



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

*Επίδραση του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά  
καταλυτών με βάση το Ir κατά την ξηρή αναμόρφωση  
του βιοαερίου*

ΠΑΛΙΟΥΔΑΚΗ ΓΕΩΡΓΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΓΕΝΤΕΚΑΚΗΣ Ι.

ΧΑΝΙΑ 2016

# ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

---

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, με τίτλο «Επίδραση του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά καταλυτών με βάση το Ir κατά την ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου», εκπονήθηκε στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης, ως μέρος του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική».

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κύριο Γεντεκάκη Ιωάννη για την ανάθεση του θέματος της μεταπτυχιακής διατριβής μου, την υποστήριξή του και την πολύτιμη βοήθειά του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησής της. Θεωρώ τη συμμετοχή μου στην παρούσα έρευνα πολύτιμη εμπειρία και εφόδιο, και ως εκ τούτου τον ευχαριστώ ιδιαίτερα που με δέχτηκε να εργαστώ δίπλα στην επιστημονική του ομάδα.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς επιτροπής, Καθηγητή κύριο Ξεκουκουλωτάκη Νίκο και Επίκουρη Καθηγήτρια κ. Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, για την παρουσία τους στην υποστήριξη της μεταπτυχιακής μου διατριβής.

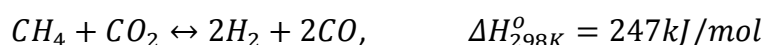
Την Δρ. Γούλα Γραμματική θέλω να ευχαριστήσω θερμά για την βοήθεια και υποστήριξη σε όλη τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων και στην αποπεράτωση της παρούσας εργασίας. Η άψογη συνεργασία και η αμέριστη συμπαράστασή της συνέβαλαν σε μεγάλο βαθμό στην ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής διατριβής. Επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον Σωτήρη Φανουργιάκη, του οποίου η συμμετοχή στην πειραματική διαδικασία κατά τις βραδινές ώρες ήταν πολύτιμη βοήθεια, καθώς επίσης και σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών για το ευχάριστο κλίμα και την άψογη συνεργασία.

Θέλω, τέλος, να ευχαριστήσω τους γονείς μου, χωρίς την υποστήριξη των οποίων δεν θα ήμουν σε θέση να ολοκληρώσω αυτή τη στιγμή το Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Ειδίκευσης.

# ΠΕΡΙΛΗΨΗ

---

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία στοχεύει στην πειραματική μελέτη καταλυτών Ir, στηριγμένων σε διάφορους φορείς, ως προς την απόδοσή τους κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου. Οι φορείς που ερευνήθηκαν είναι η αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) και τα τροποποιημένα οξείδια του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ) και του ζirkονίου ( $\text{ZrO}_2$ ). Η ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου αξιοποιεί ταυτόχρονα το βιοαέριο και το διοξείδιο του άνθρακα, δύο εξαιρετικά σημαντικούς ρύπους, προς παραγωγή αερίου σύνθεσης σύμφωνα με την αντίδραση:



Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν οι καταλύτες 1%Ir/GDC, 1%Ir/YSZ και 1%Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Μέσα από τη διεξαγωγή πειραμάτων καταλυτικής απόδοσης και σταθερότητας επιδιώκεται να εντοπιστεί ο βαθμός στον οποίο ο φορέας επιδρά στην εγγενή ενεργότητα του ιριδίου, αλλά και στη σταθερότητα που επιδεικνύει ο καταλύτης σε παρατεταμένες συνθήκες λειτουργίας.

Συμπερασματικά, και οι τρεις καταλύτες έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά την μετατροπή των αντιδρώντων και παραγωγή προϊόντων. Επιπλέον, επέδειξαν σημαντική σταθερότητα σε μεγάλους χρόνους λειτουργίας, γεγονός που υποδηλώνει την αντίσταση των καταλυτών ιριδίου στην εναπόθεση άνθρακα.

Ωστόσο, δεν παρατηρήθηκαν επιδράσεις των φορέων στην εγγενή ενεργότητα του ιριδίου, καθώς δεν εμφανίζονται αξιοσημείωτες διαφορές στις αποδόσεις και τη σταθερότητα των τριών καταλυτών. Αυτό που κρίνεται ιδιαίτερα σημαντικό σαν συμπέρασμα της παρούσας έρευνας προέρχεται από τα πειράματα επαναλαμβανόμενων κύκλων οξείδωσης – αναγωγής. Στα πειράματα αυτά παρατηρήθηκε υψηλή σταθερότητα του Ir σε κύκλους οξείδωσης - αναγωγής όταν αυτό είναι υποστηριγμένο στον φορέα που εμπεριέχει  $\text{CeO}_2$ , σε αντίθεση με τους άλλους δύο φορείς οι οποίοι δεν φαίνεται να επιδεικνύουν καμιά προστατευτική

ικανότητα του καταλύτη. Ο καταλύτης τείνει να απενεργοποιηθεί εντελώς μετά την εφαρμογή δύο κύκλων αναγωγής – οξείδωσης και ειδικότερα στην περίπτωση του φορέα YSZ. Η ιδιότητα αυτή του τροποποιημένου οξειδίου του δημητρίου είναι υψηλού πρακτικού ενδιαφέροντος, καθόσον κύκλοι οξείδωσης - αναγωγής ακολουθούνται συχνά στη βιομηχανική πρακτική για την ανάκτηση καταλυτών αναμόρφωσης υδρογονανθράκων που έχουν υποστεί εκτεταμένη απενεργοποίηση από εναπόθεση άνθρακα.

# ABSTRACT

---

This MSc thesis aims at an experimental study of Ir catalysts, supported on various carriers for their performance, during the reaction of the dry reforming of biogas. Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), modified cerium oxide (CeO<sub>2</sub>) and zirconia oxide (ZrO<sub>2</sub>), are the three carriers involved in the study. The dry reforming of biogas utilizes biogas and carbon dioxide simultaneously, two extremely important pollutants for the production of composition gas, according to the following reaction:



To be more precise, this study involves 1%Ir/GDC, 1%Ir/YSZ and 1%Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Through conducting catalytic performance and stability experiments, it was aimed to be identified, not only the extent to which the carrier acts in the intrinsic activity of iridium, but also the stability exhibited by the catalyst over extended operating conditions.

In conclusion, all three catalysts led to satisfactory results in the conversion of the reactants and the production of the products. Furthermore, they exhibited sustainable stability in long operating times, which indicates the resistance of iridium catalysts on carbon deposition.

However, there were no effects of carriers in intrinsic activity of iridium, as they exhibit insignificant differences in performance and stability of the three catalysts. One of the most remarkable conclusions of this study comes from the repeated cycles of oxidation – reduction experiments. During these experiments, it was observed extreme stability of Ir in oxidation – reduction cycles, when it is supported on carrier containing CeO<sub>2</sub>. The remaining two carriers do not seem to feature any protective capacity of the catalyst. The catalyst though tends to be deactivated completely after applying in two reduction – oxidation cycles. This is observed particularly in the case of YSZ. This particular property of cerium oxide is

practically significant, since oxidation – reduction cycles are often used in industrial practice to recover hydrocarbon reforming catalysts that have undergone extensive deactivation by carbon deposition.

# ΠΡΟΛΟΓΟΣ

---

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή με τίτλο «*Επίδραση του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά καταλυτών με βάση το Ir κατά την ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου*» έχει ως στόχο την μελέτη της συμπεριφοράς καταλυτών ιριδίου βασισμένων σε διάφορους φορείς, κατά την ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου. Στα πλαίσια των παραπάνω η διάρθρωση της εργασίας είναι η εξής:

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται κάποια βασικά βιβλιογραφικά δεδομένα, όσον αφορά το βιοαέριο, τις διαθέσιμες τεχνολογίες αξιοποίησής του και το παραγόμενο αέριο σύνθεσης. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη διαθέσιμη βιβλιογραφία για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου και για τους διαθέσιμους προς χρήση καταλύτες στη συγκεκριμένη τεχνολογία.

Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων. Παρουσιάζεται ο τρόπος παρασκευής των υπό μελέτη καταλυτών και εν συνεχεία η πειραματική διάταξη στην οποία πραγματοποιήθηκε η σειρά των πειραμάτων.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται υπό μορφή πινάκων και διαγραμμάτων τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την διεξαγωγή των πειραμάτων. Δίνονται αναλυτικά όλες οι μετρήσεις για κάθε έναν από τους καταλύτες που μελετήθηκαν.

Στο τέταρτο κεφάλαιο σχολιάζονται τα αποτελέσματα της έρευνας, ώστε να εξαχθούν τα απαραίτητα συμπεράσματα και εν κατακλείδι γίνονται κάποιες προτάσεις για μελλοντική ανάπτυξη της έρευνας.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

---

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	I
ABSTRACT.....	III
ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....	V
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ .....	VI
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	VIII
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ .....	IX
ΚΕΦΑΛΑΙΟ I: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ-ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	1
I.1 Εισαγωγή .....	1
I.2 Φυσικό αέριο και βιοαέριο .....	1
I.3 Αέριο σύνθεσης.....	5
I.3.1 Διεργασίες παραγωγής αερίου σύνθεσης από CH <sub>4</sub> .....	6
I.4 Ξηρή αναμόρφωση μεθανίου .....	9
I.5 Εναπόθεση άνθρακα .....	12
I.6 Επιλογή καταλυτών .....	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ II: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ .....	18
II.1 Εισαγωγή .....	18
II.2 Παρασκευή καταλυτών .....	18
II.2.1 Παρασκευή 1%Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	19
II.2.2. Παρασκευή 1%Ir/YSZ.....	20
II.2.3 Παρασκευή 1%Ir/GDC .....	21
II.3 Πειραματική διάταξη .....	22
II.4 Περιγραφή πειραμάτων .....	25
II.4.1 Πειράματα καταλυτικής απόδοσης και σταθερότητας .....	25
II.4.2 Πειράματα έναυσης (light-off) .....	26
II.4.3 Πειράματα διεξαγωγής της αντίδρασης σε διάφορες αναλογίες τροφοδοσίας... ..	26
II.4.4 Κύκλοι οξειδωσης/αναγωγής.....	27



<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ III: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....</b>	<b>28</b>
III.1 Εισαγωγή .....	28
III.2 Παρουσίαση Αποτελεσμάτων καταλύτη Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	29
III.3 Παρουσίαση Αποτελεσμάτων καταλύτη Ir/GDC.....	35
III.4 Παρουσίαση Αποτελεσμάτων καταλύτη Ir/YSZ .....	41
III.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΟΥ BET .....	47
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>48</b>
IV.1 Εισαγωγή.....	48
IV.2 Σχολιασμός αποτελεσμάτων.....	48
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>51</b>

# ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

---

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 1:</b> Αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την αναμόρφωση του $\text{CH}_4$ με $\text{O}_2$ .....	8
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 2:</b> Αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την ξηρή αναμόρφωση του $\text{CH}_4$ ..	11
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 3:</b> Αναλυτικές συνθέσεις των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν.....	22
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 4:</b> Συστάσεις προϊόντων και αντιδρώντων κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου για τον καταλύτη $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $T = 750^\circ\text{C}$ ).....	30
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 5:</b> Συστάσεις προϊόντων και αντιδρώντων κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου για τον καταλύτη $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , $T = 400 - 840^\circ\text{C}$ .....	31
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 6:</b> Μετατροπή προϊόντων και αντιδρώντων σε διαφορετικές αναλογίες τροφοδοσίας για τον καταλύτη $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , $T = 750^\circ\text{C}$ .....	33
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7:</b> Ποσοστά μετατροπής/παραγωγής προϊόντων και αντιδρώντων κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου για τον καταλύτη $\text{Ir}/\text{GDC}$ ( $T = 750^\circ\text{C}$ ).....	36
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 8:</b> Συστάσεις προϊόντων και αντιδρώντων κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου για τον καταλύτη $\text{Ir}/\text{GDC}$ , $T = 400 - 840^\circ\text{C}$ .....	37
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 9:</b> Μετατροπή προϊόντων και αντιδρώντων σε διαφορετικές αναλογίες τροφοδοσίας για τον καταλύτη $\text{Ir}/\text{GDC}$ , $T = 750^\circ\text{C}$ .....	39
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 10:</b> Συστάσεις προϊόντων και αντιδρώντων κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου για τον καταλύτη $\text{Ir}/\text{YSZ}$ ( $T = 750^\circ\text{C}$ ).....	41
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 11:</b> Συστάσεις προϊόντων και αντιδρώντων κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου για τον καταλύτη $\text{Ir}/\text{YSZ}$ σε διάφορες θερμοκρασίες.....	43
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 12:</b> Μετατροπή προϊόντων και αντιδρώντων σε διαφορετικές αναλογίες τροφοδοσίας για τον καταλύτη $\text{Ir}/\text{YSZ}$ , $T = 750^\circ\text{C}$ .....	45
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 13:</b> Επιφάνεια BET και πορώδες των υπό εξέταση καταλυτών.....	47

# ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

<b>ΣΧΗΜΑ 1:</b> Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης .....	24
<b>ΣΧΗΜΑ 2:</b> Φωτογραφία πειραματικής διάταξης.....	25
<b>ΣΧΗΜΑ 3:</b> Καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ως προς τον χρόνο, $T = 750^{\circ}\text{C}$ , $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.8/1$ , $F_{t,in}=50\text{ cm}^3/\text{min}$ .....	29
<b>ΣΧΗΜΑ 4:</b> Καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> για $T = 400 - 840^{\circ}\text{C}$ , $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.8/1$ , $F_{t,in}=50\text{ cm}^3/\text{min}$ .....	32
<b>ΣΧΗΜΑ 5:</b> Καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη 1%Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> για διαφορετικές συστάσεις τροφοδοσίας, $T = 750^{\circ}\text{C}$ , $F_{t,in}=50\text{ cm}^3/\text{min}$ .....	33
<b>ΣΧΗΜΑ 6:</b> Πειράματα σταθερότητας καταλύτη 1%Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> σε εναλλαγή συνθηκών προεπεξεργασίας, $T = 750^{\circ}\text{C}$ , $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.8/1$ , $F_{t,in}=50\text{ cm}^3/\text{min}$ .....	34
<b>ΣΧΗΜΑ 7:</b> Καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη Ir/GDC ως προς τον χρόνο, $T = 750^{\circ}\text{C}$ , $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.8/1$ , $F_{t,in}=50\text{ cm}^3/\text{min}$ .....	35
<b>ΣΧΗΜΑ 8:</b> Καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη Ir/GDC για διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης, $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.8/1$ , $F_{t,in}=50\text{ cm}^3/\text{min}$ .....	38
<b>ΣΧΗΜΑ 9:</b> Καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη 1%Ir/GDC για διαφορετικές συστάσεις τροφοδοσίας, $T = 750^{\circ}\text{C}$ , $F_{t,in}=50\text{ cm}^3/\text{min}$ .....	39
<b>ΣΧΗΜΑ 10:</b> Πειράματα σταθερότητας καταλύτη 1%Ir/GDC σε εναλλαγές συνθηκών προεπεξεργασίας, $T = 750^{\circ}\text{C}$ , $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.8/1$ , $F_{t,in}=50\text{ cm}^3/\text{min}$ .....	40
<b>ΣΧΗΜΑ 11:</b> Καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη Ir/YSZ ως προς τον χρόνο, $T = 750^{\circ}\text{C}$ , $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.8/1$ , $F_{t,in}=50\text{ cm}^3/\text{min}$ .....	41
<b>ΣΧΗΜΑ 12:</b> Καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη Ir/YSZ για διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης, $T = 750^{\circ}\text{C}$ , $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.8/1$ , $F_{t,in}=50\text{ cm}^3/\text{min}$ .....	44
<b>ΣΧΗΜΑ 13:</b> Καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη 1%Ir/YSZ για διαφορετικές συστάσεις τροφοδοσίας, $T = 750^{\circ}\text{C}$ , $F_{t,in}=50\text{ cm}^3/\text{min}$ .....	45
<b>ΣΧΗΜΑ 14:</b> Πειράματα σταθερότητας καταλύτη 1%Ir/YSZ σε εναλλαγές συνθηκών προεπεξεργασίας, $T = 750^{\circ}\text{C}$ , $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.8/1$ , $F_{t,in}=50\text{ cm}^3/\text{min}$ .....	46

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ-ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ

## ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

---

### I.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι συγκεντρώσεις αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα, όπως είναι το μονοξείδιο του αζώτου (NO), το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>), οι χλωροφθοράνθρακες (CFC), έχουν αυξηθεί δραματικά τις τελευταίες δεκαετίες. Οι ανθρωπογενείς εκπομπές έχουν εγείρει μια παγκόσμια ανησυχία για τις τρέχουσες τεχνολογικές πρακτικές. Ως εκ τούτου, το πεδίο ενδιαφέροντος περιλαμβάνει την εκπομπή, εκμετάλλευση και απομάκρυνση των CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub>, καθώς και την επίδραση των αερίων αυτών στην ατμόσφαιρα. Ωστόσο, το γενικό ενδιαφέρον της μηχανικής έγκειται σε διαδικασίες, στις οποίες το CH<sub>4</sub> και το CO<sub>2</sub> αντιδρούν προς παραγωγή αερίου σύνθεσης (CO + H<sub>2</sub>) και συνεπώς υδρογόνου. Στο παρόν κεφάλαιο δίνεται μία συνοπτική περιγραφή των τρόπων αξιοποίησης του μεθανίου προς παραγωγή αερίου σύνθεσης και μία σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση των καταλυτών που έχουν αναπτυχθεί για χρήση στις διεργασίες αναμόρφωσης του μεθανίου.

