

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΣΧΟΛΗ**  
**ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**



**Διπλωματική εργασία**

«Καταλυτική συμπεριφορά Ιριδίου και Ροδίου στην ξηρή αναμόρφωση  
του Μεθανίου: Επίδραση των φορέων Αλούμινας , Αλούμινας-Σύριας-  
Ζιρκόνιας και Σύριας-Ζιρκόνιας»

**Χατζησυμεών Μαρία**

**Επιβλέπων καθηγητής: Ιωάννης Γεντεκάκης**

**Τριμελής Επιτροπή:**

Ιωάννης Γεντεκάκης

Παρασκευή Παναγιωτοπούλου

Γραμματική Γούλα

**Χανιά, 2016**

## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Καταλυτική συμπεριφορά Ιριδίου και Ροδίου στην ξηρή αναμόρφωση του Μεθανίου: Επίδραση των φορέων Αλούμινας, Αλούμινας-Σύριας-Ζιρκόνιας και Σύριας-Ζιρκόνιας» εκπονήθηκε στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Αρχικά, ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Ιωάννη Γεντεκάκη για την ανάθεση της εργασίας, αλλά και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση του σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της. Θα ήθελα να επισημάνω πως τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν και με την σύμπραξη της Δρ. Γραμματικής Γούλα, και να την ευχαριστήσω για την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε και για τις χρήσιμες συμβουλές της. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Επίκουρη Καθηγήτρια κ. Παρασκευή Παναγιωτοπούλου και τη Δρ. Γραμματική Γούλα για την τιμή που μου έκαναν να αποτελέσουν μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζει την καταλυτική συμπεριφορά Ιριδίου και Ροδίου και την επίδραση των φορέων Αλούμινας, Αλούμινας-Σύριας-Ζιρκόνιας και Σύριας-Ζιρκόνιας κατά την ξηρή αναμόρφωση μεθανίου (Dry Reforming of Methane), δηλαδή την αναμόρφωση μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα. Η διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου έχει αποκτήσει μεγάλο ενδιαφέρον για περιβαλλοντικούς και βιομηχανικούς λόγους. Αρχικά, είναι μία διεργασία, η οποία συμβάλλει ταυτόχρονα στην εκμετάλλευση δύο αέριων ρύπων, του CO<sub>2</sub> και του CH<sub>4</sub>, οι οποίοι θεωρούνται από τα σημαντικότερα αέρια του θερμοκηπίου. Επίσης, το CO<sub>2</sub> και το CH<sub>4</sub> αποτελούν τα κύρια συστατικά του βιοαερίου και του φυσικού αερίου, που είναι φθηνές πρώτες ύλες για παραγωγή αερίου σύνθεσης (H<sub>2</sub>/CO) και την μετέπειτα χρήση αυτού ως καύσιμο σε διάφορες εφαρμογές. Το γεγονός αυτό είναι πολύ σημαντικό, αφού το H<sub>2</sub> θεωρείται πλέον το καύσιμο του μέλλοντος για την παραγωγή ηλεκτρισμού.

Για την πειραματική μελέτη της αντίδρασης η σύσταση των αντιδρώντων που μελετάται είναι ισομοριακή ([CO<sub>2</sub>]/[CH<sub>4</sub>]=1/1). Όλοι οι καταλύτες έχουν περιεκτικότητα ενεργού μετάλλου 1% Ir, 1% Rh και είναι υποστηριγμένοι σε τρεις διαφορετικούς φορείς. Πέραν της συνηθισμένης αλουμίνας (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), το ενδιαφέρον εστιάζεται και σε φορείς μικτών οξειδίων σύριας(CeO<sub>2</sub>)-ζιρκόνιας(ZrO<sub>2</sub>) και συνδυασμό αυτών με αλούμινα. Τα μικτά οξείδια ACZ (Alumina-Ceria-Zirconia), CZ (Cerium-Zirconia), τα οποία μελετώνται έχουν ευρεία εφαρμογή κυρίως στους καταλύτες των αυτοκινήτων, αλλά και στην τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου διότι παρουσιάζουν συνδυασμό αλλά και εμφάνιση νέων χρήσιμων ιδιοτήτων σε σχέση με τα μεμονωμένα οξείδια (π.χ. αύξηση της κινητικότητας O<sup>2-</sup> στο πλέγμα τους). Ειδικότερα, διερευνώνται οι επιδράσεις των φορέων στην ενεργότητα Ιριδίου και Ροδίου μέσω της μελέτης της σταθερότητας των καταλυτών για σταθερή θερμοκρασία T=750°C, καθώς και μέσω της κινητικής τους συμπεριφοράς για ένα εύρος θερμοκρασιών. Επιπλέον, εξετάζεται η επίδραση άλλων παραμέτρων κατά την λειτουργία των καταλυτών, όπως οι διαδοχικές οξειδώσεις, οι οποίες αποτελούν διεργασίες αναγέννησης των καταλυτών σε βιομηχανικές εφαρμογές, άρα η ανθεκτικότητα των καταλυτών σε αυτές είναι μία σημαντική παράμετρος για την απόδοσή τους.

Από τα αποτελέσματα που προκύπτουν, τόσο οι καταλύτες Ιριδίου όσο και οι καταλύτες Ροδίου φαίνεται να μην παρουσιάζουν την τάση συσσωρευτικής εναπόθεσης άνθρακα στην επιφάνειά τους, που είναι και ο βασικός λόγος απενεργοποίησής τους στην αναμόρφωση υδρογονανθράκων. Επιπλέον, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι καταλύτες Ροδίου ως προς την ανθεκτικότητά τους μετά από τρία διαδοχικά στάδια οξείδωσης και ιδιαίτερα ο καταλύτης Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, που παράλληλα παρουσιάζει τις υψηλότερες αποδόσεις. Από την άλλη, ο καταλύτης Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι εξαιρετικά ευαίσθητος στην θερμική επεξεργασία υπό οξειδωτικές συνθήκες, όπου η ενεργότητά του υποβαθμίζεται σημαντικά λόγω συσσωμάτωσης

των κρυσταλλυτών Ir, ενώ όταν χρησιμοποιηθούν φορείς ACZ και CZ, αυτή η αρνητική εξέλιξη μειώνεται σημαντικά.

## Περιεχόμενα

1. Συμβολή του CH <sub>4</sub> και του CO <sub>2</sub> στο φαινόμενο του θερμοκηπίου .....	6
1.1. Μεθάνιο, CH <sub>4</sub> .....	6
1.2. Διοξείδιο του άνθρακα , CO <sub>2</sub> .....	7
1.3. Αντιμετώπιση των εκπομπών CH <sub>4</sub> .....	8
1.4. Αντιμετώπιση των εκπομπών CO <sub>2</sub> .....	9
2. Εισαγωγή στην Περιβαλλοντική Κατάλυση .....	10
2.1. Ο ρόλος της Κατάλυσης.....	10
2.2. Βασικές έννοιες .....	10
2.3. Απενεργοποίηση καταλυτών .....	12
3. Ξηρή αναμόρφωση Μεθανίου (Dry Reforming of Methane) .....	13
3.1. Εισαγωγή .....	13
3.2. Διεργασίες Αναμόρφωσης Μεθανίου.....	14
3.3. Μελέτη της χημικής αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης .....	17
3.4. Επίδραση ενεργών μετάλλων Ir, Rh στην Ξηρή Αναμόρφωση CH <sub>4</sub> .....	17
3.5. Επίδραση φορέων στην ξηρή αναμόρφωση CH <sub>4</sub> .....	19
3.6. Επίδραση των φορέων Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al-Ce-Zr, Ce-Zr στην ξηρή αναμόρφωση CH <sub>4</sub> .....	20
4. Εναλλακτικές Μορφές ενέργειας: Υδρογόνο και Αέριο Σύνθεσης .....	22
4.1. Η σημασία παραγωγής υδρογόνου H <sub>2</sub> και αερίου σύνθεσης (syngas) .....	22
4.2. Παραγωγή υδρογόνου και αερίου σύνθεσης .....	22
4.3. Κυψέλες καυσίμου .....	23
4.3.1. «Εσωτερική» Ξηρή Αναμόρφωση μεθανίου .....	24
5. Πειραματικό Μέρος .....	25
5.1. Εισαγωγή .....	25
5.2. Διαδικασία παρασκευής μικτών οξειδίων Al-Ce-Zr, Ce-Zr.....	27
5.3. Μέθοδος Εμποτισμού .....	28
5.3.1. Παρασκευή Καταλυτών Ιριδίου .....	28
5.3.2. Παρασκευή Καταλύτες Ροδίου .....	28
5.4. Χαρακτηρισμός Καταλυτών- Μέθοδος BET (Brunauer-Emmett-Teller) .....	29
5.5. Πειραματική Διάταξη .....	32
5.6. Πειραματική Διαδικασία .....	35
6. Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	38
6.1. Σταθερότητα Καταλυτών.....	38
6.2. Σταθερότητα καταλυτών μετά από διαδοχικές οξειδώσεις .....	41
6.2.1. Καταλύτες Ιριδίου .....	41
6.2.2. Καταλύτες Ροδίου .....	44

6.3. Κινητική Μελέτη Καταλυτών.....	46
6.3.1. Καταλύτες Ιριδίου .....	46
6.3.2. Καταλύτες Ροδίου .....	52
7. Συμπεράσματα .....	60
8. Βιβλιογραφία.....	62

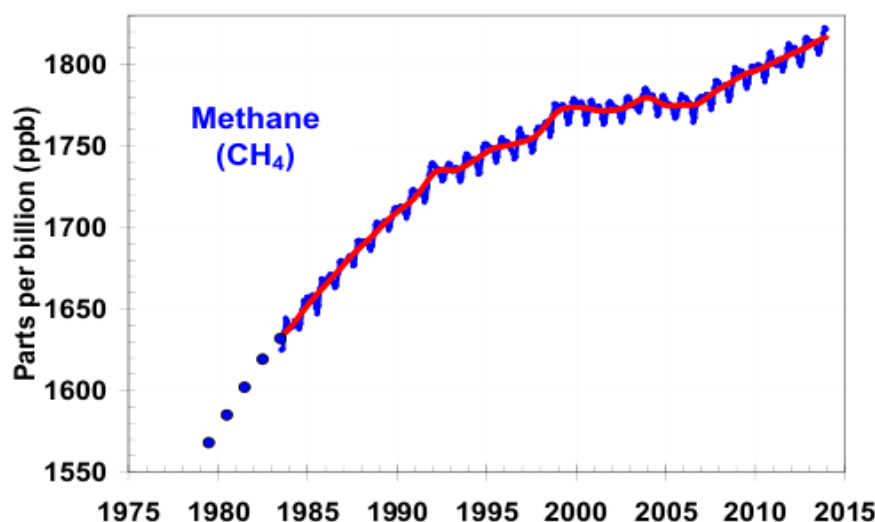
## 1. Συμβολή του CH<sub>4</sub> και του CO<sub>2</sub> στο φαινόμενο του θερμοκηπίου

### 1.1. Μεθάνιο, CH<sub>4</sub>

Το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>) είναι ο απλούστερος και ελαφρύτερος υδρογονάνθρακας, και εκείνος με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα [1]. Αποτελεί το δεύτερο σημαντικότερο αέριο που ευθύνεται για το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Από τις απαρχές της βιομηχανικής επανάστασης, οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις μεθανίου έχουν διπλασιαστεί και συμβάλλουν κατά περίπου 20% στην ενίσχυση του φαινομένου των αερίων θερμοκηπίου. Στις βιομηχανικές χώρες, το μεθάνιο αποτελεί συνήθως το 15% των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου [2].

Οι πιθανές πηγές του διακρίνονται σε **φυσικές** και **ανθρωπογενείς**. Όλες οι μελέτες συμφωνούν στο ότι οι ποσότητες μεθανίου που εκλύουν οι ανθρωπογενείς πηγές είναι μεγαλύτερες από εκείνες των φυσικών πηγών, αφού ένα πολύ μεγάλο ποσοστό προέρχεται από τη διαχείριση ορυκτών καυσίμων, τη γεωργία και την κτηνοτροφία καθώς και τη διαχείριση αστικών λυμάτων. Εκτιμάται έκλυση **350 εκατομμυρίων** τόνων/έτος από ανθρωπογενείς πηγές, έναντι 250 εκατομμυρίων τόνων/έτος από φυσικές πηγές [3].

Το μεθάνιο δεν είναι άμεσα τοξικό. Συμμετέχει στη παραγωγή δευτερογενών ρύπων της ατμόσφαιρας, σε μικρότερο ποσοστό σε σχέση με άλλους δραστικότερους υδρογονάνθρακες. Επομένως, αποτελεί σημαντικό ρύπο της ατμόσφαιρας με έμμεση επίδραση [1]. Ο χρόνος ημιζωής του μεθανίου στην ατμόσφαιρα της Γης είναι 7 έτη. Το CH<sub>4</sub> έχει σχετικά μεγαλύτερη επίδραση στο φαινόμενο του θερμοκηπίου σε σύντομο χρονικό διάστημα, σε σχέση με το CO<sub>2</sub>, το οποίο έχει σχετικά μικρότερη επίδραση, αλλά επιδρά για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (>100έτη) [4]. Υπάρχει μια συσσωρευτική τάση επιβάρυνσης της ατμόσφαιρας με μεθάνιο με ρυθμό της τάξης των 20 Tg/yr.



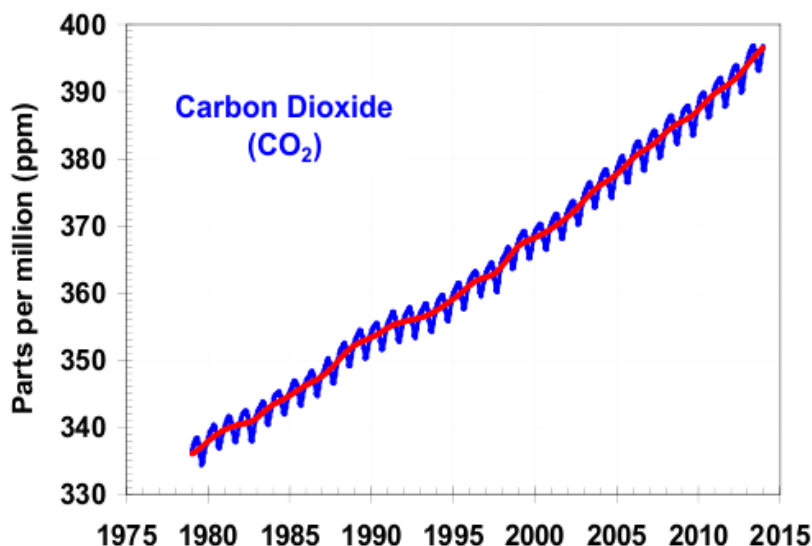
Εικόνα 1.1: Διάγραμμα περιεκτικότητας του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα σε συνάρτηση με το χρόνο [5]

## 1.2. Διοξείδιο του άνθρακα, CO<sub>2</sub>

Ο κυριότερος συντελεστής ενίσχυσης του φαινομένου του θερμοκηπίου είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>). Ευθύνεται παγκοσμίως για το 60%, τουλάχιστον, του φαινομένου του θερμοκηπίου. Το διοξείδιο του άνθρακα αποβάλλεται στην ατμόσφαιρα σε τεράστιες ποσότητες, αφού συνδέεται άμεσα με την παραγωγή ενέργειας. Στις βιομηχανικές χώρες, το διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί τουλάχιστον το 80% των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου [2]. Επειδή η εκπομπή του είναι απόρροια της τεχνολογικής εξέλιξης της ανθρωπότητας και των αναγκών της σε ενέργεια, έχει χαρακτηριστεί ως «τεχνολογικό απόβλητο». Δεν είναι άμεσα τοξικό και τα αποτελέσματα της εκπομπής του και του εμπλουτισμού της ατμόσφαιρας με αυτό, εμφανίζονται μέσο και μακροπρόθεσμα. Ωστόσο, επιφέρει πολύ σοβαρές συνέπειες στην εξέλιξη της ζωής του πλανήτη και για αυτό το λόγο κατατάσσεται στους κυριότερους αέριους ρύπους. Οι εκπομπές του CO<sub>2</sub>, εκτός από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, μπορεί να προέρχονται και από βιολογικές διεργασίες. Ετησίως υπολογίζεται ότι εκπέμπονται 100 τρισεκατομμύρια τόνοι από διεργασίες βιολογικής αποσύνθεσης με αρχικό βήμα την παραγωγή μεθανίου και εν συνεχεία την οξείδωση αυτού σε CO<sub>2</sub> μέσα στην ατμόσφαιρα [1]. Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες (κυρίως διεργασίες καύσης για παραγωγή ενέργειας) συμβάλουν στην εκπομπή του CO<sub>2</sub> με ένα ετήσιο ποσό της τάξης των 100 δισεκατομμυρίων τόνων. Η συγκέντρωσή του στην ατμόσφαιρα αυξάνεται ραγδαία και έχει οδηγήσει σε αύξηση 30% συγκριτικά με την τιμή που είχε πριν 200 χρόνια [1],[3]. Κυρίως τα



τελευταία χρόνια, μετράμε μια ραγδαία αύξηση του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα, με ρυθμό αύξησης 1.5 ppm/έτος (εικόνα 1.2) [1],[3].



Εικόνα1.2: Διάγραμμα περιεκτικότητας του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα σε συνάρτηση με το χρόνο [5]

### 1.3. Αντιμετώπιση των εκπομπών CH<sub>4</sub>

Στις μέρες μας είναι επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης νέων τεχνολογιών για την απομάκρυνση του μεθανίου από την ατμόσφαιρα. Οι καταλυτικές διεργασίες ενεργοποίησης του CH<sub>4</sub> παρουσιάζουν διάφορα πλεονεκτήματα διότι θα οδηγήσουν στην παραγωγή χημικών προϊόντων και υγρών καυσίμων όπως ολεφίνες, ανώτεροι υδρογονάνθρακες, βενζίνη και μεθανόλη. Εν τούτοις, το CH<sub>4</sub> είναι πολύ σταθερό μόριο (ο δεσμός C-H είναι εξαιρετικά σταθερός) και για το λόγο αυτό η ενεργοποίηση του απαιτεί υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης (υψηλή T) [4],[6].

Είναι σημαντικό να μειωθούν οι μη ελεγχόμενες πηγές έκλυσης CH<sub>4</sub> [1]:

- από αναερόβιες ζυμώσεις που έχουν να κάνουν με ανθρώπινες δραστηριότητες (ορυζώνες, καύση βιομάζας, απορρίμματα, απώλειες κατά την παραγωγή φυσικού αερίου κτλ.).
- από διαρροές της χρήση φυσικού αερίου και βιοαερίου ως καυσίμου για παραγωγή ενέργειας

#### 1.4. Αντιμετώπιση των εκπομπών CO<sub>2</sub>

Η αντιμετώπιση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα αποτελεί ένα ζήτημα με μεγάλη πολυπλοκότητα διότι είναι ένα αέριο που, όπως αναφέρθηκε, σχετίζεται άμεσα με τις ανθρώπινες δραστηριότητες και την οικονομία. Από την άλλη πλευρά, οι τεράστιες επιπτώσεις που επιφέρει η συνεχόμενη αύξηση των εκπομπών του, καθιστούν απαραίτητη την ανάπτυξη τεχνολογιών για την ελάττωσή του, καθώς και για την παραγωγή εναλλακτικών μορφών ενέργειας. Για το λόγο αυτό, γίνονται προσπάθειες σε παγκόσμιο επίπεδο για τον περιορισμό των εκπομπών CO<sub>2</sub>, μέσω τεχνολογιών όπως η κατάλυση. Επίσης, σημαντικό ρόλο στη θα έχει και η χρήση Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ), διότι δεν επιβαρύνουν την ατμόσφαιρα με CO<sub>2</sub>. Επομένως, η μεγάλη πρόκληση είναι ο συνδυασμός της προστασίας του περιβάλλοντος με την οικονομική ανάπτυξη.

## 2. Εισαγωγή στην Περιβαλλοντική Κατάλυση

### 2.1. Ο ρόλος της Κατάλυσης

Η επιστήμη με τη μεγαλύτερη συνεισφορά στον τομέα της αντιμετώπισης των εκπομπών αέριων ρύπων είναι η «Περιβαλλοντική Κατάλυση» (Environmental Catalysis). Το καταλυτικό φαινόμενο συναντάται σχεδόν παντού όπου γίνονται χημικές ή βιοχημικές αντιδράσεις, στη φύση ή στη βιομηχανία[1]. Το φαινόμενο αυτό ανακαλύφθηκε το 1835 από τον Σουηδό χημικό J.J. Berzelius, και έχει πολύ σημαντικό ρόλο στη χημική βιομηχανία. Έτσι, οι καταλύτες αποτελούν πολύ σημαντικά βιομηχανικά προϊόντα και η παραγωγή τους φτάνει στα 13 δισεκατομμύρια δολάρια ανά χρόνο. Υπολογίζεται ότι στο 85% περίπου των χημικών βιομηχανικών αντιδράσεων χρησιμοποιούνται καταλύτες, εκ των οποίων οι περισσότεροι είναι στερεοί [7].

Η περιβαλλοντική κατάλυση για τον έλεγχο των αέριων ρύπων δραστηριοποιείται στην ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτικών υλικών και συστημάτων, τα οποία θα έχουν ενισχυμένη εκλεκτικότητα και απόδοση για αντιδράσεις:

- ✓ Οξειδίων και υποξειδίου του αζώτου ( $\text{NO}_x$  και  $\text{N}_2\text{O}$ )
- ✓ Μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}$  και  $\text{CO}_2$ )
- ✓ Μεθανίου ( $\text{CH}_4$ )
- ✓ Πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs)
- ✓ Οξειδίων του θείου ( $\text{SO}_x$ )

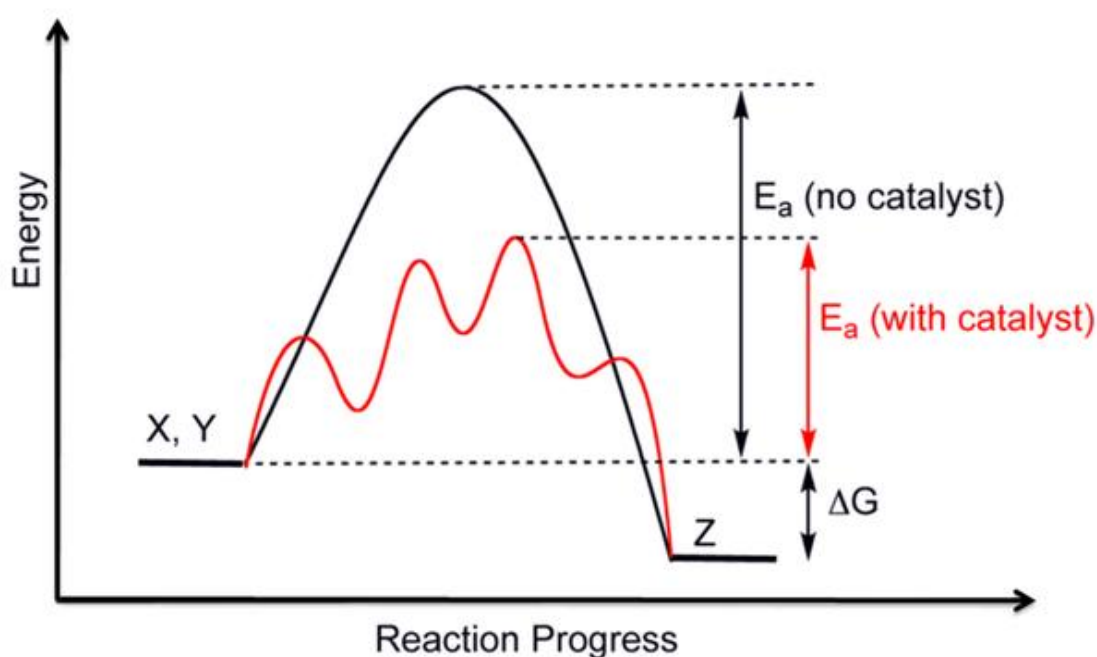
Τα καινοτόμα καταλυτικά υλικά που αναπτύσσονται πρέπει να έχουν αναβαθμισμένες καταλυτικές ιδιότητες έτσι ώστε να ανταποκρίνονται ικανοποιητικά στα συνεχώς αυστηρότερα μέτρα που θεσπίζονται. Παράλληλα, επιδιώκεται τα νέα τεχνολογικά προϊόντα να είναι οικονομικότερα των υπαρχόντων. Γενικότερα, η περιβαλλοντική κατάλυση ασχολείται με πάσης φύσεως προβλήματα ρύπανσης, είτε της ατμόσφαιρας, είτε των υδάτινων πόρων, που μπορούν να αντιμετωπιστούν με καταλυτικές αντιδράσεις [1].

