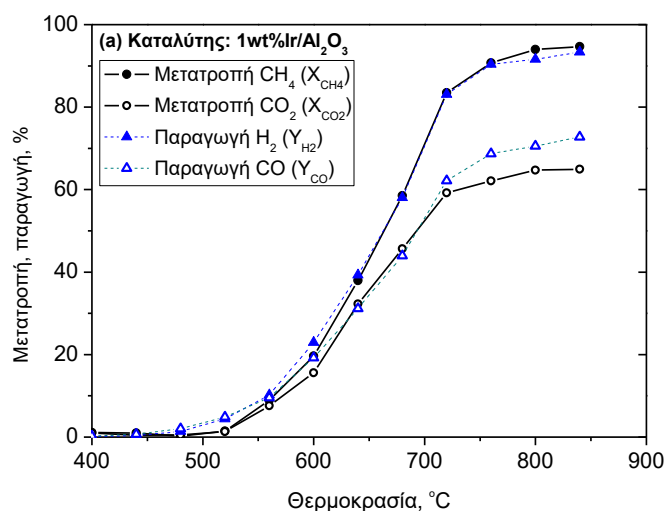
Το Σχήμα 3.15 παρουσιάζει την καταλυτική συμπεριφορά του 1wt%Ir/Al₂O₃ κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου στην θερμοκρασία των 750°C και σε σύσταση βιοαερίου CO₂/CH₄=1,8/1. Βλέπουμε μια υψηλή απόδοση (X_{CH₄}~90%, Y_{H₂}~80%) και μια εξαιρετικά καλή σταθερότητα σε για όλη τη διάρκεια των 12 περίπου ωρών που κρατήσαμε το πείραμα. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το Ir δεν εμφανίζει ελάχιστη ή καθόλου τάση εναπόθεσης άνθρακα, που ως γνωστό, είναι το μείζον πρόβλημα στη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου.



Σχήμα 3.15: Η καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη 1wt%Ir/Al₂O₃ ως προς το χρόνο λειτουργίας. Συνθήκες: Τροφοδοσία βιοαερίου [CH₄]=35.5%, [CO₂]=64.5%, CO₂/CH₄=1.8/1. F_{t,in}=50cm³/min. T=750°C. Φόρτιση καταλύτη w=100mg.

Το Σχήμα 3.16 παρουσιάζει το διάγραμμα έναυσης (*light-off*) του υπό εξέταση καταλυτικού συστήματος. Παρουσιάζει δηλαδή τις μετατροπές X_{CH₄}, X_{CO₂} {X_i=100·([i]_{in}F_{t,in}-[i]_{out}F_{t,out})/[i]_{in}F_{t,in}} και τις παραγωγές Y_{H₂} {Y_{H₂}=(100·[H₂]_{out}F_{t,out}/2[CH₄]_{in}F_{t,in})} και Y_{CO} {Y_{CO}=100·[CO]_{out}F_{t,out}/([CH₄]_{in}F_{t,in}+ [CO₂]_{in}F_{t,in})} σε αύξηση της θερμοκρασίας από 450-850°C.

Η ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου ενεργοποιείται σε θερμοκρασίες τυπικά μεγαλύτερες από $\sim 600^{\circ}\text{C}$ (Σχήμα 3-16).



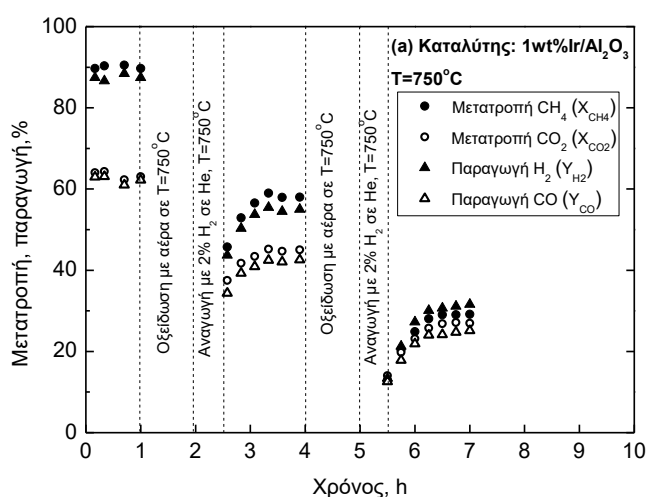
Σχήμα 3.16: Η καταλυτική συμπεριφορά του 1wt% Ir/ Al_2O_3 ως προς τη θερμοκρασία. Συνθήκες: Τροφοδοσία: $[\text{CH}_4]=35.5\%$, $[\text{CO}_2]=64.5\%$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1.8/1$. $F_{\text{t,in}}=50\text{cm}^3/\text{min}$. Φόρτιση $w=100\text{ mg}$.