### I.2 ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ ΚΑΙ ΒΙΟΑΕΡΙΟ

Καθώς οι ενεργειακές απαιτήσεις αυξάνονται ραγδαία τις τελευταίες δεκαετίες, η ανάγκη για χρήση περιβαλλοντικά φιλικών καυσίμων με υψηλή διαθεσιμότητα κρίνεται επιτακτική. Το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>) χρησιμοποιείται ευρέως τα τελευταία χρόνια, καθώς θεωρείται πλέον μια σημαντική πηγή ενέργειας, ενώ παράλληλα αποτελεί και σημαντική πρώτη ύλη για την πετροχημική βιομηχανία. Ανάμεσα στα πολλά του πλεονεκτήματα βρίσκεται σαφώς η διαθεσιμότητά του σε μεγάλες ποσότητες στη φύση, ενώ παράλληλα παράγεται και από διάφορες ανθρωπογενείς πηγές, όπως χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων και

διάφορες αναερόβιες επεξεργασίες αποβλήτων. Παρότι η αξία του ως καύσιμο κρίνεται αναμφισβήτητη, η ανεξέλεγκτη απόρριψή του στην ατμόσφαιρα, καθώς και η ανεξέλεγκτη καύση του μπορεί να προκαλέσουν σοβαρή ατμοσφαιρική ρύπανση. Ως γνωστόν το μεθάνιο και τα προϊόντα της καύσης του αποτελούν σημαντικά αέρια του θερμοκηπίου, και εξαιτίας αυτού είναι μία σημαντική περιβαλλοντική απειλή. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τα οφέλη που μπορεί να προσφέρει τόσο σε ενεργειακό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο, έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη ποικίλων διεργασιών για την αποδοτική εκμετάλλευση και αξιοποίησή του [1].

Το μεθάνιο συναντάται συνήθως ως το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου και του βιοαερίου. Πρώτιστα το φυσικό αέριο, αλλά τα τελευταία χρόνια και το βιοαέριο, έχουν λάβει ιδιαίτερη προσοχή, κυρίως λόγω των έντονων ενεργειακών και περιβαλλοντικών ζητημάτων που εγείρονται από την χρήση του πετρελαίου και του άνθρακα. Έτσι η χρήση τους ως πηγές ενέργειας, αλλά και η ανάπτυξη νέων τεχνολογιών με υψηλές αποδόσεις μετατροπής ενέργειας, είναι αντικείμενα παγκοσμίου ενδιαφέροντος [1].

Το φυσικό αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την παραγωγή ενέργειας και αποτελεί μια φθηνή και σε μεγάλη διαθεσιμότητα πρώτη ύλη, αφού βρίσκεται σε μεγάλα αποθέματα στη φύση. Παράλληλα, αποτελεί την πλέον ελκυστική πρώτη ύλη για την βιομηχανία παραγωγής ποικίλων χημικών προϊόντων, αφού εκτός από την παραγωγή ενέργειας μέσω της καύσης του, μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά από την πετροχημική βιομηχανία για την παραγωγή ανώτερων υδρογονανθράκων και οξυγονωμένων προϊόντων, είτε άμεσα με την αναβάθμισή του είτε έμμεσα με την μετατροπή του σε αέριο σύνθεσης [1]. Το γεγονός ότι το φυσικό αέριο μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή  $H_2$  και αερίου σύνθεσης ( $H_2+CO$ ) είναι μείζονος σημασίας. Η μετατροπή του σε αέριο σύνθεσης μέσω των διεργασιών αναμόρφωσης αποτελεί σημαντικό κομμάτι για την πετροχημική βιομηχανία, καθώς το αέριο σύνθεσης είναι αδιαμφισβήτητα η κύρια πρώτη ύλη για να παραχθεί τελικά ένα ευρύ φάσμα χημικών προϊόντων [2].

Το βιοαέριο συγκαταλέγεται στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και θεωρείται περιβαλλοντικά φιλικό. Είναι ένα αέριο μίγμα με κύρια συστατικά το

μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα. Έρευνες που έχουν δημοσιευτεί πρόσφατα προωθούν την παραγωγή ενέργειας από βιοαέριο προερχόμενο από βιομάζα. Τις τελευταίες δεκαετίες παράγεται εκτεταμένα κυρίως από διάφορες βιολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων (αστικών και βιομηχανικών), κατά την αποσύνθεση του οργανικού κλάσματος των στερεών αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων, καθώς και από την επεξεργασία αγροτικών και ζωικών αποβλήτων. Ωστόσο, την πιο σημαντική πηγή παραγωγής βιοαερίου αποτελεί η αναερόβια βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων [2].

Η σύσταση του βιοαερίου, και κυρίως όσον αφορά στην αναλογία των  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ , ποικίλλει σημαντικά. Η διαφοροποίηση αυτή εξαρτάται σημαντικά τόσο από την τοποθεσία όσο και από την χρονική περίοδο παραγωγής του, οπότε και διαφέρουν οι πηγές και το είδος των αποβλήτων. Το βιοαέριο παρουσιάζει συνήθως τις ακόλουθες διακυμάνσεις στην σύστασή του [1,2]:

- $\text{CH}_4 = 50\text{-}70\%$ ,
- $\text{CO}_2 = 25\text{-}50\%$ ,
- $\text{H}_2 = 1\text{-}5\%$  και
- $\text{N}_2 = 0.3\text{-}3\%$

Επιπλέον μπορεί να εμπεριέχει και κάποιες δευτερεύουσες ουσίες σε μικρές συνήθως ποσότητες, και ειδικότερα αμμωνία ( $\text{NH}_3 = 80\text{-}400\text{ppm}$ ), υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S} = 1000\text{-}3000\text{ppm}$ , και σε κάποιες περιπτώσεις και παραπάνω, αφού έχει αναφερθεί μέχρι και  $5.7\%$   $\text{H}_2\text{S}$  στο βιοαέριο) και αλογονίδια [1].

Μια τυπική σύσταση του βιοαερίου εμφανίζει  $60\%$   $\text{CH}_4$  και  $40\%$   $\text{CO}_2$ , αλλά ανάλογα με τις συνθήκες είναι δυνατόν να προκύψει και βιοαέριο περιεκτικότητας  $80\%$  σε  $\text{CH}_4$  μέσω της αναερόβιας χώνευσης οργανικών αποβλήτων, το οποίο μπορεί να αποτελέσει ένα πολύ ποιοτικό καύσιμο [3]. Η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε  $\text{CH}_4$  καθορίζει ουσιαστικά και την ποιότητά του. Όταν το βιοαέριο

παρουσιάζει χαμηλά επίπεδα  $\text{CH}_4$  (<50%) ονομάζεται φτωχό ή οξειδωτικό και θεωρείται χαμηλής ποιότητας, ενώ στην αντίθετη περίπτωση ( $\text{CH}_4$ >50%) ονομάζεται πλούσιο ή αναγωγικό και αποτελεί βιοαέριο υψηλής ποιότητας [1].

Η ενεργειακή εκμετάλλευση του παραγόμενου βιοαερίου πραγματοποιείται συνήθως με χρήση ειδικών καυστήρων, οι οποίοι οδηγούν κυρίως στην παραγωγή θερμότητας. Η εκμετάλλευση και αξιοποίησή του, όμως, με αυτό τον τρόπο δεν αποτελεί την πιο ενδεδειγμένη πιθανή επιλογή, καθώς αποδίδει χαμηλής ποιότητας ενέργεια (θερμότητα), αξιοποιήσιμη με πολύ μικρό συντελεστή απόδοσης (<30%). Παράλληλα, η λειτουργία των συμβατικών καυστήρων εμφανίζεται προβληματική όταν το βιοαέριο είναι χαμηλής ποιότητας, αφού αυτοί αδυνατούν να λειτουργήσουν αποτελεσματικά σε χαμηλά επίπεδα μεθανίου [3]. Σε αυτές τις περιπτώσεις το φτωχό βιοαέριο απορρίπτεται στην ατμόσφαιρα, εντείνοντας έτσι το ζήτημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Ωστόσο, το βιοαέριο παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα συγκριτικά με το φυσικό αέριο [1]:

- ✓ Είναι γηγενές και ευπροσάρμοστο,
- ✓ Δεν εμπεριέχει άλλους υδρογονάνθρακες εκτός του μεθανίου,
- ✓ Αποτελείται σε μεγάλο μέρος και από  $\text{CO}_2$  που είναι χρήσιμο για την αναμόρφωσή του,
- ✓ Αντιπροσωπεύει ένα απόθεμα ανανεώσιμης ενέργειας
- ✓ Είναι φτηνό και ευρέως διαθέσιμο

Παράλληλα με την παραδοσιακή αξιοποίησή του για παραγωγή θερμότητας, πολλές έρευνες στρέφονται στην εύρεση αποδοτικών και καινοτόμων χρήσεων του για την παραγωγή ενέργειας και μάλιστα υψηλής ποιότητας. Επιπλέον, η ικανοποιητική και αποδοτική ενεργειακή αξιοποίηση του βιοαερίου θεωρείται ότι συμβάλλει και στην μείωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης και συγκεκριμένα στη μείωση των αέριων εκπομπών των  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$ , τα οποία επιβαρύνουν έντονα το φαινόμενο του θερμοκηπίου [4]. Τέλος, είναι προφανές ότι η εκμετάλλευση του

βιοαερίου μέσω της διεργασίας της αναμόρφωσης μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή του αερίου σύνθεσης, όπως και στην περίπτωση του φυσικού αερίου.

### **I.3 ΑΕΡΙΟ ΣΥΝΘΕΣΗΣ**

Τα τελευταία χρόνια το υδρογόνο ελκύει το παγκόσμιο ενδιαφέρον ως ένας εξαιρετικός φορέας ενέργειας. Οι διαθέσιμες τεχνολογίες για την παραγωγή και απομόνωση του βελτιώνονται και ενισχύονται συνεχώς με στόχο την ενσωμάτωση του ως βασικό καύσιμο σε στατικές και κινητές εφαρμογές, όπως είναι οι κυψέλες καυσίμου [5]. Ανάμεσα στις πιθανές πηγές παραγωγής υδρογόνου σημαντική θέση κατέχει το φυσικό αέριο, το οποίο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο, καθώς είναι καθαρό, υπάρχει σε αφθονία και μπορεί εύκολα να μετατραπεί σε  $H_2$  [6].

Το αέριο σύνθεσης είναι ένα μίγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα, με μικρές συνήθως προσμίξεις διοξειδίου του άνθρακα. Η σύστασή του σε  $CO$  και  $H_2$  δεν είναι σταθερή και εξαρτάται από την προέλευσή του [1]. Το αέριο σύνθεσης αποτελεί ένα σημαντικό ενδιάμεσο χημικό προϊόν για τη σύνθεση διαφόρων καυσίμων και χημικών ουσιών [5]. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παραχθούν υψηλής καθαρότητας ρεύματα  $H_2$  και  $CO$ , καθώς και διάφορα χημικά προϊόντα και συνθετικά καύσιμα, όπως υδρογονάνθρακες, οξυγονωμένες ενώσεις και πολυανθρακικές ενώσεις, μέσω υψηλής εκλεκτικότητας διεργασιών σύνθεσης. Ανάλογα με τις συνθήκες της εφαρμοζόμενης αντίδρασης και τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη, διάφορα πολύτιμα χημικά προϊόντα μπορούν να παραχθούν. Επιπλέον, το αέριο σύνθεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις αντιδράσεις σύνθεσης Fischer-Tropsch, οι οποίες μπορούν να παράγουν ένα ευρύ φάσμα υδρογονανθράκων [1,5,6].

Η παραγωγή του αερίου σύνθεσης μπορεί να βασίζεται στον άνθρακα, στο φυσικό αέριο ή το βιοαέριο, αλλά και σε ανώτερους υδρογονάνθρακες. Το φυσικό αέριο και οι ανώτεροι υδρογονάνθρακες είναι η κύρια πρώτη ύλη για το αέριο σύνθεσης, λόγω του μικρότερου κόστους που εμφανίζουν σε σχέση με τις εγκαταστάσεις και τις διεργασίες που απαιτούνται για την χρήση του άνθρακα [1,6]. Οι απαιτούμενες ιδιότητες του αερίου σύνθεσης διαφέρουν ανάλογα με την



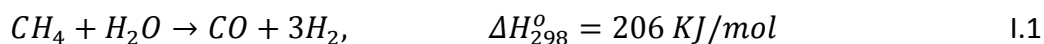
διαδικασία επεξεργασίας και σύνθεσης για την οποία προορίζεται, και για αυτόν τον λόγο κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική η ρύθμιση του λόγου  $H_2/CO$  στα επιθυμητά επίπεδα για την αποδοτική περαιτέρω αξιοποίησή του [1].

### *1.3.1 Διεργασίες παραγωγής αερίου σύνθεσης από $CH_4$*

Τα μίγματα  $H_2+CO$ , το  $CO$  και κυρίως το  $H_2$  αποτελούν θεμελιώδη καύσιμα για τις κυψελίδες καυσίμου. Οι αντιδράσεις, λοιπόν, της καταλυτικής αναμόρφωσης του φυσικού αερίου και του βιοαερίου σε συνδυασμό με τις κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη μπορούν να οδηγήσουν στην παραγωγή αερίου σύνθεσης και κυρίως στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας συνδυάζοντας ταυτόχρονα υψηλό συντελεστή απόδοσης. Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη αποτελούν την πλέον ενδεδειγμένη και υποσχόμενη τεχνολογία για την αποδοτική αξιοποίηση του φυσικού αερίου και του βιοαερίου. Μεγάλος αριθμός ερευνών επικεντρώνεται πλέον στην χρήση του βιοαερίου ως απευθείας καύσιμο σε SOFCs για την άμεση παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Οι αντιδράσεις αναμόρφωσης του  $CH_4$  είναι ουσιαστικά αντιδράσεις οξείδωσης. Όταν η οξείδωση πραγματοποιείται με υδρατμό ( $H_2O$ ) η αντίδραση ονομάζεται αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό. Στην περίπτωση όπου η οξείδωση πραγματοποιείται με  $O_2$  λαμβάνει χώρα η αναμόρφωση του μεθανίου με οξυγόνο, ενώ όταν η οξείδωση πραγματοποιείται με  $CO_2$ , λαμβάνει χώρα η λεγόμενη ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου ή αναμόρφωση από διοξείδιο του άνθρακα [1].

Η αναμόρφωση με ατμό είναι η πλέον προτιμώμενη σε βιομηχανικές διεργασίες για την παραγωγή υδρογόνου και αερίου σύνθεσης. Η αντίδραση αυτή παράγει αέριο σύνθεσης με λόγο  $H_2/CO$  ίσο με 3, ο οποίος είναι πολύ υψηλός συγκριτικά με τις υπόλοιπες αντιδράσεις αναμόρφωσης. Η αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό απαιτεί πολύ υψηλές ποσότητες ενέργειας. Η διεργασία περιλαμβάνει και την αναμόρφωση του μεθανίου, αλλά και την αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου. Η αντίδραση που περιγράφει γενικά την μετατροπή του μεθανίου με ατμό είναι η ακόλουθη [6]:



Η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου είναι μία ελαφρώς εξώθερμη αντίδραση και περιγράφεται από την εξίσωση I.2:



Η παραπάνω αντίδραση αυξάνει την παραγωγή υδρογόνου και μειώνει το προβλεπόμενο CO [6].

Ως εναλλακτική ερευνάται και η αναμόρφωση του μεθανίου με οξυγόνο. Η μερική οξείδωση του μεθανίου είναι μία ελαφρώς εξώθερμη αντίδραση και παράγει αέριο σύνθεσης με λόγο  $H_2/CO$  περίπου ίσο με 2. Οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αναμόρφωση με οξυγόνο δίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 1 [7].

Το μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον που εκδηλώνεται για την ανάπτυξη των τεχνολογιών αυτών έγκειται αρχικά στο μεγάλο εύρος χρήσεων του αερίου σύνθεσης στην τροφοδοσία σημαντικών βιομηχανικών διεργασιών. Επιπλέον, όμως, πολύ σημαντική είναι και η προοπτική της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας μέσω των κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη με την χρήση μιας φτηνής και διαθέσιμης πρώτης ύλης, όπως είναι το μεθάνιο.

Όπως προαναφέρθηκε, η πιο συνηθισμένη και ευρέως χρησιμοποιούμενη διεργασία αναμόρφωσης, ειδικά σε βιομηχανικό επίπεδο, είναι η καταλυτική αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό, ενώ η ξηρή αναμόρφωση και η οξείδωση του μεθανίου αποτελούν εναλλακτικές επιλογές, οι οποίες, όμως, έχουν αρχίσει να αποδεικνύονται μεγάλης πρακτικής σημασίας και η εφαρμογή τους αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον [6].

### ΠΙΝΑΚΑΣ 1

Αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την αναμόρφωση του CH<sub>4</sub> με O<sub>2</sub> [7]

	Αντίδραση	$\Delta H_{298}^0$ kJ/mol
I.1	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-802.3
I.2	$CH_4 + 0.5O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	-35.7
I.3	$CH_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2$	-318.9
I.4	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41.0
I.5	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	206.0
I.6	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	247.0
I.7	$CO + H_2 \leftrightarrow C_{(s)} + H_2O$	-131.0
I.8	$CH_4 \leftrightarrow C_{(s)} + 2H_2$	74.85
I.9	$2CO \leftrightarrow CO_2 + C_{(s)}$	-172.4

Συνολικά στις διεργασίες αναμόρφωσης του μεθανίου μπορεί να περιλαμβάνονται ποικίλες αντιδράσεις. Ορισμένα στάδια αντιδράσεων που μπορεί να πραγματοποιούνται, εκτός από τις βασικές αντιδράσεις αναμόρφωσης, είναι τα ακόλουθα [1]:

- Ολική οξείδωση



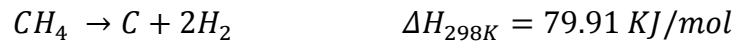
- Αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου



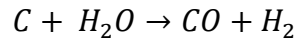
- Αντίδραση Boudouard



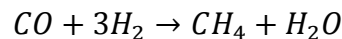
- Αποσύνθεση μεθανίου



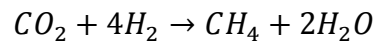
- Αεριοποίηση άνθρακα



- Μετατροπή CO σε CH<sub>4</sub>

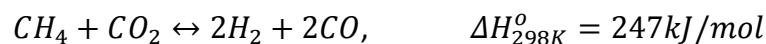


- Μετατροπή CO<sub>2</sub> σε CH<sub>4</sub>



#### 1.4 ΞΗΡΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ

Η αναμόρφωση του μεθανίου από CO<sub>2</sub>, ευρέως γνωστή ως ξηρή αναμόρφωση, είναι μία διεργασία κατά την οποία μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα αντιδρούν προς παραγωγή αερίου σύνθεσης:



Η παραπάνω αντίδραση είναι εξαιρετικά ενδόθερμη και ως εκ τούτου λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες (700 – 1000 °C). Αναλυτικά οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την ξηρή αναμόρφωση του CH<sub>4</sub> παρουσιάζονται στον Πίνακα 2 [8].