Οι στερεοί καταλύτες χρησιμοποιούνται περισσότερο στη βιομηχανία από ό,τι οι υγροί. Αυτό συμβαίνει για διάφορους λόγους, και κυρίως λόγω του εύκολου διαχωρισμού του καταλύτη από το αντιδρόν ρευστό. Επίσης, οι στερεοί καταλύτες είναι περισσότερο φιλικοί προς το περιβάλλον από τους υγρούς και η διαχείρισή τους είναι πιο εύκολη [7].

### 2.2. Βασικές έννοιες

Κατάλυση είναι το φαινόμενο στο οποίο ουσίες που ονομάζονται καταλύτες, αλλάζουν τον ρυθμό μιας χημικής 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 [7],[8]. Το σχήμα 2.1 παρουσιάζει μία πιο ρεαλιστική περιγραφή. Η παρουσία καταλύτη προσφέρει ένα διαφορετικό μονοπάτι αντίδρασης, όπου απαιτείται χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Ωστόσο, το τελικό αποτέλεσμα και η θερμοδυναμική της αντίδρασης παραμένουν ίδια.



Σχήμα 2.1: Ενεργειακό διάγραμμα επίδρασης καταλύτη σε μια υποθετική χημική αντίδραση  $X+Y \rightarrow Z$ ,  $E_a$ : Ενέργεια ενεργοποίησης,  $\Delta G$ : η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, [9]

Ετερογενή (ή επιφανειακή) κατάλυση έχουμε όταν ο καταλύτης και τα αντιδρώντα βρίσκονται σε διαφορετική φάση. Ο καταλύτης είναι συνήθως στερεό σώμα, ενώ οι αντιδρώσες ουσίες βρίσκονται στην υγρή ή στην αέρια φάση. Επειδή στην περίπτωση αυτή η αντίδραση διεξάγεται στην επιφάνεια του στερεού, η ετερογενής κατάλυση ονομάζεται και επιφανειακή κατάλυση. Τα αντιδρώντα διαχέονται προς την επιφάνεια του καταλύτη για να προσροφηθούν σε αυτήν μέσω σχηματισμού χημικών δεσμών. Μετά την αντίδραση εκροφώνται από την επιφάνεια και διαχέονται μακριά από αυτήν. Στην ετερογενή κατάλυση, η καταλυτική δράση εκδηλώνεται σε ορισμένες μόνο θέσεις της καταλυτικής επιφάνειας, οι οποίες ονομάζονται ενεργές θέσεις (active sites) [8].

Οι καταλύτες είναι απλά ή σύμπλοκα ιόντα, μεγάλα μόρια (π.χ. ένζυμα) ή ανόργανα στερεά ( μέταλλα, οξείδια , σουλφίδια κ.α. ) συγκεκριμένης σύστασης και δομής. Κάποιοι επιταχύνουν μόνο μια συγκεκριμένη αντίδραση, ενώ άλλοι μεγάλο αριθμό αντιδράσεων [4]. Τα μέρη από τα οποία αποτελείται ένας στερεός καταλύτης είναι:

- ο φορέας: ένα υλικό με μεγάλη ολική ειδική επιφάνεια, πάνω στο οποίο διασπείρεται η ενεργός φάση. Συνήθως, είναι κάποιο οξείδιο μετάλλου (π.χ.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,) ή ενεργός άνθρακας (activated carbon) ή κάποιος ζεόλιθος.
- η ενεργός φάση: δημιουργεί τα ενεργά κέντρα στα οποία πραγματοποιείται η αντίδραση (συνήθως είναι κάποιο μέταλλο, π.χ. Ir, Rh, Ru, Cu, Ni ή ημιαγωγός).
- ο προωθητής: χρησιμοποιείται σε πάρα πολύ μικρές συγκεντρώσεις (ppm). Από μόνος του δεν έχει κάποια καταλυτική συμπεριφορά [1]. Στόχος των προωθητών είναι είτε να βοηθήσουν στη διατήρηση της φυσικής υπόστασης του καταλύτη ή για να αυξήσουν το ρυθμό της αντίδρασης ή την εκλεκτικότητα του καταλύτη στη διεργασία αυτή (χαρακτηριστικοί προωθητές είναι τα αλκάλια (Na, K, Li, Cs, Rb) και οι αλκαλικές γαίες (Ca, Sr, Ba, Mg) [4].

Η καταλληλότητα ενός καταλυτικού συστήματος για μία συγκεκριμένη διεργασία εξαρτάται από ορισμένες ιδιότητές του. Ανάμεσα στις σημαντικότερες ιδιότητες ενός καταλύτη, είναι οι εξής:

- ✓ **Ενεργότητα**: Αναφέρεται στο ρυθμό με τον οποίο επιταχύνεται η καταλυτική αντίδραση. Μετριέται συνήθως με το ρυθμό της αντίδρασης.
- ✓ **Εκλεκτικότητα**: Αποτελεί μέτρο της επιτάχυνσης της αντίδρασης που παράγει τα επιθυμητά προϊόντα αντί αυτών που παράγουν ανεπιθύμητα προϊόντα.
- ✓ **Σταθερότητα**: Έχει να κάνει με την απενεργοποίηση του καταλύτη με το χρόνο.

### 2.3. Απενεργοποίηση καταλυτών

Ο χρόνος λειτουργίας των καταλυτών ποικίλει από δευτερόλεπτα έως χρόνια. Παρά το γεγονός ότι δεν καταναλώνονται στις καταλυτικές διεργασίες, δεν παραμένουν αναλλοίωτοι. Ένας καταλύτης μπορεί να υποστεί σημαντικές αλλαγές στη δομή του ή ακόμα και στη σύνθεση του σαν αποτέλεσμα της συμμετοχής του στην αντίδραση (π.χ. αλλαγές στη κρυσταλλική δομή του, στην οξειδωτική του κατάσταση κ.λ.π.). Ωστόσο, δεν υπάρχει στοιχειομετρική σχέση ανάμεσα στις μεταβολές αυτές και στην ολική στοιχειομετρία της αντίδρασης. Οι αιτίες απενεργοποίησης είναι συνήθως [4],[8]:

α) Εκλεκτική δηλητηρίαση (δηλητηρίαση των ενεργών θέσεων από ορισμένες ουσίες, όπως ενώσεις θείου, αζώτου, μολύβδου και αλογόνων , που βρίσκονται στην τροφοδοσία

β) Μη εκλεκτική δηλητηρίαση, δηλαδή φυσική εναπόθεση ανθρακούχων υπολειμμάτων (κωκ) πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη, αποτέλεσμα κυρίως καταλυτικών αντιδράσεων με τη συμμετοχή υδρογονανθράκων

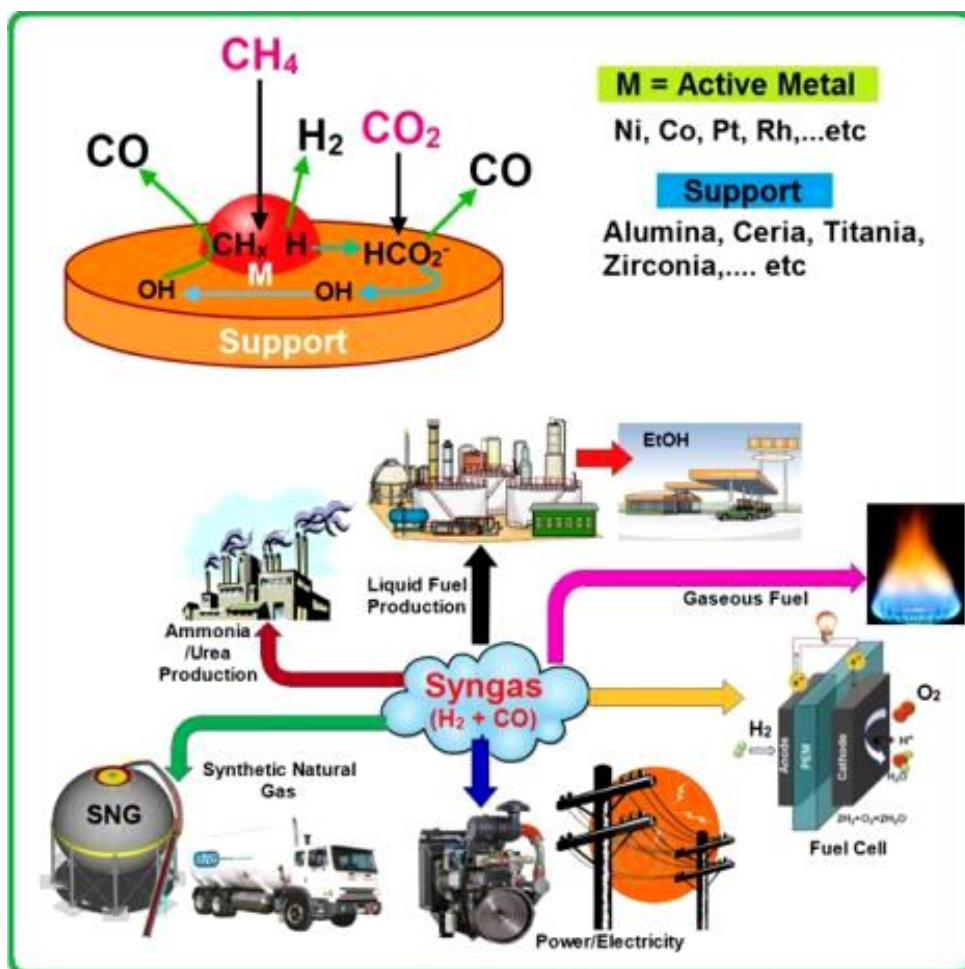
γ) Σύντηξη κρυσταλλιτών (Sintering): Είναι μία μη-αντιστρεπτή φυσική διεργασία που οδηγεί σε ελάττωση της ενεργής καταλυτικής επιφάνειας λόγω της αύξησης του όγκου και μείωσης της επιφάνειας των.

### 3. Ξηρή αναμόρφωση Μεθανίου (Dry Reforming of Methane)

#### 3.1. Εισαγωγή

Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου (dry reforming of methane), αρχικά μελετήθηκε από τους Franz Fischer και Hans Tropsch το 1928. Το ενδιαφέρον τους στράφηκε στην παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas) από άνθρακα και αέρια καύσιμα και τη μετέπειτα παραγωγή υγρών καυσίμων από αυτό [10]. Είναι μία πολύ σημαντική καταλυτική διεργασία, όχι μόνο λόγω της παραγωγής του αερίου σύνθεσης, αλλά και της εκμετάλλευσης δύο εκ των κυριότερων αερίων του θερμοκηπίου, του  $\text{CH}_4$  και του  $\text{CO}_2$ .

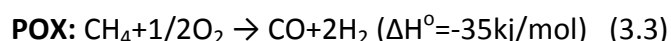
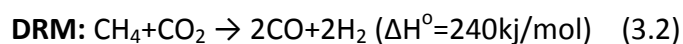
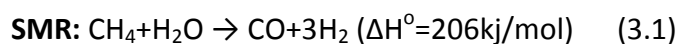
Στη σύγχρονη εποχή, η αναμόρφωση του μεθανίου έχει αποκτήσει αυξανόμενο ενδιαφέρον. Η παραγωγή του αερίου σύνθεσης έχει συγκεντρώσει μεγάλη προσοχή σε βιομηχανικό και ερευνητικό επίπεδο, καθώς αποτελεί την πρώτη ύλη για παραγωγή καυσίμων όπως η μεθανόλη , τα καύσιμα Fischer–Tropsch, το υδρογόνο. Παράλληλα , έχουν πραγματοποιηθεί έρευνες για την απευθείας χρήση του σε κυψέλες καυσίμου εσωτερική αναμόρφωση, οι οποίες θα αναλυθούν στη συνέχεια. Το αέριο σύνθεσης μπορεί να παραχθεί από το φυσικό αέριο και το βιοαέριο, που αποτελούν φθηνές πρώτες ύλες. Τα αντιδρώντα καθορίζουν την αναλογία του αερίου σύνθεσης. Πρέπει να τονιστεί ότι η αναλογία  $\text{H}_2:\text{CO}$  παίζει πολύ σημαντικό ρόλο, διότι οι διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές του αερίου σύνθεσης εξαρτώνται από αυτή [11],[12]. Η εικόνα 3.1 παρουσιάζει ενδεικτικά ορισμένους καταλύτες που ενδείκνυνται για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης και τις διάφορες χρήσεις του αερίου σύνθεσης που παράγεται από αυτή.



Εικόνα3.1:Μηχανισμός της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης και εφαρμογές του παραγόμενου αερίου σύνθεσης [13]

### 3.2. Διεργασίες Αναμόρφωσης Μεθανίου

Η αναμόρφωση του  $CH_4$  μπορεί να πραγματοποιηθεί με οξείδωσή του μεθανίου με υδρατμό ( $H_2O$ )-Steam Reforming of Methane(SMR), με  $O_2$ - Partial Oxidation of Methane(POX) ή με  $CO_2$ - Dry Reforming of Methane(DRM). Επίσης, η αναμόρφωση μπορεί να γίνει με συνδυασμό  $CO_2$  και ατμού (Steam Reforming of Methane+Dry Reforming of Methane) [14]. Οι διεργασίες αυτές πραγματοποιούνται καταλυτικά με ικανοποιητικούς ρυθμούς και συνήθως σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ περιγράφονται από τις ακόλουθες αντιδράσεις [15],[16]:



Η αναμόρφωση μεθανίου με  $\text{O}_2$  έχει το πλεονέκτημα ότι είναι η μόνη αντίδραση που είναι εξώθερμη. Ωστόσο, δεν έχουν αναπτυχθεί καταλυτικά συστήματα με τις απαιτούμενες αποδόσεις και με την απαιτούμενη εκλεκτικότητα. 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 [14]. Η αυτόθερμη αναμόρφωση (autothermal reforming, ATR) είναι ένας συνδυασμός μερικής οξείδωσης και ατμο-αναμόρφωσης. Αρχικά, πραγματοποιείται η μερική οξείδωση και ακολουθεί η αναμόρφωση με ατμό. Η αντίδραση ATR έχει το πλεονέκτημα ότι είναι εξώθερμη λόγω της αντίδρασης μερικής οξείδωσης.

Η ξηρή αναμόρφωση δεν έχει εφαρμογές στη βιομηχανία, τα τελευταία χρόνια όμως, ο συνδυασμός  $\text{CO}_2$  και ατμο-αναμόρφωσης συναντώνται σε ορισμένες βιομηχανικές εφαρμογές [12]. Από τις παραπάνω, η ξηρή αναμόρφωση παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, διότι, [14],[17]:

- Αποτελεί ένα τρόπο χρήσης  $\text{CO}_2$  (άλλο ένα θέμα αιχμής της σύγχρονης έρευνας και τεχνολογίας)
- Το  $\text{CO}_2$  είναι ένα από τα βασικά συστατικά του βιοαερίου σε παρόμοια αναλογία με το μεθάνιο
- Αποφεύγεται η εν γένει δύσκολη και υψηλού κόστους διαχείριση και χρήση ατμού.

Στον πίνακα 3.1 φαίνονται συνοπτικά τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των διεργασιών που αναφέρθηκαν παραπάνω.



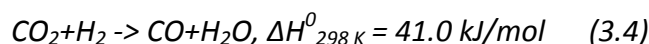
**Πίνακας 3.1: Σύγκριση των μεθόδων αναμόρφωσης μεθανίου για παραγωγή αερίου σύνθεσης [ 12]**

Technology	Advantages	Disadvantages	Developers/licensors
<b>POX</b>	Feed stock desulfurization not required	Very high process operating temperature	Texaco Inc. and Royal Dutch/Shell
		Usually requires oxygen plant	
<b>SMR</b>	Most extensive industrial experience	Highest air emissions	Haldor Topsoe AS, Foster Wheeler Corp, Lurgi AG, International BV, Kinetics Technology and Uhde GmbH
	Oxygen not required, lowest process operating temperature	More costly than POX and autothermal reformers	
	Best H <sub>2</sub> /CO ratio for production of liquid fuels	Recycling of CO and removal of the excess hydrogen by means of membranes	
<b>ATR</b>	Lowest process temperature requirement than POX	Limited commercial experience	Lurgi, Haldor Topsoe
	Syngas methane content can be tailored by adjusting reformer outlet temperature	Usually requires oxygen plant	
<b>DRM</b>	Green house gas CO <sub>2</sub> can be consumed instead of releasing in to atmosphere	Formation of coke on catalyst	Carbon Sciences
	Almost 100% of CO <sub>2</sub> conversion	Additional heat is required as the reaction takes place at 873 K	
<b>SMR + DRM</b>	Best H <sub>2</sub> /CO ratio for production of liquid fuels	Separation of unreacted methane from SMR syngas	

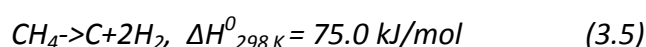
### 3.3. Μελέτη της χημικής αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης

Η παραγωγή του σύνθετου αερίου από την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου εμφανίζει ορισμένα προβλήματα. Αυτό συμβαίνει διότι η κύρια αντίδραση συνοδεύεται από πολλές δευτερεύουσες αντιδράσεις [15],[18]:

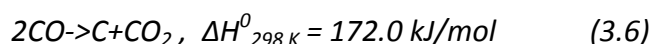
- αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης με ατμό :



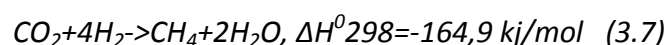
- Αποσύνθεση μεθανίου:



- Αντίδραση Boudouard ή δυσαναλογοποίηση του CO :



- Μεθανιοποίηση (methanation), δηλαδή μετατροπή CO<sub>2</sub> σε CH<sub>4</sub>:



Από αυτές, η αντίδραση της ανταγωνιστικότητας της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης με ατμό (reverse water–gas shift reaction, RWGS), φαίνεται να αποτελεί την πιο σημαντική λόγω της εξάρτησής της από την παραγωγή υδρογόνου [15]. Οι αντιδράσεις Boudouard και αποσύνθεσης του μεθανίου ευθύνονται για την ανεπιθύμητη εναπόθεση άνθρακα στον καταλύτη. Το παραγόμενο H<sub>2</sub> καταναλώνεται από τις αντιδράσεις μεθανιοποίησης και RWGS. Επιπλέον, παράγεται νερό H<sub>2</sub>O σύμφωνα με τις αντιδράσεις 3.4, 3.7. Οι παραπάνω αντιδράσεις έχουν σαν αποτέλεσμα να ανταγωνισθούν την ξηρή αναμόρφωση επηρεάζοντας το λόγο H<sub>2</sub>/CO [15],[16],[18]. Επιπλέον, μπορούν να οδηγήσουν σε φραγή του αντιδραστήρα και σε μείωση της καταλυτικής ενεργότητας. Μελέτες έχουν δείξει ότι οι παράπλευρες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε ένα εύρος θερμοκρασιών 633-700 °C [15].

### 3.4. Επίδραση ενεργών μετάλλων Ir, Rh στην Ξηρή Αναμόρφωση CH<sub>4</sub>

Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου έχει μελετηθεί για μεγάλο αριθμό καταλυτικών συστημάτων ευγενών και μη ευγενών μετάλλων. Στον πίνακα 3.2 παρουσιάζεται μία συγκεντρωτική απεικόνιση των επιδράσεων ενεργών μετάλλων. Το Νικέλιο (Ni) συγκεντρώνει πάντα πολύ μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της υψηλής του αποδοτικότητας, αλλά και για οικονομικούς λόγους [8]. Εν τούτοις,

στους περισσότερους καταλύτες Νικελίου εμφανίζεται έντονα το φαινόμενο της εναπόθεσης άνθρακα [17],[19],[20],[21]. Έχουν ερευνηθεί διάφορα ευγενή μέταλλα (Rh, Ru, Pt, Pd και Ir) σε αλούμινα, συμπεραίνοντας πως αυτό οδηγεί σε μεγαλύτερη αντοχή και σταθερότητα. Ιδιαίτερα το **Ιρίδιο (Ir)** και **Ρόδιο (Rh)** αποτελούν ευγενή μέταλλα, τα οποία έχουν δείξει ενδιαφέρουσα αποτρεπτικότητα στην εναπόθεση άνθρακα και θεωρούνται πολύ ελκυστικοί για την ξηρή αναμόρφωση μεθανίου[2],[6]. Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές έρευνες με το Ιρίδιο συνήθως να είναι προτιμότερο από το σπάνιο Ρόδιο λόγω του χαμηλότερου κόστους του [8],[20].