Ένα σημείο που δίνεται επίσης μεγάλη σημασία στην μελέτη των αναπτυσσόμενων καταλυτών είναι η αντοχή τους σε κύκλους μεταξύ επιβολής οξυγόνου (οξείδωση καταλύτη) και επιβολή H_2 (αναγωγή καταλύτη). Τέτοιοι οξειδωτικοί-αναγωγικοί κύκλοι συχνά χρησιμοποιούνται στην πράξη ως διαδικασίες αναγέννησης καταλυτών αναμόρφωσης οι οποίοι έχουν παρουσιάσει υποβάθμιση της ενεργότητάς τους από εναπόθεση άνθρακα. Ένας καλός λοιπόν καταλύτης αναμόρφωσης θα πρέπει να παρουσιάζει ανέχεια και σταθερότητα σε διαδικασίες αναγέννησης αυτού του είδους, ανεξάρτητα από το εάν αυτός παρουσιάζει σταθερή απόδοση ως προς τον χρόνο υπό συνθήκες αντίδρασης.

Στο Σχήμα 3.17 παρουσιάζεται η συμπεριφορά του καταλύτη Ir/ Al_2O_3 μετά από επιβολή σε αυτόν εξακολουθητικών κύκλων οξείδωσης-αναγωγής με O_2 και H_2 αντίστοιχα. Το πείραμα εξελίσσεται σε όλο του το φάσμα στους 750°C . Ξεκινώντας από «φρέσκο» καταλύτη (δηλ. καταλύτη που δεν έχει υποστεί κανένα βήμα οξείδωσης μέχρι εκείνη τη στιγμή) καταγράφεται η καταλυτική απόδοση του συστήματος σε συνθήκες τροφοδοσίας βιοαερίου σύστασης $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1.8/1$ σε μια ροή $F_{\text{t,in}}=50\text{cm}^3/\text{min}$, και $T=750^{\circ}\text{C}$. Κατόπιν οξειδώνεται ο καταλύτης με ροή 20% O_2 σε He για 1 h, ακολουθούμενη από αναγωγή με 2% H_2 σε He για 30 min. Η διαδικασία αυτή αντιστοιχεί στον πρώτο κύκλο οξείδωσης-αναγωγής. Μετά από αυτό τον κύκλο ελέγχεται και πάλι η απόδοση του συστήματος εισάγοντας και πάλι ροή βιοαερίου στις ίδιες συνθήκες από τις οποίες ξεκινήσαμε και αφήνεται ο καταλύτης να έλθει σε κατάσταση σταθερής απόδοσης (όπως φαίνεται στο σχήμα 3.17, αυτό τυπικά απαιτεί περίπου 1.5-2h). Κατόπιν επαναλαμβάνεται ένας

δεύτερος κύκλος οξείδωσης-αναγωγής πανομοιότυπος με τον πρώτο και στο τέλος του ελέγχεται και πάλι η απόδοση του συστήματος στις επιλεγμένες συνθήκες. Παρατηρείται μια σημαντική και ανεπίστρεπτη απώλεια απόδοσης μετά από κάθε τέτοιο κύκλο: Από επίπεδα μετατροπής CH_4 της τάξης του 90% καταλήγει σε ~60% μετά τον πρώτο κύκλο και 30-20% μετά τον δεύτερο κύκλο. Ένας τρίτος κύκλος πρακτικά απενεργοποιεί τον καταλύτη ($X_{\text{CH}_4} < 10\%$). Διαπιστώνεται λοιπόν ότι η κλασσική αλουμίνα ως φορέας του Ιριδίου μπορεί να δίνει ένα καταλύτη με υψηλή δραστηριότητα, αυτός όμως εμφανίζεται ιδιαίτερα ευαίσθητος σε κύκλους οξείδωσης αναγωγής.