Η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου εμφανίζεται ιδιαίτερα πλεονεκτική έναντι της αναμόρφωσης με ατμό ή οξυγόνο, κυρίως σε βιομηχανικό επίπεδο. Μελετήθηκε αρχικά με χρήση διαφόρων μεταλλικών καταλυτών από τους Fischer και Tropsch το 1928 και εξαιτίας των ιδιαίτερων πλεονεκτημάτων που προσφέρει

για βιομηχανικές εφαρμογές παραγωγής ανωτέρων υδρογονανθράκων, έχει συγκεντρώσει σημαντικό επιστημονικό ενδιαφέρον. Καθώς η αντίδραση αναμόρφωσης με  $\text{CO}_2$  οδηγεί στην παραγωγή αερίου σύνθεσης με ελεγχόμενους χαμηλούς λόγους  $\text{H}_2/\text{CO}$  ( $\sim 1$ ), το παραγόμενο αέριο σύνθεσης είναι κατάλληλο για περαιτέρω χρήση στη διεργασία Fischer-Tropsche για τη σύνθεση ανώτερων υδρογονανθράκων και πληθώρας χημικών προϊόντων, όπως διμεθυλαιθέρα και μεθανόλης, αφού οι αντίστοιχοι υψηλοί λόγοι  $\text{H}_2/\text{CO}$  ευνοούν την παραγωγή μεθανίου περιορίζοντας ταυτόχρονα την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας [1,6].

Η ξηρή αναμόρφωση παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς συνδυάζει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα[1]:

- ο αποτελεί έναν τρόπο χρήσης του  $\text{CO}_2$ ,
- ο το  $\text{CO}_2$  είναι ένα από τα βασικά συστατικά του βιοαερίου σε παρόμοια αναλογία με το μεθάνιο, και
- ο αποφεύγεται η εν γένει δύσκολη και υψηλού κόστους διαχείριση και χρήση ατμού.

Επιπλέον, η αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου προσφέρει πολύτιμα περιβαλλοντικά οφέλη αφού αξιοποιείται το βιοαέριο προς παραγωγή ενέργειας, ενώ ταυτόχρονα μετατρέπει τα  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$ , τα οποία συμβάλλουν σημαντικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, σε μία αξιόλογη πηγή τροφοδοσίας [4]. Έτσι, η αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης μπορεί να θεωρηθεί και ως μια τεχνολογία διαχείρισης των αερίων αυτών και μείωσης των εκπομπών τους. Επιπρόσθετα, η διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης δύναται να εφαρμοστεί για την ανάκτηση, αποθήκευση και μεταφορά ηλιακής ενέργειας και άλλων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με χρήση της υψηλής θερμότητας της αντίδρασης και του αντιστρεπτού χαρακτήρα του συστήματος και του ελέγχου κατεύθυνσης της αντίδρασης, είτε προς τα δεξιά (αποθήκευση ενέργειας), είτε προς τα αριστερά (ανάκτηση). Ακόμα, δεν θα πρέπει να αγνοηθεί το γεγονός ότι το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα αποτελούν πολύ φτηνά και ευρέως διαθέσιμα αέρια, ενώ η

αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης εξυπηρετεί την απευθείας εκμετάλλευση του βιοαερίου ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας [1].

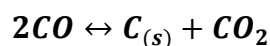
### Πίνακας 2

Αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την ξηρή αναμόρφωση του CH<sub>4</sub> [8]

	Αντίδραση	$\Delta H_{298}^0$ kJ/mol
I.10	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	247
I.11	$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$	41
I.12	$CH_4 \leftrightarrow C_{(s)} + 2H_2$	75
I.13	$2CO \leftrightarrow C_{(s)} + CO_2$	-172
I.14	$CO_2 + 2H_2 \leftrightarrow C_{(s)} + 2H_2O$	-90
I.15	$H_2 + CO \leftrightarrow H_2O + C_{(s)}$	-131
I.16	$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$	165
I.17	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	206
I.18	$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	-36
I.19	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-802
I.20	$C_{(s)} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	-110

Το μεγάλο μειονέκτημα της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου είναι οι υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για να επιτευχθούν υψηλά ποσοστά μετατροπής λόγω της εξαιρετικά ενδοθερμικής φύσης της αντίδρασης. Αυτές οι υψηλές συνθήκες λειτουργίας σε συνδυασμό με την τάση της διεργασίας προς παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων άνθρακα (C<sub>(s)</sub>), έχει ως αποτέλεσμα την απενεργοποίηση των καταλυτών λόγω της εναπόθεσης ανενεργού άνθρακα [8,9].

Το μεγαλύτερο πρόβλημα που προκύπτει κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης (I.10) είναι ο σχηματισμός άνθρακα σύμφωνα με την αντίδραση I.12 κατά τη διάσπαση του CH<sub>4</sub> και της αντίδρασης Boudouard [10]:



Όταν η αντίδραση πραγματοποιείται στοιχειομετρικά μόνο μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης, τότε ο λόγος H<sub>2</sub>/CO αναμένεται ίσος με την μονάδα. Στην πραγματικότητα, όμως, η ισορροπία της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης επηρεάζεται από την ταυτόχρονη πραγματοποίηση της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub>, (reverse water gas shift reaction – RWGS):

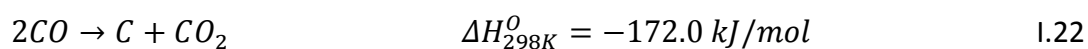


καταλήγοντας έτσι σε λόγους H<sub>2</sub>/CO μικρότερους της μονάδας [1,10]. Τέλος, μία επιπλέον ανησυχία προκύπτει λόγω της παραγωγής νερού σύμφωνα με τις αντιδράσεις (I.11) και (I.16). Σ' αυτήν την περίπτωση μπορεί να λάβει χώρα αναμόρφωση με ατμό σύμφωνα με την αντίδραση (I.1) εις βάρος της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης, επηρεάζοντας έτσι τον λόγο H<sub>2</sub>/CO.

## **I.5 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΝΘΡΑΚΑ**

Οι Fischer and Tropsch μελέτησαν πρώτοι την ανάπτυξη της αναμόρφωσης του μεθανίου με CO<sub>2</sub>. Ωστόσο είναι μία διεργασία που απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας και επιπλέον παράγει μεγάλα ποσά γραφιτικού άνθρακα. Η απενεργοποίηση του καταλύτη που προκαλείται λόγω της εναπόθεσης άνθρακα στην ενεργό επιφάνεια ανέστειλε την περαιτέρω ανάπτυξη της διεργασίας. Πρόσφατα, όμως, λόγω της ανάγκης για μείωση των εκπεμπόμενων αερίων του θερμοκηπίου, η μετατροπή του CO<sub>2</sub> μέσω της ξηρής αναμόρφωσης έχει προσελκύσει ξανά το παγκόσμιο ενδιαφέρον.

Η ξηρή αναμόρφωση είναι ισχυρά ενδόθερμη αντίδραση και πλούσια σε παραγωγή άνθρακα. Σε χαμηλές θερμοκρασίες προκαλεί εναπόθεση άνθρακα στον καταλύτη και ως εκ τούτου μπορεί να απενεργοποιηθεί αν δεν ρυθμιστούν κατάλληλα οι συνθήκες της αντίδρασης. Το γεγονός αυτό προκαλεί προβλήματα στη λειτουργία του αντιδραστήρα λόγω της απόφραξης της κλίνης και επιπλέον αυξάνει την πτώση πίεσης [11]. Παρά τα περιβαλλοντικά οφέλη που συνδυάζει η ξηρή αναμόρφωση, κύριο μειονέκτημά της, όπως προαναφέρθηκε, είναι ο σχηματισμός άνθρακα σύμφωνα κατά την αποσύνθεση του μεθανίου (I.21) και την αντίδραση Boudouard (I.22), οι οποίες συμβαίνουν ταυτόχρονα με τις αντιδράσεις αναμόρφωσης [4]:



Η αντίδραση Boudouard είναι ισχυρά εξώθερμη, ενώ ευνοείται σε σχετικά πιο χαμηλές θερμοκρασίες και ειδικά σε υψηλές συγκεντρώσεις  $H_2$  και  $CO$  [1, 12]. Η αντίδραση της αποσύνθεσης του μεθανίου είναι ενδόθερμη και ευνοείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η εναπόθεση άνθρακα γίνεται συνήθως, όμως, με την συνεισφορά και των δύο παραπάνω αντιδράσεων [1].

Θερμοδυναμικά η εναπόθεση άνθρακα ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, οπότε για την αποφυγή του φαινομένου απαιτείται η επιλογή συνθηκών αντίδρασης πάνω από 600 °C. Το φαινόμενο εντείνεται επίσης σε υψηλές τιμές πίεσης (κυρίως άνω των 10 bar), οι οποίες όμως είναι επιτακτικές για την ενίσχυση της διεργασίας από οικονομική άποψη [12].

Η μείωση της εναπόθεσης άνθρακα στην ενεργό επιφάνεια του καταλύτη αποτελεί μείζον ζήτημα στη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Για την αποτροπή της εμφάνισης του φαινομένου ή τη μείωση της εναποτιθέμενης ποσότητας άνθρακα έχουν γίνει διάφορες προσπάθειες και έχουν δοκιμαστεί



ποικίλοι τρόποι. Πρωτίστως, μπορεί να αντιμετωπιστεί με επιπλέον προσθήκη ποσότητας ατμού (αύξηση της αναλογίας ατμού/μεθανίου-άνθρακα) στην περίπτωση της αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό, η οποία οδηγεί στην απομάκρυνση του άνθρακα. Η προσθήκη  $H_2O$  μπορεί να επιφέρει αποτελέσματα και στην περίπτωση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (συνδυασμός αναμόρφωσης του  $CH_4$  με  $CO_2$  και  $H_2O$ ), ενώ και στις δύο μορφές αναμόρφωσης η προσθήκη οξυγόνου (συνδυασμός αναμόρφωσης του  $CH_4$  με τη μερική οξείδωσή του) μπορεί να μειώσει τον εναποτιθέμενο άνθρακα [1,9].

Οι περισσότερες έρευνες επικεντρώνουν το ενδιαφέρον τους στην ενίσχυση των χρησιμοποιούμενων καταλυτών, ώστε να αποφευχθεί η εναπόθεση άνθρακα. Τα ευγενή μέταλλα, όπως τα Ru, Rh και Pt, είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά στην εναπόθεση άνθρακα, αλλά το υψηλό κόστος τους περιορίζει τη χρήση τους σε βιομηχανικές εφαρμογές. Ακόμα, έχει δοκιμαστεί η χρήση διαφόρων καταλυτών περοβσκιτικού τύπου ή βασισμένων σε ενισχυμένη δημητρία, η οποία εμφανίζεται πιο ανθεκτική στην εναπόθεση άνθρακα [1].

Λόγω της υψηλής διαθεσιμότητάς του και του χαμηλού κόστους του, το νικέλιο θεωρείται ο πλέον κατάλληλος καταλύτης για χρήση στην ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου [13]. Στην πραγματικότητα, καταλύτες βασισμένοι στο νικέλιο παρουσίασαν υψηλή δραστηριότητα κατά την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου, αλλά απενεργοποιούνται πολύ γρήγορα λόγω του φαινομένου της εναπόθεσης άνθρακα [11]. Η πλέον ενδεδειγμένη λύση για την αντιμετώπιση του φαινομένου φαίνεται να είναι η ανάπτυξη καταλυτικών υλικών ανθεκτικών και σταθερών με τον χρόνο της αντίδρασης που να βασίζονται στο Ni ενισχυμένο με διάφορα υλικά που συμβάλλουν αποδοτικά στην καταπολέμηση του σχηματισμού του ανεπιθύμητου άνθρακα [1]. Ο έλεγχος του σχηματισμού άνθρακα έχει επιχειρηθεί με την αύξηση της βασικότητας με προσθήκη ενός αλκαλίου ή αλκαλικής γαίας στον καταλύτη και με τον έλεγχο των σωματιδίων Ni [13]. Έτσι, η ανάπτυξη καταλυτών Ni ενισχυμένων με ενώσεις που βασίζονται σε οξείδιο του δημητρίου, αλκαλικές γαίες, όπως  $CaO$  ή  $SrO$  ή  $MgO$ , μολυβδαίνιο, χρυσό, χαλκό,  $\alpha-Al_2O_3$  και  $\gamma-Al_2O_3$  και αλκαλικά μέταλλα μπορεί να αποτελέσει μια αποτελεσματική

προσέγγιση για την αντιμετώπιση της εναπόθεσης άνθρακα κατά τις διεργασίες αναμόρφωσης του μεθανίου [1].

Πρόσφατες μελέτες έχουν εξάγει ενθαρρυντικά αποτελέσματα όσον αφορά και τη χρήση Ir για την κατάλυση της αναμόρφωσης του μεθανίου. Οι Postole et al. [14] πραγματοποιώντας πειράματα αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό απέδειξαν ότι με χρήση οξειδίου της δημητρίας  $\text{CeO}_2$  ως φορέα, οι καταλύτες βασισμένοι σε Ir έχουν υψηλή απόδοση στην αντίδραση και είναι ανθεκτικοί στην εναπόθεση άνθρακα. Επιπλέον, οι Toyir et al. [15] και Misnewski et al. [10] πραγματοποίησαν πειράματα ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με χρήση καταλυτών στηριγμένων σε Ce. Απέδειξαν ότι με προσθήκη μικρών μόνο ποσοτήτων Ir στον φορέα, ο παραγόμενος καταλύτης επέδειξε σημαντική και σταθερή καταλυτική δραστηριότητα σε θερμοκρασίες κάτω των 800 °C, χωρίς την εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα.

## **I.6 ΕΠΙΛΟΓΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ**

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, βασικό μειονέκτημα της διεργασίας της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου είναι οι υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για την επίτευξη υψηλών ποσοστών μετατροπής. Εξαιτίας αυτού, παράγονται μεγάλες ποσότητες  $\text{C}_{(s)}$  που επιφέρουν απενεργοποίηση του καταλύτη, λόγω εναπόθεσης άνθρακα. Το ζήτημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί είτε με την προσθήκη ατμού ή οξυγόνου στο ρεύμα τροφοδοσίας είτε με την ανάπτυξη κατάλληλων καταλυτών, οι οποίοι ελαχιστοποιούν τον σχηματισμό άνθρακα [9].

Μεγάλος αριθμός ερευνών έχει επικεντρωθεί στην εύρεση των βέλτιστων καταλυτών για την επιτέλεση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Ως προς την καταλληλότητά του, ένας καταλύτης θα πρέπει να συνδυάζει κάποιες επιθυμητές ιδιότητες, όπως είναι η δραστηριότητα για την πραγματοποίηση της αντίδρασης, το χαμηλό κόστος, αλλά και η ικανότητα αντίστασης στη δημιουργία και εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα [1, 2]. Τόσο τα ευγενή μέταλλα, όσο και τα μέταλλα Ni, Fe και Co έχουν αποδειχθεί ενεργά για την ξηρή αναμόρφωση και ειδικά τα ευγενή μέταλλα εμφανίζουν πολύ καλή ενεργότητα, εκλεκτικότητα και αντίσταση στην

εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα [11]. Πολλές έρευνες έχουν διεξαχθεί για την μελέτη διαφόρων στηριγμένων καταλυτών Ni, Ru, Rh, Pd, Ir και Pt ως προς την ενεργότητά τους στην αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με CO<sub>2</sub>. Η σειρά ενεργότητας έχει ως εξής [16,17]: Ru>Rh>Ni>Ir>Pt>Pd, η οποία είναι παρόμοια με την σειρά ενεργότητας αυτών των καταλυτών κατά την αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό.

Όπως παρατηρήθηκε, η αντικατάσταση του ατμού με CO<sub>2</sub> οδήγησε σε πτώση της καταλυτικής ενεργότητας όλων των εξεταζόμενων καταλυτών, αλλά η πτώση αυτή ήταν μικρότερη στην περίπτωση του Ni σε σχέση με τους καταλύτες των ευγενών μετάλλων, μετριάζοντας έτσι την υπεροχή των Ru και Rh [16]. Οι Vernon et al. [18] παρατήρησαν την πιο σταθερή συμπεριφορά για τους στηριγμένους καταλύτες Ru, Rh και Ir, ενώ οι καταλύτες Ni και Pd παρόλο που ήταν πολύ ενεργοί αρχικά, απενεργοποιήθηκαν γρήγορα λόγω εναπόθεσης άνθρακα, κάτι που δεν παρατηρήθηκε στους υπόλοιπους καταλύτες. Επίσης, οι Hou et al. [19] συνέκριναν την ενεργότητα στηριγμένων καταλυτών Ni, Co, Ru, Rh, Pt, Pd και Ir και παρατήρησαν ότι την υψηλότερη ενεργότητα εμφάνισαν αρχικά οι καταλύτες Ni και Co, οι οποίοι όμως παρουσίασαν σε μικρό χρονικό διάστημα και σοβαρά προβλήματα απενεργοποίησης. Οι Estefan et al. [11] παρατήρησαν ότι οι διμεταλλικοί καταλύτες Ni-Co επιδεικνύουν καλή καταλυτική συμπεριφορά από αυτήν των μονομεταλλικών καταλυτών. Επιπλέον, η εναπόθεση άνθρακα ελαχιστοποιούνταν με αύξηση της ποσότητας Co.