**Πίνακας 3.2: Επίδραση του ενεργού μετάλλου στην καταλυτική ενεργότητα, όπου metal:το ενεργό μέταλλο που χρησιμοποιήθηκε, support: ο φορέας, W: ποσοστό βάρους μετάλλου, P: η μέθοδος παρασκευής, RC: συνθήκες αντίδρασης με T: θερμοκρασία(°C); t: χρόνος(h); [15]**

Metal	Support	W	P	RC		Reactor	Conversion <sup>a</sup>	
				T	T		CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	IMP	800	30	FBR	63.0	69.0
			SG		48	FBR	94.0	93.0
Co	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	SG	700	20	FBR	32.0	39.0
					20	FBR	66.0	71.0
Ni	CeO <sub>2</sub>	10	IWIMP	550	7	FBR	11.7	29.7
Ni	ZrO <sub>2</sub>	5	IWIMP	750	10	FBR	65.0	-
Ni – CeO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	5	IWIMP	700	50	FBR	59.0	-
Pt	ZrO <sub>2</sub>	1	IMP	700	4	FBR	79.0	86.0
Rh	CeO <sub>2</sub>	0.5	IMP	800	50	FBR	50.7	63.2
	ZrO <sub>2</sub>						65.9	74.2
Pt	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	IMP	800	97	FBR	46.0	62.0
	ZrO <sub>2</sub>						83.0	94.0
Ru	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	IMP	750	20	FBR	46.0	48.0
	CeO <sub>2</sub>	2					52.0	60.0
NiO	MgO	13.1	IMP	800	5	FBR	93.0	95.0
Co	MgO	12	IMP	900	0.5	FBR	91.9	93.9
Ni	MgO – SiO <sub>2</sub>	5	IMP	700	-	FBR	58.3	-
Pt – Ni		0.01 – 5					80.7	-
Ni	SiO <sub>2</sub>	5					55.0	-
Pt – CeO <sub>2</sub> – ZrO <sub>2</sub>	MgO	0.8 – 3.0 – 3.0	IMP	800	24	FBR	69.0	80.0
Ni	CeZr	5	IMP	750	70	FBR	41.0	-
Ni	Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub>	14	IMP	750	17	FBR	5.8	8.3
Ni – Rh		14 – 0.7					6.9	11.8
Ni	Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub>	2.1	CP	850	9	FBR	92	95
Ni	Ce <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	15	CP	800	42	FBR	78.0	77.0
Ni – MgO		15 – 10			200		95.0	96.0
Ru	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	IMP	750	-	FBR	91.0	90.0
	CeO <sub>2</sub>	5			-		90.0	96.0
Ru – Ce	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 and 3			-		97.0	97.0
Ni	MCM-41	1.2	DHT	750	30	FBR	70.0	-
		0.04 <sup>b</sup>						
Ni	MCM-41	0.19 <sup>b</sup>	DHT	600	4	FBR	20.0	38.0
Ni – Rh					14		29.0	39.0
Ni	MCM-41	0.22	DHT	600	4	FBR	28.0	39.0
Rh@Ni		1.0			1		31.0	41.0
Mg@Rh@Ni		1.0 – 1.0			1		38.0	40.0
Ni	SBA-15	12.5	IMP	800	720	FBR	43	70
Ni – Mo	SBA-15	5–25	IWIMP	800	120	FBMR	84.0	96.0
Ni	SiO <sub>2</sub>	4.5	IWIMP	750	11	FBMR	47.0	60.0
Ni-Ce	SiO <sub>2</sub>	10 – 5	IWIMP	800	30	FBR	81.4	87.5
Rh	SiO <sub>2</sub>	0.5	IMP	800	50	FBR	71.9	77.2
La <sub>0.8</sub> Si <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.8</sub> Cu <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	-	4.9	SG	800	24	MR	75	60
La <sub>0.8</sub> Si <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	-	4.1					80	81
AC	-	-	CM	700	-	FBR	4.0	8.3
AC-HNO <sub>3</sub>			CM				4.0	8.3
AC-NaNO <sub>3</sub>			IMP				17.7	29.7

### 3.5. Επίδραση φορέων στην ξηρή αναμόρφωση CH<sub>4</sub>

Ο ρόλος των φορέων είναι πολύ σημαντικός στην ενίσχυση της καταλυτικής δραστηριότητας και στον περιορισμό της εναπόθεσης άνθρακα κατά τη διαδικασία της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. 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, (sintering) [15]. 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, CaO, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>), τα μεσοπορώδη υλικά (SBA-15, ZSM-5) και τα οξείδια τύπου περοβσκίτη (POTs) (BaTiO<sub>3</sub>, Ca<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>TiO<sub>3</sub>) [4]. Οι φορείς αυτοί έχουν 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 3.3 [15]. Επειδή η κινητικότητα των ατόμων H και O στο φορέα σχετίζεται με την αντίδραση αναμόρφωσης, έχουν μελετηθεί διάφοροι φορείς που ενισχύουν την ενεργοποίηση του CO<sub>2</sub> και του CH<sub>4</sub> [10].

**Πίνακας 3.3:** Επίδραση του φορέα στην καταλυτική ενεργότητα, όπου metal: το ενεργό μέταλλο που χρησιμοποιήθηκε, support: ο φορέας, W: ποσοστό βάρους μετάλλου, P: η μέθοδος παρασκευής, RC: συνθήκες αντίδρασης με T: θερμοκρασία(°C); t: χρόνος(h); [15]

Metal	Support	P	W	RC		Reactor	Conversion <sup>a</sup>		Carbon
				T	t		CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IMP	15	700	–	FBR	63.0	57.3	–
NiO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IMP	10.5	800	5	FBR	52.5	–	–
Ni	MgO	IWIMP	10	700	4	FBR	20.0	30.0	–
NiO	MgO	IMP	13.1	800	5	FBR	82.0	90.0	–
Ni	CeO <sub>2</sub>	IMP	10	550	7	FBR	11.7	29.7	–
Ni	MCM-22	IMP	50	750	–	FBR	70.0	–	65 <sup>b</sup>
					10		11.0	–	
Ni	SiO <sub>2</sub>	MVIMP	4.5	750	11	FBR	47.0	60.0	4.40 <sup>c</sup>
Ni	SBA-15	IWIMP	12.5	800	720	FBR	42.0	70.0	–
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –ZrO <sub>2</sub>	IMP	10	850	24	FBR	80.0	81.0	–
Ru	USY	IMP	2.15	600	0	FBR	24.5	28.6	–
Ru	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IMP	3	750	20	FBR	46.0	48.0	–
Rh	CeO <sub>2</sub>	IMP	2				52.0	60.0	–
Rh	CeO <sub>2</sub>	HTM	2	750	70	FBR	44.1	50.1	0.67 <sup>c</sup>
Rh	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IMP	1	500	2	FBR	7.7	13.5	–
Rh	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IMP	0.5	800	50	FBR	82.1	87.4	–
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						68.2	77.5	–
	MgO						80.3	85.8	–
	SiO <sub>2</sub>						71.9	77.2	–
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						73.0	82.1	–
	CeO <sub>2</sub>						50.7	63.2	–
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						15.3	26.6	–
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						63.4	69.7	–
	TiO <sub>2</sub>						33.1	46.5	–
	ZrO <sub>2</sub>						65.9	74.2	–
Ni	Ce <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	CP	15	800	42	FBR	78.0	77.0	–
	MgO–Ce <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>		15–10		200		96.0	97.0	–
Ni	BaTiO <sub>3</sub>	SG	5	750	50	FBR	79.3	80.5	720 <sup>c</sup>
Ni	CaO	SG	10	700	34	FBR	33.0	35.0	44 <sup>c</sup>
	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				5		42.0	47.0	–
	CaO–Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				34		54.0	58.0	20 <sup>c</sup>
Pt	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IMP	1	800	97	FBR	46.0	62.0	–
	ZrO <sub>2</sub>						83.0	94.0	–
Pt–CeO <sub>2</sub> –ZrO <sub>2</sub>	MgO	IWIMP	0.3–3–3	800	24	FBR	60.0	74.0	–
Ni	ZSM-5	ST	5	800	5	FBR	96.2	–	–
3Ni–Co	CeO <sub>2</sub> –ZrO <sub>2</sub>	ST	3–3	800	20	FBR	30.0	37.0	2.54 <sup>c</sup>
6Ni–Co			6–6				30.0	45.0	2.55 <sup>c</sup>
Ni	MCM-41	DHT	2	750	70	FBR	52.0	–	–
Ni	SBA-15	IWIMP	10	850	1.66	FBR	80.0	53.0	–
Ni	MCM-41	IMP	5	700	10	FBR	75.0	86.0	–
	Silicalite 1						63.0	83.0	–
	Delaminated zeolite (ITQ-6)						80.0	90.0	–
Ni	MgO–ZrO <sub>2</sub>	IMP	10	750	14	FBR	80.0	–	–

### 3.6. Επίδραση των φορέων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al-Ce-Zr, Ce-Zr στην ξηρή αναμόρφωση CH<sub>4</sub>

Στην παρούσα εργασία μελετάται αρχικά η επίδραση του φορέα της αλούμινας, δηλαδή, του οξειδίου του αλουμινίου, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Η γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι ένας φορέας με πολύ συχνή χρήση σε διάφορες καταλυτικές εφαρμογές, που παρουσιάζει μεγάλη ειδική επιφάνεια. Θεωρείται από τους φορείς με πολύ μεγάλη συμβολή στην ξηρή αναμόρφωση μεθανίου και παρουσιάζει πολύ καλές επιδόσεις σε συνδυασμό με την ενεργό φάση του Ροδίου [10],[23].

Η σύρια, είναι ένα οξείδιο που απέκτησε πρόσφατα σημαντικό ρόλο για τα καταλυτικά συστήματα. Η σπουδαιότητά του οφείλεται κυρίως στην ικανότητα

αποθήκευσης οξυγόνου. Το οξείδιο του ζirkονίου, ή ζirkόνια, θεωρείται επίσης ένας πολύ καλός φορέας, αν και έχει μικρή ολική επιφάνεια. Έχουν γίνει πολλοί συνδυασμοί φορέων αλούμινας, σύριας και ζirkόνιας υποστηριγμένων σε διάφορα μέταλλα, κυρίως για οξειδωτικές αντιδράσεις [24]. Τα μικτά οξείδια ACZ, CZ, τα οποία μελετώνται στην παρούσα εργασία έχουν ευρεία εφαρμογή διότι παρουσιάζουν συνδυασμό χρήσιμων ιδιοτήτων των μεμονομένων οξειδίων. Η δομή τους εξαρτάται από την περιεκτικότητα του κάθε οξειδίου. Ο συνδυασμός δύο οξειδίων μπορεί να παράγει υλικά με δομικές ή ηλεκτρονικές ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα ή εκλεκτικότητα για τη μείωση των εκλύσεων αέριων εκπομπών, όπως οι υδρογονάνθρακες [24],[25].

Φορείς οξειδίων μετάλλων  $\text{CeO}_2$  και  $\text{ZrO}_2$  χρησιμοποιήθηκαν εκτεταμένα λόγω της καλής τους οξειδοαναγωγής και της κινητικότητας του οξυγόνου [10]. Η προσθήκη  $\text{CeO}_2$ , επίσης, βελτιώνει την ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου (oxygen storage capacity) του φορέα, το οποίο βοηθάει στη μείωση του σχηματισμού άνθρακα [6], [25].

## 4. Εναλλακτικές Μορφές ενέργειας: Υδρογόνο και Αέριο Σύνθεσης

### 4.1. Η σημασία παραγωγής υδρογόνου $H_2$ και αερίου σύνθεσης (syngas)

Στα πλαίσια της έρευνας για την ανάπτυξη εναλλακτικών μορφών ενέργειας, φιλικών προς το περιβάλλον, έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου και αερίου σύνθεσης (syngas). Τα προϊόντα αυτά έχουν ευρεία χρήση ως πρώτη ύλη της πετροχημικής βιομηχανίας για την παραγωγή ευρύτερου αριθμού προϊόντων, όπως η μεθανόλη. Το  $H_2$  θεωρείται πλέον το καύσιμο του μέλλοντος για περιβαλλοντικούς κυρίως λόγους, αφού έχει ως μόνο παραγόμενο χημικό προϊόν το νερό, ένα μόριο εντελώς ακίνδυνο για το περιβάλλον. Συνεπώς, το ερευνητικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον έχει στραφεί σημαντικά προς αυτή την κατεύθυνση τα τελευταία χρόνια. Επιπλέον, το αέριο σύνθεσης και κυρίως το  $H_2$  αποτελούν θεμελιώδη καύσιμα για τις κυψέλες καυσίμου (fuel cells) προς παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [1]. Η ανάπτυξη αυτών των τεχνολογιών παραγωγής έχει ως απώτερο σκοπό την εξάλειψη των αέριων ρύπων. Για την επίτευξη του σκοπού αυτού, θα πρέπει η παραγωγή ενέργειας να πάψει να συνδέεται με την εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου. Τα σημερινά δεδομένα δείχνουν ότι η κατανάλωση ενέργειας παγκοσμίως στηρίζεται κυρίως στην καύση ορυκτών καυσίμων- πετρελαίου, φυσικού αερίου και άνθρακα, τόσο σε στατικές πηγές όσο και στα οχήματα [6]. Το πρόβλημα των συμβατικών καυσίμων, εκτός από την τεράστια συνεισφορά τους στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, είναι επιπλέον ότι έχουν πολύ χαμηλές αποδόσεις και δεν είναι αειφόρα. Οι νέες τεχνολογίες χρειάζεται να έχουν υψηλή ενεργειακή απόδοση και να είναι παράλληλα φιλικές προς το περιβάλλον. Άρα, είναι προφανές ότι αυτός ο ερευνητικός τομέας αποτελεί μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις της εποχής μας. Είναι πάρα πολύ σημαντικό να καταλάβουμε πως το  $H_2$  δεν είναι πηγή ενέργειας, αλλά φορέας ενέργειας, καθώς δεν υπάρχει ελεύθερο στη φύση, και χρειάζεται να το παράγουμε.

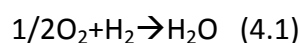
### 4.2. Παραγωγή υδρογόνου και αερίου σύνθεσης

Το υδρογόνο μπορεί να ανακτηθεί σαν καύσιμο από το φυσικό αέριο, το βιοαέριο ή το πετρέλαιο. Για την παραγωγή του προϋποθέτει μεγάλη δαπάνη ενέργειας εάν η διαδικασία που ακολουθείται για την παραγωγή του είναι η ηλεκτρόλυση του νερού. Αντιθέτως, το βιοαέριο αποτελεί μία φθηνή πρώτη ύλη για την παραγωγή αερίου σύνθεσης. Το βιοαέριο είναι μία μίξη μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα, που παράγεται από την αναερόβια χώνευση της βιομάζας σε αστικά ή υγρά απόβλητα.

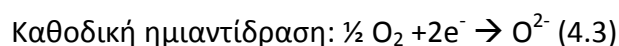
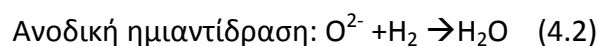
Όταν έχουμε υδρογονάνθρακες ως πρώτη ύλη, και συγκεκριμένα μεθάνιο, υπάρχουν διάφορες διεργασίες παραγωγής αερίου σύνθεσης και υδρογόνου. Οι καταλυτικές διεργασίες αναμόρφωσης, οι οποίες αναφέρθηκαν προηγουμένως, αποτελούν ένα μεγάλο μέρος των διεργασιών παραγωγής υδρογόνου και αερίου σύνθεσης. Η παραγωγή αερίου σύνθεσης μπορεί να συνεισφέρει, όχι μόνο στην παραγωγή ανώτερων υδρογονανθράκων ως καύσιμα, αλλά και στην αποδοτικότερη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω προηγμένων τεχνολογικών συστημάτων. Τέτοια συστήματα θεωρούνται οι διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου [26].

#### 4.3. Κυψέλες καυσίμου

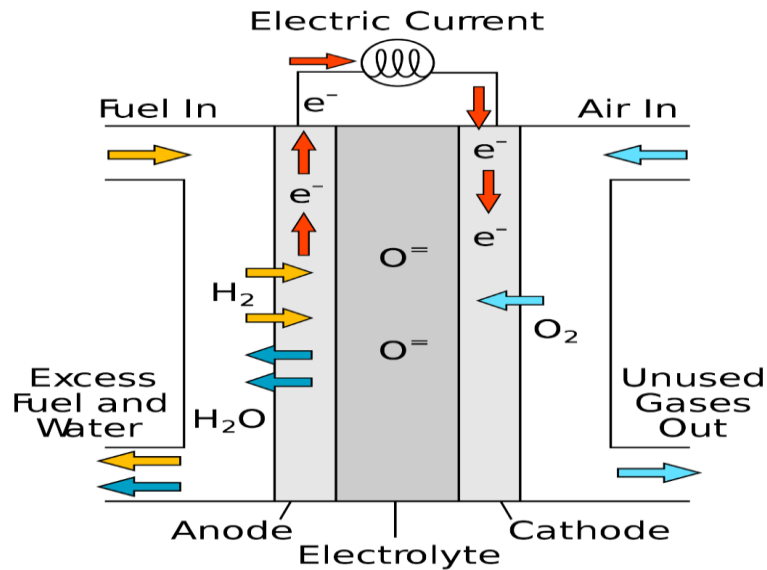
Οι κυψέλες ή κελιά καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις που μετατρέπουν απευθείας τη χημική ενέργεια εξώθερμων αντιδράσεων σε ηλεκτρική ενέργεια. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνονται υψηλές αποδόσεις που ξεπερνούν το 70 %, ενώ παράλληλα οι εκπομπές τους είναι χαμηλές και καλά ελεγχόμενες [1]. Στην εικόνα 4.1 αναπαρίσταται η αρχή λειτουργίας των κυψελών καυσίμου. Η κυψέλη αποτελείται από τρία βασικά μέρη τα οποία είναι η κάθοδος, η άνοδος και ο ηλεκτρολύτης. Η κάθοδος τροφοδοτείται συνεχώς με αέρα, ο οποίος παίζει το ρόλο του οξειδωτικού και η άνοδος τροφοδοτείται με καύσιμο ( $H_2$ ) που λειτουργεί ως αναγωγικό. Η συνολική χημική αντίδραση είναι η αντίδραση είναι η εξής:



Η αντίδραση πραγματοποιείται σε δύο επιμέρους ηλεκτροχημικές ημιαντιδράσεις, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην κάθοδο και την άνοδο της κυψέλης καυσίμου:







Εικόνα 4.1: Τυπική αναπαράσταση κυψελίδας καυσίμου, (fuel cell) [27]

Οι βασικοί παράγοντες ταξινόμησης των κελιών καυσίμου είναι η θερμοκρασία λειτουργίας και ο τύπος του ηλεκτρολύτη. Παρακάτω, αναφέρονται οι κυριότεροι τύποι κυψελών καυσίμου που έχουν αναπτυχθεί μέχρι σήμερα [1],[26]:

- Καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell , **PEMs**)
- Αλκαλίων (Alkaline Fuel Cells, **AFCs**)
- Κυψέλες καυσίμου απευθείας μετατροπής της μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cells, **DMFC**)
- Φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cells , **PAFCs** )
- Ανθρακικών τηγμάτων (Molten Carbonate Fuel Cells, **MCFCs**)
- Στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells, **SOFCS**)

#### 4.3.1. «Εσωτερική» Ξηρή Αναμόρφωση μεθανίου

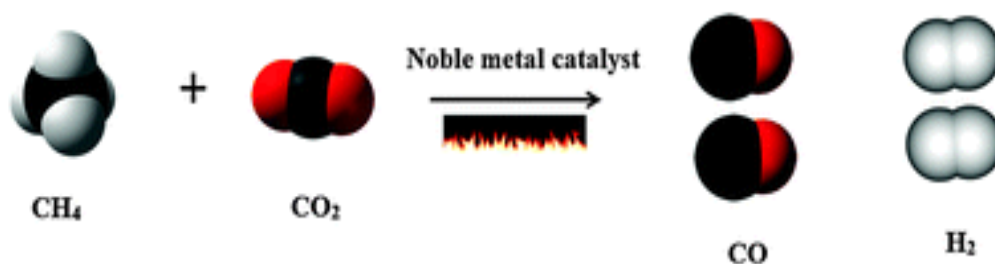
Σε ορισμένους τύπους κυψελών καυσίμου παρουσιάζεται αυξητική τάση της αντοχής στη δηλητηρίαση των ηλεκτροδίων από CO και CO<sub>2</sub>, αέρια που συνοδεύουν το H<sub>2</sub> όταν αυτό προέρχεται από αναμόρφωση υδρογονανθράκων. Οι διατάξεις κελιών με τέτοιες ιδιότητες είναι τα PEMs, τα MCFCs και τα SOFCs. Τα SOFCs παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον γιατί όχι μόνο έχουν απεριόριστη αντοχή στο CO στην τροφοδοσία, αλλά το χρησιμοποιούν και ως καύσιμο. Ειδικά, η απευθείας αξιοποίηση του βιοαερίου στα SOFCs αποτελεί μια ιδιαίτερα σημαντική και πολλά υποσχόμενη προοπτική [1],[28]. Σε μία τέτοια διεργασία, η ενδόθερμη αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης πραγματοποιείται μέσα στις κυψέλες καυσίμου προς παραγωγή του αερίου σύνθεσης, ή οξειδώνονται απευθείας στην άνοδό τους [16]. Αποφεύγεται έτσι, μια εξωτερική διάταξη αναμόρφωσης η οποία είναι δαπανηρή και έχει χαμηλότερη απόδοση [20]. Έχουν μελετηθεί διατάξεις εσωτερικής αναμόρφωσης μεθανίου χρησιμοποιώντας τροποποιημένα οξείδια του δημητρίου και του ζirkονίου όπως GDC και YSZ που χρησιμοποιούνται εκτεταμένα στην τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου για την κατασκευή ηλεκτροδιακών υλικών κεραμομεταλλικού τύπου ή στερεών ηλεκτρολυτών [14],[28].

## 5. Πειραματικό Μέρος

### 5.1. Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία, παρασκευάστηκαν καταλύτες ευγενών μετάλλων Ιριδίου(Ir) και Ροδίου(Rh), με φόρτιση αυτών 1wt%. Οι φορείς που επιλέχθηκαν είναι η αλούμινα, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, και μικτά οξείδια αλούμινα-σύρια-ζirkόνια(alumina-ceria-zirconia), και σύρια-ζirkόνια (ceria-zirconia). Οι συστάσεις των καταλυτών παρουσιάζονται αναλυτικά στους πίνακες 5.1 και 5.2. Σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη της συμπεριφοράς των καταλυτικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν, αλλά και της καταλληλότητάς τους για την μετέπειτα χρήση τους, μέσω της μελέτης της σταθερότητάς τους και της κινητικής τους συμπεριφοράς για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν χαρακτηρισμοί των καταλυτών ως προς την ολική τους επιφάνεια, το πορώδες και το μέγεθος των κόκκων τους, με τη χρήση της μεθόδου B.E.T..

Καθένας από τους καταλύτες δοκιμάστηκαν σε στοιχειομετρικές τροφοδοσίες αερίου μίγματος (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1/1) και με φόρτιση καταλύτη στον αντιδραστήρα 50mg.



