

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



**Διπλωματική Εργασία με τίτλο:**

««Μελέτη της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου σε  
διμεταλλικούς καταλύτες με βάση το Ru-Ni»»

Τσίντζουρας Αλέξανδρος

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Γεντεκάκης Ιωάννης

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ: Γεντεκάκης Ιωάννης

Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος

Παναγιωτοπούλου Παρασκευή

Χανιά, 2020

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Ιωάννη Γεντεκάκη που μου έδωσε την ευκαιρία να εργαστώ στο εργαστήριό του για την διπλωματική μου εργασία σε ένα ενδιαφέρον θέμα. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Ματίνα Γούλα για την βοήθεια της σε οποιαδήποτε απορία είχα και σε ότι πρόβλημα αντιμετώπισα με την διπλωματική μου εργασία. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την συνάδελφο Χριστίνα Παπαζαχαρία για την άψογη συνεργασία που είχαμε στα κοινά μας πειράματα

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η καταλυτική συμπεριφορά του μονομεταλλικού καταλύτη νικελίου (Ni) και του διμεταλλικού καταλύτη νικελίου-ρουθηνίου (Ni–Ru), όπως επίσης και η επίδραση των στηριζόμενων φορέων που αφορούν την Αλούμινα, Αλούμινα-Σύρια-Ζιρκόνια και Σύρια-Ζιρκόνια κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωση βιοαερίου (DRM). Η διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης βιοαερίου αφορά στην αντίδραση του μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) και του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και με παραγωγή προϊόντων υδρογόνου ( $\text{H}_2$ ) και μονοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}$ ). Η διεργασία αυτή έχει αποκτήσει μεγάλο περιβαλλοντικό και βιομηχανικό πλεονέκτημα, καθώς μέσω αυτής της διεργασίας γίνεται εκμετάλλευση των δύο αέριων ρύπων και πιο συγκεκριμένα του  $\text{CO}_2$  και του  $\text{CH}_4$  τα οποία θεωρούνται σημαντικά ως προς τη συμβολή τους στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Επιπλέον, τα δύο παραγόμενα αέρια αποτελούν τα κύρια συστατικά του βιοαερίου και του φυσικού αερίου και αποτελούν σχετικά φθηνές πρώτες ύλες για την παραγωγή syngas, δηλαδή αερίου σύνθεσης ( $\text{H}_2/\text{CO}$ ) και την μετέπειτα χρήση αυτού ως καύσιμο, γεγονός που κρίνεται ιδιαίτερα σημαντικό αν σκεφτεί κανείς ότι το  $\text{H}_2$  θεωρείται το καύσιμο του μέλλοντος για παραγωγή ηλεκτρισμού.

Για την πειραματική διαδικασία που αφορά την μελέτη της αντίδρασης, η σύσταση των αντιδρώντων που επιλέχθηκε είναι ισομοριακή ( $[\text{CO}_2]/[\text{CH}_4]=1/1$ ). Όσον αφορά την περιεκτικότητα των καταλυτών σε ενεργά μέταλλα, για τον διμεταλλικό καταλύτη Ni–Ru η περιεκτικότητα είναι 1 % w.t Ru–10 % w.t Ni, ενώ για το μονομεταλλικό καταλύτη Ni είναι 10 % w.t Ni. Αυτοί οι καταλύτες είναι υποστηριγμένοι σε τρεις διαφορετικούς φορείς. Εκτός, από την κοινή ευρέως χρησιμοποιούμενη αλούμινα ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), θα μελετηθούν και φορείς μικτών οξειδίων και πιο συγκεκριμένα οξειδίου του δημητρίου-σύριας ( $\text{CeO}_2$ ) και οξειδίου του ζιρκονίου-ζιρκόνιας ( $\text{ZrO}_2$ ) - (CZ) και συνδυασμό αυτών των δύο με την αλούμινα (ACZ). Γενικότερα, ο ρόλος των φορέων είναι αρκετά σημαντικός όσον αφορά στην ενίσχυση της καταλυτικής δραστηριότητας και στον περιορισμό της εναπόθεσης άνθρακα και κυρίως κατά τις διεργασίες της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου. Από τα αποτελέσματα που προκύπτουν, τόσο οι καταλύτες Νικελίου (Ni) όσο και οι διμεταλλικοί καταλύτες Νικελίου-Ρουθηνίου (Ni–Ru) που εξετάστηκαν, φαίνεται να μην παρουσιάζουν την τάση συσσωρευτικής εναπόθεσης άνθρακα στην επιφάνειά τους, που είναι και ο

βασικός λόγος απενεργοποίησης τους στη αναμόρφωση υδρογονανθράκων. Επιπλέον, ενδιαφέρον παρουσιάζεται γύρω από τους μελετώμενους καταλύτες ως προς την σταθερότητα που προσδίδουν μετά τις οξειδοαναγωγικές μεταβολές που επιδέχονται. Επίσης, όσον αφορά την απόδοση τους στις υψηλές θερμοκρασίες παρατηρήθηκε ότι μεγαλύτερη ενεργότητα παρουσιάζουν οι καταλύτες Ni και Ni–Ru οι οποίοι είναι στηριζόμενοι στο φορέα αλούμινας ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