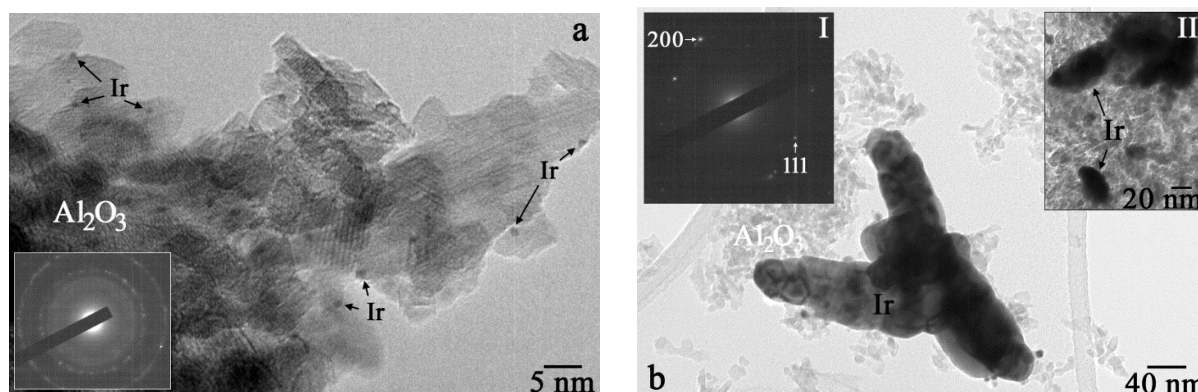
Περαιτέρω μελέτες επ' αυτού του φαινομένου που πραγματοποιήθηκαν από άλλον συνεργάτη στο εργαστήριο έδειξαν ότι υπάρχει τρόπος σταθεροποίησης του Ιριδίου ακόμα και σε οξειδωτικές συνθήκες με την χρήση φορέων που περιέχουν CeO_2 ή άλλα ισοδύναμα υλικά που έχουν την ικανότητα ευκίνητων ιόντων O^{2-} στο πλέγμα τους.



Σχήμα 3.17: Πειράματα σταθερότητας του καταλύτη $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ σε διαδοχικούς κύκλους οξείδωσης με 20% O_2 σε He και αναγωγής με 2% H_2 σε He στους 750°C . Μετά από κάθε κύκλο η απόδοση του καταλύτη ελέγχεται στις συνθήκες: $F_{\text{t,in}} = 50\text{cm}^3/\text{min}$, $T = 750^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.8/1$.

Κατόπιν των προαναφερόμενων σημαντικών ευρημάτων, στην παρούσα έρευνα αναζητήθηκε η επιστημονική αιτία που προκαλεί την παρατηρούμενη απενεργοποίηση στο καταλύτη $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Πραγματοποιήθηκαν για τον σκοπό αυτό πειράματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) τόσο στον φρέσκο καταλύτη $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, όσο και σε αυτόν που έχει υποστεί δύο κύκλους οξείδωσης-αναγωγής. Τα TEM πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ένα JEOL 2011 HRTEM, που λειτουργεί στα 200 kV, με ανάλυση 0.23 nm. Η ανάλυση των στοιχείων πραγματοποιήθηκε με energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

Αντιπροσωπευτικές TEM εικόνες του φρέσκου Ir/γ-Al₂O₃, και εκείνου που έχει υποστεί δύο κύκλους οξείδωσης-αναγωγής παρουσιάζονται στο Σχήμα 3-18.



Σχήμα 3-18: TEM εικόνες από φρέσκο 1wt%Ir/Al₂O₃ (a) και 1wt%Ir/Al₂O₃ που έχει υποστεί δύο κύκλους οξείδωσης-αναγωγής (b).

Όπως φαίνεται και από τις εικόνες TEM, τα σωματίδια του Ir ενώ στον φρέσκο καταλύτη είναι της τάξεως του 1nm μετά από κύκλους οξείδωσης-αναγωγής, εμφανίζουν τεράστιο μέγεθος, της τάξης των 300nm και άνω (Σχήμα 27b), σε σύγκριση με μέγεθος των σωματιδίων του φρέσκου δείγματος. Η αύξηση λοιπόν του μεγέθους των σωματιδίων, φαινόμενο γνωστό ως “sintering” της ενεργούς φάσης που οδηγεί στην εκτεταμένη ελάττωση της ενεργούς επιφάνειάς της είναι η αιτία της απενεργοποίησης των καταλυτών Ir/Al₂O₃ κάτω από οξειδωτικές συνθήκες λειτουργίας-επεξεργασίας.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το πρώτο συμπέρασμα που προκύπτει από τη μελέτη της ενεργότητας των καταλυτών στην ξηρή αναμόρφωση είναι πως η μετατροπή των αντιδρώντων αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης οι καταλύτες που περιέχουν 2%Ir είναι πιο ενεργοί από τους καταλύτες που περιέχουν 3%Au.