Εικόνα 5.1: Σχηματική αναπαράσταση ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου με καταλύτες ευγενών μετάλλων [29]

Πίνακας 5.1: Αναλυτικές συνθέσεις των καταλυτών Ιριδίου που χρησιμοποιήθηκαν

Συντομογραφία καταλύτη	Αναλυτική σύνθεση καταλύτη
Ir/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 wt% Ir / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ir / ACZ	1 wt% Ir / 80% wt γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 10wt%CeO <sub>2</sub> - 10wt%ZrO <sub>2</sub>
Ir / CZ	1 wt% Ir / 50%CeO <sub>2</sub> - 50%Zr O <sub>2</sub>

Πίνακας 5.2: Αναλυτικές συνθέσεις των καταλυτών Ροδίου που χρησιμοποιήθηκαν

Συντομογραφία καταλύτη	Αναλυτική σύνθεση καταλύτη
Rh/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 wt% Rh / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Rh/ ACZ	1 wt% Rh, 80 wt% γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 10wt%CeO <sub>2</sub> - 10wt%ZrO <sub>2</sub>
Rh/ CZ	1 wt% Rh/ 50wt%CeO <sub>2</sub> - 50wt%Zr O <sub>2</sub>

Η αξιολόγηση της καταλυτικής απόδοσης των καταλυτών πραγματοποιήθηκε σε αυλωτό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης συνεχούς ροής, κατασκευασμένο από χαλαζία διαμέτρου 3mm. Το όργανο το οποίο χρησιμοποιείται για την τελική ανάλυση των προϊόντων και αποτελεσμάτων, και είναι συνδεδεμένο στη συνολική πειραματική διάταξη, είναι ένας αέριος χρωματογράφος.

Η αέρια χρωματογραφία είναι μια τεχνική διαχωρισμού και χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό αέριων μιγμάτων προς τα επιμέρους συστατικά του, ανάμεσα σε μια κινητή αέρια φάση και μια στατική στερεή φάση, με διαδοχικές κατανομές των αναλυτών μεταξύ της κινητής και της στερεής φάσης. Οι επιμέρους διεργασίες που αποδίδουν το διαχωρισμό αυτό είναι η ικανότητα προσρόφησης των συστατικών του μίγματος στη στερεή φάση, καθώς επίσης η έκλυση τους από την αέρια κινητή φάση, μέσω της ροής αδρανούς αερίου, έτσι ώστε να εξέρχονται από τη στήλη, καταλήγοντας στο κατάλληλο ανιχνευτή με ταυτόχρονη καταγραφή, των αποτελεσμάτων σε συνδεδεμένο με το χρωματογράφο ηλεκτρονικό υπολογιστή.

## 5.2. Διαδικασία παρασκευής μικτών οξειδίων Al-Ce-Zr, Ce-Zr

Τα μικτά οξείδια παρασκευάζονται με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης. Αρχικά, χρησιμοποιούνται υδατικά διαλύματα πρόδρομων ενώσεων, οι οποίες για κάθε οξείδιο είναι οι εξής:

Αλούμινα (Οξείδιου του αργιλίου)  $\rightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Σύρια (Οξείδιο του δημητρίου)  $\rightarrow \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Ζιρκόνια (Οξείδιο του ζιρκονίου)  $\rightarrow \text{Zr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Για την παρασκευή του μικτού οξειδίου Al-Ce-Zr υπολογίζονται οι απαιτούμενες ποσότητες του κάθε οξειδίου για περιεκτικότητα 80wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 10wt%  $\text{CeO}_2$  - 10wt%  $\text{ZrO}_2$ .

Για την παρασκευή του μικτού οξειδίου Ce-Zr υπολογίζονται οι απαιτούμενες ποσότητες του κάθε οξειδίου για περιεκτικότητα 50wt %  $\text{CeO}_2$  - 50wt%  $\text{ZrO}_2$ .

Στη συνέχεια ακολουθεί ανάμιξη των διαλυμάτων των πρόδρομων ενώσεων σε καθένα από τα μικτά οξείδια και προσθήκη αμμωνίας  $\text{NH}_3$  (~25%), υπό ανάδευση. Η προσθήκη της αμμωνίας  $\text{NH}_3$  (~25%) πραγματοποιείται με γρήγορο ρυθμό, ώστε το pH να φτάσει γρήγορα σε τιμές 9-10. Κατόπιν, παρακολουθείται το pH και

διατηρείται στο 10 για 3 ώρες, προσθέτοντας  $\text{NH}_3$ , εάν είναι απαραίτητο. Έπειτα, ακολουθεί φιλτράρισμα του πηκτώματος υπό κενό με χρήση φίλτρων διήθησης και ξήρανση αυτού στους  $110^\circ\text{C}$  για 12 ώρες και μετά πύρωση του δείγματος. Για τον φορέα CZ η πύρωση πραγματοποιήθηκε στους  $800^\circ\text{C}$  για μία ώρα. Για τον φορέα ACZ που χρησιμοποιήθηκε για τον καταλύτη Ir/ACZ η πύρωση πραγματοποιήθηκε στους  $600^\circ\text{C}$ , ενώ για τον ACZ που χρησιμοποιήθηκε στους καταλύτες Ροδίου στους  $800^\circ\text{C}$  για μία ώρα.

### 5.3. Μέθοδος Εμποτισμού

Η μέθοδος του εμποτισμού αποτελεί την απλούστερη και ευκολότερη μέθοδο σύνθεσης καταλυτών. Με τη μέθοδο εμποτισμού:

- Το μέγεθος και το σχήμα του καταλύτη ορίζονται από αυτό του φορέα
- Προτιμάται στη σύνθεση καταλυτών ευγενών μετάλλων, όπου είναι επιθυμητή μεγάλη διασπορά του μετάλλου.

#### 5.3.1. Παρασκευή Καταλυτών Ιριδίου

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι σε μορφή σκόνης, όπου αρχικά ζυγίζονται σε ζυγό ακριβείας για τον προσδιορισμό της στοιχειομετρικής ποσότητας που θα χρησιμοποιηθεί. Η πρόδρομη ένωση του ιριδίου  $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  διαλύεται σε νερό διασπασταγμένο σε ποτήρι ζέσεως όπου επικρατούν συνθήκες συνεχούς ανάδευσης (μαγνητική ανάδευση). Οι φορείς που χρησιμοποιούνται προστίθενται στην συνέχεια αργά, ώστε να επιτευχθεί ο υγρός εμποτισμός, και αναδεύονται υπό σταθερή θερμοκρασία περίπου  $80^\circ\text{C}$  μέχρις ότου εξατμιστεί το διασπασταγμένο νερό. Έπειτα, το ίζημα απομακρύνεται από τη συσκευή ανάδευσης όταν έχει ακόμα ημίρρευστη μορφή. Στη συνέχεια, ακολουθούν τα παρακάτω στάδια:

- Ξήρανση στους  $110^\circ\text{C}$  για 12 ώρες
- Αναγωγή υπό συνεχή ροή 50% κ. ο  $\text{H}_2$  σε He στους  $400^\circ\text{C}$  για 2 ώρες
- Αναγωγή υπό συνεχή ροή 1%  $\text{H}_2$  σε He στους  $800^\circ\text{C}$  για 1 ώρα

#### 5.3.2. Παρασκευή Καταλύτες Ροδίου

Αρχικά, το ρόδιο βρίσκεται σε μορφή διαλύματος 10%w/v σε 20-25%wt  $\text{HNO}_3$ . Από το αρχικό διάλυμα παρασκευάζεται νέο διάλυμα με συγκέντρωση 2mg Rh/ml διαλυμένο σε νερό. Από το νέο διάλυμα υπολογίζονται οι απαιτούμενες ποσότητες

Rh για τους καταλύτες για φόρτιση 1%. Οι φορείς που χρησιμοποιούνται προστίθενται στη συνέχεια αργά ώστε να επιτευχθεί ο υγρός εμποτισμός, και αναδεύονται υπό σταθερή θερμοκρασία περίπου στους 80° C μέχρις ότου εξατμιστεί το διασπασταγμένο νερό. Έπειτα, το ίζημα απομακρύνεται από τη συσκευή ανάδευσης όταν έχει ακόμα ημίρρευστη μορφή, και ξηραίνεται σε ξηραντήρα με θερμοκρασία 110° C για 12 ώρες. Στη συνέχεια, ακολουθεί πύρωση των δειγμάτων.

- Ξήρανση στους 110°C για 12 ώρες
- Πύρωση:

Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 400°C για 1 ώρα σε οξειδωτική ατμόσφαιρα

Rh/ACZ : 450°C για 1 ώρα σε οξειδωτική ατμόσφαιρα

Rh/CZ: 450°C για 1 ώρα σε οξειδωτική ατμόσφαιρα

- Αναγωγή υπό συνεχή ροή 50% κ. ο H<sub>2</sub> σε He στους 400°C για 2 ώρες
- Αναγωγή υπό συνεχή ροή 1% H<sub>2</sub> σε He στους 800°C για 1 ώρα

#### 5.4. Χαρακτηρισμός Καταλυτών- Μέθοδος BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Πραγματοποιήθηκε η μέθοδος BET για τον χαρακτηρισμό της ολικής ειδικής επιφάνειας και του πορώδους, για κάθε καταλύτη που μελετήθηκε, καθώς και για κάθε φορέα ξεχωριστά. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, γίνεται προσδιορισμός της επιφάνειας  $S_{BET}$  (m<sup>2</sup>/g) μέσω των ισόθερμων προσρόφησης-εκρόφησης N<sub>2</sub> στους -196°C, με τη χρήση της συσκευής ροής 2200e Nova (Quantachrome) με σχετική πίεση 0,05-0,30. Ο υπολογισμός του πορώδους βασίζεται στον όγκο του αζώτου στην υψηλότερη σχετική πίεση. Πριν τις μετρήσεις, τα δείγματα απαερώνονται στους 350°C επί 12 ώρες υπό κενό.

**Πίνακας 5.3: Ιδιότητες καταλυτών και φορέων Ιριδίου: Ολική επιφάνεια, πορώδες, μέση διάμετρος πόρων**

Support and Catalyst code	Catalyst or support chemical composition	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Total pore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Average pore size diameter (nm)
<b>Ir/<math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math></b>	1wt% Ir/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	167.05	0.57	13.63
<b>Ir/<math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math> aged</b>		140.10	0.310	8.90
<b>Ir/ACZ</b>	1wt% Ir/(80wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 10wt% $\text{CeO}_2$ - 10wt% $\text{ZrO}_2$ )	72.60	0.22	11.89
<b>Ir/ACZ aged</b>		63.60	0.20	12.74
<b>Ir/CZ</b>	1wt% Ir/(50wt% $\text{CeO}_2$ - 50wt% $\text{ZrO}_2$ )	16.82	0.04	10.47
<b><math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math></b>	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	177.70	0.60	13.50
<b>ACZ</b>	80wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 10wt% $\text{CeO}_2$ - 10wt% $\text{ZrO}_2$	194.90	0.30	6.15
<b>CZ</b>	50wt% $\text{CeO}_2$ - 50wt% $\text{ZrO}_2$	21.74	0.05	4.60

Πίνακας 5.4: Ιδιότητες καταλυτών και φορέων Ροδίου: Ολική επιφάνεια, πορώδες, μέση διάμετρος πόρων

Support and Catalyst code	Catalyst or support chemical composition	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Total pore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Average pore size diameter (nm)
<b>Rh/<math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math></b>	1wt% Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	160.07	0.57	14.24
<b>Rh/ACZ</b>	1wt% Rh/(80wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -10wt% $\text{CeO}_2$ -10wt% $\text{ZrO}_2$ )	135.96	0.28	8.23
<b>Rh/CZ</b>	1wt% Rh/50wt% $\text{CeO}_2$ -50wt% $\text{ZrO}_2$	16.88	0.52	16.88
<b><math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math></b>	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	177.70	0.60	13.50
<b>ACZ</b>	80wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -10wt% $\text{CeO}_2$ -10wt% $\text{ZrO}_2$	148.62	0.29	7.89
<b>CZ</b>	50wt% $\text{CeO}_2$ -50wt% $\text{ZrO}_2$	21.74	0.05	9.20



## 5.5. Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων αποτελείται από τρία κύρια μέρη:

1. **Μονάδα τροφοδοσίας :** Η μονάδα τροφοδοσίας αποτελείται από τις φιάλες υψηλής πίεσης (~200 bar) και καθορισμένης σύστασης των επιθυμητών αερίων ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , He,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ). Περιλαμβάνει εκτονωτές πίεσης και μανόμετρα για τον έλεγχο και επίβλεψη των αερίων τροφοδοσίας, τέσσερις βαλβίδες, καθώς και τέσσερις μετρητές ροής μάζας (MSK-247) για τη ρύθμιση της παροχής του κάθε αερίου. Καθεμία από τις βαλβίδες και τα ροόμετρα μάζας συνδέονται και με μία φιάλη αερίου. Έτσι, αναλόγως της σύστασης των αερίων που επιθυμείται, και των επιθυμητών συνολικών παροχών, ρυθμίζονται οι ενδείξεις των ροομέτρων μάζας. Το εισερχόμενο μίγμα παράγεται σε κατάλληλο θάλαμο που αποτελεί και το θάλαμο τροφοδοσίας του αντιδραστήρα και βρίσκεται μετά τις εξόδους των ροομέτρων μάζας. Τα αέρια αυτά, τα οποία είναι καθορισμένης σύστασης και είναι πιστοποιημένα από την Messer Hellas φαίνονται στον πίνακα 5.5.

Πίνακας 5.5: Αέρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας (οι συστάσεις θεωρούνται ότι είναι υψηλής καθαρότητας περίπου 100%, εκτός του οξυγόνου)

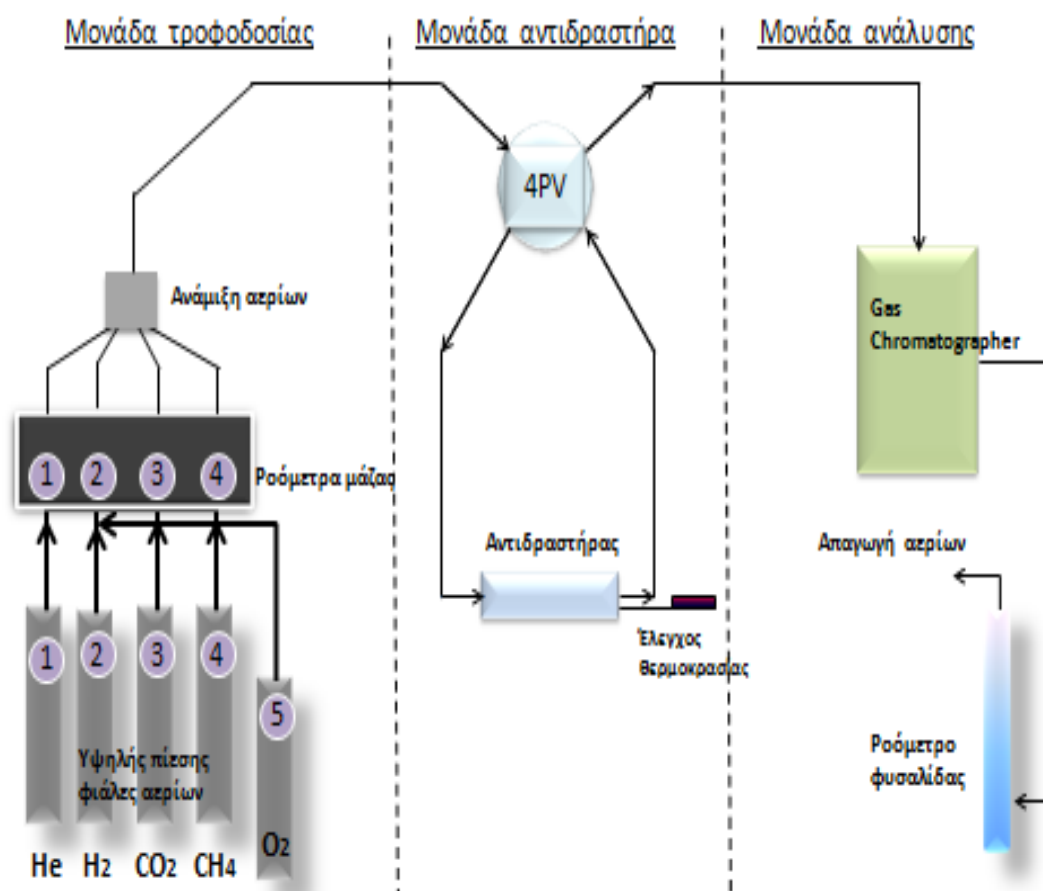
Αέριο	Σύσταση	Εταιρία
Μεθάνιο, $\text{CH}_4$	100%	Air liquide Hellas αεβα
Διοξείδιο του άνθρακα, $\text{CO}_2$	99,998% = 100%	Αεριοσκόπιο Ελλάς α.ε
Οξυγόνο, $\text{O}_2$	20,29% $\text{O}_2$ rest He	Linde gas Λιντε Ελλάς επε
Υδρογόνο, $\text{H}_2$	100%	Sol Hellas
Ήλιο, He	99,999%=100%	Linde gas Λιντε Ελλάς επε

2. **Μονάδα αντιδραστήρα:** Αποτελεί την κεντρική μονάδα του συνολικού συστήματος. Ο καταλύτης τοποθετείται υπό στερεή μορφή στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, ο οποίος είναι τύπου αυλωτού στερεάς κλίνης, συνεχούς ροής, κατασκευασμένος από χαλαζία εσωτερικής διαμέτρου 3 mm και συγκρατείται μεταξύ δύο φραγμάτων υαλοβάμβακα. Ο αντιδραστήρας βρίσκεται τοποθετημένος σε κατάλληλα κατασκευασμένο φούρνο με μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας ( $T < 1000^\circ \text{C}$ ). Η επιθυμητή θερμοκρασία του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται με ένα τροφοδοτικό, όπου όταν πραγματοποιείται αύξηση στην τάση του, μέσω αντιστάσεων, που υπάρχουν στο φούρνο αυξάνεται και η θερμοκρασία στο εσωτερικό του. Για τον έλεγχο της

θερμοκρασίας λειτουργίας του φούρνου, αλλά και της θερμοκρασίας των καταλυτών που συμμετέχουν στις αντιδράσεις, τοποθετείται θερμοστοιχείο τύπου K, στο κέντρο της καταλυτικής επιφάνειας, κοντά στην επιφάνεια του καταλύτη. Βασική μονάδα της πειραματικής διάταξης αποτελεί και η βαλβίδα τεσσάρων θέσεων που (4PV) η οποία είναι συνδεδεμένη με το θάλαμο τροφοδοσίας πριν τον αντιδραστήρα. Μέσω της βαλβίδας επιλέγεται εάν το αέριο μίγμα του βιοαερίου θα σταλεί στον αντιδραστήρα και έπειτα στον αέριο χρωματογράφο για την ανάλυση των προϊόντων της αντίδρασης, είτε θα σταλεί το μείγμα εισόδου πριν την τροφοδότησή του στον αντιδραστήρα για τη ανάλυση της σύστασης των αντιδρώντων του αερίου μίγματος.

3. **Μονάδα ανάλυσης:** Σκοπός της μονάδας ανάλυσης είναι η συνεχής επίβλεψη και ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων που συμμετέχουν στις πειραματικές μελέτες. Η μονάδα ανάλυσης αποτελείται από έναν αέριο χρωματογράφο (GC), ο οποίος εξάγει τα ποσοστά των συστάσεων ( $P_{CH_4,in}$ ,  $P_{CO_2,in}$ ,  $P_{CH_4,out}$ ,  $P_{CO_2,out}$ ,  $P_{CO,out}$ ,  $P_{H_2,out}$  κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου. Για τις ανάγκες του πειράματος χρησιμοποιείται χρωματογράφος αερίου τύπου SHIMADJU GC 14-B, ο οποίος είναι εξοπλισμένος με έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας TCD και δύο χρωματογραφικές στήλες, Molecular Sieve 5A και Porapak N (PN) σε θερμοκρασία λειτουργίας 40° C. Η χρωματογραφική στήλη που χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή των πειραμάτων είναι η PN και το φέρον αέριο του χρωματογράφου το αργό (Ar). Τα αποτελέσματα καταγράφονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος είναι εξοπλισμένος με κατάλληλο λογισμικό και συνδέεται με τον αέριο χρωματογράφο. Τέλος, για τον υπολογισμό και τον έλεγχο της συνολικής ογκομετρικής παροχής τόσο των αντιδρώντων όσο και των προϊόντων του συστήματος χρησιμοποιείται ροόμετρο φυσαλίδας. Η λειτουργία του βασίζεται στην εξής θεωρία: μια φυσαλίδα που δημιουργείται στο κάτω μέρος κυλινδρικού σωλήνα (φυσαλίδα από σαπουνόνερο) παρασύρεται από τη ροή στο πάνω μέρος του σωλήνα. Έτσι, αφού έχει γίνει ορατό μπορούμε να χρονομετρήσουμε τη διαδρομή που θα κάνει το μίγμα μας για ένα συγκεκριμένο τμήμα του σωλήνα, και γνωρίζοντας ένα σταθερό όγκο, τμήμα κατάλληλα διαβαθμισμένο κατά μήκος του κυλινδρικού σωλήνα ( όγκος τμήματος 10cm<sup>3</sup>), μπορούμε να υπολογίσουμε την ογκομετρική παροχή σε κυβικά εκατοστά ανά λεπτό cm<sup>3</sup>/min.

Για να γίνει καλύτερα αντιληπτή η σύνδεση των παραπάνω μονάδων δίνονται το διάγραμμα ροής καθώς και φωτογραφία της πειραματικής διάταξης. Στην εικόνα 5.1 απεικονίζεται το διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης, όπου φαίνονται και οι 3 μονάδες που αναλύθηκαν παραπάνω. Επιπλέον, η εικόνα 5.2 είναι μία φωτογραφία της πειραματικής διάταξης όπως αυτή είναι εγκαταστημένη στο εργαστήριο, στο οποίο διεξήχθησαν όλα τα πειράματα (Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών, στη Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης στα Χανιά, Lab. of Physical Chemistry & Chemical Processes, PCCP lab).