## ABSTRACT

The subject of this thesis is the catalytic behavior of the nickel- (Ni) and ruthenium-nickel bimetallic (Ni – Ru) catalysts, as well as the effect of the supported carriers of Alumina, Alumina-Syria-Zirconia, Syrian-Zirconia during the dry biogas reforming (DRM) process. The process of dry biogas reforming involves the reaction of methane ( $\text{CH}_4$ ) and carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) and the production of hydrogen ( $\text{H}_2$ ) and carbon monoxide (CO) products. This process has gained enormous environmental and industrial advantage, as this process exploits the two gaseous pollutants, in particular  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$ , which are considered important in their contribution to the greenhouse effect. In addition, the two gases produced are the main constituents of biogas and natural gas and are relatively inexpensive raw materials for the production of syngas, namely synthesis gas ( $\text{H}_2$  / CO) and its subsequent use as a fuel, which is particularly important if one considers  $\text{H}_2$  is considered the fuel of the future for electricity generation.

For the experimental procedure for the reaction study, the composition of the reactants selected is equimolar ( $[\text{CO}_2] / [\text{CH}_4] = 1/1$ ). As for the active metal content of the catalysts, for the Ni – Ru bimetallic catalyst the content is 1% w.t Ru – 10% w.t Ni, whereas for the Ni mono catalyst it is 10% w.t Ni. These catalysts are supported on three different carriers. In addition to the commonly used alumina ( $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ), mixed oxide carriers and more specifically cerium ( $\text{CeO}_2$ ) and zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ) - (CZ) carriers and the combination of the two with alumina (ACZ) will be studied. In general, the role of the carriers is quite important in enhancing catalytic activity and in limiting carbon deposition, and especially in the processes of dry methane reforming. From the results obtained, both the nickel (Ni) and the bimetallic nickel-ruthenium (Ni – Ru) catalysts examined did not appear to exhibit a tendency for carbon deposition on their surface, which is the main reason for their inactivation in hydrocarbon reforming. Of particular interest is the catalysts' stability under the applied oxidative-reductive conditions. Also with regard to their performance at high temperatures, Ni and Ni – Ru catalysts based on the alumina carrier ( $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) have been shown to be more active.

## Πίνακας Περιεχομένων

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	3
ABSTRACT .....	5
Πίνακας Περιεχομένων .....	6
Μέρος Α': Θεωρητικό.....	8
1. Εισαγωγή .....	8
1.1. Φαινόμενο Θερμοκηπίου.....	8
1.2. Αέρια θερμοκηπίου .....	8
2. Φυσικό Αέριο και Βιοαέριο .....	10
2.1. Ξηρή Αναμόρφωση Μεθανίου .....	12
2.2. Επιλογή Καταλυτών.....	14
3. Περιβαλλοντική Κατάλυση.....	17
3.1. Έννοια και Μορφές Κατάλυσης.....	17
3.2. Καταλυτικό Σύστημα .....	19
3.2.1. Καταλύτης Νικελίου (Ni) .....	19
3.2.2. Καταλύτης Ρουθηνίου (Ru) .....	20
3.2.3. Διμεταλλικός Καταλύτης Νικελίου-Ρουθηνίου (Ni-Ru).....	21
3.3. Φορείς Κατάλυσης .....	22
3.4. Κατάλυση και Μικτά Οξείδια .....	24
4. Μεθάνιο και Ξηρή Αναμόρφωση .....	25
4.1. Θεωρητική Προσέγγιση.....	25
4.1.1. Διεργασίες Αναμόρφωσης .....	25
4.1.2. Αναμόρφωση και Σύγκριση .....	26
5. Ξηρή Αναμόρφωση Μεθανίου .....	27
5.1. Πίεση και Θερμοκρασία στην Αντίδραση Ξηρής Αναμόρφωσης.....	27
5.2. Επιρροή Φορέων .....	29
5.3. Καταλύτες και Κριτήρια Επιλογής .....	29
Μέρος Β': Πειραματικό .....	31
6. Πειραματική Διαδικασία .....	31
6.1. Χαρακτηριστικά Πειραματικής Διαδικασίας.....	31
6.2. Διαδικασία παρασκευής μικτών οξειδίων .....	32
6.3. Μέθοδος Εμποτισμού .....	32
6.3.1. Διαδικασία παρασκευής καταλυτών Νικελίου (Ni) .....	33
6.3.2. Διαδικασία παρασκευής διμεταλλικού καταλύτη νικελίου-ρουθηνίου (Ni-Ru) .....	34