Σε ό,τι αφορά τη σταθερότητα ως προς το χρόνο, οι καταλύτες ενισχυμένοι με Ir, στις 12 ώρες συνεχούς λειτουργίας και στους 750°C που μελετήθηκαν, εμφανίζουν ιδιαίτερα καλή δραστηριότητα. Πιο συγκεκριμένα ο καταλύτης 2Ir-55Ni/YSZ

παρουσίασε απόλυτα σταθερή μετατροπή του CH_4 και η παραγωγή του H_2 μειώνεται μόνο 15%. Από την άλλη, οι καταλύτες Au-51,1Ni/GDC και 3Au-51,1Ni/YSZ εμφανίζουν συστηματική πτώση ενεργότητας με την πάροδο του χρόνου.

Τέλος, από τη μελέτη του λόγου των αερίων προϊόντων της ξηρής αναμόρφωσης, από τη στιγμή που αποκλίνει από τη μονάδα, προκύπτει το συμπέρασμα πως πραγματοποιούνται και άλλες αντιδράσεις. Αυτές φαίνεται να επηρεάζονται τόσο από τις συνθήκες όσο και από το υπόστρωμα ή την ενεργή φάση του καταλύτη. Το τελικό αποτέλεσμα H_2/CO που θα παραχθεί είναι συνδυασμός όλων αυτών των παραγόντων.

Από τη μελέτη της ενεργότητας των καταλυτών στην ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου διαπιστώθηκε ότι η ενεργότητά τους βελτιώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς και ότι οι ενισχυμένοι με καταλύτες Ir είχαν μεγαλύτερη καταλυτική ενεργότητα από τους αντίστοιχους με Au.

Το Ir όταν υποστηριχτεί πάνω σε Al_2O_3 μπορεί να αποδίδει έναν εκτεταμένης επιφάνειας και υψηλής ενεργότητας φρέσκο καταλύτη, όταν όμως αυτός επεξεργαστεί σε οξειδωτικές συνθήκες και υψηλές θερμοκρασίες ή σε κύκλους οξείδωσης-αναγωγής υπόκειται σε εκτεταμένη συσσωμάτωση ("sintering") που είναι έντονα επιζήμια στην απόδοσή του στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου.