Εικόνα 5.2: Διάγραμμα ροής της Πειραματικής Διάταξης



Εικόνα 5.3: Φωτογραφία της πειραματικής διάταξης

## 5.6. Πειραματική Διαδικασία

Η μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης πραγματοποιήθηκε με μίγμα μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα, ισομοριακής σύστασης. Μελετήθηκε η καταλυτική συμπεριφορά Ιριδίου και Ροδίου με σκοπό:

- ✓ Τη μελέτη της σταθερότητας των καταλυτών
- ✓ Τη μελέτη σταθερότητας των καταλυτών μετά από διαδοχικές οξειδώσεις
- ✓ Την κινητική μελέτη των καταλυτών

Η φόρτιση του κάθε καταλύτη στον αντιδραστήρα ήταν 50mg. Η πειραματική διαδικασία για τη μέτρηση αντιδρώντων- προϊόντων αποτελείται από τα εξής βήματα:

1. Πριν τη διοχέτευση των αερίων  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$ , γίνεται μια προεπεξεργασία στους καταλύτες, (αναγωγή) με αέριο μίγμα 1%  $\text{H}_2$ -99%  $\text{He}$  για 1 h περίπου.
2. Άνοιγμα του φέροντος αερίου ( $\text{Ar}$ ) και του χρωματογράφου και αύξηση της θερμοκρασίας της στήλης στους  $120^\circ\text{C}$  για 15 λεπτά τουλάχιστον, προκειμένου να καθαρίσει από τυχόν υπολείμματα. Έπειτα, η θερμοκρασία λειτουργίας της στήλης ρυθμίζεται στους  $40^\circ\text{C}$ .
3. Αλλαγή των αερίων που περνάν από τον αντιδραστήρα και εισαγωγή του αερίου μίγματος  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  συνολικής παροχής  $100\text{ cm}^3/\text{min}$ .
4. Παροχή των αντιδρώντων  $\text{CH}_4, \text{CO}_2$ , εκτός αντιδραστήρα (By Pass), μέτρηση της συνολικής παροχής  $F_{\text{in}}$  λήψη χρωματογραφήματος για μέτρηση των εισερχόμενων συγκεντρώσεων.
5. Παροχή των αντιδρώντων  $\text{CH}_4, \text{CO}_2$  στον αντιδραστήρα και σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στους  $750^\circ\text{C}$  και καταγραφή της συνολικής παροχής  $F_{\text{out}}$  των αποτελεσμάτων λειτουργίας του συστήματος.
6. Αφού ληφθούν οι μετρήσεις για την εξέταση σταθερότητας στους  $750^\circ\text{C}$ , αλλάζουμε συνεχώς παροχή  $F_{\text{in}}$  ή θερμοκρασία για τον μετέπειτα υπολογισμό των ρυθμών  $r$ , έτσι ώστε οι μετατροπές να μην ξεπερνούν το 15%.
7. Αφού ληφθούν οι απαιτούμενες μετρήσεις περνάμε για 2 ώρες από τον αντιδραστήρα 20%  $\text{O}_2$  σε  $\text{He}$ , στη θερμοκρασία που επιθυμείται κάθε φορά ( $650^\circ\text{C}, 750^\circ\text{C}, 850^\circ\text{C}, 900^\circ\text{C}$ ) και έπειτα επαναλαμβάνονται τα βήματα 5,6.
8. Όταν ληφθούν όλες οι μετρήσεις μετά το τελευταίο στάδιο οξείδωσης, ξεκινά η μείωση της θερμοκρασίας και η ψύξη του αντιδραστήρα από τους  $750^\circ\text{C}$ , με ροή  $\text{He}$  και  $\text{H}_2$  από το εσωτερικό του αντιδραστήρα.

Ξεκινώντας σε όλες τις περιπτώσεις από «φρέσκο» καταλύτη (δηλ. καταλύτη που δεν έχει υποστεί κανένα βήμα οξείδωσης μέχρι εκείνη τη στιγμή) καταγράφουμε την καταλυτική απόδοση του μίγματος σύστασης  $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1/1$  σε μια ροή  $F_{\text{t,in}}=100\text{ cm}^3/\text{min}$ , και  $T=750^\circ\text{C}$ .

Κατόπιν οι καταλύτες Ιριδίου υποβάλλονται σε οξείδωση με ροή 20% κ.ο.  $\text{O}_2$  σε  $\text{He}$  για 2h στους  $650^\circ\text{C}$ . Έπειτα ελέγχεται ξανά η απόδοση του συστήματος με την εισαγωγή του αερίου μίγματος  $\text{CH}_4+\text{CO}_2$  στις ίδιες συνθήκες από τις οποίες ξεκινήσαμε και αφήνουμε τον καταλύτη να έρθει σε κατάσταση σταθερής απόδοσης. Κατόπιν, επαναλαμβάνεται η οξείδωση με ροή 20% κ.ο.  $\text{O}_2$  σε  $\text{He}$  για 2h, αυξάνοντας τη θερμοκρασία στους  $T=750^\circ\text{C}$  και στο τέλος του ελέγχουμε και πάλι την απόδοση του συστήματος στις επιλεγμένες συνθήκες

Οι διεργασίες οξείδωσης παρουσιάζονται αναλυτικά για τους καταλύτες Ιριδίου στον πίνακα 5.6 και για τους καταλύτες Ροδίου στον πίνακα 5.7.

**Πίνακας 5.6: Παρουσίαση δεδομένων των διαδικασιών οξείδωσης για τους καταλύτες Ιριδίου**

Σειρά Διεργασιών	Χρόνος (h)	Αέριο	Σύσταση	Θερμοκρασία (°C)
Οξείδωση	2	O <sub>2</sub>	20,29 %	650
Οξείδωση	2	O <sub>2</sub>	20,29 %	750

**Πίνακας 5.7: Παρουσίαση δεδομένων των διαδικασιών οξείδωσης για τους καταλύτες Ροδίου**

Σειρά Διεργασιών	Χρόνος (h)	Αέριο	Σύσταση	Θερμοκρασία (°C)
Οξείδωση	2	O <sub>2</sub>	20,29 %	750
Οξείδωση	2	O <sub>2</sub>	20,29 %	850
Οξείδωση	2	O <sub>2</sub>	20,29 %	900

## 6. Αποτελέσματα και Συζήτηση

### 6.1. Σταθερότητα Καταλυτών

Για τον υπολογισμό της μετατροπής των αντιδρώντων (Conversion) για το CH<sub>4</sub> και το CO<sub>2</sub>, χρησιμοποιούνται οι τύποι (2.1) και (2.2). Αντίστοιχα, για τον υπολογισμό της παραγωγής των προϊόντων (Yield) για το H<sub>2</sub> και CO, χρησιμοποιούνται οι τύποι (2.3) και (2.4).

$$X_{CH_4}(\%) = \frac{F_{t,in} \times P_{CH_4,in} - F_{t,out} \times P_{CH_4,out}}{F_{t,in} \times P_{CH_4,in}} \times 100 \quad (2.1)$$

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{F_{t,in} \times P_{CO_2,in} - F_{t,out} \times P_{CO_2,out}}{F_{t,in} \times P_{CO_2,in}} \times 100 \quad (2.2)$$

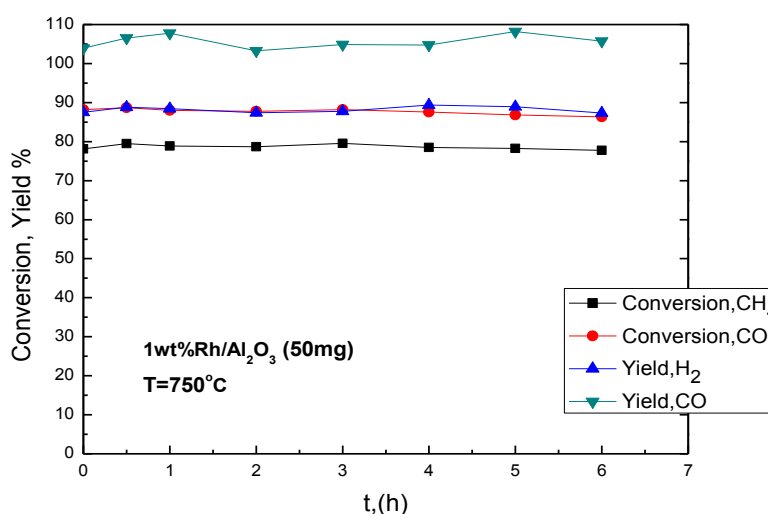
$$Y_{H_2}(\%) = \frac{F_{t,out} \times P_{H_2,out}}{2 \times F_{t,in} \times P_{CH_4,in}} \times 100 \quad (2.3)^*$$

$$Y_{CO}(\%) = \frac{F_{t,out} \times P_{CO,out}}{F_{t,in} \times P_{CH_4,in} + F_{t,in} \times P_{CO_2,in}} \times 100 \quad (2.4)^*$$

Για τη μελέτη της σταθερότητας των καταλυτών κατά την συνεχή λειτουργία τους στη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, πραγματοποιήθηκαν δωρα πειράματα για τους καταλύτες Ροδίου σε θερμοκρασία T=750<sup>0</sup>C, η οποία είναι μία τυπική θερμοκρασία λειτουργίας των διατάξεων αναμόρφωσης μεθανίου, είτε με ατμό είτε με CO<sub>2</sub>. Η σύσταση των αντιδρώντων είναι CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=1/1 και η συνολική ογκομετρική παροχή αυτών είναι F<sub>total,in</sub>=100cm<sup>3</sup>/min. Στα σχήματα 6.1-6.3 παρουσιάζονται η μετατροπή των αντιδρώντων αερίων CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub> και η παραγωγή των H<sub>2</sub> και CO ως προς το χρόνο, για συνεχή λειτουργία των καταλυτών Ροδίου για έξι ώρες.

*\*Ας σημειωθεί ότι τα Y<sub>H2</sub> και Y<sub>CO</sub> που υπολογίζονται από τις παραπάνω σχέσεις και εμπεριέχονται στα διαγράμματα που ακολουθούν, στις περιπτώσεις εκείνες που οι μετατροπές CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub> που αντιστοιχούν ξεπερνούν το ~20% εμπεριέχουν κάποιο συστηματικό σφάλμα λόγω του ότι υπήρχε κάποια σχετική αλληλοεπικάλυψη των κορυφών CO και H<sub>2</sub> στα χρωματογραφήματα, η οποία αντιμετωπίστηκε με τον απλό κάθετο διαχωρισμό και κατόπιν ολοκλήρωση των κορυφών. Για ακριβή αποτίμηση των αποτελεσμάτων θα πρέπει να γίνει ακριβής διαχωρισμός (deconvolution) των κορυφών. Στην παρούσα εργασία δυστυχώς δεν είχαμε το κατάλληλο λογισμικό*

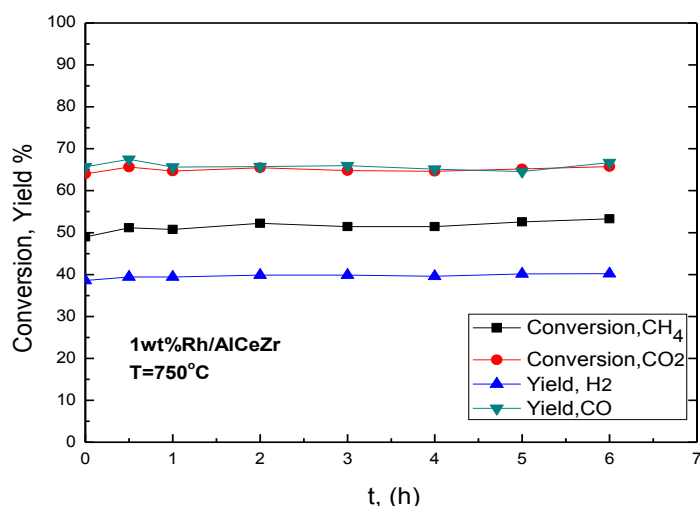
για να προχωρήσουμε στην ενέργεια αυτή. Ωστόσο, σε κάποιο μεγάλο βαθμό τα αποτελέσματα αποτυπώνουν την τάση του συστήματος.



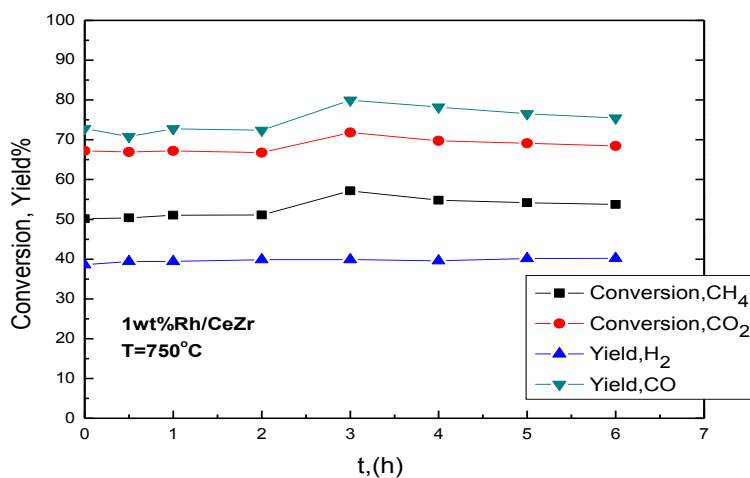
Σχήμα 6.1: Μεταβολή της μετατροπής CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub> και της παραγωγής H<sub>2</sub> και CO ως προς τον χρόνο. Καταλυτική συμπεριφορά του Rh σε φορέα Αλούμινας (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ως προς το χρόνο λειτουργίας, με συστάσεις CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1/1 Συνθήκες: T=750°C, Φόρτιση καταλύτη w=50mg και ολική ροή τροφοδοσίας του αντιδραστήρα F<sub>in</sub>= 100 cm<sup>3</sup>/min

Ο καταλύτης Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, παρουσιάζει σταθερότητα κατά τη διάρκεια 6 ωρών και σε θερμοκρασία 750°C, (σχήμα 6.1). Επίσης, φαίνεται να έχει πολύ υψηλή απόδοση, αφού τα ποσοστά μετατροπών είναι πολύ υψηλά και φτάνουν το 90%. Το CO<sub>2</sub> συγκεκριμένα παρουσιάζει μετατροπή 90%, μεγαλύτερη από αυτή του CH<sub>4</sub>, το οποίο και αυτό είναι σε υψηλά επίπεδα και φτάνει το 80%.





Σχήμα 6.2: Μεταβολή της μετατροπής CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub> και της παραγωγής H<sub>2</sub> και CO ως προς τον χρόνο. Καταλυτική συμπεριφορά του Rh σε μικτό φορέα αλουμίνας (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-οξείδιο του δημητρίου (CeO<sub>2</sub>)-οξείδιο του ζirkονίου (ZrO<sub>2</sub>) ως προς το χρόνο λειτουργίας, με συστάσεις CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1/1 Συνθήκες: T=750°C, Φόρτιση καταλύτη w=50mg και ολική ροή τροφοδοσίας του αντιδραστήρα F<sub>in</sub>= 100 cm<sup>3</sup>/min



Σχήμα 6.3: Μεταβολή της μετατροπής CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub> και της παραγωγής H<sub>2</sub> και CO ως προς τον χρόνο. Καταλυτική συμπεριφορά του Rh σε μικτό φορέα οξείδιο του δημητρίου (CeO<sub>2</sub>)-οξείδιο του ζirkονίου (ZrO<sub>2</sub>) ως προς το χρόνο λειτουργίας, με συστάσεις CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1/1 Συνθήκες: T=750°C, Φόρτιση καταλύτη w=50mg και ολική ροή τροφοδοσίας του αντιδραστήρα F<sub>in</sub>= 100 cm<sup>3</sup>/min

Οι καταλύτες Rh/ACZ και Rh/CZ παρουσιάζουν και αυτοί σταθερότητα στο ίδιο χρονικό διάστημα, ωστόσο οι τιμές των ποσοστών παραγωγής των αντιδρώντων τους είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες του Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, και σχεδόν ίσες μεταξύ τους (σχήμα 6.2 και σχήμα 6.3). Η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα φαίνεται να είναι κοντά στο 70% και του μεθανίου στο 50%. Από τη συμπεριφορά της

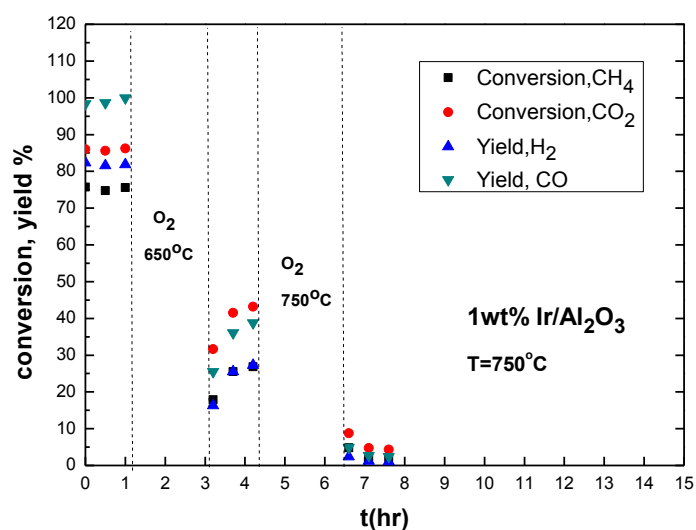
σταθερότητας των τριών καταλυτών Ροδίου, θα μπορούσαμε να πούμε ότι κανένας από αυτούς δε δείχνει να έχει την τάση εναπόθεσης άνθρακα, η οποία αποτελεί πολύ σημαντικό πρόβλημα για την αντίδραση που μελετάται. Ωστόσο, η σταθερότητα θα μπορούσε να μελετηθεί για περισσότερο χρονικό διάστημα, ώστε να είμαστε πιο βέβαιοι για τη σταθερότητα, κρίνοντας όμως από την μηδενική μείωση της σταθερότητας μπορούμε να θεωρήσουμε πως η σταθερότητα είναι ικανοποιητική και για τις επόμενες ώρες.

## 6.2. Σταθερότητα καταλυτών μετά από διαδοχικές οξειδώσεις

Ένας σημαντικός παράγοντας για τη μελέτη καταλυτών είναι η αντοχή τους σε κύκλους επιβολής οξυγόνου,  $O_2$ , δηλαδή οξείδωση καταλύτη και επιβολή  $H_2$ , δηλαδή αναγωγή καταλύτη. Τέτοιοι οξειδωτικοί-αναγωγικοί κύκλοι συχνά χρησιμοποιούνται ως διαδικασίες αναγέννησης καταλυτών, οι οποίοι έχουν παρουσιάσει υποβάθμιση της ενεργότητάς τους από εναπόθεση άνθρακα. Ένας καλός λοιπόν καταλύτης για την αναμόρφωση μεθανίου θα πρέπει να παρουσιάζει σταθερότητα σε τέτοιες διαδικασίες αναγέννησης. Στην παρούσα εργασία, αντί για οξειδωτικούς-αναγωγικούς κύκλους πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές διεργασίες οξείδωσης. Στα σχήματα 6.4-6.6 και 6.7-6.9 παρουσιάζεται η καταλυτική συμπεριφορά του Ιριδίου και Ροδίου, αντίστοιχα. Το κάθε πείραμα εξελίσσεται σε όλο του το φάσμα στους  $750^\circ C$ . Ξεκινώντας σε όλες τις περιπτώσεις 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 σύστασης  $[CO_2]/[CH_4]=1/1$  σε μια ροή  $F_{t,in}=100\text{cm}^3/\text{min}$ , και  $T=750^\circ C$ .

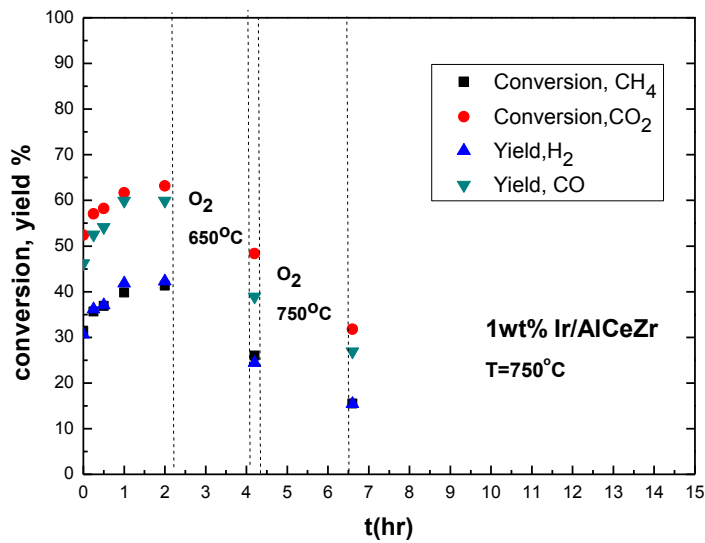
### 6.2.1. Καταλύτες Ιριδίου

Και οι τρεις καταλύτες Ιριδίου υποβάλλονται σε δύο διαδοχικές οξειδώσεις, διάρκειας 2 ωρών με 20%  $O_2$  σε He, εκ των οποίων η 1<sup>η</sup> γίνεται στους  $650^\circ C$  και η 2<sup>η</sup> στους  $750^\circ C$ . Τα αποτελέσματα των πειραμάτων δείχνουν ότι ο καταλύτης  $Ir/Al_2O_3$  παρουσιάζει μια σημαντική και ανεπίστρεπτη απώλεια απόδοσης μετά από κάθε οξείδωση (σχήμα 6.4). Ενώ αρχικά το φρέσκο δείγμα έχει πολύ υψηλή απόδοση της τάξης του 85% και 75% για  $CO_2$  και  $CH_4$ , αντίστοιχα, η απόδοση μειώνεται στα 40% και 25% μετά το 1<sup>ο</sup> στάδιο οξείδωσης, και μετά το 2<sup>ο</sup> στάδιο οξείδωσης η οι αποδόσεις πέφτουν κάτω από 10%, δηλαδή πρακτικά ο καταλύτης απενεργοποιείται.

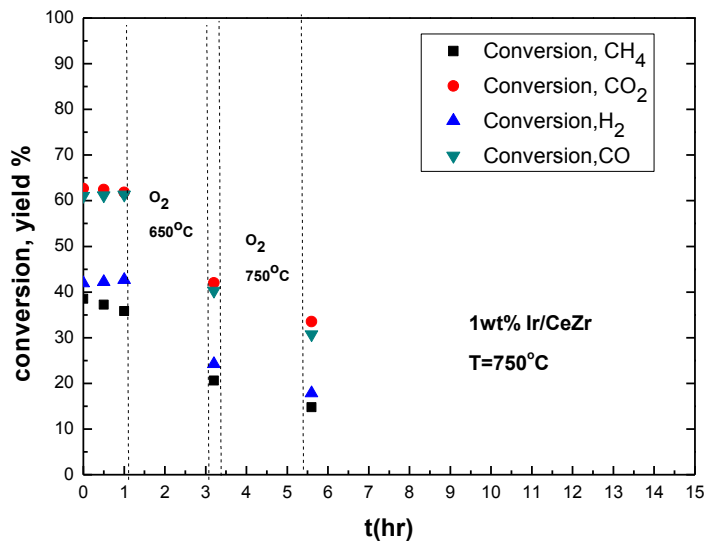


Σχήμα 6.2: Καταλυτική συμπεριφορά του Ir σε αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ως προς το χρόνο λειτουργίας, σε διαδοχικές συνθήκες οξείδωσης: 1) οξείδωση με 20%  $\text{O}_2$  σε He για 2 ώρες στους  $650^\circ\text{C}$  2) οξείδωση με 20%  $\text{O}_2$  σε He για 2 ώρες στους  $750^\circ\text{C}$ . Μετά από κάθε οξείδωση ελέγχεται η απόδοση του καταλύτη, σε συνθήκες όμοιες με τις συνθήκες του πειράματος σταθερότητας του καταλύτη (Φόρτιση καταλύτη  $w=50\text{mg}$  και ολική ροή τροφοδοσίας του αντιδραστήρα  $F_{\text{in}}=100\text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1/1$ )

Οι καταλύτες Ir/ACZ και Ir/ACZ παρουσιάζουν παρόμοια καταλυτική συμπεριφορά μεταξύ τους (σχήμα 6.5-6.6). Δεν παρουσιάζουν την ίδια ευαισθησία με τον Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , αφού δεν φαίνεται να υποβαθμίζεται σημαντικά η απόδοσή τους. Ωστόσο, έχουμε σημαντική απώλεια της απόδοσής τους, γιατί η αρχική τους απόδοση φτάνει μόλις το 60% και 40% για  $\text{CO}_2$  και  $\text{CH}_4$ , αντίστοιχα, δηλαδή πολύ χαμηλότερες από την αλούμινα. Μετά το δεύτερο στάδιο οξείδωσης, η απόδοση τους μειώνεται κατά 20% περίπου.