6.3.3.	Αναλυτική σύνθεση καταλυτών Ni – Ru, Ni .....	35
6.3.4.	Χαρακτηρισμός καταλυτών με την μέθοδο BET .....	35
6.4.	Πειραματική Διάταξη .....	36
6.5.	Πειραματική διαδικασία .....	39
6.5.1.	Πειραματική διαδικασία για αναγωγή 50 % H <sub>2</sub> σε He και Light off .....	40
6.5.2.	Πειραματική διαδικασία για οξείδωση (1 & 2 hours) .....	41
6.5.3.	Μελέτη πειραμάτων σταθερότητας μετά από αναγωγή και οξείδωση .....	42
6.5.4.	Μελέτη πειραμάτων Light off .....	43
7.	Αποτελέσματα και συζήτηση .....	44
7.1.	Εισαγωγή .....	44
7.2.	Παρουσίαση αποτελεσμάτων καταλύτη Ni .....	45
7.2.1.	Καταλύτες Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> και Ni/CZ .....	45
7.3.	Καταλύτης Ni/ACZ .....	50
7.3.1.	Παρουσίαση αποτελεσμάτων διμεταλλικού καταλύτη Ni – Ru (καταλύτες Ni – Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni – Ru/ACZ και Ni – Ru/CZ) .....	50
8.	Συμπεράσματα .....	55
	Βιβλιογραφία .....	57

## Μέρος Α': Θεωρητικό

### 1. Εισαγωγή

#### 1.1. Φαινόμενο Θερμοκηπίου

Με τον όρο φαινόμενο του θερμοκηπίου αποδίδεται η φυσική ατμοσφαιρική διεργασία μέσω της οποίας ο πλανήτης γίνεται ευνοϊκός για τη ζωή. Το ζήτημα είναι ότι η Γη κινείται σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες του διαστήματος και ως εκ τούτου η θερμοκρασία της θα έπρεπε να μην ξεπερνά τους  $-20^{\circ}\text{C}$ . Παρόλα αυτά, η μέση τιμή της σε ολόκληρο τον πλανήτη κυμαίνεται στους  $15^{\circ}\text{C}$ . Πρόκειται για μια διαφορά  $35^{\circ}\text{C}$  η οποία οφείλεται στην επίδραση του φαινομένου του θερμοκηπίου το οποίο διαμορφώνει ένα περιβάλλον σε γενικές γραμμές πιο φιλικό για τη ζωή και την ανάπτυξη. Η ανακάλυψη του φαινομένου αποδίδεται στον Joseph Fourier το 1824 ενώ η περαιτέρω μελέτη του έγινε από τον Svante Arrhenius το 1896 (Nowak, 2019).

Το όνομα του το έλαβε διότι ως μηχανισμός παρουσιάζει σοβαρές ομοιότητες με τον τρόπο που λειτουργεί ένα θερμοκήπιο. Ειδικότερα, η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι λόγου χάριν η ηλιακή ενέργεια. Η Γη λαμβάνει ηλιακή ακτινοβολία  $1366 \text{ W ανά m}^2$  επιφάνειας. Ένα κομμάτι αυτής της ακτινοβολίας απορροφάται από το σύστημα της Γης και της ατμόσφαιρας. Όμως, ένα άλλο ανακλάται και επιστρέφει στο διάστημα. Το 30% της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας στη Γη αντανακλάται μέσω των νεφών που υπάρχουν πάνω από τη Γη. Το 70% της ηλιακής ακτινοβολίας απορροφάται μέσω της ατμόσφαιρας, των νεφών, της επιφάνειας της Γης και των ωκεανών σε ποσοστά 16%, 3% και 51% αντίστοιχως. Έπειτα η Γη εκπέμπει και αυτή θερμική ακτινοβολία, που λέγεται υπέρυθρη ακτινοβολία (Schulz et al., 2015). Με αυτό τον τρόπο και με τη συμβολή των υπαρχόντων αερίων της ατμόσφαιρας η κατάσταση θερμικής ισορροπίας στον πλανήτη διατηρείται σε συγκεκριμένα επίπεδα.

#### 1.2. Αέρια θερμοκηπίου

Ορισμένα από τα στοιχεία της ατμόσφαιρας που είναι σχετικά διαφανή για την ορατή και υπεριώδη ακτινοβολία μπορούν και απορροφούν ένα μεγάλο κομμάτι της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από την επιφάνεια της Γης, με αποτέλεσμα να θερμαίνονται. Τα στοιχεία αυτά είναι το μεθάνιο  $\text{CH}_4$ , οι υδρατμοί  $\text{H}_2\text{O}$ , οι χλωροφθοράνθρακες CFCs, το διοξείδιο του άνθρακα  $\text{CO}_2$ , το υποξείδιο του αζώτου  $\text{N}_2\text{O}$  καθώς και το όζον  $\text{O}_3$ , που αποτελούν τα αέρια του θερμοκηπίου. Εκτός από τους χλωροφθοράνθρακες, τα αέρια αυτά υπήρχαν στην ατμόσφαιρα αφού παράγονται με



φυσικό τρόπο (Nowak, 2019). Όμως, η ανεξέλεγκτη δραστηριότητα του ανθρώπου αυξάνει τη συγκέντρωση τους σε μεγάλο βαθμό ενώ ακόμη δημιουργεί εκ νέου συστατικά που χαρακτηρίζονται ως θερμοκηπικά αέρια, δηλαδή χλωροφθοράνθρακες CFCs, εξαφθοριούχο θείο ( $\text{SF}_6$ ), υδροφθοράνθρακες (HFCs) και υπερφθοράνθρακες (PFCs).