Γενικά, η καλή συμπεριφορά των στηριγμένων σε διάφορους φορείς καταλυτών Ru και Rh στην ξηρή αναμόρφωση μεθανίου έχει μελετηθεί διεξοδικά, ενώ πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί και με την μελέτη στηριγμένων καταλυτών Pt, Pd και Ir. Επίσης, έχει ερευνηθεί και η συμπεριφορά και ενεργότητα καταλυτών βασισμένων σε Fe, Co και Cu [1]. Παρόλα αυτά, για λόγους που έχουν αναφερθεί και παραπάνω, η έρευνα έχει επικεντρωθεί κυρίως στην ανάπτυξη καταλυτικών συστημάτων βασισμένων στο Ni για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου. Οι καταλύτες Ni επιδεικνύουν γενικά πολύ καλή καταλυτική συμπεριφορά, με μόνο ανασταλτικό παράγοντα στην συνολικά πολλά υποσχόμενη δράση τους την πιθανή απενεργοποίησή τους λόγω εναπόθεσης μη δραστικού άνθρακα. Η καταλυτική

ενεργότητα και η συνολική καταλυτική συμπεριφορά των στηριγμένων καταλυτών Ni επηρεάζεται σημαντικά από τους φορείς που χρησιμοποιούνται και σε κάποιες περιπτώσεις και από την μέθοδο παρασκευής των καταλυτών [1]. Για την ανάπτυξη, λοιπόν, καταλυτών Ni με όσο το δυνατόν βέλτιστη συμπεριφορά έχει δοκιμαστεί η χρήση διαφόρων φορέων και ενισχυτικών ουσιών.

Όσον αφορά στη χρήση ιριδίου στην κατάλυση της αναμόρφωσης του βιοαερίου, έρευνες παρουσιάζουν ενθαρρυντικά συμπεράσματα. Οι Toyir et al. [15] πραγματοποίησαν πειράματα με καταλύτες Ir στην αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη χρήση CGO, Ir/CGO και Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, κατέληξαν ότι το ιρίδιο ακόμη και σε μικρή αναλογία διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην καταλυτική μετατροπή του CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O, η οποία αυξάνεται σημαντικά, και στις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη, καθώς επίσης ευνοεί τόσο την παραγωγή CO όσο και H<sub>2</sub>. Ο μέγιστος σχηματισμός H<sub>2</sub> παρατηρήθηκε για τον καταλύτη Ir/CGO, ενώ η ποσότητα του CO<sub>2</sub> στα προϊόντα ήταν πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη στους καταλύτες CGO και Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Επιπλέον, οι καταλύτες με βάση το CGO παρουσίασαν μεγαλύτερη σταθερότητα παραγωγής H<sub>2</sub> με τον χρόνο, ενώ για τον Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρατηρήθηκε μία μικρή απενεργοποίηση κυρίως λόγω της εναπόθεσης μη ενεργού άνθρακα.

Επιπλέον, σύμφωνα με τους Postole et al. [14], οι οποίοι μελέτησαν καταλύτες ιριδίου σε φορέα CeO<sub>2</sub>, η προσθήκη Ir όχι μόνο αυξάνει τη δραστηριότητα της Ce, αλλά και επηρεάζει τον λόγο παραγωγής των προϊόντων, όσον αφορά στην αναμόρφωση του μεθανίου και πάλι με ατμό.

Οι Misniewski et al. [10] μελέτησαν την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου σε καταλύτη Ir βασισμένο σε φορέα Ir/Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-x</sub>. Ο καταλύτης επέδειξε πολύ καλή συμπεριφορά συγκρινόμενος μάλιστα με τον φορέα ή με άλλους καταλύτες Ir. Στα πειράματα που διεξήχθησαν ο καταλύτης παρουσίασε εξαιρετική σταθερότητα με τον χρόνο, ενώ η εναπόθεση άνθρακα ήταν πολύ χαμηλή.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ II

## ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

---

### II.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν καταλύτες με βάση το Ir για χρήση στη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου. Διερευνάται η ενδεχόμενη επίδραση διαφόρων φορέων στην καταλυτική ικανότητα ή/και στην σταθερότητα του ιριδίου κατά την εν λόγω διεργασία. Εκτός του τυπικού φορέα της  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , μικτοί εξειδικευμένοι φορείς, όπως ειδικά τροποποιημένα οξείδια του ζirkονίου και του δημητρίου τα οποία εμφανίζουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα (κινητικότητα) ιόντων  $\text{O}^{2-}$ , συγκεκριμένα τα: YSZ ( $8\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ) και GDC ( $10\text{mol}\%\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ), χρησιμοποιούνται ως φορείς στην παρούσα έρευνα. Τα πειράματα σταθερότητας πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Στο παρόν κεφάλαιο αναλύεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την διεξαγωγή των απαιτούμενων πειραμάτων.

### II.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Η παρούσα μελέτη αφορά την εφαρμογή καταλυτών ιριδίου στην ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου. Οι καταλύτες που μελετήθηκαν είναι οι 1%Ir/YSZ, 1%Ir/GDC και 1%Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο I, έστω και μικρή ποσότητα Ir στους παραπάνω φορείς μπορεί να δώσει καταλύτες εξαιρετικής απόδοσης και σταθερότητας.

Για την παρασκευή των καταλυτών επιλέχθηκε η μέθοδος του υγρού εμποτισμού με φόρτιση 1% κ.β. Ir σε φορείς  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , GDC ( $10\text{mol}\%\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ) και YSZ ( $8\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ).

### II.2.1 Παρασκευή 1%Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Για την παρασκευή του καταλύτη 1%Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χρησιμοποιούνται ενώσεις προμηθευμένες από το εμπόριο. Ως πρόδρομη ένωση του Ir χρησιμοποιείται IrCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O της εταιρίας Abcr GmbH. Ο φορέας Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που χρησιμοποιείται είναι της εταιρίας Engelhard.

Αρχικά υπολογίζονται οι απαιτούμενες ποσότητες στο τελικό δείγμα για την παραγωγή 2gr καταλύτη. Ο υπολογισμός των ποσοτήτων για την παραγωγή καταλύτη 1% κ.β. Ir σε φορέα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έγινε ως εξής:

$$m_{Al_2O_3} = \frac{2gr \cdot 99gr}{100gr} = 1.98gr$$

Το μοριακό βάρος της ένωσης IrCl<sub>3</sub> είναι 298.58 gr και του Ir είναι 192.217 gr (σύμφωνα με τις πληροφορίες που αναγράφονται στο φιαλίδιο συσκευασίας) συνεπώς θα είναι:

$$\begin{aligned} \text{απαιτούμενη ποσότητα IrCl}_3 &= \frac{MB_{IrCl_3} \cdot \text{ποσότητα Ir στον καταλύτη}}{MB_{Ir}} \\ &= \frac{298.58gr \cdot 0.02gr}{192.217gr} = 0.03107gr \end{aligned}$$

Αφού ζυγίζονται οι παραπάνω ποσότητες σε ζυγό ακριβείας, ακολουθείται η μέθοδος του υγρού εμποτισμού για την παρασκευή του καταλύτη. Η πρόδρομη ένωση Ir (IrCl<sub>3</sub>) διαλύεται σε δις απεσταγμένο νερό με ταυτόχρονη θέρμανση και ανάδευση, ενώ προστίθεται και μικρή ποσότητα HCl, ώστε να διευκολυνθεί η διάλυση της ένωσης. Ακολούθως, προστίθενται στο διάλυμα και τα 1.98 gr του φορέα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Το διάλυμα αφήνεται να θερμανθεί υπό ανάδευση έως ότου εξατμιστεί όλο το H<sub>2</sub>O και τελικώς λαμβάνεται το υλικό σε μορφή πάστας.

Μετά τον υγρό εμποτισμό του φορέα στα κατάλληλα διαλύματα και την εξάτμιση του νερού υπό συνεχή ανάδευση, το προκύπτον υλικό μεταφέρεται σε πυριαντήριο και υποβάλλεται σε ξήρανση στους 110°C για 12 h.

Στη συνέχεια τοποθετείται σε ρέον σύστημα, όπου ανάγεται υπό συνεχή ροή 50% κ.ο. H<sub>2</sub> σε He στους 400°C για 2h. Τέλος, ακολουθεί η έψηση του καταλύτη ακολουθούμενη από αναγωγή στην τελική θερμοκρασία των 850°C για 1h υπό συνεχή ροή 1% κ.ο. H<sub>2</sub> σε He.

### II.2.2. Παρασκευή 1%Ir/YSZ

Αρχικά υπολογίζονται οι απαιτούμενες ποσότητες για την παραγωγή 2 gr καταλύτη. Οι ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η πρόδρομη ένωση Ir (IrCl<sub>3</sub>) της εταιρίας Abcr GmbH και ο φορέας YSZ (8mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>) της εταιρίας Zirconia sales UK Ltd.. Ο υπολογισμός των ποσοτήτων για την παραγωγή καταλύτη 1% κ.β. Ir σε φορέα YSZ έγινε ως εξής:

$$m_{YSZ} = \frac{2gr \cdot 99gr}{100gr} = 1.98gr$$

Το μοριακό βάρος της ένωσης IrCl<sub>3</sub> είναι 298.58 gr και του Ir είναι 192.217 gr (σύμφωνα με τις τιμές που αναγράφονται στα φιαλίδια συσκευασίας), συνεπώς θα είναι:

$$\begin{aligned} \text{απαιτούμενη ποσότητα IrCl}_3 &= \frac{MB_{IrCl_3} \cdot \text{ποσότητα Ir στον καταλύτη}}{MB_{Ir}} = \\ &= \frac{298.58gr \cdot 0.02gr}{192.217gr} = 0.03106697gr \end{aligned}$$

Αφού ζυγιστούν οι παραπάνω ποσότητες σε ζυγό ακριβείας, εφαρμόζεται και πάλι η μέθοδος του υγρού εμποτισμού. Το IrCl<sub>3</sub> διαλύεται σε δις απεσταγμένο

νερό με ταυτόχρονη θέρμανση και ανάδευση, ενώ προστίθεται και μικρή ποσότητα HCl. Ακολούθως, προστίθενται στο διάλυμα και τα 1.98 gr YSZ. Το διάλυμα αφήνεται να θερμανθεί υπό ανάδευση έως ότου εξατμιστεί όλο το H<sub>2</sub>O και τελικώς λαμβάνεται το υλικό σε μορφή πάστας. Μετά τον υγρό εμποτισμό του φορέα YSZ στο διάλυμα της πρόδρομης ένωσης και την εξάτμιση του νερού υπό συνεχή ανάδευση, τα προκύπτον υλικό υποβάλλεται σε ξήρανση στους 110°C για 12 h.

Στη συνέχεια τοποθετείται σε ρέον σύστημα, όπου ανάγεται υπό συνεχή ροή 50% κ.ο. H<sub>2</sub> σε He στους 400°C για 2h. Τέλος, ακολουθεί η έψηση του καταλύτη ακολουθούμενη από αναγωγή στην τελική θερμοκρασία των 850°C για 1h υπό συνεχή ροή 1% κ.ο. H<sub>2</sub> σε He.

### II.2.3 Παρασκευή 1%Ir/GDC

Αρχικά υπολογίζονται οι ποσότητες των ενώσεων που απαιτούνται στο τελικό δείγμα για την παραγωγή 2 gr καταλύτη. Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται είναι προμηθευμένες από το εμπόριο, η πρόδρομη ένωση Ir (IrCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) της εταιρίας Abcr GmbH και ο φορέας GDC (10mol%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>) της εταιρίας Anan Kasei Co, Ltd.. Ο υπολογισμός των ποσοτήτων για την παραγωγή καταλύτη 1% κ.β. Ir σε φορέα GDC έγινε ως εξής:

$$m_{GDC} = \frac{2gr \cdot 99gr}{100gr} = 1.98gr$$

Το μοριακό βάρος της ένωσης IrCl<sub>3</sub> είναι 298.58 gr και του Ir είναι 192.217 gr (σύμφωνα με τις τιμές που αναγράφονται στις συσκευασίες), συνεπώς θα είναι:

$$\begin{aligned} \text{απαιτούμενη ποσότητα IrCl}_3 &= \frac{MB_{IrCl_3} \cdot \text{ποσότητα Ir στον καταλύτη}}{MB_{Ir}} \\ &= \frac{298.58gr \cdot 0.02gr}{192.217gr} = 0.03106697gr \end{aligned}$$



Σε ζυγό ακριβείας, ζυγίζονται οι παραπάνω ποσότητες και εφαρμόζεται η μέθοδος του υγρού εμποτισμού. Το  $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  διαλύεται σε δις απεσταγμένο νερό με ταυτόχρονη θέρμανση και ανάδευση, ενώ προστίθεται και μικρή ποσότητα  $\text{HCl}$ . Ακολούθως προστίθενται στο διάλυμα και τα 1.98 gr GDC. Το διάλυμα αφήνεται να θερμανθεί υπό ανάδευση έως ότου εξατμιστεί όλο το  $\text{H}_2\text{O}$  και τελικώς λαμβάνεται το υλικό σε μορφή πάστας. Μετά τον υγρό εμποτισμό του GDC στο διάλυμα και την εξάτμιση του νερού υπό συνεχή ανάδευση, το προκύπτον υλικό υποβάλλεται σε ξήρανση στους  $110^\circ\text{C}$  για 12 h.

Στη συνέχεια τοποθετείται σε ρέον σύστημα όπου ανάγεται υπό συνεχή ροή 50% κ.ο.  $\text{H}_2$  σε  $\text{He}$  στους  $400^\circ\text{C}$  για 2h. Τέλος, ακολουθεί η έψηση του καταλύτη ακολουθούμενη από αναγωγή στην τελική θερμοκρασία των  $850^\circ\text{C}$  για 1h υπό συνεχή ροή 1% κ.ο.  $\text{H}_2$  σε  $\text{He}$ .

Εφόσον οι καταλύτες είναι έτοιμοι προς χρήση, φυλάσσονται σε αποστειρωμένα φιαλίδια. Συνολικά, η σύνθεση των καταλυτικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζεται στον Πίνακα 3 [20].

### **ΠΙΝΑΚΑΣ 3**

Αναλυτικές συνθέσεις των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΗ	ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ
$\text{Ir}/\text{Al}$	1wt% $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{Ir}/\text{YSZ}$	1wt% $\text{Ir}/(8\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2)$
$\text{Ir}/\text{GDC}$	1wt% $\text{Ir}/(10\text{mol}\%\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2)$

## **II.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ**

Οι καταλύτες που αναπτύχθηκαν προορίζονται για χρήση στην τεχνολογία των κυψελών καυσίμου, τόσο ως στερεοί ηλεκτρολύτες, όσο και ως συστατικά των συνηθισμένων κεραμο-μεταλλικών ηλεκτροδίων ανόδου πάνω στα οποία θα

γίνουν οι ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης του καυσίμου, στην προκειμένη περίπτωση του  $\text{CH}_4$ . Η αξιολόγηση της καταλυτικής απόδοσης των καταλυτών πραγματοποιήθηκε στην πειραματική διάταξη που απεικονίζεται στο Σχήμα 1. Η διάταξη αποτελείται από αυλωτό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης συνεχούς ροής, κατασκευασμένο από χαλαζία εσωτερικής διαμέτρου 3 mm. Η φόρτιση του αντιδραστήρα σε καταλύτη είναι 100 mg και ο καταλύτης συγκρατείται μεταξύ δυο φραγών υαλοβάμβακα. Ένα θερμοστοιχείο τύπου K είναι τοποθετημένο στο κέντρο της καταλυτικής κλίνης για τη μέτρηση της θερμοκρασίας του καταλύτη. Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα, τυπικά συνολικής ροής  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ , προσομοιάζει διάφορες συστάσεις βιοαερίου οι οποίες αναφέρονται συγκεκριμένα κατά περίπτωση. Η ανάλυση των αερίων γίνεται με on-line αέρια χρωματογραφία (SHIMADZU 14B, με ανιχνευτή TCD, Ar ως φέρον αέριο και στήλες διαχωρισμού Porapak N και Molecular Sieve 5A για την μέτρηση των  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ).