Προτάσεις

Οι διμεταλλικοί καταλύτες Ir-Ni ή και οι Rh-Ni που φαίνονται να είναι υποσχόμενοι ως προς την ενεργότητα τους και την αντοχή-σταθερότητα τους όταν διασπείρονται σε υποστρώματα που περιέχουν CeO_2 , αξίζει να μελετηθούν περαιτέρω και να γίνει εκτενής ανάλυση της εναπόθεσης άνθρακα, αν αυτή υφίστανται σε ευρεία περιοχή συνθηκών.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Ιωάννης Β. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική Ρύπανση : επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες» , Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2010, Αθήνα
- (2) [Κατσώνη Αθανασία, Βιώσιμη επεξεργασία και αξιοποίηση βιομηχανικών και αστικών υγρών αποβλήτων \(2015\)](#)
- (3) [Γούλα Γραμματική, Κινητική, ηλεκτροκινητική συμπεριφορά και ηλεκτροδιακά φαινόμενα καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτών σε κυψελίδες καυσίμου για αντιδράσεις που σχετίζονται με τον έλεγχο ρυπογόνων εκπομπών \(2009\).](#)
- (4) [Παπαγεωργίου Χ., Παλιουδάκη Γ. , Φανουργιάκης Σ. , Γούλα Γ., Panagiotopoulou Paraskevi, Diamantopoulos Evaggelos, Gentekakis Ioannis, Katsoni Athanasia, Ξηρή αναμόρφωση βιοαερίου: Επίδραση του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά υποστηριγμένων μονο- και δι-μεταλλικών καταλυτών ιριδίου \(2015\).](#)
- (5) [Βαρβαρέσου Θεοδώρα, Παραγωγή υδρογόνου μέσω ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα \(2009\).](#)
- (6) [Γεωργιλιά Μαρία, Επιλεκτική οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα \(CO\) σε μείγματα περίσσειας υδρογόνου \(H₂\) με ευγενή μέταλλα \(2013\).](#)
- (7) [Ζαμπετάκης Ελευθέριος, Παρασκευή προηγμένων ανοδικών υλικών κελιών καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών \(2011\)](#)
- (8) [Παπαδάμ Θεοδώρα, Ανάπτυξη καινοτόμων κυψελίδων καυσίμου για την εσωτερική αναμόρφωση βιοαερίου με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας \(2009\)](#)
- (9) [Teodorita Al Seadi, Dominik Rutz, Heinz Prassl, Michael Köttner, Tobias Finsterwalder, Silke Volk, Rainer Janssen, Κωνσταντίνος Σιούλας, Εγχειρίδιο Βιοαερίου \(2008\).](#)
- (10) Environmental Chemistry 5th edition - Colin Baird, Michael Cann (2012).
- (11) General Chemistry 9th edition - Darrell D. Ebbing, Steven D. Gammon (2009).
- (12) [Muhammad Usman, W.M.A. Wan Daud, Hazzim F. Abbas, Dry reforming of methane: Influence of process parameters—A review \(2015\).](#)
- (13) [Νάκος Αλέξανδρος, Μελέτη του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης της οξείδωσης μεθανίου σε Rh/YSZ \(2011\).](#)
- (14) Ζωπίδου Άννα, Αξιολόγηση καταλυτικών συστημάτων στην αντίδραση αναμόρφωσης βιοαερίου για παραγωγή υδρογόνου (2010).
- (15) [Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen: Verykios, X. E. International Journal of Hydrogen Energy. 2003, 28, \(10\), 1045–1063](#)

- (16) [Υπάρχουσες τεχνολογίες και τελικές χρήσεις του "καυσίμου του μέλλοντος" - H₂, Πόρισμα Ομάδας Εργασίας του ΤΕΕ/TKM, Σπυρίδων Βουτετάκης, Χ.Μ. Ευθύμιος Κικκινίδης, Χ.Μ. Γεώργιος Μαρνέλλος, Χ.Μ. Λεωνίδας Ντζιαχρήστος, Μ.Μ. Ιωάννης Παναπακίδης, Η.Μ. \(2010\)](#)
- (17) http://www.chxb.cn/EN/volumn/volumn_1350.shtml
- (18) [Μπόλμπου Αλεξάνδρα, Ανοδικοί καταλύτες για κυψελίδες καυσίμου χαμηλών / ενδιάμεσων θερμοκρασιών \(2013\).](#)
- (19) [Nikolaos C. Triantafyllopoulos, Stylianos G. Neophytides, Dissociative adsorption of CH₄ on NiAu/YSZ: The nature of adsorbed carbonaceous species and the inhibition of graphitic C formation \(2006\).](#)
- (20) [Rostrup-Nielsen, J.R., Alstrup, I., 1999. Innovation and science in the process industry. Steam reforming and hydrogenolysis. Catalysis Today 53, 311-316.](#)
- (21) [Florez, E., Fuentealba, P., Mondragon, F., 2008. Chemical reactivity of oxygen vacancies on the MgO surface: Reactions with CO₂, NO₂ and metals. Catalysis Today 133-135, 216-222.](#)
- (22) [Wei, J., Iglesia, E., 2004. Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium. Journal of Catalysis 225, 116-127.](#)
- (23) [Bradford, M.C.J., Vannice, M.A., 1999. CO₂ reforming of CH₄. Catalysis Reviews Science and Engineering 41, 1-42.](#)
- (24) [Laosiripojana, N., Sutthisripok, W., Assabumrungrat, S., 2005. Synthesis gas production from dry reforming of methane over CeO₂ doped Ni/Al₂O₃: Influence of the doping ceria on the resistance toward carbon formation. Journal of Chemical Engineering 112, 13-22.](#)
- (25) [H. Jehn, R. Völker, M.I. Ismail, Iridium losses during oxidation, Platinum Metals Review 22 \(1978\) 92-97.](#)