Η αύξηση της παρουσίας των αερίων αυτών στην ατμόσφαιρα είναι δυνατό να προκαλέσει διατάραξη της θερμικής ισορροπίας. Η συνέπεια από αυτή την αύξηση είναι η κατακράτηση μεγάλων ποσών ενέργειας στο σύστημα ατμόσφαιρας και Γης. Αυτό θα επιφέρει αντίστοιχα αύξηση της θερμοκρασίας και έπειτα κλιματικές αλλαγές στον πλανήτη. Οι τελευταίες μπορεί να οδηγήσουν στο λιώσιμο των πάγων στους πόλους της Γης και επομένως αύξηση της στάθμης της θάλασσας και γενικώς εκδήλωση βίαιων καιρικών φαινομένων (Nowak, 2019).

## 2. Φυσικό Αέριο και Βιοαέριο

Δεδομένου ότι οι ενεργειακές απαιτήσεις όλο και περισσότερο αυξάνονται ιδίως κατά τις τελευταίες δεκαετίες, παρουσιάζεται εντονότερη η ανάγκη για χρήση των φιλικών προς το περιβάλλον καυσίμων που χαρακτηρίζονται από υψηλή διαθεσιμότητα. Το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) αξιοποιείται σε μεγάλο βαθμό τα τελευταία χρόνια, αφού κρίνεται ως πολύ σημαντική πηγή ενέργειας. Ταυτόχρονα, όμως, συνιστά μια πολύ χρήσιμη πρώτη ύλη για την πετροχημική βιομηχανία. Σε γενικές γραμμές το μεθάνιο έχει πολλά πλεονεκτήματα, ένα από τα κυριότερα είναι η διαθεσιμότητα που παρουσιάζει σε πολύ μεγάλες ποσότητες στη φύση. Επιπλέον, το μεθάνιο παράγεται από πολλές και διαφορετικές ανθρωπογενείς πηγές, όπως είναι λόγω χάριν οι αναερόβιες επεξεργασίες αποβλήτων και οι χώροι υγειονομικής ταφής των απορριμμάτων (Cai et al., 2012).

Η αξία του μεθανίου ως καυσίμου είναι πολύ σπουδαία, όμως η συνεχής απόρριψή του στην ατμόσφαιρα, αλλά και η ανεξέλεγκτη καύση του είναι πιθανό να προκαλέσουν αυξημένη ρύπανση για την ατμόσφαιρα. Το μεθάνιο και τα προϊόντα καύσης αυτού συνιστούν κύρια αέρια για την πρόκληση του φαινομένου του θερμοκηπίου για αυτό και λειτουργεί ως πολύ σημαντική απειλή για το περιβάλλον (Lai et al., 2012). Όλα τα παραπάνω συνδυαζόμενα με τα οφέλη του μεθανίου σε βιομηχανικό, αλλά και ενεργειακό επίπεδο είναι πιθανό να οδηγήσουν στην ανάπτυξη πολλών διεργασιών για την αξιοποίηση και την εκμετάλλευσή του.

Το μεθάνιο συνιστά κύριο συστατικό του βιοαερίου και του φυσικού αερίου. Το βιοαέριο αλλά και το φυσικό αέριο έχουν μελετηθεί πολύ από τους επιστήμονες εξαιτίας των έντονων περιβαλλοντικών, αλλά και ενεργειακών θεμάτων που προκύπτουν από τη χρήση του άνθρακα και του πετρελαίου. Για αυτό το λόγο, η χρήση τους ως ενεργειακών πηγών και η χρήση νέων τεχνολογιών με αυξημένη απόδοση στην μετατροπή της ενέργειας είναι ζητήματα που εγείρουν παγκόσμιο ενδιαφέρον της επιστημονικής και όχι μόνο κοινότητας (Lai et al., 2012).

Ειδικότερα, το φυσικό αέριο είναι δυνατό να αξιοποιηθεί με πολύ αποτελεσματικό τρόπο στην παραγωγή ενέργειας, ενώ ταυτόχρονα είναι και μια πρώτη ύλη πολύ οικονομική που βρίσκεται σε μεγάλη διαθεσιμότητα δεδομένου ότι στη φύση υπάρχουν αρκετά αποθέματα αυτής (Cai et al., 2012). Επιπλέον, πρόκειται για μια πρώτη ύλη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην βιομηχανία παραγωγής των χημικών προϊόντων καθώς πέρα από την παραγωγή ενέργειας αξιοποιείται παράλληλα και

στην πετροχημική βιομηχανία και οξυγονωμένα προϊόντα και ανώτερους υδρογονάνθρακες ή μέσα από την μετατροπή του σε αέριο σύνθεση ή μέσα από την αναβάθμισή του (Γούλα, 2009).