Η μονάδα της τροφοδοσίας αποτελείται από φιάλες των επιθυμητών αερίων υψηλής πίεσης (~200 bar). Τα αέρια αυτά είναι καθορισμένης σύστασης και έχουν προμηθευτεί και πιστοποιηθεί από την Messer Hellas. Τα δύο κύρια αέρια αντιδραστήρια που απαιτούνται για τους συγκεκριμένους πειραματικούς σκοπούς είναι τα ακόλουθα:

μεθάνιο,  $\text{CH}_4$  (99.5%), και

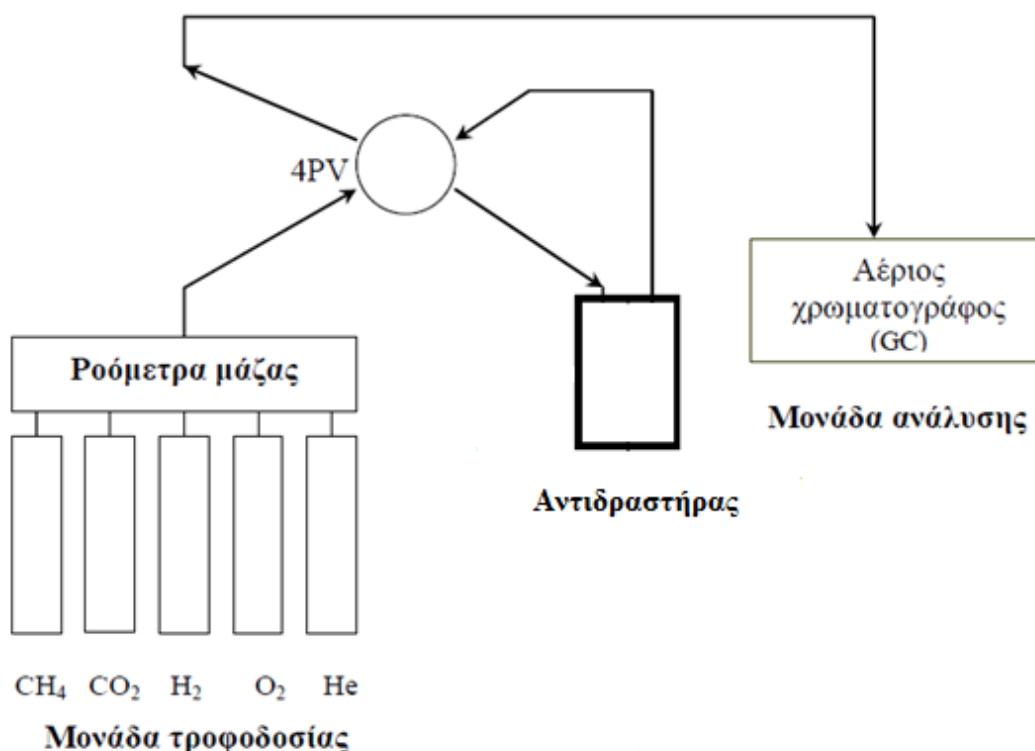
διοξείδιο του άνθρακα,  $\text{CO}_2$  (99.6%).

Παράλληλα, στην μονάδα τροφοδοσίας συμπεριλαμβάνονται και υψηλής πίεσης φιάλες των ακόλουθων αερίων, τα οποία χρησιμοποιούνται περιστασιακά για την επί τόπου προ-επεξεργασία/επεξεργασία του ανοδικού κυρίως ηλεκτροδίου του κελιού όταν αυτό κρίνεται απαραίτητο:

καθαρό ήλιο, He (99.99%) ως αραιωτικό

υδρογόνο  $\text{H}_2$  (99.999%), και

οξυγόνο,  $\text{O}_2$  20.7% αραιωμένο σε He



**Σχήμα 1:** Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης

Με την μονάδα της τροφοδοσίας είναι συνδεδεμένη μια τετράπορτη βαλβίδα (4PV) η οποία οδηγεί τα αντιδρώντα στο υπόλοιπο σύστημα της διάταξης, δηλαδή είτε απευθείας στην μονάδα της ανάλυσης, είτε στον αντιδραστήρα (Σχήμα 1). Η βαλβίδα αυτή δίνει την δυνατότητα να γίνεται ανάλυση είτε της σύστασης τροφοδοσίας των αντιδρώντων, είτε της σύστασης των προϊόντων μετά την διοχέτευση των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα του κελιού.

Η μονάδα της ανάλυσης που χρησιμοποιείται για την συνεχή *in situ* ανάλυση τόσο των αντιδρώντων όσο και των προϊόντων αποτελείται από αέριο χρωματογράφο (GC). Χρησιμοποιείται ένας αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC-14B εξοπλισμένος με ανιχνευτή TCD και δύο χρωματογραφικές στήλες, Molecular Sieve 5A και Porapak N με θερμοκρασία λειτουργίας 80°C, και συνδεδεμένος με έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή, ώστε να πραγματοποιείται η ανάλυση των χρωματογραφημάτων.



**Σχήμα 2:** Φωτογραφία πειραματικής διάταξης

## **II.4 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ**

Για κάθε ένα από τα τρία δείγματα πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων, η οποία περιλαμβάνει:

- Πειράματα καταλυτικής απόδοσης και σταθερότητας
- Πειράματα έναυσης (Light off)
- Πειράματα διεξαγωγής της αντίδρασης σε διάφορες αναλογίες τροφοδοσίας
- Κύκλοι οξείδωσης/αναγωγής

### ***II.4.1 Πειράματα καταλυτικής απόδοσης και σταθερότητας***

Η αξιολόγηση της καταλυτικής απόδοσης των καταλυτών του Πίνακα 1 πραγματοποιήθηκε σε αυλωτό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης συνεχούς ροής,

κατασκευασμένο από χαλαζία εσωτερικής διαμέτρου 3 mm. Η φόρτιση του αντιδραστήρα σε καταλύτη είναι 100 mg που συγκρατείται μεταξύ δυο φραγών υαλοβάμβακα. Ένα θερμοστοιχείο τύπου K είναι τοποθετημένο στο κέντρο της καταλυτικής κλίνης για τη μέτρηση της θερμοκρασίας του καταλύτη. Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα, τυπικά συνολικής ροής 50 cm<sup>3</sup>/min, προσομοιάζει διάφορες συστάσεις βιοαερίου οι οποίες αναφέρονται συγκεκριμένα κατά περίπτωση.

Στα πειράματα σταθερότητας επιλέχθηκε σύσταση βιοαερίου φτωχού σε μεθάνιο ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.8/1$ ). Με αυτήν την τροφοδοσία και διατηρώντας την θερμοκρασία αντίδρασης σταθερή ( $T=750^\circ\text{C}$ ) πραγματοποιείται η ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου για το χρονικό διάστημα των 12h. Ανά μία ώρα λαμβάνεται χρωματογράφημα, ώστε να ληφθούν οι συστάσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδρασης.

#### ***II.4.2 Πειράματα έναυσης (light-off)***

Στα πειράματα έναυσης η θερμοκρασία της αντίδρασης αυξάνεται σταδιακά (ανά  $40^\circ\text{C}$ ). Ξεκινώντας από την θερμοκρασία των  $450^\circ\text{C}$  η θερμοκρασία αυξάνεται σταδιακά μέχρι την θερμοκρασία των  $850^\circ\text{C}$  περίπου, όπου παρατηρείται μηδενική απόδοση. Σε κάθε θερμοκρασία λαμβάνεται χρωματογράφημα, ώστε να διαπιστωθούν οι συστάσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων. Στην πραγματικότητα τα πειράματα αυτά διεξάγονται ώστε να παρατηρηθεί η απόδοση της αντίδρασης με την μεταβολή της θερμοκρασίας.

#### ***II.4.3 Πειράματα διεξαγωγής της αντίδρασης σε διάφορες αναλογίες τροφοδοσίας***

Προκειμένου να διαπιστωθεί η σταθερότητα των καταλυτών για διαφορετικές συστάσεις βιοαερίου, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε διάφορες αναλογίες αντιδρώντων, επιπλέον της  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.8/1$ , πιο συγκεκριμένα για τις αναλογίες  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1/1$  και  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.5/1$ . Η θερμοκρασία της αντίδρασης διατηρείται σταθερή στους  $750^\circ\text{C}$ .

#### II.4.4 Κύκλοι οξείδωσης/αναγωγής

Στα συγκεκριμένα πειράματα, τα δείγματα των καταλυτών υποβάλλονται σε εξακολουθητικούς κύκλους οξείδωσης - αναγωγής με  $O_2$  και  $H_2$  αντίστοιχα. Το πείραμα εξελίσσεται σε όλο του το φάσμα στους  $750^{\circ}C$ . Ξεκινώντας σε όλες τις περιπτώσεις με καταλύτη που δεν έχει υποστεί κανένα βήμα οξείδωσης, καταγράφεται η καταλυτική απόδοση του συστήματος σε συνθήκες τροφοδοσίας βιοαερίου σύστασης  $CO_2/CH_4=1.8/1$  σε μια ροή  $F_{t,in}= 50cm^3/min$ , και  $T=750^{\circ}C$ . Κατόπιν, ο καταλύτης υποβάλλεται σε οξείδωση με ροή 20% κ.ο.  $O_2$  σε He για 1 h, ακολουθούμενη από αναγωγή με 2% κ.ο.  $H_2$  σε He για 30 min. Η διαδικασία αυτή αντιστοιχεί στον πρώτο κύκλο οξείδωσης - αναγωγής. Μετά από αυτό τον κύκλο ελέγχεται και πάλι η απόδοση του συστήματος, εισάγοντας και πάλι ροή βιοαερίου στις ίδιες συνθήκες με τις αρχικές και ο καταλύτης αφήνεται να έλθει σε κατάσταση σταθερής απόδοσης, για το οποίο τυπικά απαιτείται χρονικό διάστημα περίπου 1.5-2 h. Κατόπιν, επαναλαμβάνεται ένας δεύτερος κύκλος οξείδωσης - αναγωγής πανομοιότυπος με τον πρώτο και στο τέλος του ελέγχεται και πάλι η απόδοση του συστήματος στις επιλεγμένες συνθήκες [20]. Συνοπτικά τα βήματα που ακολουθούνται είναι τα εξής:

- αναγωγή με 2%  $H_2$  στους  $750^{\circ}C$  για 30min
- οξείδωση για 1h με  $O_2$  (20%) σε  $T = 750^{\circ}C$
- αναγωγή με 2%  $H_2$  στους  $750^{\circ}C$  για 30min
- οξείδωση για 1h με  $O_2$  (20%) σε  $T = 750^{\circ}C$
- αναγωγή με 2%  $H_2$  στους  $750^{\circ}C$  για 30min

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ III

## ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

---

### III.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από τα πειράματα της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου. Για τον κάθε υπό εξέταση καταλύτη δίνονται τα αποτελέσματα από τις τέσσερις σειρές πειραμάτων, όπως αυτές περιγράφηκαν στο υποκεφάλαιο II.4. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται υπό μορφή πινάκων και διαγραμμάτων.

Για την κατασκευή των διαγραμμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα που εξήχθησαν από τα πειράματα, τα οποία εκφράζονται σε ποσοστό μετατροπής των αντιδρώντων και σε ποσοστό παραγωγής των προϊόντων, σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις:

$$X_i(\%) = 100 \frac{(F_{t,in}[i]_{in} - F_{t,out}[i]_{out})}{F_{t,in}[i]_{in}} \quad \text{I.23}$$

Όπου  $i = \text{CH}_4$  ή  $\text{CO}_2$

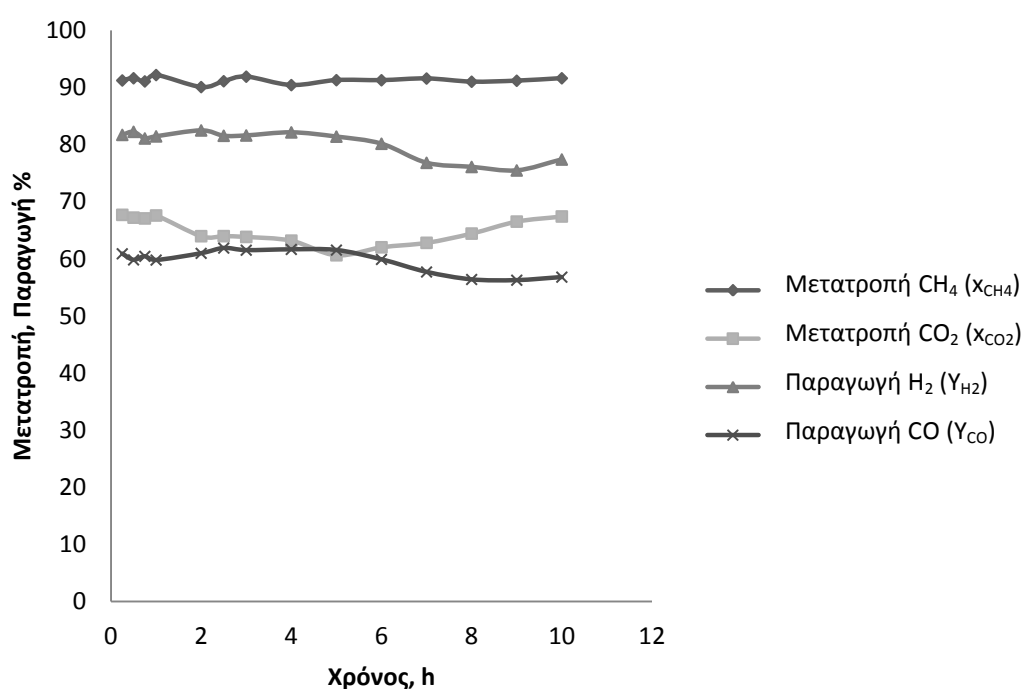
Και ακολούθως για τα προϊόντα:

$$Y_{H_2}(\%) = 100 \frac{F_{t,out}[H_2]_{out}}{2F_{t,in}[CH_4]_{in}} \quad \text{I.24}$$

$$Y_{CO}(\%) = 100 \frac{F_{t,out}[CO]_{out}}{F_{t,in}[CH_4]_{in} + F_{t,in}[CO_2]_{in}} \quad \text{I.25}$$

### III.2 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΗ Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου, σε θερμοκρασία 750 °C. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά και στον Πίνακα 4. Η σύσταση της τροφοδοσίας είναι η αναλογία CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1.8/1. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε για διάρκεια 12h και κάθε μία ώρα λαμβανόταν χρωματογράφημα για τον προσδιορισμό των συστάσεων.



**Σχήμα 3:** Καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ως προς τον χρόνο, T = 750°C, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1.8/1, F<sub>t,in</sub>=50 cm<sup>3</sup>/min [21]

Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα του Σχήματος 3, ο καταλύτης Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσιάζει πολύ καλή συμπεριφορά με υψηλά ποσοστά μετατροπής των αντιδρώντων, ιδιαιτέρως του μεθανίου, του οποίου το ποσοστό μετατροπής αγγίζει το 90%. Επιπλέον, η παραγωγή H<sub>2</sub> είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική με ποσοστό 70%. Σημαντική είναι, επίσης, η εξαιρετική σταθερότητα που παρουσιάζει ο καταλύτης



αναφορικά με τον χρόνο αντίδρασης. Προκύπτει, λοιπόν, ότι ο φορέας  $\text{Al}_2\text{O}_3$  φαίνεται να προσδίδει ικανοποιητική απόδοση και σταθερότητα στον καταλύτη.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 4**

Συστάσεις προϊόντων και αντιδρώντων κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου για τον καταλύτη Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (T = 750 °C)

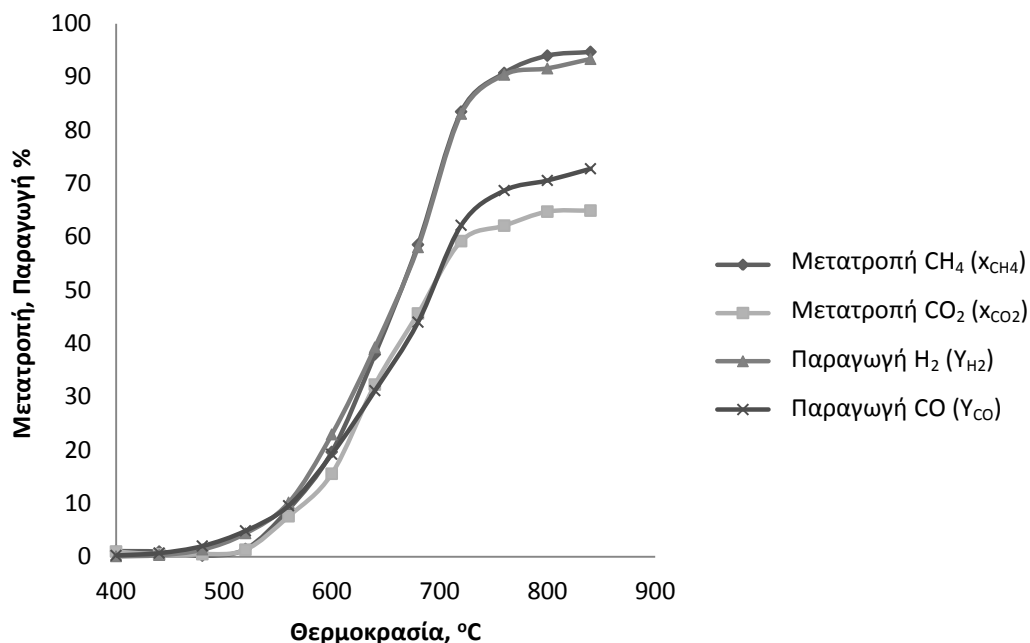
ΧΡΟΝΟΣ (h)	$X_{\text{CH}_4}$ %	$X_{\text{CO}_2}$ %	$Y_{\text{H}_2}$ %	$Y_{\text{CO}}$ %
0.25	91.22	67.69	81.69	60.88
0.5	91.60	67.21	82.23	59.80
0.75	91.05	67.07	81.06	60.43
1	92.17	67.58	81.43	59.77
2	90.06	63.96	82.47	60.96
2.5	91.08	63.97	81.54	61.89
3	91.88	63.84	81.59	61.50
4	90.41	63.18	82.13	61.64
5	91.27	60.63	81.39	61.52
6	91.26	62.02	80.14	59.89
7	91.55	62.80	76.80	57.69
8	90.99	64.42	76.08	56.38
9	91.67	66.52	75.47	56.25
10	91.60	67.41	77.38	56.78

Από τα πειράματα έναυσης (Light off) προσδιορίστηκαν οι συστάσεις των προϊόντων και των αντιδρώντων κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης για διάφορες θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τον καταλύτη Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσιάζονται στον Πίνακα 5 και σχηματικά στο διάγραμμα του Σχήματος 4.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 5**

Συστάσεις προϊόντων και αντιδρώντων κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου για τον καταλύτη Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T = 400 – 840 °C