Σχήμα 6.3: Καταλυτική συμπεριφορά του Ir σε αλουμίνα-σύρια-ζιρκόνια ως προς το χρόνο λειτουργίας, σε διαδοχικές συνθήκες οξείδωσης: 1) οξείδωση με 20% O<sub>2</sub> σε He για 2ώρες στους 650°C 2) οξείδωση με 20% O<sub>2</sub> σε He για 2ώρες στους 750°C. Μετά από κάθε οξείδωση ελέγχεται η απόδοση του καταλύτη, σε συνθήκες όμοιες με τις συνθήκες του πειράματος σταθερότητας του καταλύτη (Φόρτιση καταλύτη w=50mg και ολική ροή τροφοδοσίας του αντιδραστήρα F<sub>in</sub>= 100 cm<sup>3</sup>/min, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=1/1



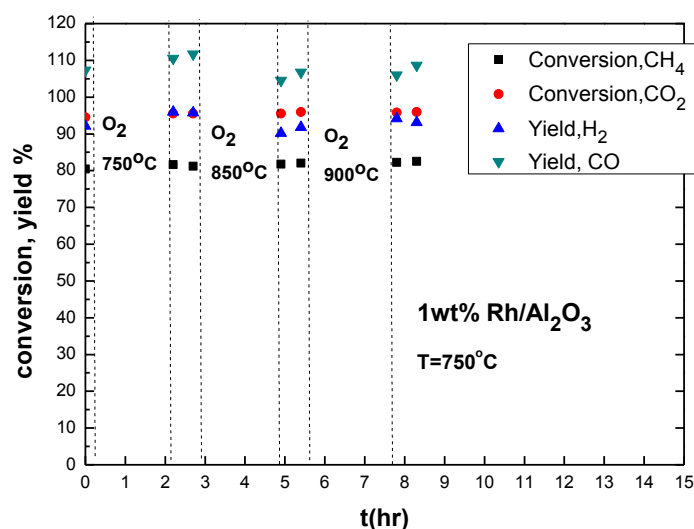
Σχήμα 6.4: Καταλυτική συμπεριφορά του Ir σε σύρια-ζιρκόνια ως προς το χρόνο λειτουργίας, σε διαδοχικές συνθήκες οξείδωσης: 1) οξείδωση με 20% O<sub>2</sub> σε He για 2ώρες στους 650°C 2) οξείδωση με 20% O<sub>2</sub> σε He για 2ώρες στους 750°C. Μετά από κάθε οξείδωση ελέγχεται η απόδοση του καταλύτη, σε συνθήκες όμοιες με τις συνθήκες του πειράματος σταθερότητας του καταλύτη (Φόρτιση καταλύτη w=50mg και ολική ροή τροφοδοσίας του αντιδραστήρα F<sub>in</sub>= 100 cm<sup>3</sup>/min, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=1/1)

Αντίστοιχες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του Πολυτεχνείου Κρήτης έδειξαν ανθεκτικότητα του Ιριδίου σε αντίστοιχους κύκλους με την χρήση φορέων που περιέχουν Σύρια ή άλλα ισοδύναμα υλικά που έχουν ευκίνητα ιόντα  $O^{2-}$  στο πλέγμα τους σε αντίθεση με το φορέα της Αλούμινας με μηδαμινή κινητικότητα ιόντων  $O^{2-}$ . Επίσης, διερευνήθηκε ότι η αιτία της συμπεριφοράς του καταλύτη Ir/ $Al_2O_3$ , έχει να κάνει με τη σύντηξη των κρυσταλλινών Ιριδίου, δηλαδή το sintering, που όπως αναφέρθηκε προηγουμένως είναι ένας από τους λόγους απενεργοποίησης των καταλυτών [20].

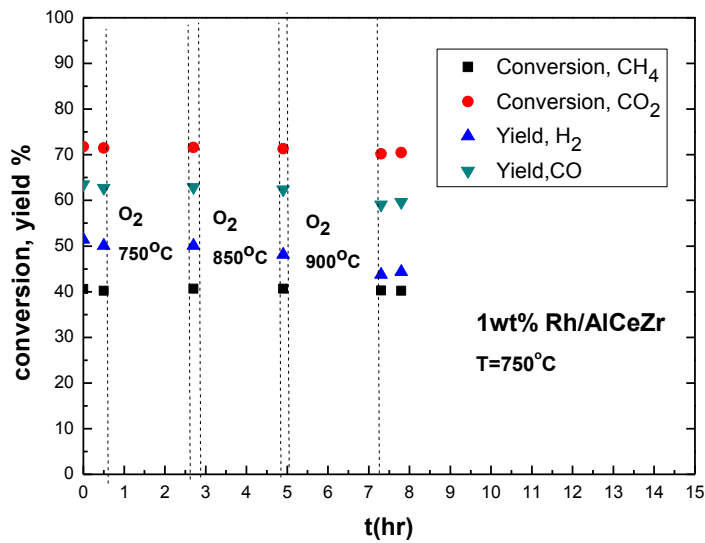
### 6.2.2. Καταλύτες Ροδίου

Οι καταλύτες Ροδίου υποβάλλονται σε τρία διαδοχικά στάδια οξείδωσης, σε υψηλότερες θερμοκρασίες από τους καταλύτες Ιριδίου. Τα στάδια αυτά είναι διάρκειας 2 ωρών με 20%  $O_2$  σε He. Το καθένα από τα τρία στάδια πραγματοποιείται κατά σειρά στους 750 °C, 850 °C και 900 °C.

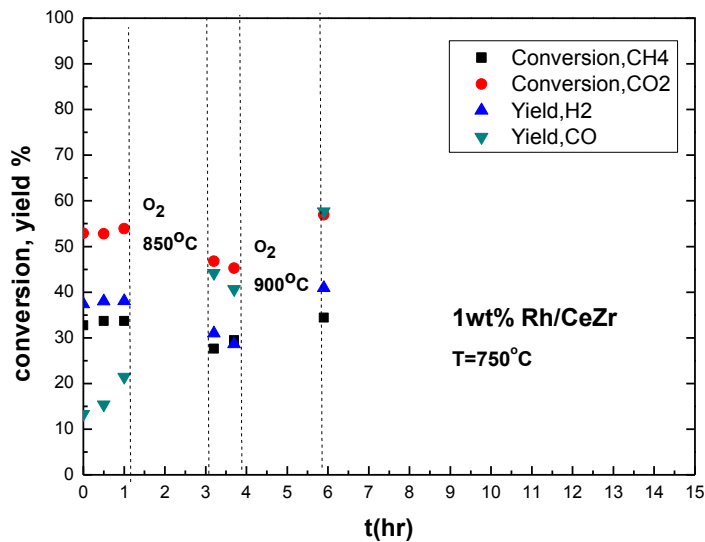
Η ενεργή φάση του Ροδίου παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στη διατήρηση της σταθερότητας μετά την ολοκλήρωση των τριών διαδοχικών σταδίων οξείδωσης, αφού δεν υποβαθμίζεται η απόδοση σε κανέναν από τους τρεις φορείς. Η σταθερότητα και των τριών καταλυτών παραμένει αναλλοίωτη χωρίς να μειώνεται καθόλου.



Σχήμα 6.5: Καταλυτική συμπεριφορά του Rh σε αλουμίνα ( $Al_2O_3$ ) ως προς το χρόνο λειτουργίας, σε διαδοχικές συνθήκες οξείδωσης: 1) οξείδωση με 20%  $O_2$  σε He για 2 ώρες στους 650°C 2) οξείδωση με 20%  $O_2$  σε He για 2 ώρες στους 750°C. Μετά από κάθε οξείδωση ελέγχεται η απόδοση του καταλύτη, σε συνθήκες όμοιες με τις συνθήκες του πειράματος σταθερότητας του καταλύτη (Φόρτιση καταλύτη  $w=50\text{mg}$  και ολική ροή τροφοδοσίας του αντιδραστήρα  $F_{in}=100\text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $CO_2/CH_4=1/1$ )



Σχήμα 6.6: Καταλυτική συμπεριφορά του Rh σε αλουμίνια-σύρια-ζιρκόνια ως προς το χρόνο λειτουργίας, σε διαδοχικές συνθήκες οξείδωσης: 1) οξείδωση με 20% O<sub>2</sub> σε He για 2ώρες στους 650 °C 2) οξείδωση με 20% O<sub>2</sub> σε He για 2ώρες στους 750°C .Μετά από κάθε οξείδωση ελέγχεται η απόδοση του καταλύτη, σε συνθήκες όμοιες με τις συνθήκες του πειράματος σταθερότητας του καταλύτη (Φόρτιση καταλύτη w=50mg και ολική ροή τροφοδοσίας του αντιδραστήρα F<sub>in</sub>= 100 cm<sup>3</sup>/min, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=1/1)



Σχήμα 6.7: Καταλυτική συμπεριφορά του Rh σε αλουμίνια-σύρια-ζιρκόνια ως προς το χρόνο λειτουργίας, σε διαδοχικές συνθήκες οξείδωσης: 1) οξείδωση με 20% O<sub>2</sub> σε He για 2ώρες στους 650°C 2) οξείδωση με 20% O<sub>2</sub> σε He για 2ώρες στους 750°C .Μετά από κάθε οξείδωση ελέγχεται η απόδοση του καταλύτη, σε συνθήκες όμοιες με τις συνθήκες του πειράματος σταθερότητας του καταλύτη (Φόρτιση καταλύτη w=50mg και ολική ροή τροφοδοσίας του αντιδραστήρα F<sub>in</sub>= 100 cm<sup>3</sup>/min, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=1/1)

Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν οι καταλύτες Ροδίου βλέπουμε ότι και οι τρεις φορείς έχουν την ίδια επίδραση στην συμπεριφορά των καταλυτών μετά από τρία στάδια οξείδωσης. Επομένως, σε κανέναν από αυτούς δεν φαίνεται να παρουσιάζεται σύντηξη των κρυσταλλιτών Ροδίου.

### 6.3. Κινητική Μελέτη Καταλυτών

Η ενεργότητα των καταλυτών Ιριδίου και Ροδίου μετρήθηκε με βάση το ρυθμό μετατροπής των αντιδρώντων  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$  (σχέσεις 2.5 και 2.6) και παραγωγής των προϊόντων  $\text{H}_2$  και  $\text{CO}$  (σχέσεις 2.7 και 2.8) της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου. Ο ρυθμός της αντίδρασης για ένα αντιδρών ή ένα προϊόν είναι ουσιαστικά το πόσο γρήγορα ή αργά λαμβάνει χώρα η αντίδραση, με άλλα λόγια, πόσο γρήγορα τα αντιδρώντα μετατρέπονται σε προϊόντα. Για τις μετρήσεις των ρυθμών,  $r$ , της αντίδρασης η μετατροπή των αντιδρώντων τυπικά κρατήθηκε κάτω από ~15%, έτσι ώστε τα αποτελέσματα να αντικατοπτρίζουν εγγενή κινητική, δηλαδή να ελαχιστοποιείται η συνεισφορά και άλλων παραγόντων, όπως φαινομένων αντίστασης μεταφοράς μάζας ή/και θερμότητας. Η φόρτιση όλων των καταλυτών είναι ίδια και ισούται με  $w=50\text{mg}$ . Οι τύποι με βάση τους οποίους υπολογίστηκαν οι ρυθμοί είναι οι εξής:

$$r_{\text{CH}_4} = F_{\text{in}} \times [\text{CH}_4]_{\text{in}} - F_{\text{out}} \times [\text{CH}_4]_{\text{out}} \quad (2.5)$$

$$r_{\text{CO}_2} = F_{\text{in}} \times [\text{CO}_2]_{\text{in}} - F_{\text{out}} \times [\text{CO}_2]_{\text{out}} \quad (2.6)$$

$$r_{\text{H}_2} = [\text{H}_2]_{\text{out}} \times F_{\text{out}} \quad (2.7)$$

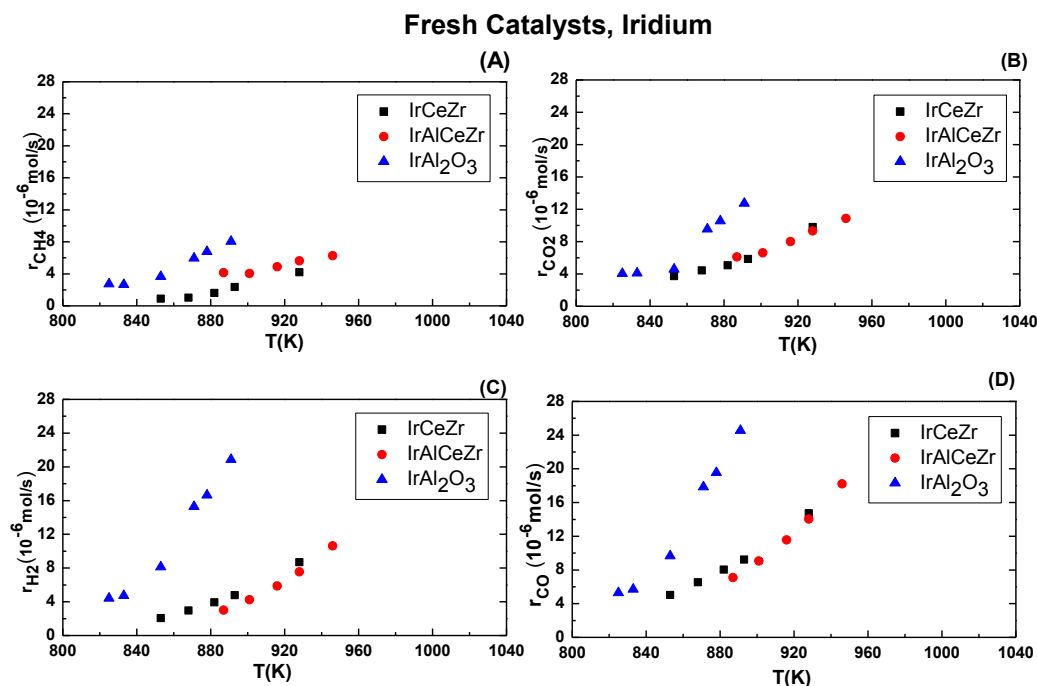
$$r_{\text{CO}} = [\text{CO}]_{\text{out}} \times F_{\text{out}} \quad (2.7)$$

#### 6.3.1. Καταλύτες Ιριδίου

Για τους καταλύτες Ιριδίου, οι ρυθμοί  $r$  υπολογίστηκαν για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και κατασκευάστηκαν τα αντίστοιχα διαγράμματα ρυθμού μετατροπής- παραγωγής ( $\text{mol/s}$ ) ως συνάρτηση των θερμοκρασιών ( $\text{K}$ ), με σκοπό να γίνει σύγκριση της ενεργότητας των καταλυτών Ιριδίου που μελετήθηκαν:

- 1wt% Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$
- 1wt% Ir/ACZ
- 1wt% Ir/CZ

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η ενεργότητα των φρέσκων καταλυτών (καταλυτών που δεν έχουν υποστεί οξείδωση), των καταλυτών μετά από οξείδωση για 2 ώρες στους 650 °C , και των καταλυτών μετά από οξείδωση για 2 ώρες στους 750 °C, (σχήματα 6.10- 6.12).

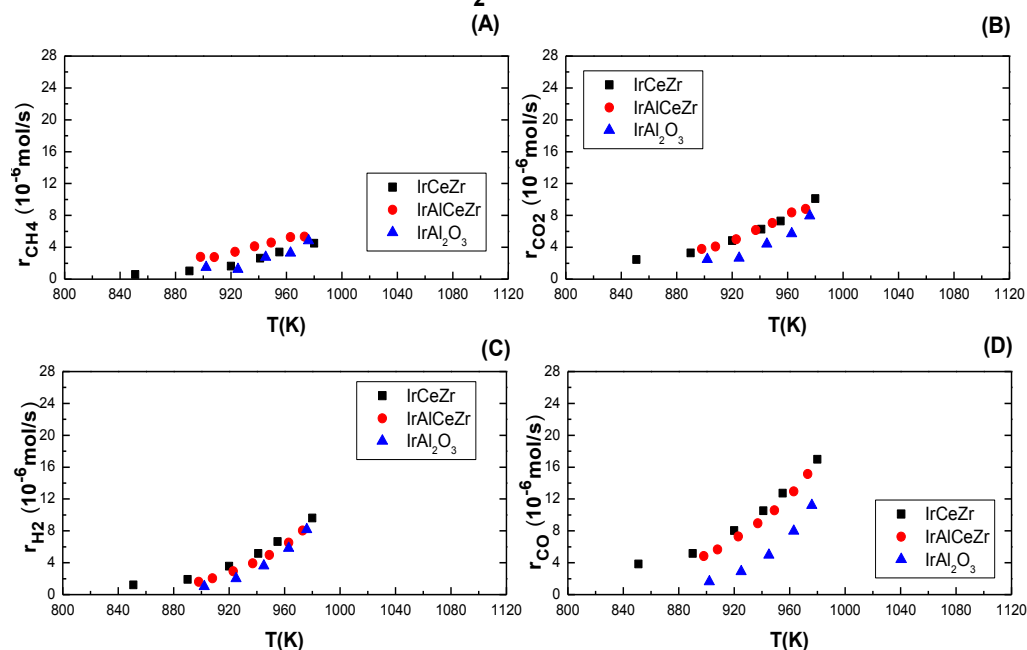


Σχήμα 6.10: Μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης,  $r$  (mol/s) ως προς τη θερμοκρασία  $T$  (K). Φρέσκοι καταλύτες Ιριδίου.  $[\text{CO}_2]/[\text{CH}_4]=1/1$ . Φόρτιση καταλυτών: 50mg (A) Ταχύτητα μετατροπής  $\text{CH}_4$  (B) Ταχύτητα μετατροπής  $\text{CO}_2$  (C) Ταχύτητα παραγωγής  $\text{H}_2$  (D) Ταχύτητα παραγωγής  $\text{CO}$

Για τα δείγματα των φρέσκων καταλυτών Ιριδίου, παρατηρείται με σαφήνεια ότι ο καταλύτης Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> πριν υποστεί οξείδωση είναι πολύ πιο ενεργός από τους καταλύτες μικτών οξειδίων Ir/ACZ και Ir/CZ, (σχήμα 6.10). Οι δύο τελευταίοι φαίνεται να έχουν σχεδόν την ίδια ενεργότητα, διότι οι αντίστοιχες καμπύλες τους σχεδόν συμπίπτουν. Επιπλέον, ο ρυθμός της ταχύτητας του Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, κυρίως των προϊόντων  $\text{H}_2$  και  $\text{CO}$ , είναι μεγαλύτερος από τους υπόλοιπους.



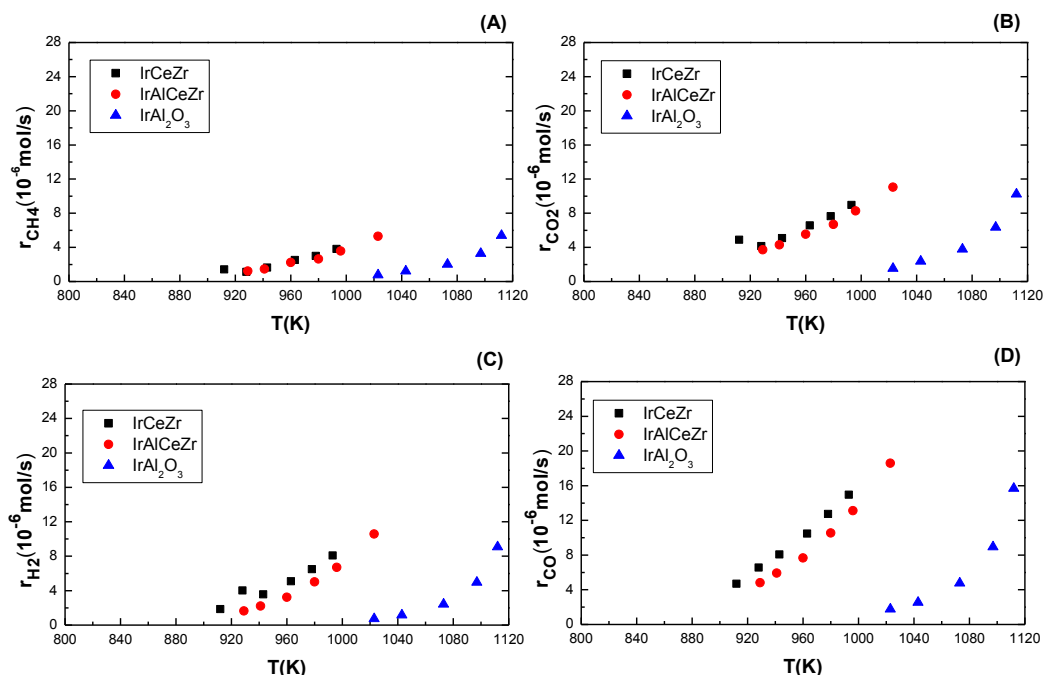
**Iridium Catalysts after aging at 650°C  
with 20% O<sub>2</sub> in He for 2h**



**Σχήμα 6.11:** Μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης,  $r(\text{mol/s})$  ως προς τη θερμοκρασία  $T(\text{K})$ . Καταλύτες Ιριδίου μετά από οξείδωση για 2 ώρες στους 650 °C.  $[\text{CO}_2]/[\text{CH}_4]=1/1$ . Φόρτιση καταλυτών: 50mg (A) Ταχύτητα μετατροπής  $\text{CH}_4$  (B) Ταχύτητα μετατροπής  $\text{CO}_2$  (C) Ταχύτητα παραγωγής  $\text{H}_2$  (D) Ταχύτητα παραγωγής  $\text{CO}$

Για τα δείγματα των καταλυτών Ιριδίου που έχουν υποστεί οξείδωση στους 650 °C (σχήμα 6.11) παρατηρείται μία διαφορετική εικόνα από τα αντίστοιχα φρέσκα δείγματα (σχήμα 6.10). Η ενεργότητα του καταλύτη  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , φαίνεται να μειώνεται αισθητά, φτάνοντας σε χαμηλότερα επίπεδα από τους καταλύτες  $\text{Ir}/\text{ACZ}$  και  $\text{Ir}/\text{CZ}$ .