Πολύ σημαντικό στοιχείο είναι ότι το φυσικό αέριο έχει τη δυνατότητα να παράγει  $H_2$  και αέριο σύνθεσης ( $H_2+CO$ ). Η μετατροπή του φυσικού αερίου σε αέριο\_σύνθεσης διαμέσου των διεργασιών αναμόρφωσης συνιστά πολύ σπουδαίο σκέλος της πετροχημικής βιομηχανίας, δεδομένου ότι το αέριο σύνθεσης είναι αναμφίβολα η κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή ενός ευρέος φάσματος χημικών προϊόντων (Lai et al., 2012).

Επιπλέον, το βιοαέριο εντάσσεται στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και μάλιστα έχει χαρακτηριστεί ως φιλικό από περιβαλλοντικής άποψης. Πρόκειται για ένα αέριο μείγμα που αποτελείται κυρίως από το διοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο. Σύμφωνα με τελευταίες έρευνες αναφορικά με το βιοαέριο, προκύπτει ότι η παραγωγή ενέργειας από το βιοαέριο που προέρχεται από βιομάζα είναι μία αποτελεσματική και αξιόπιστη μέθοδος. Η πιο σημαντική όμως πηγή για την παραγωγή βιοαερίου είναι η αναερόβια βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Παρόλα αυτά, τα τελευταία χρόνια το βιοαέριο παράγεται σε μεγάλο βαθμό από διάφορες βιολογικές διεργασίες οι οποίες πραγματοποιούνται κατά την διάρκεια της επεξεργασίας των αστικών ή βιομηχανικών υγρών αποβλήτων (Hammad et al., 1999). Αυτό συμβαίνει κατά τη διαδικασία της αποσύνθεσης του οργανικού κλάσματος των στερεών αποβλήτων αλλά και κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των ζωικών και αγροτικών αποβλήτων.

Αναφορικά με τη σύσταση του βιοαερίου και ιδίως αναφορικά με την αναλογία των  $CH_4/CO_2$  πρέπει να σημειωθεί ότι αυτή ποικίλλει σε σημαντικό βαθμό. Η εν λόγω διαφοροποίηση εξαρτάται αρκετά από την τοποθεσία, αλλά και από την χρονική περίοδο της παραγωγής του. Επιπλέον, το βιοαέριο εμφανίζει κατά κύριο λόγο τις παρακάτω διακυμάνσεις στην σύστασή του (Cai et al., 2012):

- $N_2 = 0.3-3\%$
- $CO_2 = 25-50\%$
- $CH_4 = 50-70\%$
- $H_2 = 1-5\%$

Αξίζει ακόμη να σημειωθεί ότι το βιοαέριο παρουσιάζει ορισμένες δευτερεύουσες ουσίες που βρίσκονται όμως σε μικρές ποσότητες. Για παράδειγμα, τέτοιες ουσίες είναι το υδρόθειο ( $H_2S = 1000-3000ppm$ ), η αμμωνία ( $NH_3 = 80-400ppm$ ) και τα

αλογονίδια (Γούλα, 2009). Η τυπική σύσταση για το βιοαέριο παρουσιάζει ποσοστό 60% CH<sub>4</sub> και 40% CO<sub>2</sub>, όμως παρατηρείται ότι με βάση τις συνθήκες μπορεί να προκύψει βιοαέριο περιεκτικότητας 80% σε CH<sub>4</sub> μέσα από την αναερόβια χώνευση των οργανικών αποβλήτων. Το βιοαέριο έχει περιεκτικότητα σε CH<sub>4</sub> και καθορίζεται μέσα από αυτό και η ποιότητά του. Στην περίπτωση που το CH<sub>4</sub> παρουσιάζει χαμηλά επίπεδα, δηλαδή λιγότερο από 50% τότε λέγεται φτωχό ή οξειδωτικό και κρίνεται ως χαμηλής ποιότητας. Στην περίπτωση όμως που το βιοαέριο παρουσιάζει υψηλά επίπεδα CH<sub>4</sub>, δηλαδή μεγαλύτερο από 50% τότε λέγεται πλούσιο ή αναγωγικό και κρίνεται ως υψηλής ποιότητας (Hammad et al., 1999).