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ, °C	X <sub>CH<sub>4</sub></sub> %	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> %	Y <sub>H<sub>2</sub></sub> %	Y <sub>CO</sub> %
400	3.94	3.39	0.042	0.20
440	4.72	3.13	0.123	0.51
480	4.53	2.34	0.47	1.31
520	7.32	5.69	1.56	2.88
560	10.61	9.12	4.35	5.87
600	20.35	16.03	12.02	12.29
640	32.50	25.66	24.40	21.75
680	50.36	37.84	41.75	34.50
720	73.01	50.69	61.43	47.76
760	89.01	59.46	74.38	58.67
800	94.40	65.23	79.47	62.27
840	100.00	67.29	79.48	66.70



**Σχήμα 4:** Καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για T = 400 – 840 °C  
CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1.8/1, F<sub>t,in</sub> = 50 cm<sup>3</sup>/min [21]

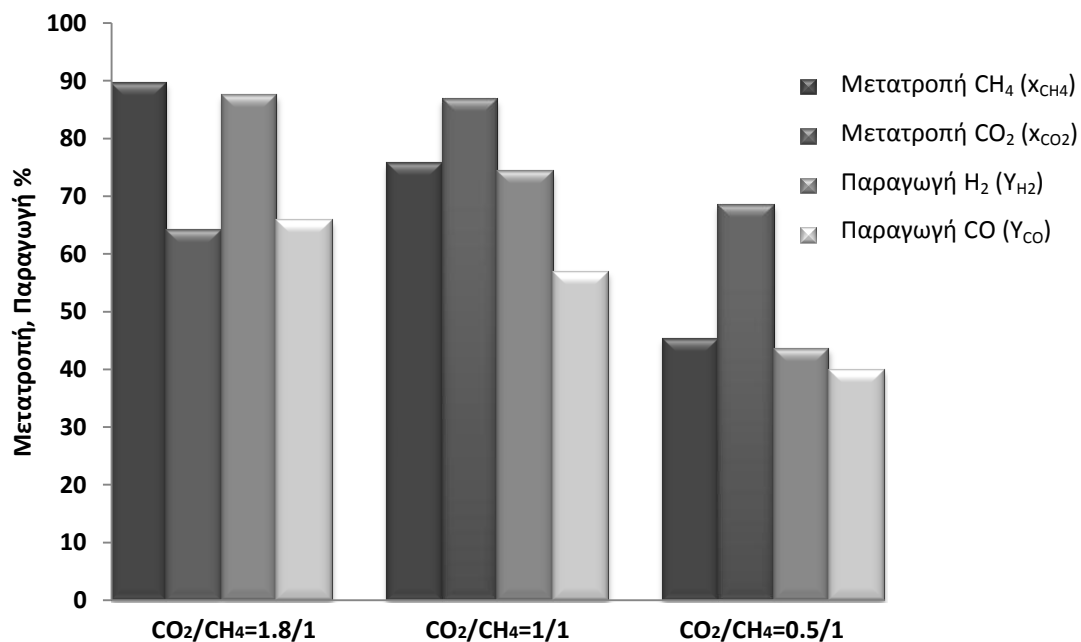
Όπως γίνεται αντιληπτό και από το παραπάνω διάγραμμα, η αντίδραση ευνοείται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ο καταλύτης Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσιάζει αυξημένη ενεργότητα και σταθερότητα σε θερμοκρασίες άνω των 700 °C. Η απόδοση του αυξάνεται μέχρι τη θερμοκρασία των 700 °C περίπου, ενώ στη συνέχεια φαίνεται να παραμένει σταθερή με την αύξηση της θερμοκρασίας. Συνεπώς, η συμπεριφορά του καταλύτη στην επιλεγμένη θερμοκρασία αντίδρασης στους 750 °C, φαίνεται να είναι η βέλτιστη, δεδομένου ότι είναι προτιμότερο να αποφεύγονται οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

Η σύσταση της τροφοδοσίας έχει σημαντική επίδραση στην πορεία της αντίδρασης. Για τον λόγο αυτό λήφθηκαν κάποιες μετρήσεις για διάφορες αναλογίες CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, τα αποτελέσματα των οποίων δίνονται στο διάγραμμα του Σχήματος 5 και στον Πίνακα 6. Οι αναλογίες για τον λόγο CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> είναι 0.5/1, 1/1 και 1.8/1 και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία T = 750 °C.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 6**

Μετατροπή προϊόντων και αντιδρώντων σε διαφορετικές αναλογίες τροφοδοσίας για τον καταλύτη Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T = 750 °C

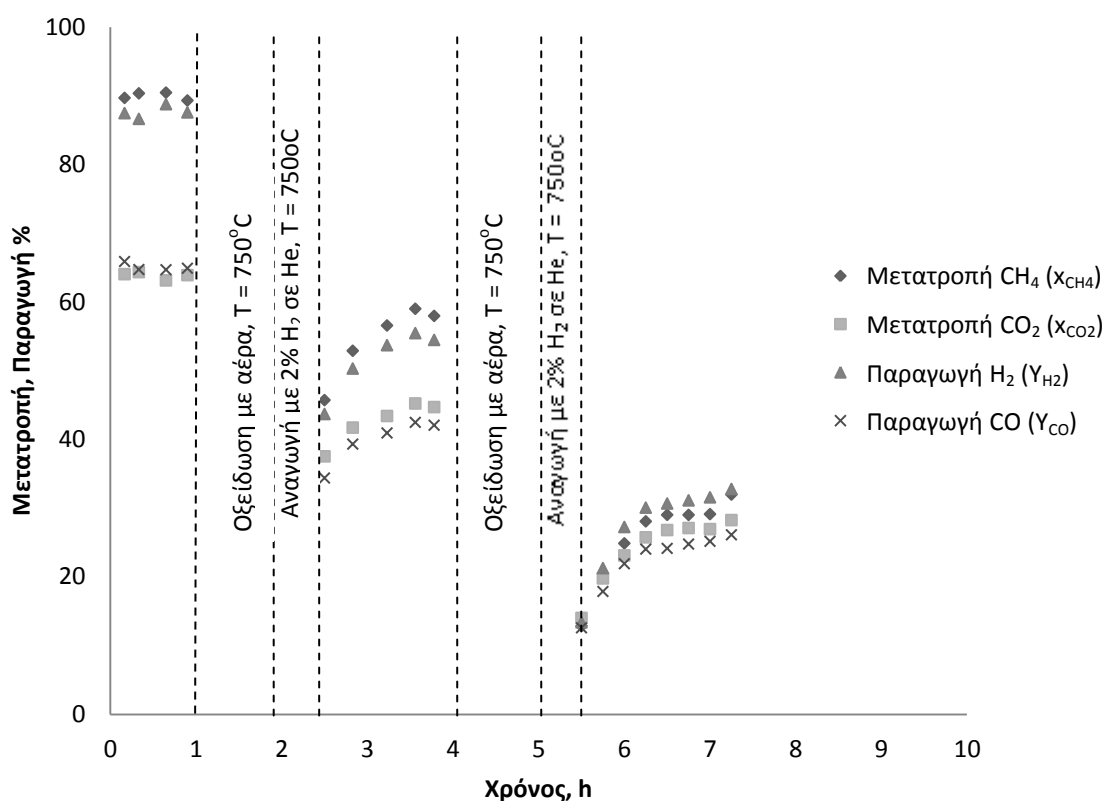
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ, °C	X <sub>CH<sub>4</sub></sub> %	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> %	Y <sub>H<sub>2</sub></sub> %	Y <sub>CO</sub> %
<b>CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 0.5/1</b>				
750	45.28	68.56	43.58	39.88
<b>CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1/1</b>				
750	75.68	86.75	74.36	56.89
<b>CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1.8/1</b>				
750	89.68	64.03	87.45	65.87



**Σχήμα 5:** Καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη 1%Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για διαφορετικές συστάσεις τροφοδοσίας, T = 750°C, F<sub>t,in</sub>=50 cm<sup>3</sup>/min

Όπως παρατηρείται, και οι τρεις αναλογίες φαίνεται να δίνουν ικανοποιητικούς δείκτες απόδοσης. Επιτυγχάνεται υψηλό ποσοστό μετατροπής των αντιδρώντων, ενώ η παραγωγή των προϊόντων κρίνεται ικανοποιητική.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν και οι κύκλοι οξείδωσης/αναγωγής. Μετά από κάθε κύκλο μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των συστατικών που συμμετείχαν στην αντίδραση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα του Σχήματος 6.

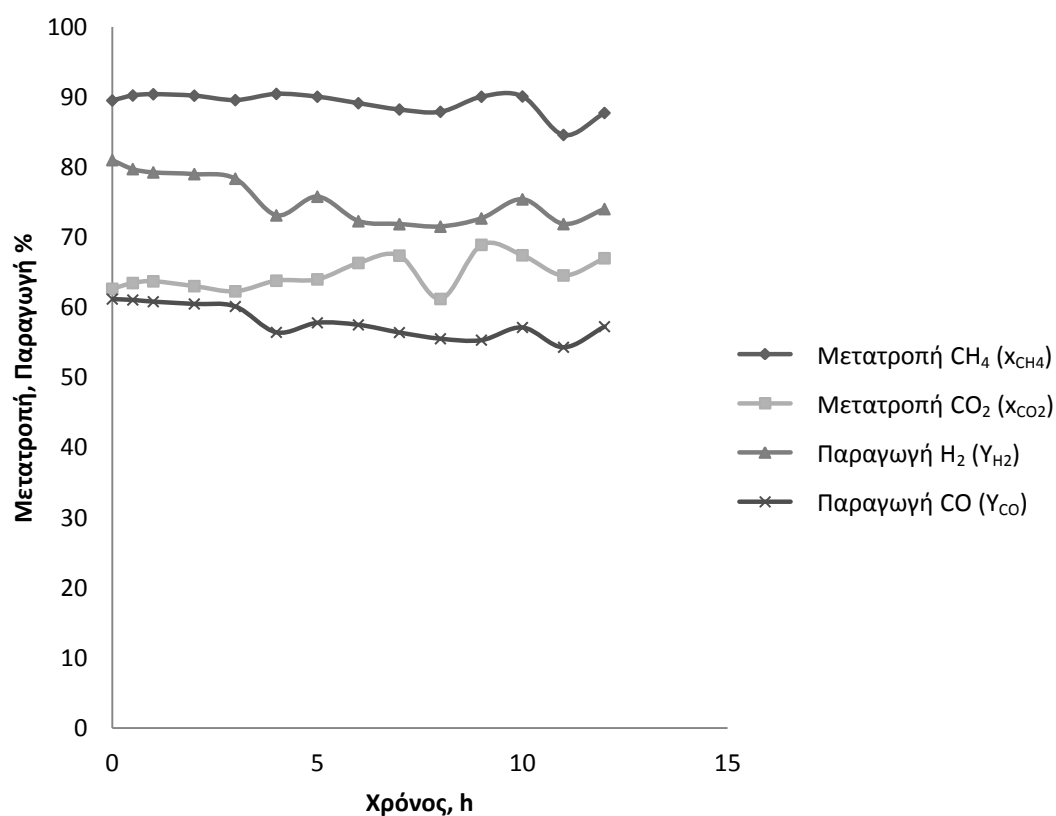


**Σχήμα 6:** Πειράματα σταθερότητας καταλύτη 1%Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε εναλλαγή συνθηκών προεπεξεργασίας, T = 750°C, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1.8/1, F<sub>t,in</sub>=50 cm<sup>3</sup>/min [21]

Όπως φαίνεται, ο καταλύτης παρουσιάζει σημαντικά μειωμένη απόδοση συγκριτικά με την αρχική, μετά από κάθε κύκλο αναγωγής/οξείδωσης.

### III.3 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΗ Ir/GDC

Για τον καταλύτη Ir/GDC πραγματοποιήθηκε ανάλογη σειρά πειραμάτων με αυτήν που περιγράφηκε στο κεφάλαιο III.2. Στο Σχήμα 7 παρουσιάζεται η καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη Ir/GDC κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου, σε θερμοκρασία 750 °C. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά και στον Πίνακα 7. Η σύσταση της τροφοδοσίας που επιλέχθηκε είναι και σε αυτήν την περίπτωση  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.8/1$ , ενώ η αντίδραση πραγματοποιήθηκε για χρονική διάρκεια 12 ωρών.



**Σχήμα 7:** Καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη Ir/GDC ως προς τον χρόνο,  $T = 750^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.8/1$ ,  $F_{\text{t,in}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7**

Ποσοστά μετατροπής/παραγωγής προϊόντων και αντιδρώντων κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου για τον καταλύτη Ir/GDC (T = 750 °C)

ΧΡΟΝΟΣ (h)	X <sub>CH<sub>4</sub></sub> %	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> %	Y <sub>H<sub>2</sub></sub> %	Y <sub>CO</sub> %
<b>0</b>	89.51	62.66	81.00	61.18
<b>0.5</b>	90.22	63.48	79.72	61.06
<b>1</b>	90.40	63.73	79.25	60.82
<b>2</b>	90.19	63.04	79.01	60.50
<b>3</b>	89.67	62.30	78.36	60.14
<b>4</b>	90.45	63.81	73.12	56.44
<b>5</b>	90.04	64.00	75.79	57.80
<b>6</b>	89.12	66.34	72.29	57.51
<b>7</b>	88.22	67.38	71.87	56.42
<b>8</b>	87.90	61.21	71.52	55.53
<b>9</b>	90.04	68.92	72.69	55.33
<b>10</b>	90.08	67.44	75.41	57.14
<b>11</b>	84.60	64.56	71.88	54.31
<b>12</b>	87.73	67.02	74.02	57.26

Ο καταλύτης 1%Ir/GDC δίνει υψηλά ποσοστά μετατροπής αντιδρώντων, με το ποσοστό μετατροπής του CH<sub>4</sub> να φτάνει το 90%. Η παραγωγή H<sub>2</sub> αγγίζει το 80%, ενώ η σταθερότητα που επιδεικνύει με το χρόνο είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική.

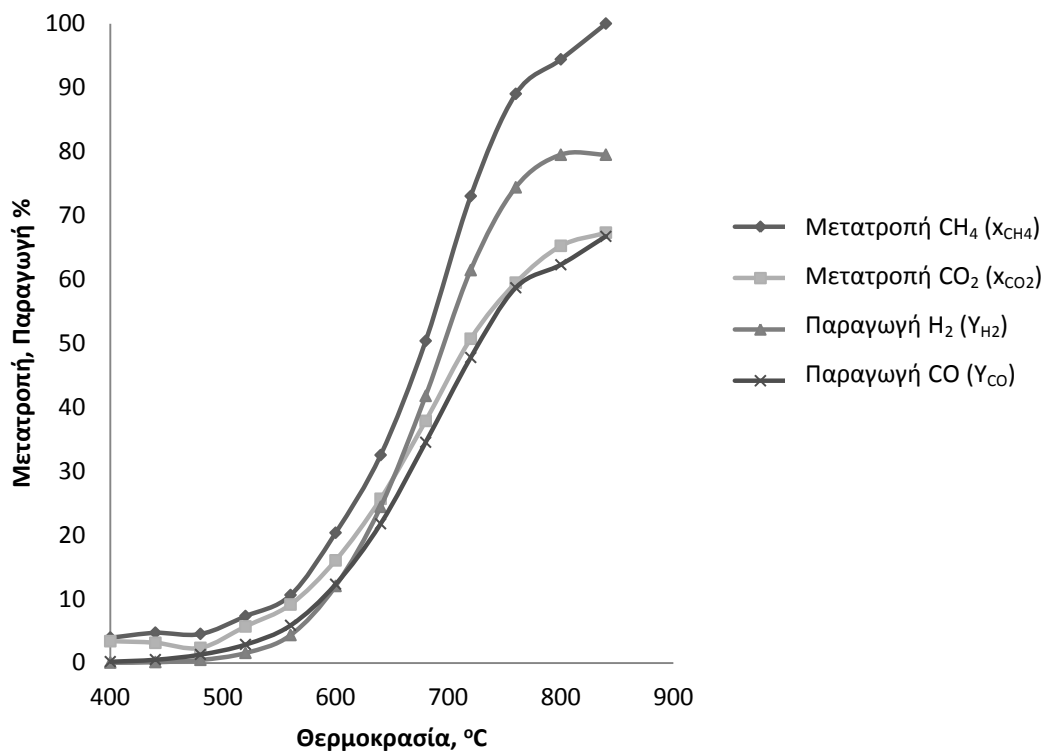
Από τα πειράματα έναυσης (Light off) προσδιορίστηκαν οι συστάσεις των προϊόντων και των αντιδρώντων κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης για θερμοκρασιακό εύρος από 400 έως 840 °C. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 8 και σχηματικά στο διάγραμμα του Σχήματος 8.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 8**

Συστάσεις προϊόντων και αντιδρώντων κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου για τον καταλύτη Ir/GDC, T = 400 - 840 °C

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ, °C	X <sub>CH<sub>4</sub></sub> %	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> %	Y <sub>H<sub>2</sub></sub> %	Y <sub>CO</sub> %
<b>400</b>	3.94	3.39	0.042	0.20
<b>440</b>	4.72	3.13	0.123	0.51
<b>480</b>	4.53	2.34	0.47	1.31
<b>520</b>	7.32	5.69	1.56	2.88
<b>560</b>	10.61	9.12	4.35	5.87
<b>600</b>	20.35	16.03	12.02	12.29
<b>640</b>	32.50	25.66	24.40	21.75
<b>680</b>	50.36	37.84	41.75	34.50
<b>720</b>	73.01	50.69	61.43	47.76
<b>760</b>	89.01	59.46	74.38	58.67
<b>800</b>	94.40	65.23	79.47	62.27
<b>840</b>	100.00	67.29	79.48	66.70





**Σχήμα 8:** Καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη Ir/GDC για διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.8/1$ ,  $F_{t,in} = 50 \text{ cm}^3/\text{min}$

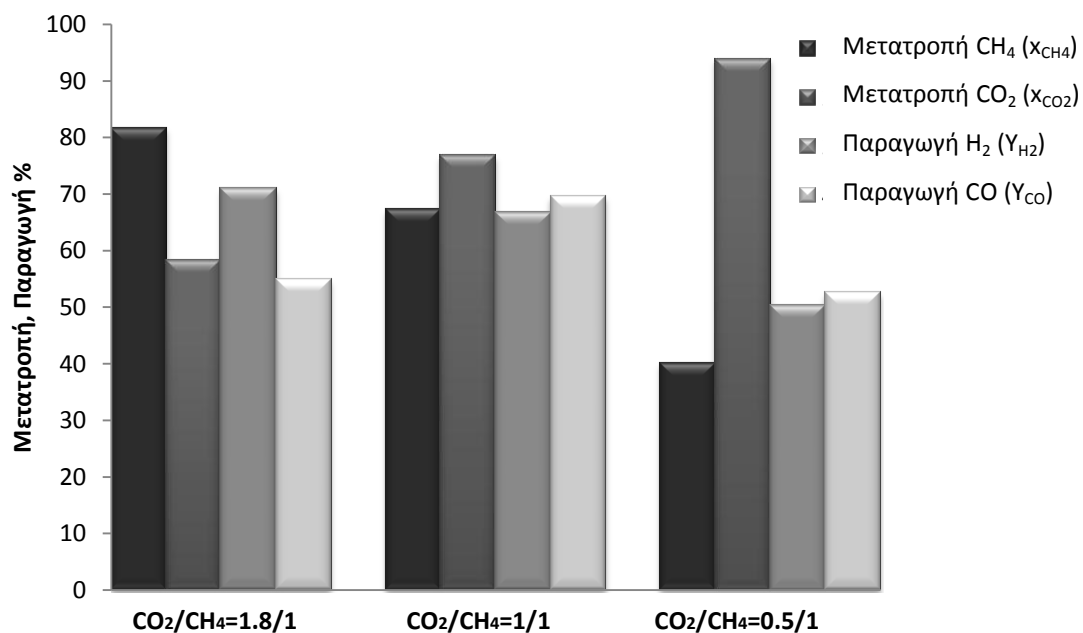
Από το παραπάνω διάγραμμα γίνεται αντιληπτό ότι η απόδοση του καταλύτη Ir/GDC ευνοείται ιδιαίτερα με αύξηση της θερμοκρασίας. Εξακολουθεί να αυξάνεται ακόμα και μετά τους 800 °C.