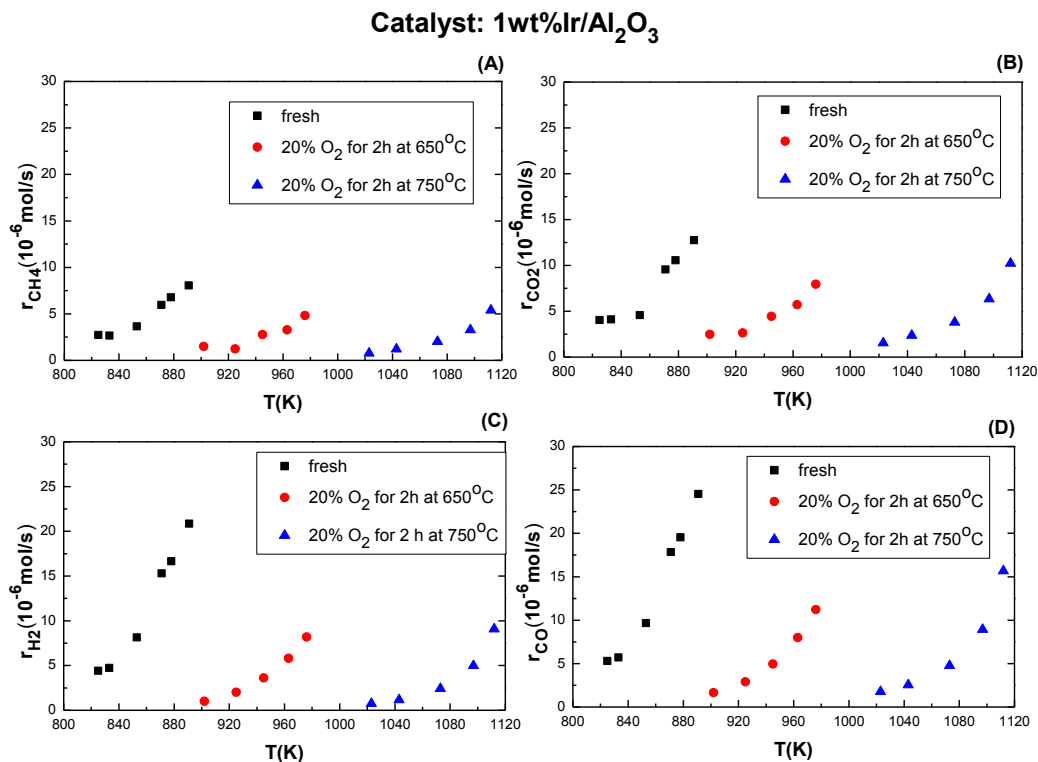
**Iridium Catalysts after aging at 750°C  
with 20% O<sub>2</sub> in He for 2h**



**Σχήμα 1.12:** Μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης,  $r(\text{mol/s})$  ως προς τη θερμοκρασία  $T(\text{K})$ . Καταλύτες Ιριδίου μετά από οξείδωση για 2ώρες στους 750 °C.  $[\text{CO}_2]/[\text{CH}_4]=1/1$  Φόρτιση καταλύτη 50mg (A)Ταχύτητα μετατροπής CH<sub>4</sub> (B) Ταχύτητα μετατροπής CO<sub>2</sub> (C) Ταχύτητα παραγωγής H<sub>2</sub>(D) Ταχύτητα παραγωγής CO

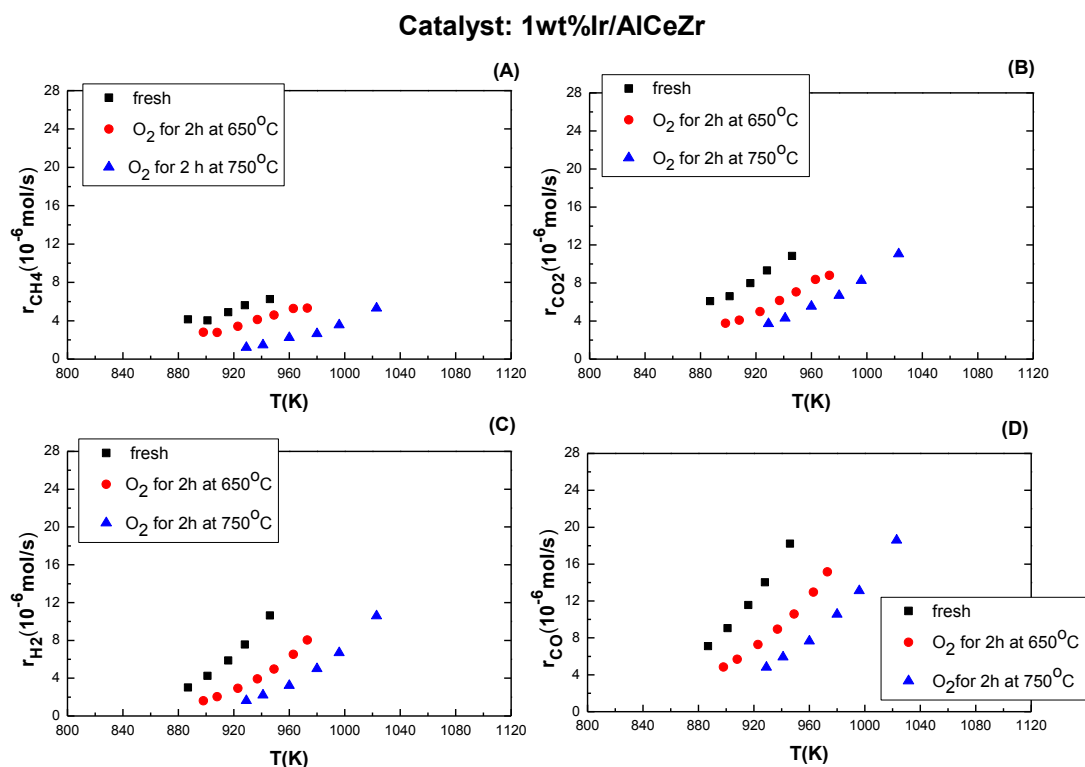
Για τα δείγματα των καταλυτών Ιριδίου που έχουν υποστεί οξείδωση στους 750 °C (σχήμα 6.12) παρατηρείται ακόμα μεγαλύτερη μείωση της ενεργότητας του καταλύτη Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, αφού οι τιμές των ταχυτήτων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία σε καθένα από τα σχήματα A,B,C,D είναι πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες των καταλυτών Ir/ACZ και Ir/CZ. Η ενεργότητα των τελευταίων κυμαίνεται σχεδόν στα ίδια επίπεδα.

Στη συνέχεια, εξετάζεται ξεχωριστά η κινητική συμπεριφορά κάθε καταλύτη Ιριδίου με βάση τα διαγράμματα (σχήματα 6.13-6.15), ώστε να ληφθεί μία πιο πλήρης εικόνα για τη μείωση της ενεργότητας του κάθε καταλύτη μετά την οξείδωση που γίνεται στους 650 °C και 750 °C διαδοχικά.



Σχήμα 6.13: Μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης,  $r(\text{mol/s})$  ως προς τη θερμοκρασία  $T(\text{K})$ .  $[\text{CO}_2]/[\text{CH}_4]=1/1$ . Φόρτιση καταλύτη 50mg (A) Ταχύτητα μετατροπής  $\text{CH}_4$  (B) Ταχύτητα μετατροπής  $\text{CO}_2$  (C) Ταχύτητα παραγωγής  $\text{H}_2$  (D) Ταχύτητα παραγωγής  $\text{CO}$

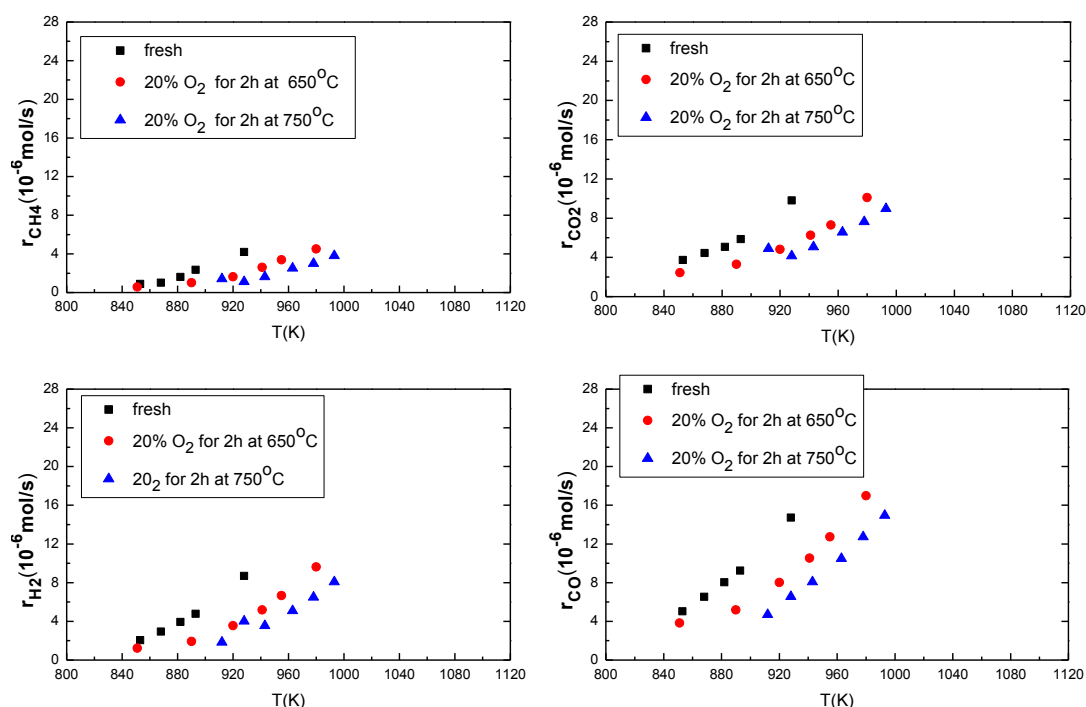
Ο καταλύτης Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, όπως παρατηρήθηκε και προηγουμένως, είναι αυτός του οποίου η ενεργότητα μειώνεται περισσότερο από τους αντίστοιχους των μικτών οξειδίων. Στο σχήμα 6.13 φαίνεται, πράγματι η ενεργότητά του να μειώνεται κατά μεγάλο ποσοστό, τόσο μετά την οξείδωσή του στους 650 °C, όσο και μετά την οξείδωσή του στους 750 °C, αφού τελικά ενεργοποιείται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες περίπου 1040K, σε αντίθεση με το φρέσκο δείγμα, που ενεργοποιείται στους 800K.



Σχήμα 6.14: Μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης,  $r(\text{mol/s})$  ως προς τη θερμοκρασία  $T(K)$ .  $[CO_2]/[CH_4]=1/1$  Φόρτιση καταλύτη 50mg (A) Ταχύτητα μετατροπής  $CH_4$  (B) Ταχύτητα μετατροπής  $CO_2$  (C) Ταχύτητα παραγωγής  $H_2$  (D) Ταχύτητα παραγωγής  $CO$

Στο σχήμα 6.14 βλέπουμε την ενεργότητα του καταλύτη Ir/ACZ. Ο συγκεκριμένος καταλύτης έχει μία σχετικά καλύτερη απόδοση από τον Ir/ $Al_2O_3$  μετά την οξείδωση στους  $750^\circ C$ , αφού ενεργοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο η αρχική απόδοσή του μειώνεται κατά το πρώτο και δεύτερο στάδιο της οξείδωσης.

### Catalyst: 1wt%Ir/CeZr



Σχήμα 6.15: Μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης,  $r(\text{mol/s})$  ως προς τη θερμοκρασία  $T(\text{K})$ .  $[\text{CO}_2]/[\text{CH}_4]=1/1$  Φόρτιση καταλύτη 50mg (Α) Ταχύτητα μετατροπής  $\text{CH}_4$  (Β) Ταχύτητα μετατροπής  $\text{CO}_2$  (C) Ταχύτητα παραγωγής  $\text{H}_2$  (D) Ταχύτητα παραγωγής  $\text{CO}$

Στο σχήμα 6.15 φαίνεται η συμπεριφορά του καταλύτη Ir/CZ. Ο καταλύτης αυτός έχει σχεδόν την ίδια απόδοση με τον Ir/ACZ, όταν δεν έχει υποστεί οξείδωση. Η ενεργότητά του παρουσιάζει περισσότερη μείωση μετά το 1<sup>ο</sup> στάδιο της οξείδωσης στους 650 °C, και λιγότερη μείωση μετά το 2<sup>ο</sup> στάδιο οξείδωσης στους 750 °C.

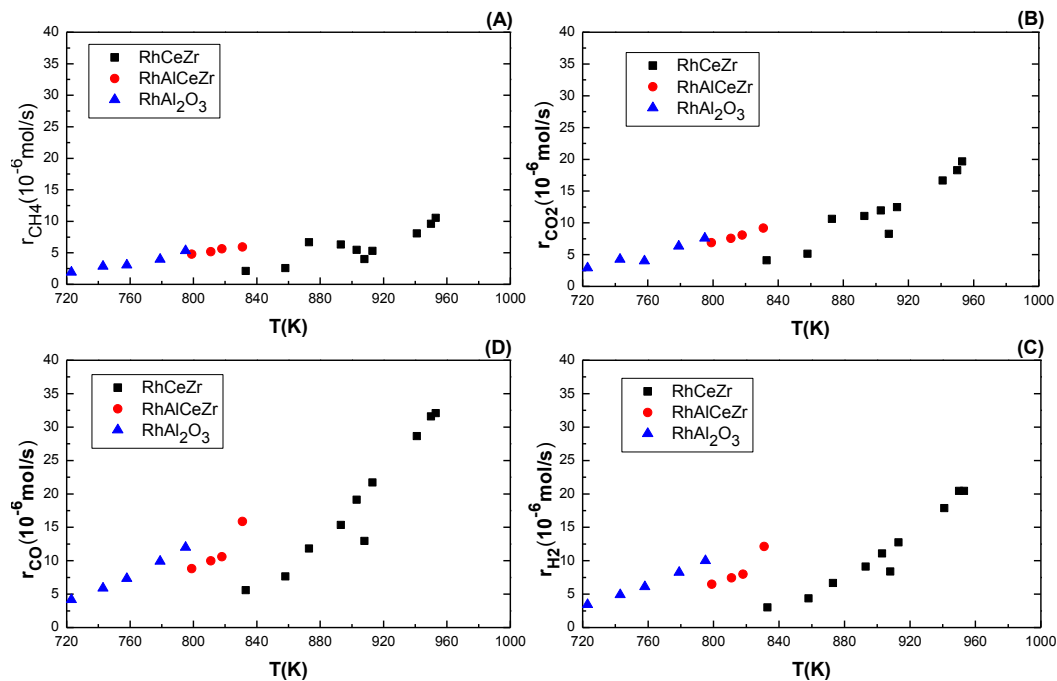
#### 6.3.2. Καταλύτες Ροδίου

Παρακάτω, θα μελετηθεί η αντίστοιχη συμπεριφορά των καταλυτών Ροδίου για τους ίδιους φορείς:

- 1wt% Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$
- 1wt% Rh/ACZ
- 1wt% Rh/CZ

Τα παρακάτω διαγράμματα (σχήματα 6.16-6.19), παρουσιάζουν την ενεργότητα των φρέσκων καταλυτών, των καταλυτών μετά από οξείδωση για 2 ώρες στους 750 °C, των καταλυτών μετά από οξείδωση για 2 ώρες στους 850 °C και των καταλυτών μετά από οξείδωση για 2 ώρες στους 900 °C.

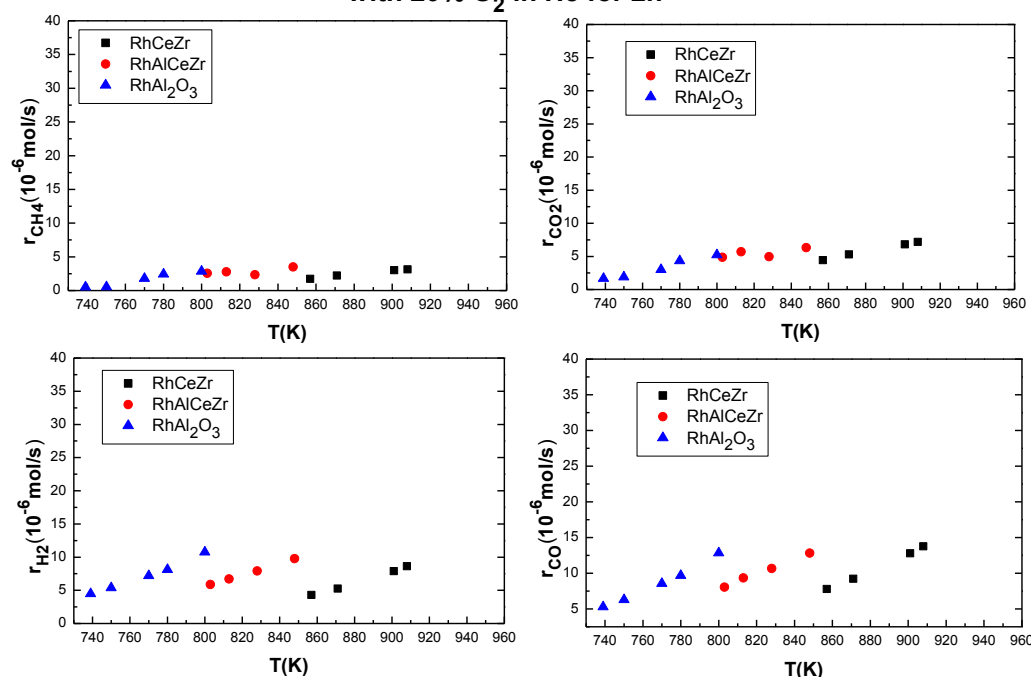
### Fresh Catalysts, Rodium



Σχήμα 6.16: Μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης,  $r(\text{mol/s})$  ως προς τη θερμοκρασία  $T(\text{K})$ .  $[\text{CO}_2]/[\text{CH}_4]=1/1$  Φόρτιση καταλύτη 50mg (A) Ταχύτητα μετατροπής CH<sub>4</sub> (B) Ταχύτητα μετατροπής CO<sub>2</sub> (C) Ταχύτητα παραγωγής H<sub>2</sub> (D) Ταχύτητα παραγωγής CO

Για τα δείγματα των φρέσκων καταλυτών Ροδίου, ο καταλύτης Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, φαίνεται να είναι να ενεργοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ωστόσο όχι με μεγάλη διαφορά από τον καταλύτη Rh/ACZ και τέλος ακολουθεί ο Rh/CZ (σχήμα 6.16).

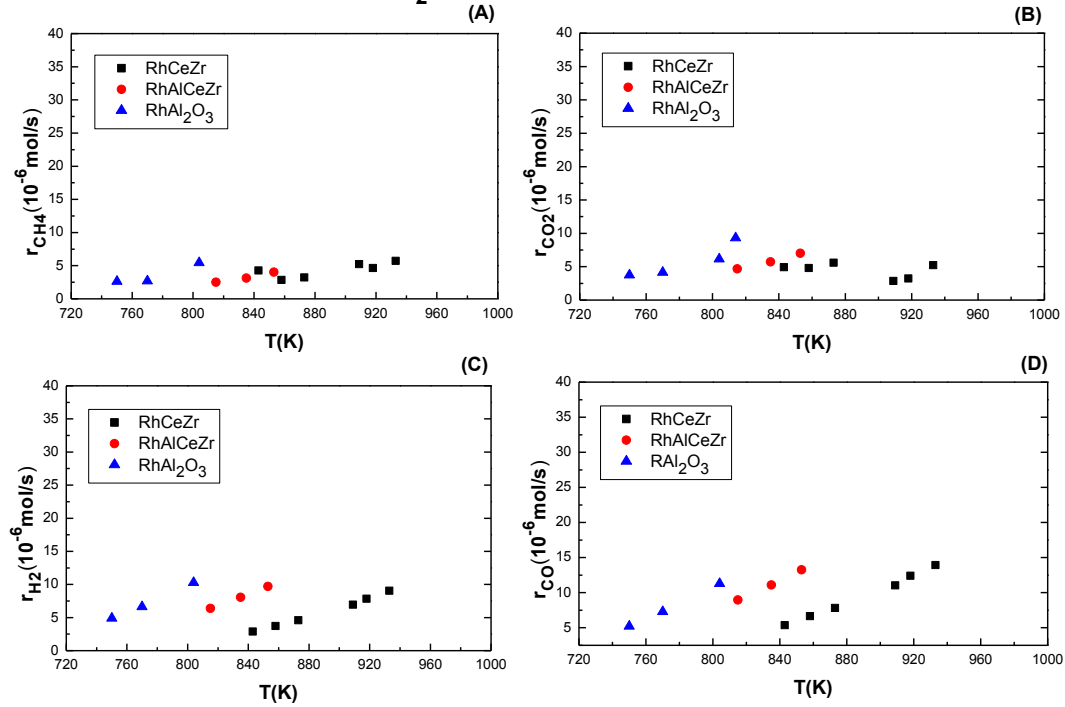
**Rodium Catalysts after aging at 750°C  
with 20% O<sub>2</sub> in He for 2h**



Σχήμα 6.17: Μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης,  $r(\text{mol/s})$  ως προς τη θερμοκρασία  $T(\text{K})$ .  $[\text{CO}_2]/[\text{CH}_4]=1/1$  Φόρτιση καταλύτη 50mg (A) Ταχύτητα μετατροπής CH<sub>4</sub> (B) Ταχύτητα μετατροπής CO<sub>2</sub> (C) Ταχύτητα παραγωγής H<sub>2</sub>(D) Ταχύτητα παραγωγής CO

Η καταλυτική συμπεριφορά του Ροδίου μετά από οξείδωση για τους φορείς που μελετώνται δείχνει να έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Συγκρίνοντας τα δείγματα των καταλυτών Ροδίου που έχουν υποστεί οξείδωση στους 750 °C (σχήμα 6.17), παρατηρείται η ίδια φθίνουσα σειρά καταλυτικής ενεργότητας με τους φρέσκους καταλύτες (σχήμα 6.16), δηλαδή  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Rh}/\text{ACZ} > \text{Ir}/\text{CZ}$ . Αντίστοιχη, εικόνα παρουσιάζουν οι καταλύτες και μετά την οξείδωση στους 850 °C και 900 °C (σχήμα 6.18, 6.19). Όλοι οι καταλύτες φαίνεται να μην χάνουν σχεδόν καθόλου την ενεργότητά τους.