Για να γίνει ενεργειακή εκμετάλλευση του βιοαερίου που παράγεται τότε αυτό γίνεται μέσα από τη χρήση συγκεκριμένων καυστήρων που πολλές φορές οδηγούν στην παραγωγή της θερμότητας. Η αξιοποίηση και εκμετάλλευση του βιοαερίου δεν είναι η πιο κατάλληλη επιλογή σε ορισμένες περιπτώσεις αφού προσφέρει ενέργεια χαμηλής ποιότητας και μπορεί να αξιοποιηθεί σε μικρό συντελεστή απόδοσης, δηλαδή μικρότερο από 30% (Lai et al., 2012). Όμως, ο τρόπος που λειτουργούν οι συμβατικοί καυστήρες είναι προβληματικός στην περίπτωση που το βιοαέριο έχει χαμηλή ποιότητα. Το φτωχό βιοαέριο σε αυτή την περίπτωση απορρίπτεται από την ατμόσφαιρα και έτσι εντείνεται το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης (Γούλα, 2009).

Παρόλα αυτά, το βιοαέριο έχει πολλά και σημαντικά πλεονεκτήματα ειδικά σε σύγκριση με το φυσικό αέριο. Συγκεκριμένα, το βιοαέριο είναι φτηνό και διαθέσιμο ευρέως, αποτελείται κυρίως από CO<sub>2</sub> που χρησιμοποιείται πολύ και για την αναμόρφωσή του. Επίσης, αντιπροσωπεύει ένα απόθεμα ανανεώσιμης ενέργειας, είναι ευπροσάρμοστο και γηγενές και τέλος δεν εμπεριέχει άλλους υδρογονάνθρακες εκτός του μεθανίου (Cai et al., 2012).

## **2.1. Ξηρή Αναμόρφωση Μεθανίου**

Αναφορικά με το ζήτημα της αναμόρφωσης του μεθανίου από το CO<sub>2</sub> που ως διαδικασία είναι γνωστή και ως ξηρή αναμόρφωση, πρέπει να σημειωθεί ότι πρόκειται για μία διεργασία κατά την οποία το διοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο αντιδρούν με αποτέλεσμα την παραγωγή αερίου σύνθεσης. Η αντίδραση αυτή είναι ενδόθερμη και για αυτό πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες (700 – 1000°C) (Tabrizi et al., 2015).

Η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου θεωρείται πολύ πλεονεκτική απέναντι στην αναμόρφωση με οξυγόνο ή ατμό ιδίως σε βιομηχανικό επίπεδο. Η αντίδραση αναμόρφωσης με  $\text{CO}_2$  καταλήγει στην παραγωγή του αερίου σύνθεσης με ελεγχόμενους χαμηλούς λόγους  $\text{H}_2/\text{CO}$  ( $\sim 1$ ) (Vita et al., 2014). Συνεπώς το παραγόμενο αέριο σύνθεσης κρίνεται ως το πλέον κατάλληλο για ευρύτερη χρήση στη διεργασία για τη σύνθεση ανώτερων υδρογονανθράκων και πολλών άλλων χημικών προϊόντων, όπως διμεθυλαιθέρα και μεθανόλης.

Η ξηρή αναμόρφωση εμφανίζει αυξημένο ενδιαφέρον αφού συνδυάζει τα παρακάτω πλεονεκτήματα (Tabrizi et al., 2015):

- αποφεύγεται η δύσκολη και υψηλού κόστους διαχείριση και χρήση ατμού
- συνιστά τρόπο χρήσης του  $\text{CO}_2$
- το  $\text{CO}_2$  είναι ένα από τα κύρια στοιχεία του βιοαερίου σε παρόμοια αναλογία με το μεθάνιο.

Ακόμη, η αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου παρέχει σημαντικά οφέλη για το περιβάλλον καθώς αξιοποιείται το βιοαέριο για την παραγωγή της ενέργειας, ενώ παράλληλα μετατρέπει το  $\text{CH}_4$  και το  $\text{CO}_2$ . Μάλιστα τα τελευταία συμβάλλουν σε μεγάλο βαθμό στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Επομένως, η αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης κρίνεται ως σημαντική τεχνολογία για την διαχείριση των αερίων αυτών και για την μείωση των εκπομπών τους (Γούλα, 2009). Η διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης μπορεί να εφαρμοστεί με σκοπό την αποθήκευση, την ανάκτηση και την μεταφορά της ηλιακής ενέργειας και των άλλων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας μέσω της χρήσης του αντιστρεπτού χαρακτήρα του συστήματος και της υψηλής θερμότητας της αντίδρασης (Usman et al., 2015).

Πολύ σημαντικό πλεονέκτημα για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου αποτελούν οι ψηλές θερμοκρασίες που χρειάζονται για την επίτευξη ψηλών ποσοστών για τη μετατροπή εξαιτίας της ενδοθερμικής φύσης της αντίδρασης. Οι υψηλές συνθήκες λειτουργίας λειτουργούν συνδυαστικά με την τάση διεργασίας για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων άνθρακα ( $\text{C(s)}$ ). Αυτό επιφέρει ως αποτέλεσμα να απενεργοποιούνται οι καταλύτες λόγω της εναπόθεσης ανενεργού άνθρακα (Vita et al., 2014).