Η σύσταση της τροφοδοσίας έχει σημαντική επίδραση στην πορεία της αντίδρασης. Για τον λόγο αυτό ελήφθησαν κάποιες μετρήσεις για διάφορες αναλογίες  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , τα αποτελέσματα των οποίων δίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 9 και σχηματικά στο διάγραμμα του Σχήματος 9. Οι αναλογίες για τον λόγο  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  είναι 0.5/1, 1/1 και 1.8/1 και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία  $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**ΠΙΝΑΚΑΣ 9**

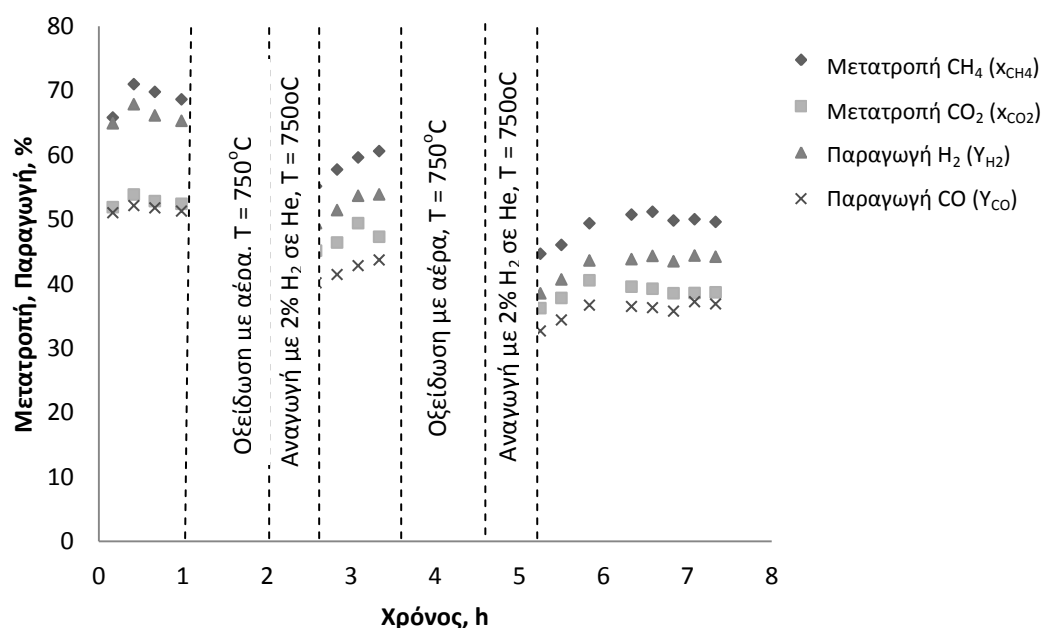
Μετατροπή προϊόντων και αντιδρώντων σε διαφορετικές αναλογίες τροφοδοσίας για τον καταλύτη Ir/GDC,  $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ, $^{\circ}\text{C}$	$X_{\text{CH}_4}\%$	$X_{\text{CO}_2}\%$	$Y_{\text{H}_2}\%$	$Y_{\text{CO}}\%$
<b><math>\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.5/1</math></b>				
<b>750</b>	40.15	93.22	50.26	52.57
<b><math>\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1/1</math></b>				
<b>750</b>	67.26	76.87	66.72	69.59
<b><math>\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.8/1</math></b>				
<b>750</b>	81.71	58.27	70.93	54.89



**Σχήμα 9:** Καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη 1%Ir/GDC για διαφορετικές συστάσεις τροφοδοσίας,  $T = 750^{\circ}\text{C}$ ,  $F_{\text{t,in}} = 50\text{ cm}^3/\text{min}$

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν και οι κύκλοι οξείδωσης/αναγωγής. Μετά από κάθε κύκλο πραγματοποιήθηκε μέτρηση των συγκεντρώσεων των συστατικών που συμμετείχαν στην αντίδραση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σχηματικά στο διάγραμμα του Σχήματος 10.

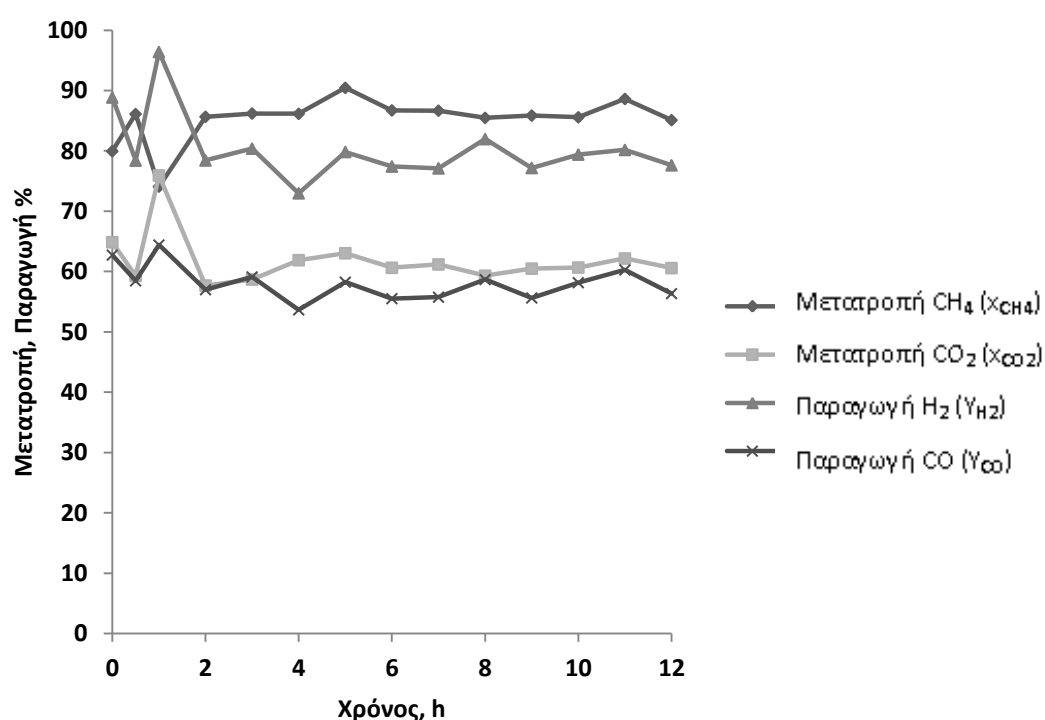


**Σχήμα 10:** Πειράματα σταθερότητας καταλύτη 1%Ir/GDC σε εναλλαγές συνθηκών προεπεξεργασίας,  $T = 750^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.8/1$ ,  $F_{\text{t,in}} = 50 \text{ cm}^3/\text{min}$

Παρατηρείται εξαιρετική σταθερότητα μεταξύ των κύκλων προεπεξεργασίας, καθώς ο καταλύτης παρουσιάζει μικρή μόνο μείωση της ενεργότητας του μετά από κάθε κύκλο αναγωγής/οξείδωσης.

### III.4 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΗ Ir/YSZ

Στο Σχήμα 11 παρουσιάζεται η καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη Ir/YSZ κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου, σε θερμοκρασία 750 °C. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται και στον Πίνακα 4. Η σύσταση της τροφοδοσίας είναι  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.8/1$ . Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε για διάρκεια 12h και κάθε μία ώρα λαμβανόταν χρωματογράφημα για τον προσδιορισμό των συστάσεων.



**Σχήμα 11:** Καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη 1%Ir/YSZ ως προς τον χρόνο,  $T = 750^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.8/1$ ,  $F_{\text{t,in}}=50 \text{ cm}^3/\text{min}$

Αξιολογώντας το διάγραμμα του παραπάνω σχήματος, είναι προφανές ότι ο καταλύτης 1%Ir/YSZ δίνει εξαιρετικά αποτελέσματα, με την μετατροπή του μεθανίου να αγγίζει το 90%, ενώ η παραγωγή  $\text{H}_2$  φτάνει το 80%. Αξιοσημείωτη είναι επίσης η σταθερότητα του αφού δεν παρατηρούνται αξιόλογες διακυμάνσεις και η απόδοσή του κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα ακόμα και μετά το πέρας των δώδεκα ωρών.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 10**

Συστάσεις προϊόντων και αντιδρώντων κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου για τον καταλύτη Ir/YSZ (T = 750 °C)

ΧΡΟΝΟΣ (h)	$\chi_{\text{CH}_4}$ %	$\chi_{\text{CO}_2}$ %	$\gamma_{\text{H}_2}$ %	$\gamma_{\text{CO}}$ %
0	79.95	64.87	88.86	62.73
0.5	86.11	59.28	78.40	58.47
1	74.10	75.94	96.40	64.41
2	85.66	57.69	78.43	57.00
3	86.20	58.69	80.39	59.12
4	86.16	61.89	72.98	53.65
5	90.45	63.04	79.83	58.25
6	86.72	60.64	77.42	55.52
7	86.67	61.19	77.11	55.75
8	85.48	59.32	81.97	58.67
9	85.86	60.49	77.17	55.63
10	85.58	60.68	79.40	58.17
11	88.62	62.17	80.16	60.27
12	85.10	60.58	77.62	56.35

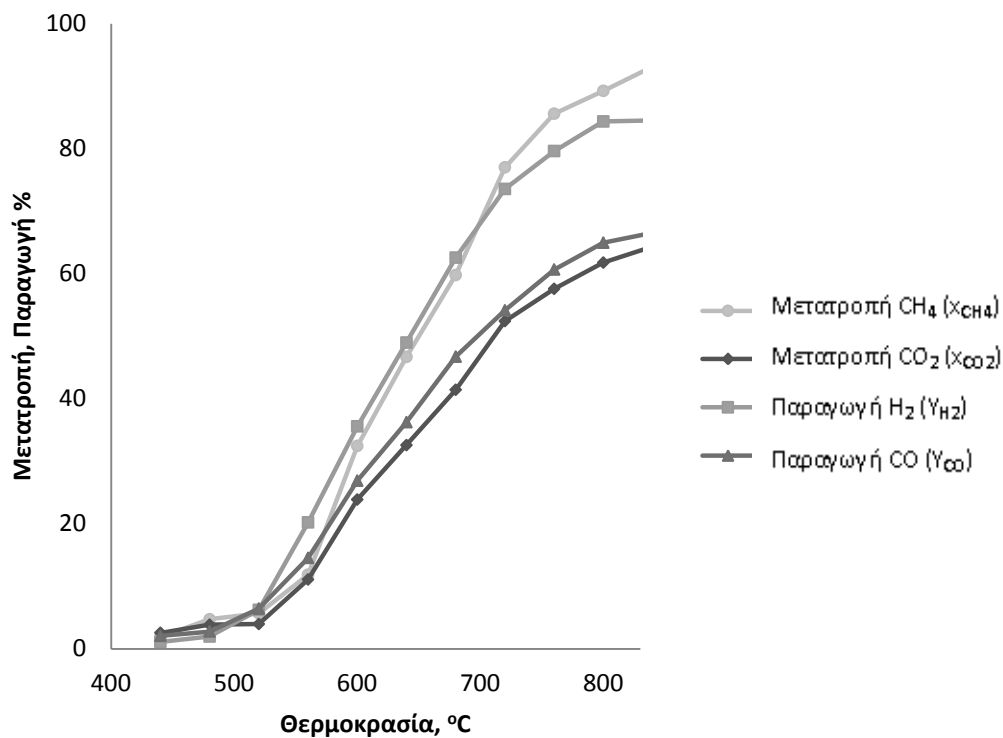
Από τα πειράματα έναυσης (Light off) προσδιορίστηκαν οι συστάσεις των προϊόντων και των αντιδρώντων κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης της

ξηρής αναμόρφωσης για διάφορες θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 8 και σχηματικά στο διάγραμμα του Σχήματος 12.

#### **ΠΙΝΑΚΑΣ 11**

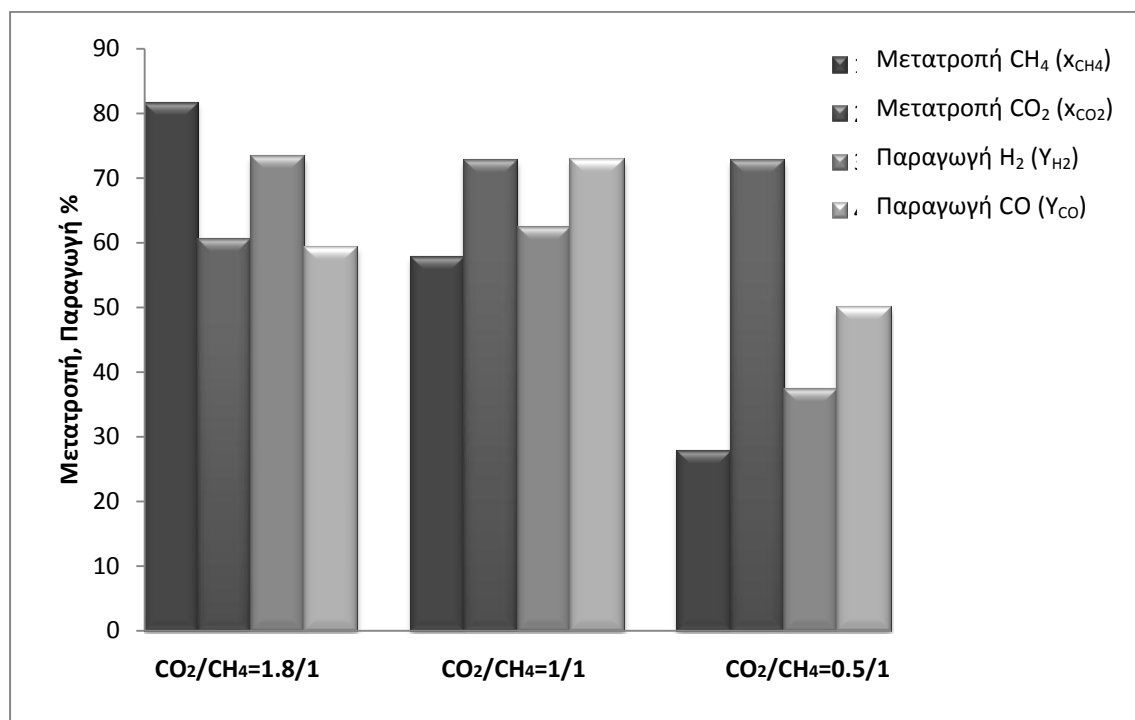
Συστάσεις προϊόντων και αντιδρώντων κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου για τον καταλύτη Ir/YSZ σε διάφορες θερμοκρασίες

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ, °C	X <sub>CH<sub>4</sub></sub> %	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> %	Y <sub>H<sub>2</sub></sub> %	Y <sub>CO</sub> %
440	1.88	2.57	1.12	2.077
480	4.73	3.86	1.97	2.77
520	5.69	3.97	6.23	6.44
560	11.86	11.09	20.23	14.55
600	32.45	23.87	35.58	26.89
640	46.69	32.57	48.98	36.25
680	59.78	41.43	62.57	46.73
720	77.01	52.42	73.54	54.14
760	85.58	57.58	79.61	60.67
800	89.24	61.77	84.34	64.96
840	93.13	64.33	84.49	66.56



**Σχήμα 12:** Καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη Ir/YSZ για διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.8/1$ ,  $F_{t,\text{in}} = 50 \text{ cm}^3/\text{min}$