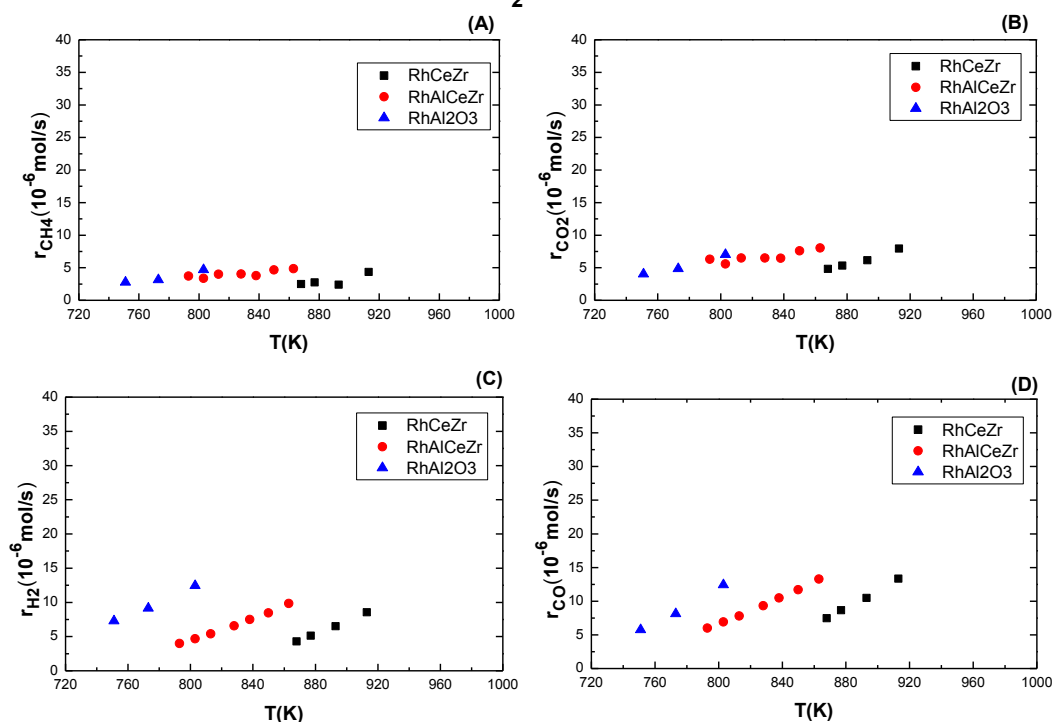
**Rodium Catalysts after aging at 850°C  
with 20% O<sub>2</sub> in He for 2h**



Σχήμα 6.18: Μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης,  $r$ (mol/s) ως προς τη θερμοκρασία  $T$ (K).  $[CO_2]/[CH_4]=1/1$  Φόρτιση καταλύτη 50mg (A) Ταχύτητα μετατροπής  $CH_4$  (B) Ταχύτητα μετατροπής  $CO_2$  (C) Ταχύτητα παραγωγής  $H_2$ (D) Ταχύτητα παραγωγής  $CO$



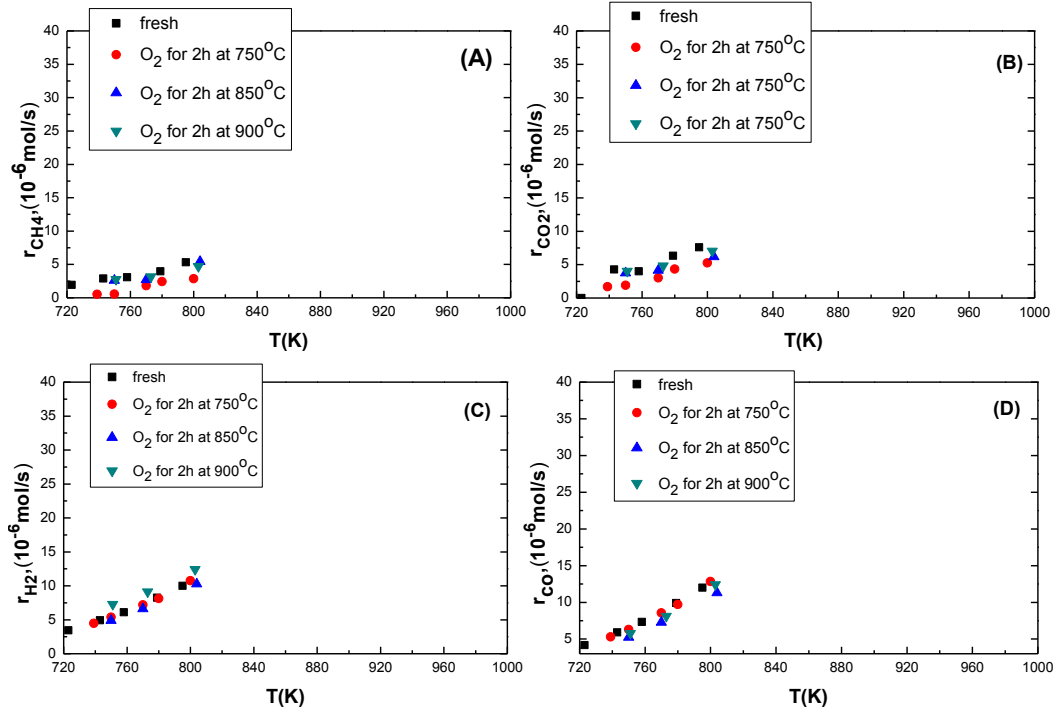
**Rodium Catalysts after aging at 900°C  
with 20% O<sub>2</sub> in He for 2h**



Σχήμα 6.19: Μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης,  $r(\text{mol/s})$  ως προς τη θερμοκρασία  $T(\text{K})$ .  $[\text{CO}_2]/[\text{CH}_4]=1/1$  Φόρτιση καταλύτη 50mg (A) Ταχύτητα μετατροπής CH<sub>4</sub> (B) Ταχύτητα μετατροπής CO<sub>2</sub> (C) Ταχύτητα παραγωγής H<sub>2</sub> (D) Ταχύτητα παραγωγής CO

Στη συνέχεια, εξετάζεται ξεχωριστά η κινητική συμπεριφορά κάθε καταλύτη Ροδίου με βάση τα διαγράμματα (σχήματα 6.20-6.22), ώστε να ληφθεί μία πιο πλήρης εικόνα για τη μείωση της ενεργότητας του κάθε καταλύτη μετά την οξείδωση που γίνεται στους 750 °C, 850 °C και 900 °C, αντίστοιχα.

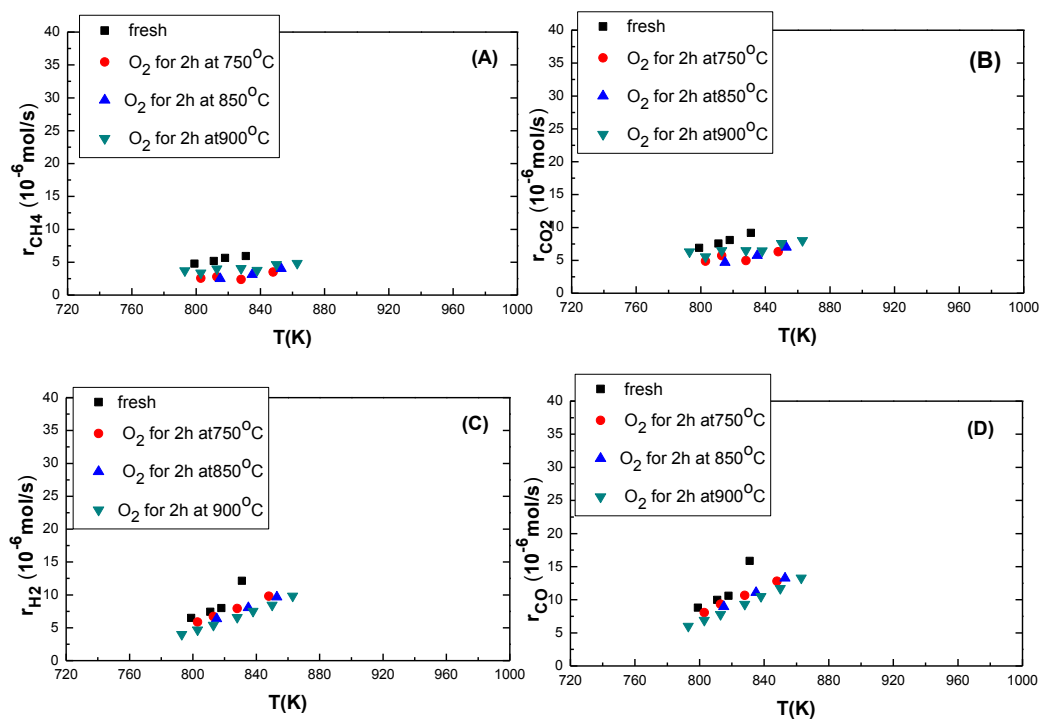
### Catalyst: 1wt%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Σχήμα 6.20: Μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης,  $r$  (mol/s) ως προς τη θερμοκρασία  $T$  (K).  $[\text{CO}_2]/[\text{CH}_4]=1/1$  Φόρτιση καταλύτη 50mg (A) Ταχύτητα μετατροπής CH<sub>4</sub> (B) Ταχύτητα μετατροπής CO<sub>2</sub> (C) Ταχύτητα παραγωγής H<sub>2</sub> (D) Ταχύτητα παραγωγής CO

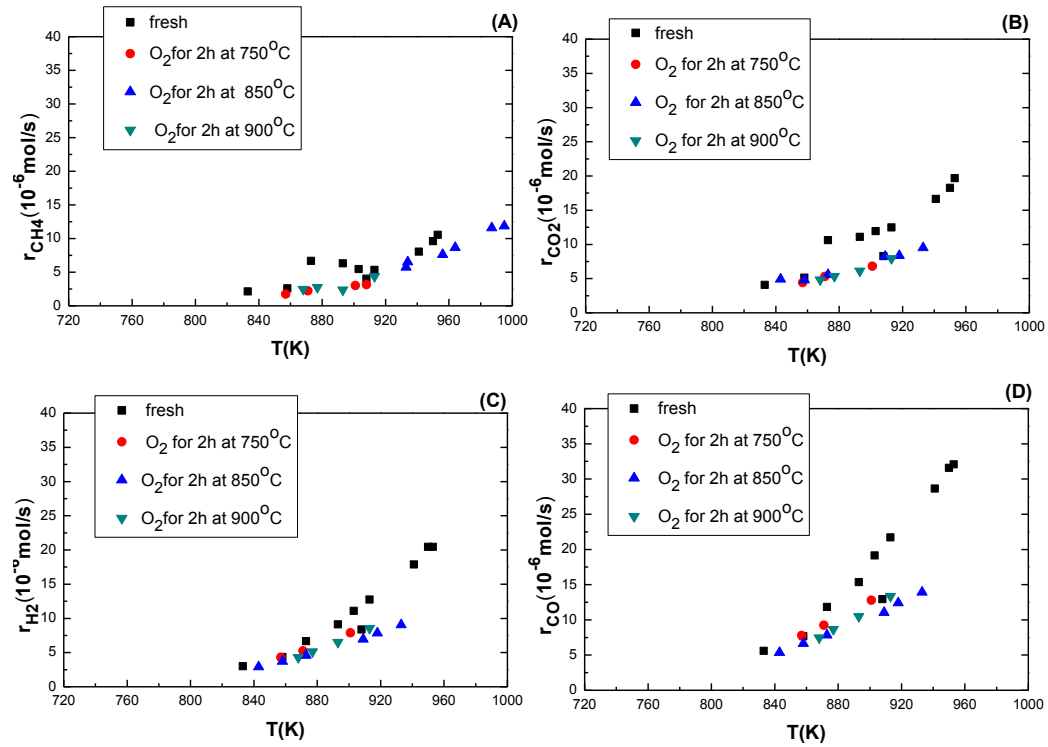
Για τον καταλύτη Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, τα αποτελέσματα είναι εντυπωσιακά. Στο σχήμα 6.20 φαίνεται ξεκάθαρα ότι ο καταλύτης Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> διατηρεί απόλυτα την ενεργότητά του μετά από τρεις διαδοχικές οξειδώσεις. Ο καταλύτης Rh/ACZ (σχήμα 6.21), είναι λίγο πιο ενεργός πριν υποστεί οξείδωση. Όμως, δε φαίνεται να χάνει την ενεργότητά του μετά από οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες, αφού στα τρία τελευταία στάδια οι επιδόσεις του είναι όμοιες. Ο καταλύτης Rh/CZ παρουσιάζει, επίσης σταθερή κινητική συμπεριφορά σε καθεμία από τις 4 καταστάσεις (σχήμα 6.22).

### Catalyst: 1wt%Rh/AlCeZr



Σχήμα 6.21: Μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης,  $r(\text{mol/s})$  ως προς τη θερμοκρασία  $T(\text{K})$ .  $[\text{CO}_2]/[\text{CH}_4]=1/1$  Φόρτιση καταλύτη 50mg (A) Ταχύτητα μετατροπής  $\text{CH}_4$  (B) Ταχύτητα μετατροπής  $\text{CO}_2$  (C) Ταχύτητα παραγωγής  $\text{H}_2$  (D) Ταχύτητα παραγωγής  $\text{CO}$

Catalyst: 1wt%Rh/CeZr



Σχήμα 2.22: Μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης,  $r(\text{mol/s})$  ως προς τη θερμοκρασία  $T(\text{K})$ .  $[\text{CO}_2]/[\text{CH}_4]=1/1$  Φόρτιση καταλύτη 50mg (A) Ταχύτητα μετατροπής  $\text{CH}_4$  (B) Ταχύτητα μετατροπής  $\text{CO}_2$  (C) Ταχύτητα παραγωγής  $\text{H}_2$  (D) Ταχύτητα παραγωγής  $\text{CO}$

## 7. Συμπεράσματα

Για την καταλυτική συμπεριφορά Ιριδίου και Ροδίου στην  $\text{CO}_2$  αναμόρφωση  $\text{CH}_4$ , και την επίδραση των φορέων Αλούμινας, Αλούμινας-Σύριας-Ζιρκόνιας και Σύριας – Ζιρκόνιας προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- ✓ Οι καταλύτες Ροδίου διατηρούν τη σταθερότητά τους για 6 ώρες συνεχούς λειτουργίας για τις συνθήκες που μελετήθηκαν ( $T=750^\circ\text{C}$ ,  $F_{\text{in}}= 100 \text{ cc/min}$ ). Επομένως, προκύπτει το συμπέρασμα ότι κανένας από τους καταλύτες Ροδίου δεν παρουσιάζει την τάση εναπόθεσης άνθρακα, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τη βιβλιογραφία. Η επίδραση του φορέα Αλούμινας, φαίνεται καλύτερη ως προς τις μετατροπές-παραγωγές διότι δίνει υψηλότερες τιμές που φτάνουν το 90%. Οι φορείς ACZ και CZ έχουν χαμηλότερη απόδοση ως προς τις μετατροπή-παραγωγή της αντίδρασης, άρα η επίδρασή τους είναι παρόμοια.
- ✓ Για τους καταλύτες Ιριδίου πιο ενεργός είναι ο  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$  και ακολουθούν οι  $\text{Ir}/\text{ACZ}$  και  $\text{Ir}/\text{CZ}$ . Η σταθερότητα των καταλυτών Ιριδίου μειώνεται και στους τρεις φορείς που μελετήθηκαν μετά από δύο διαδοχικά στάδια οξείδωσης στους  $650^\circ\text{C}$  και στους  $750^\circ\text{C}$ . Ιδιαίτερα ο καταλύτης  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , πρακτικά απενεργοποιείται μετά το 2<sup>ο</sup> στάδιο οξείδωσης με μετατροπές <10%. Το Ρόδιο, ωστόσο, παρουσιάζει σταθερότητα μετά το πέρας του 3<sup>ου</sup> σταδίου οξείδωσης, δηλαδή μετά την οξείδωσή του στους  $900^\circ\text{C}$ , και για τους τρεις φορείς. Το γεγονός αυτό προφανώς οφείλεται στην σύντηξη των κρυσταλλιτών Ιριδίου για τον καταλύτη  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , σε αντίθεση με τους καταλύτες Ροδίου, εκ των οποίων κανείς δε φαίνεται να είναι ευαίσθητος στην οξείδωση.
- ✓ Για την κινητική συμπεριφορά των καταλυτών σε διάφορες θερμοκρασίες προκύπτουν αντίστοιχα αποτελέσματα. Από τη σύγκριση των φορέων προκύπτει ότι ο φρέσκος καταλύτης  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , είναι πιο ενεργός από τους  $\text{Ir}/\text{ACZ}$  και  $\text{Ir}/\text{CZ}$ , και παρουσιάζει μεγαλύτερο ρυθμό αύξησης των ταχυτήτων μετατροπής-παραγωγής από τους υπόλοιπους. Μετά από τα δύο στάδια οξείδωσης μειώνεται η ενεργότητα και των τριών, και το σημαντικότερο ποσοστό απώλειας έχει ο  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Για τους καταλύτες Ροδίου η επίδραση των τριών φορέων, έχει γενικά καλές επιδόσεις μετά από κάθε οξείδωση. Ο πιο ενεργός είναι ο καταλύτης  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , αφού έχει τις μεγαλύτερες τιμές ρυθμών, όχι μόνο για τα φρέσκα δείγματα αλλά και μετά από την τελική οξείδωση στους  $900^\circ\text{C}$  η μείωση της ενεργότητάς του είναι σχεδόν μηδενική. Ακολουθεί ο καταλύτης  $\text{Rh}/\text{ACZ}$ , όπου και αυτός τελικά έχει πολύ μικρές απώλειες (<10%), και τέλος ο  $\text{Rh}/\text{CZ}$ . Ο  $\text{Rh}/\text{CZ}$  έχει αυξημένη ανθεκτικότητα μετά από κάθε στάδιο οξείδωσης, ωστόσο η ενεργότητά του είναι χαμηλότερη από τους υπόλοιπους.

Γενικά, οι καταλύτες Ιριδίου και Ροδίου, δεν φαίνεται να έχουν την τάση εναπόθεσης άνθρακα. Ωστόσο, για τις συνθήκες που μελετήθηκαν, οι τρεις φορείς Αλούμινα, Αλούμινα-Σύρια-Ζιρκόνια και Σύρια –Ζιρκόνια έχουν καλύτερη επίδραση

για την ενεργό φάση του Ροδίου συγκριτικά με το Ιρίδιο, ως προς την ανθεκτικότητά τους μετά από διαδοχικές οξειδώσεις, τόσο στη σταθερότητα όσο και στην ενεργότητα των καταλυτών. Επομένως, όλοι οι καταλύτες Ροδίου δε δείχνουν καμία ευαισθησία στη δηλητηρίαση από άνθρακα, ούτε στη σύντηξη των κρυσταλλινών Ροδίου. Ιδιαίτερα ο καταλύτης Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, μπορεί να είναι ένας πολλά υποσχόμενος καταλύτης για την ξηρή αναμόρφωση μεθανίου, αφού εκτός από τις ευεργετικές ιδιότητες που αναφέρθηκαν (σταθερότητα, ενεργότητα και ανθεκτικότητα) έχει και πολύ υψηλές αποδόσεις, αφού παρουσιάζει πολύ υψηλές μετατροπές-παραγωγές. Από την άλλη, ο καταλύτης Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι εξαιρετικά ευαίσθητος στην θερμική επεξεργασία υπό οξειδωτικές συνθήκες, όπου η ενεργότητά του υποβαθμίζεται σημαντικά λόγω συσσωμάτωσης των κρυσταλλινών Ir, ενώ όταν χρησιμοποιηθούν φορείς ACZ και CZ, αυτή η αρνητική εξέλιξη μειώνεται σημαντικά.

## 8. Βιβλιογραφία

1. Ιωάννης Β. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική Ρύπανση : επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες» , Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2010, Αθήνα
2. [http://ec.europa.eu/clima/sites/campaign/pdf/gases\\_el.pdf](http://ec.europa.eu/clima/sites/campaign/pdf/gases_el.pdf)
3. IPCC (2001) Climate Change: The Scientific Basis
4. Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Ειδικά Θέματα Καταλυτικών Επιφανειών και Καταλυτικών Διεργασιών για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές
5. [https://en.wikipedia.org/wiki/Greenhouse\\_gas](https://en.wikipedia.org/wiki/Greenhouse_gas)
6. Hydrogen and Syngas Production and Purification
7. Guido Busca, Heterogeneous Catalytic Materials, Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Materials
8. Heterogeneous Catalysis and Catalytic Processes Prof. K. K. Pant Department of Chemical Engineering Indian Institute of Technology, Delhi
9. [http://www.wikiwand.com/en/Energy\\_profile\\_\(chemistry\)](http://www.wikiwand.com/en/Energy_profile_(chemistry))
10. Catalytic Reforming of Biogas for Syngas Production McKenzie Primerano Kohn, COLUMBIA UNIVERSITY, 2012
11. Ashcroft AT, Cheetham AK, Green MLH, Vernon PDF. Partial oxidation of methane to synthesis gas using carbon dioxide. Nature 1991;352(6332):225–6
12. Preeti Gangadharan, Krishna C. Kanchi, Helen H. Lou (2012), Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane
13. <http://fac.ksu.edu.sa/anishf/blog/99047>
14. Γ. Γούλα, Π. Παναγιωτοπούλου, Α. Κατσώνη, Σ. Φανουριάκης, Γ. Παλιουδάκη, Χ. Παπαγεωργίου, Ε. Διαμαντόπουλος, Ι. Γεντεκάκης, Ξηρή αναμόρφωση βιοαερίου: Επίδραση του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά υποστηριγμένων μονο-και –διμεταλλικών καταλυτών ιριδίου
15. Dry reforming of methane: Influence of process parameters— A review Muhammad Usman, W.M.A.WanDaud , HazzimF.Abbas, a Department of Chemical Engineering, University of Malaya, 50603 Kuala Lumpur, Malaysia, Department of Chemical Engineering, University of Nizwa, Al Dakulaya, Oman, Renewable and Sustainable Energy Reviews 45(2015)710–744
16. Γούλα Γραμματική, Διδακτορική Διατριβή,: Κινητική, ηλεκτροκινητική συμπεριφορά και ηλεκτροδιακά φαινόμενα καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτών σε κυψελίδες καυσίμου για αντιδράσεις που σχετίζονται με τον έλεγχο ρυπογόνων εκπομπών, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2009
17. Syngas production from reforming of greenhouse gases CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> over Ni–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst: Impregnated vs. plasma-treated catalyst Nader Rahemi a,b , Mohammad Haghighi a,b,† , Ali Akbar Babaluo a,c , Somaiyeh Allahyari a,b , Mahdi Fallah Jafari d
18. Mark MF, Maier WF (1996) CO<sub>2</sub>-reforming of methane on supported Rh and Ir catalysts. J Catal 164:122–130

19. Barama S, Dupeyrat-Batit C, Capron M, Bordes-Richard E, Bakhti-Mohammed O (2009) Catalytic properties of Rh, Ni, Pd and Ce supported on Al-pillared montmorillonites in dry reforming of methane. *Catal Today* 141:385–392
20. Yentekakis I.V., Goula G., Panagiotopoulou P., Matzavinos D., Katsoni A. Diamantopoulos E., Delimitis A., *Topics in Catalysis*, submitted, 2015
21. Verykios XE (2003) Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen. *Int J Hydrog Energy* 28:1045–1063
22. Hou Z, Chen P, Fang H, Zheng X, Yashima T (2006) Production of synthesis gas via methane reforming with CO<sub>2</sub> on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts. *Int J Hydrog Energy* 31:555–561
23. Ferreira-Aparicio P, Fernandez-Garcia M, Guerrero-Ruiz A, Rodriguez-Ramos I (2000) Evaluation of the role of the metal-support interfacial centers in the dry reforming of methane on alumina-supported rhodium catalysts. *J Catal* 190:296–308
24. Ιωσηφίδης Αγαθάγγελος, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων Τμήμα Χημείας, Σύνθεση, χαρακτηρισμός και καταλυτική συμπεριφορά νανοδομημένων υλικών CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2012
25. Manoj Pudukudy and Zahira Yaakobb, Catalytic aspects of ceria-zirconia solid solution: Part-I An update in the synthesis, properties and chemical reactions of ceria zirconia solid solution
26. *Fuel Cells, Technology for Fuel Processes* , Edited by Dushyant Shekhawat II, J.J. Spivey, David A Berry I
27. [https://en.wikipedia.org/wiki/Fuel\\_cell](https://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_cell)
28. Yentekakis I.V., Papadam T. and Goula G., *Solid State Ionics* 179:1521 (2008)
29. <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/cs/c3cs60395d#!divAbstract>