## 2.2. Επιλογή Καταλυτών

Ένα από τα κύρια μειονεκτήματα της διεργασίας της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου είναι πρώτα από όλα οι υψηλές θερμοκρασίες που χρειάζονται για την επίτευξη των υψηλών ποσοστών της μετατροπής. Με αυτό το δεδομένο, φαίνεται πως στη συνέχεια παράγονται μεγάλες ποσότητες C(s) οι οποίες προκαλούν την απενεργοποίηση του καταλύτη εξαιτίας της εναπόθεσης του άνθρακα. Το θέμα αυτό πιθανώς να αντιμετωπιστεί ή με την προσθήκη οξυγόνου ή ατμού στο ρεύμα τροφοδοσίας ή μέσω της ανάπτυξης των κατάλληλων καταλυτών με τους οποίους μπορεί να ελαχιστοποιηθεί ο σχηματισμός του άνθρακα (Estephane et al., 2015).

Στη διεθνή βιβλιογραφία φαίνεται ότι το ενδιαφέρον έχει εστιαστεί στην εύρεση των καλύτερων καταλυτών για την επίτευξη της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Το ζήτημα της καταλληλότητας του καταλύτη είναι ιδιαίτερα κρίσιμο και προκύπτει ότι είναι σημαντικό να συνδυάζονται οι επιθυμητές ιδιότητες, δηλαδή η ικανότητα αντίστασης στη δημιουργία και εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα, το χαμηλό κόστος και βέβαια η δραστικότητα για την πραγματοποίηση της αντίδρασης (Freitas & Guirardello, 2014).

Τα ευγενή μέταλλα αλλά και τα μέταλλα Fe, Ni και Co φαίνεται πως είναι ενεργά για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου και ακόμη περισσότερο τα ευγενή μέταλλα τα οποία εμφανίζουν πολύ καλή εκλεκτικότητα, ενεργότητα και αντίσταση στην εναπόθεση του γραφιτικού άνθρακα. Μεγάλος αριθμός ερευνών έχει πραγματοποιηθεί αναφορικά με την μελέτη των στηριγμένων καταλυτών Ni, Ru, Rh, Pd, Ir και Pt που αφορούν στην ενεργότητά τους και στην αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με CO<sub>2</sub>. Ειδικότερα, η σειρά ενεργότητας προκύπτει ότι είναι η παρακάτω: Ru>Rh>Ni>Ir>Pt>Pd. Αυτή είναι αρκετά όμοια με τη σειρά ενεργότητας των καταλυτών εκείνων που λειτουργούν κατά την διαδικασία αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό (Blasing, 2016).

Η αντικατάσταση του ατμού με διοξείδιο του άνθρακα συνέβαλε στην πτώση της καταλυτικής ενεργότητας καθενός από τους εξεταζόμενους καταλύτες. Όμως, η εν λόγω πτώση ήταν τελικά μικρότερη στην περίπτωση του Ni συγκριτικά με τους καταλύτες των ευγενών μετάλλων. Το γεγονός αυτό είχε ως αποτέλεσμα να μετριαστεί η υπεροχή των Ru και Rh. Παρατηρήθηκε ακόμη ότι υπάρχει πιο σταθερή συμπεριφορά από τους στηριγμένους καταλύτες Ir, Ru και Rh, ενώ από την άλλη μεριά οι καταλύτες Ni και Pd, απενεργοποιήθηκαν γρήγορα αν και ήταν πιο ενεργοί

αρχικά εξαιτίας της εναπόθεσης του άνθρακα (Blasing, 2016). Αξίζει όμως να σημειωθεί ότι το γεγονός αυτό δεν παρατηρήθηκε στους υπόλοιπους καταλύτες.

Σε άλλη έρευνα πραγματοποιήθηκε σύγκριση ανάμεσα στην ενεργότητα των στηριγμένων καταλυτών Ni, Co, Ru, Rh, Pt, Pd και Ir. Το αποτέλεσμα που προέκυψε ήταν ότι η υψηλότερη ενεργότητα εμφανίστηκε αρχικά στους καταλύτες Ni και Co, στους οποίους όμως παρουσιάστηκαν σοβαρά προβλήματα απενεργοποίησης σε μικρό χρονικό διάστημα (Schulz et al., 2015).

Αναφορικά με τους διμεταλλικούς καταλύτες Ni-Co, σε πρόσφατη έρευνα προέκυψε ότι επέδειξαν καλή καταλυτική συμπεριφορά συγκριτικά με εκείνη των μονομεταλλικών καταλυτών. Από την ίδια έρευνα προέκυψε ακόμη ότι η εναπόθεση του άνθρακα ελαχιστοποιείται με την αύξηση της ποσότητας Co (Wisniewski et al., 2005).