Η σύσταση της τροφοδοσίας έχει σημαντική επίδραση στην πορεία της αντίδρασης. Για τον λόγο αυτό ελήφθησαν κάποιες μετρήσεις για διάφορες αναλογίες  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , τα αποτελέσματα των οποίων δίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 9 και σχηματικά στο διάγραμμα του Σχήματος 13. Οι αναλογίες για τον λόγο  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  είναι 0.5/1, 1/1 και 1.8/1 και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία  $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Σχήμα 13:** Καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη 1%Ir/YSZ για διαφορετικές συστάσεις τροφοδοσίας, T = 750°C, F<sub>t,in</sub>=50 cm<sup>3</sup>/min

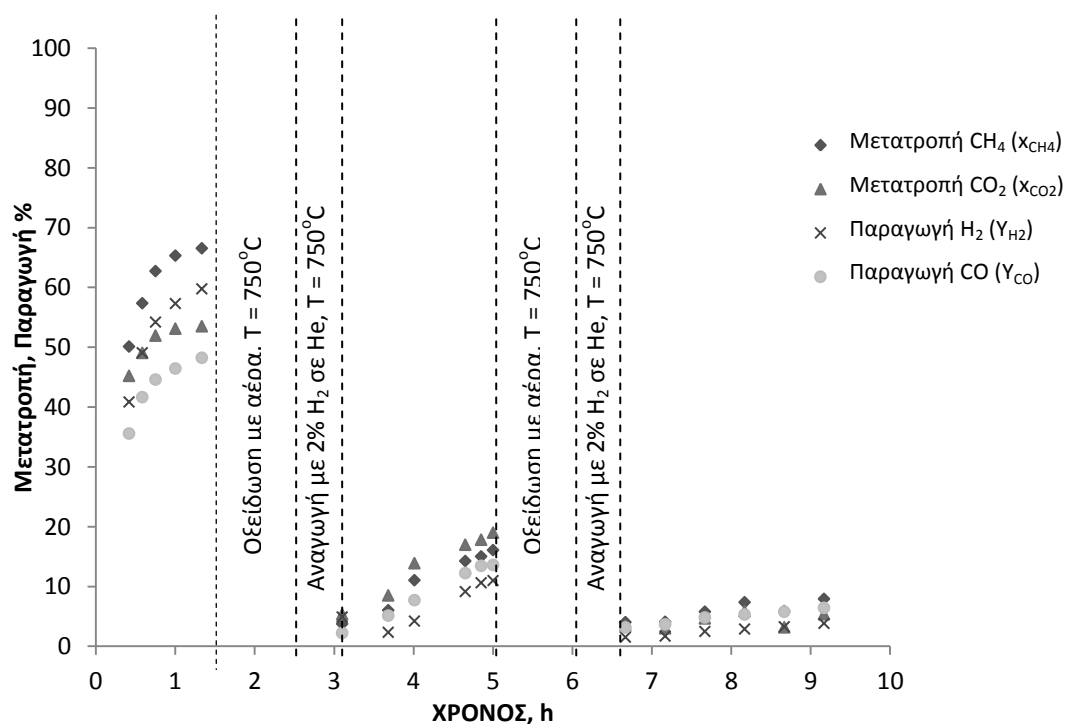
**ΠΙΝΑΚΑΣ 12**

Μετατροπή προϊόντων και αντιδρώντων σε διαφορετικές αναλογίες τροφοδοσίας για τον καταλύτη Ir/YSZ, T = 750 °C

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ, °C	X <sub>CH<sub>4</sub></sub> %	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> %	Y <sub>H<sub>2</sub></sub> %	Y <sub>CO</sub> %
<b>CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 0.5/1</b>				
750	27.69	72.73	37.33	49.22
<b>CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1/1</b>				
750	57.72	72.68	62.32	72.91
<b>CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1.8/1</b>				
750	81.64	60.58	73.37	59.39



Τέλος, πραγματοποιήθηκαν και οι κύκλοι οξείδωσης/αναγωγής. Μετά από κάθε κύκλο πραγματοποιούνταν μέτρηση των συγκεντρώσεων των συστατικών που συμμετείχαν στην αντίδραση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σχηματικά στο διάγραμμα του Σχήματος 14.



**Σχήμα 14:** Πειράματα σταθερότητας καταλύτη 1%Ir/YSZ σε εναλλαγές συνθηκών προεπεξεργασίας,  $T = 750^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.8/1$ ,  $F_{\text{t,in}} = 50 \text{ cm}^3/\text{min}$

Είναι προφανές και από το παραπάνω διάγραμμα ότι ο καταλύτης Ir/GDC δεν επανέρχεται, μετά την εφαρμογή των επαναληπτικών κύκλων οξείδωσης – αναγωγής. Οι αποδόσεις που δίνει μετά και την εφαρμογή του δεύτερου κύκλου τείνουν να είναι σε μηδενικά επίπεδα.

### III.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΟΥ BET

Εκτός από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν αναφορικά με την απόδοση των καταλυτών, έλαβαν χώρα μετρήσεις για τον χαρακτηρισμό τους με προσρόφηση  $N_2$ . Μετά την παρασκευή τους τα δείγματα καταλυτών χαρακτηρίστηκαν ως προς τα δομικά τους χαρακτηριστικά, την μορφολογία τους και τις οξειδοαναγωγικές τους ιδιότητες.

Κατασκευάστηκαν ισόθερμες εκρόφησης – προσρόφησης  $N_2$ , με χρήση της συσκευής Nova 2200e (Quantachrome) για τον προσδιορισμό της περιοχής επιφάνειας BET ( $S_{BET}$ ) των υπό εξέταση καταλυτών, σύμφωνα με την μέθοδο Brunauer–Emmett–Teller (BET) σε πίεση που κυμαινόταν σε εύρος 0.05 – 0.30. Ο υπολογισμός του συνολικού όγκου των πόρων βασίστηκε στον όγκο του αζώτου κατά την εφαρμογή της υψηλότερης τιμής πίεσης. Πριν τις μετρήσεις τα δείγματα απαεριώνονταν στους 350 °C για 12 h υπό κενό [22].

**ΠΙΝΑΚΑΣ 13**

Επιφάνεια BET και πορώδες των υπό εξέταση καταλυτών [22]

ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g) ΦΟΡΕΑ	ΠΟΡΩΔΕΣ (cm <sup>3</sup> /g)
<b>1wt% Ir/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	177.7	0.600
<b>1wt% Ir/(8mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>)</b>	5.4	0.009
<b>1wt% Ir/(10mol%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>)</b>	10.3	0.026

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---

### IV.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο παρόν κεφάλαιο πραγματοποιείται σχολιασμός των αποτελεσμάτων που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο III. και εξάγονται τα ανάλογα συμπεράσματα. Επιπλέον δίνεται μία συνοπτική περιγραφή των βημάτων που θα ακολουθήσουν για την περαιτέρω ανάπτυξη της έρευνας.

### IV.2 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στα προηγούμενα κεφάλαια παρουσιάστηκαν αναλυτικά τα πειράματα καταλυτικής σταθερότητας και απόδοσης για τον κάθε ένα από τους τρεις υπό εξέταση καταλύτες. Αξιολογώντας τα αποτελέσματα γίνεται προφανές ότι και οι τρεις καταλύτες παρουσιάζουν εξαιρετική απόδοση και σταθερότητα καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων.

Πλήθος ερευνών έχει πραγματοποιηθεί πάνω στην κατάλυση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου. Μεγάλο ποσοστό των ερευνών αυτών επικεντρώνεται σε καταλύτες Ni, οι οποίοι συνδυάζουν αρκετά πλεονεκτήματα, όπως το χαμηλό κόστος και την υψηλή απόδοση. Ωστόσο, το φαινόμενο της εναπόθεσης άνθρακα φαίνεται να είναι αναπόφευκτο. Μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί πάνω σε καταλύτες Ir αποδεικνύουν ότι αποτελεί εξαιρετικό υλικό για χρήση στη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης [5, 8, 10, 14, 15, 18]. Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην παρούσα έρευνα, επιβεβαιώνεται ότι το Ir παρουσιάζει υψηλή ενεργότητα και αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα, γεγονός που διαφαίνεται από τη σταθερότητα που επιδεικνύουν οι καταλύτες σε μεγάλους χρόνους λειτουργίας. Ευνοεί επιπλέον την παραγωγή CO και H<sub>2</sub>.

Οι τρεις καταλύτες ιριδίου που μελετήθηκαν παρουσιάζουν βέλτιστη απόδοση σε θερμοκρασίες μεταξύ 700°C και 800 °C, οπότε και επιλέχθηκε αυτή των 750°C, ως θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα. Όσον αφορά την αναλογία CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, μετά τη διεξαγωγή των ανάλογων πειραμάτων για τρεις διαφορετικές αναλογίες, προκύπτει ότι και οι τρεις εξεταζόμενες αναλογίες τροφοδοσίας (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=1.8/1, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=1/1 και CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=0.5/1), δίνουν υψηλή μετατροπή αντιδρώντων και ικανοποιητική παραγωγή προϊόντων.

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα των σχημάτων 3, 7 και 11, συμπεραίνεται ότι για ίδιες συνθήκες λειτουργίας οι τρεις καταλύτες δίνουν αποδόσεις με τιμές που κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα, χωρίς αξιοσημείωτες μεταβολές κατά το διάστημα των δώδεκα ωρών. Η απόδοση του καταλύτη ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που έχει επιβεβαιωθεί από πολλές μελέτες. Επομένως η θερμοκρασία των 750°C φαίνεται να είναι η πλέον κατάλληλη, όπως αποδεικνύεται και από τα πειράματα light off. Η επίδραση του φορέα λοιπόν δεν φαίνεται να είναι ιδιαίτερα σημαντική σε κανέναν από τους τρεις καταλύτες, τουλάχιστον όσον αφορά την απόδοση και τη σταθερότητα του καταλύτη.

Ωστόσο από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε επαναλαμβανόμενους κύκλους αναγωγής – οξείδωσης φαίνεται να υπάρχει μία αξιοσημείωτη ιδιότητα του καταλύτη Ir/GDC. Ενώ οι καταλύτες βασισμένοι σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και YSZ παρουσίασαν πτώση της απόδοσης μετά την εφαρμογή των κύκλων αναγωγής και οξείδωσης, ο Ir/GDC παραμένει ενεργός με ελάχιστη μείωση των δεικτών απόδοσής του. Υπάρχει συνεπώς μια αλληλεπίδραση του φορέα και της ενεργού φάσης η οποία στην περίπτωση του καταλύτη Ir/GDC αποτρέπει τη φθορά του σε οξειδωτικούς - αναγωγικούς κύκλους, ιδιότητα που δεν φαίνεται να εμφανίζουν οι καταλύτες Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Ir/YSZ. Το γεγονός αυτό κρίνεται ιδιαίτερα σημαντικό καθώς αποτελεί μία εξαιρετική ιδιότητα του συγκεκριμένου καταλύτη. Ειδικά σε βιομηχανικό επίπεδο, όπου επαναλαμβανόμενοι κύκλοι αναγωγής – οξείδωσης λαμβάνουν χώρα συνεχώς σε καταλυτικά συστήματα που προορίζονται για την αναμόρφωση των υδρογονανθράκων, γίνεται αντιληπτό ότι η συγκεκριμένη ιδιότητα είναι

πολύτιμη, εφόσον η ενεργότητα του καταλύτη είναι σε θέση να επανέρχεται σε ίδια σχεδόν επίπεδα με την αρχική. Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι το μεικτό οξείδιο του δημητρίου, 10mol%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>, έχει μια ευεργετική επίδραση επί της καταλυτικής συμπεριφοράς του ιριδίου.

Καθώς τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικά, η έρευνα πρέπει ακολούθως να επικεντρωθεί στην ιδιότητα αυτή του καταλύτη Ir/GDC, ιδιαίτερα στο αν αυτή οφείλεται στην παρουσία του οξειδίου του δημητρίου. Συνεπώς πρέπει τα πειράματα να εστιάσουν σε φορείς που εμπεριέχουν CeO<sub>2</sub>, ενώ η έρευνα μπορεί να επεκταθεί και σε διμεταλλικούς καταλύτες.

# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

---

- [1]. Γούλα, Γ., 2009, 'Κινητική, ηλεκτροκινητική συμπεριφορά και ηλεκτροδιακά φαινόμενα καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτών σε κυψελίδες καυσίμου για αντιδράσεις που σχετίζονται με τον έλεγχο ρυπογόνων εκπομπών', Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης
- [2]. Lai, W., Lai, M. & Horng, R., Study on hydrogen-rich syngas production by dry autothermal reforming from biomass derived gas, *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 2012, pp. 9619 – 9629
- [3]. Hammad, M., Badarneh, D. & Tahboub, K., Evaluating variable organic waste to produce methane, *Energy Conversion and Management* 40, 1999, pp. 1463 – 1475
- [4]. Usman, M., Wan Daud, W.M.A. & Abbas, F.M., Dry reforming of methane: Influence of process parameters—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45, 2015, pp. 710 – 744
- [5]. Cai, W., Wang, F., Daniel, C., van Veen, C.A., Schuurman, Y., Descorme, C., Provendier, H., Shen, W. & Mirodatos, C., Oxidative steam reforming of ethanol over Ir/CeO<sub>2</sub> catalysts: A structure sensitivity analysis, *Journal of Catalysis* 286, 2012, pp. 137 – 152
- [6]. Tabrizi, F.F., Mousavi, A.S. & Atashi, H., Thermodynamic analysis of steam reforming of methane with statistical approaches, *Energy Conversion and Management* 103, 2015, pp. 1065 – 1077
- [7]. Vita, A., Pino, L., Cipiti, F., Lagana, M., Recupero, V., Biogas as renewable raw material for syngas production by tri-reforming process over NiCeO<sub>2</sub> catalysts: Optimal operative condition and effect of nickel content, *Fuel Processing Technology* 127, 2014, pp. 47 - 58
- [8]. Wehinger, D.G., Eppinger, T. & Kraume, M., Detailed numerical simulation,ns of catalytic fixed-bed reactors: Heterogeneous dry reforming of methane, *Chemical Engineering Science* 122, 2015, pp. 197 – 209

- [9]. Freitas, C.D.A. & Guirardello, R., Thermodynamic analysis of methane reforming with CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> + air for hydrogen and synthesis gas production, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 7, 2014, pp. 30 – 38
- [10]. Wisniewski, M., Boréave, A. & Gélin, P., Catalytic CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ir/Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-x</sub>, *Catalysis Communication* 6, 2005, pp. 596 – 600
- [11]. Estephane, J., Aouad, S., Hany, S., El Khoury, B., Gennequin, C., El Zakhem, H., El Nakat, J., Aboukaïs, A. & Abi Aad, E., CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni-Co/ZSM5 catalysts. Aging and carbon deposition study, *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 2015, pp. 9201 – 9208
- [12]. Schulz, A.L., Kahle, C.S.L., Herrera Delgado, K., Schunk, A.S., Jentys, A., Deutschmann, O. & Lercher, A.J., On the coke deposition in dry reforming of methane at elevated pressures, *Applied Catalysis A: General* 504, 2015, pp. 599 – 607
- [13]. Kim, S.S., Lee, M.S., Won, M.J., Yang, J.H. & Hong, C.S., Effect of Ce/Ti ratio on the catalytic activity and stability of Ni/CeO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> catalyst for dry reforming of methane, *Chemical Engineering Journal* 280, 2015, pp. 433 – 440
- [14]. Postole, G., Nguyen, T., Aouine, M., Gélin, P., Cardenas, L. & Piccolo, L., Efficient hydrogen production from methane over iridium-doped ceria catalysts synthesized by solution combustion, *Applied Catalysis B: Environmental* 166 – 167, 2015, pp. 580 – 591
- [15]. Toyir, J., Gélin, P., Belatel, H. & Kaddouri, A., Ir/Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-x</sub> as a new potential anode component in solid oxide fuel cells integrating the concept of gradual internal reforming of methane, *Catalysis Today* 157, 2010, pp. 451 – 455
- [16]. Tsang, S.C., Claridge, J.B. & Green, M.L.H., Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas, *Catalysis Today* 23, 1995, pp. 3 – 15
- [17]. Rezaeil, M., Alavi, S.M, Sahebdehfar, S. & Yan, Z.F., Syngas production by methane reforming with carbon dioxide on noble metal catalysts, *Journal of Natural Gas Chemistry* 15, 2006, pp. 327 – 334

- [18]. Vernon, P.D.F, Green, M.L.H, Cheetham, A.K. & Ashcroft, A.T., Partial oxidation of methane to synthesis gas and carbon dioxide as an oxidizing agent for methane conversion, *Catalysis Today* 13, 1992, pp. 417 – 426
- [19]. Hou, Z., Chen, P., Fang, H., Zheng, X. & Yashima, T., Production of synthesis gas via methane reforming with CO<sub>2</sub> on noble\_(Rh-) promoted Ni catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy* 31, 2006, pp. 555 – 561
- [20]. Γούλα, Γ., Παναγιωτοπούλου, Π., Κατσώνη, Α., Φανουριάκης, Σ., Παλιουδάκη, Γ., Παπαγεωργίου, Χ., Διαμαντόπουλος, Ε., Γεντεκάκης, Ι., 2015, Ξηρή αναμόρφωση βιοαερίου: Επίδραση του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά υποστηριγμένων Μονο- και Δι- Μεταλλικών καταλυτών Ιριδίου, 10<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, 4-6 Ιουνίου 2015
- [21]. Φανουριάκης, Σ., 2016, Αναμόρφωση Βιοαερίου σε προηγμένα καταλυτικά συστήματα, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης
- [22]. Yentekakis, I.V., Goula, G., Panagiotopoulou, P., Katsoni, A., Diamadopoulos, E., Matzavinos, D., Delimitis, A., 2015, Dry reforming of methane: Catalytic performance and stability of Ir catalysts supported on γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.08</sub>O<sub>2-δ</sub> (YSZ) or Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> (GDC) supports, *Topics in Catalysis* 18, 2015, pp.1228 - 1241