Η καλή συμπεριφορά των στηριγμένων καταλυτών σε διάφορους φορείς Ru και Rh αναφορικά με την ξηρή αναμόρφωση μεθανίου έχει διερευνηθεί από τους επιστήμονες, όπως αντίστοιχα το ίδιο έχει συμβεί και με την μελέτη των στηριγμένων καταλυτών όπως Pt, Pd και Ir. Ακόμη, έχει μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό η συμπεριφορά και η ενεργότητα των καταλυτών που βασίζονται σε Fe, Co και Cu. Όμως, η έρευνα τελευταία έχει εστιαστεί στην ανάπτυξη καταλυτικών συστημάτων βασισμένων στο Ni με σκοπό την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου.

Αναφορικά με τους καταλύτες Ni σε γενικές γραμμές παρουσιάζουν καλή καταλυτική συμπεριφορά και ο μοναδικός ανασταλτικός παράγοντας που αφορά στη δράση τους είναι η πιθανή απενεργοποίησή τους εξαιτίας της εναπόθεσης του μη δραστικού άνθρακα. Ως προς την καταλυτική ενεργότητα και τη συνολική καταλυτική συμπεριφορά των στηριγμένων καταλυτών Ni, φαίνεται πως επηρεάζεται σε κρίσιμο βαθμό από τους φορείς που χρησιμοποιούνται και σε ορισμένες περιπτώσεις επηρεάζεται και από την μέθοδο παρασκευής των καταλυτών (Estephane et al., 2015). Συνεπώς, προκειμένου να αναπτυχθούν οι καταλύτες Ni με την καλύτερη δυνατή συμπεριφορά δοκιμάζεται και εξετάζεται η χρήση ποικίλων φορέων και ενισχυτικών ουσιών.

Η χρήση του ιριδίου για την κατάλυση της αναμόρφωσης του βιοαερίου φαίνεται ότι φέρει θετικά αποτελέσματα και συμπεράσματα σύμφωνα με διάφορες έρευνες. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε έρευνα με πειράματα με καταλύτες Ir για να εξεταστεί η αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό. Οι ερευνητές συνέκριναν τα αποτελέσματα από

τη χρήση CGO, Ir/CGO και Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι το ιρίδιο κι αν ακόμη βρίσκεται σε μικρή αναλογία κατέχει πολύ σημαντικό ρόλο στην καταλυτική μετατροπή του CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O. Η τελευταία αυξάνεται σε μεγάλο βαθμό και ως προς τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια του καταλύτη, ενώ παράλληλα ευνοεί την παραγωγή CO και H<sub>2</sub> (Freitas & Guirardello, 2014).

Για τον καταλύτη Ir/CGO παρατηρήθηκε ο μεγαλύτερος σχηματισμός H<sub>2</sub>, τη στιγμή που η ποσότητα του CO<sub>2</sub> στα προϊόντα ήταν σαφώς μικρότερη από ότι η αντίστοιχη για τους καταλύτες CGO και Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ακόμη, οι καταλύτες με βάση το CGO εμφάνισαν μεγαλύτερη σταθερότητα παραγωγής H<sub>2</sub> με τον χρόνο, παρότι αναφορικά με τον Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> φάνηκε να υπάρχει μία μικρή απενεργοποίηση η οποία μάλλον οφειλόταν στην εναπόθεση του μη ενεργού άνθρακα (Wisniewski et al., 2005).

Η μελέτη καταλυτών ιριδίου σε φορέα CeO<sub>2</sub> οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη Ir αυξάνει τη δραστηριότητα της Ce σε μεγάλο βαθμό, ενώ παράλληλα επηρεάζει τον λόγο παραγωγής των προϊόντων, ως προς την αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό (Estephane et al., 2015).

Η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου σε καταλύτη Ir που στηρίζεται σε φορέα Ir/Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-x</sub> οδήγησε στο συμπέρασμα ότι ο καταλύτης εμφάνισε πολύ καλή συμπεριφορά και συγκρίθηκε παράλληλα με τον φορέα ή με άλλους καταλύτες Ir. Ο καταλύτης εμφάνισε πολύ αυξημένη σταθερότητα με τον χρόνο και επιπλέον η εναπόθεση του άνθρακα ήταν ιδιαίτερα χαμηλή (Wisniewski et al., 2005).



### 3. Περιβαλλοντική Κατάλυση

#### 3.1. Έννοια και Μορφές Κατάλυσης

Στον επιστημονικό τομέα και την διερεύνηση, η περιβαλλοντική κατάλυση αποτελεί μία νέα προσέγγιση. Αναλυτικότερα, η περιβαλλοντική κατάλυση σχετίζεται με θέματα που εστιάζουν στην ενίσχυση διαφόρων καταλυτικών υλικών, τα οποία είναι καινοτόμα. Ακόμα, αφορά σε υλικά τα οποία θα είναι πιο εκλεκτά και περισσότερο αποδοτικά (Γεντεκάκης, 1999).

Πιο συγκεκριμένα, αφορούν τις αντιδράσεις της πλήρους καταλυτικής οξειδωσης των υδρογονανθράκων, καθώς επίσης και των πτητικών οργανικών ενώσεων, οι οποίες βρίσκονται σε ποικίλες εκπομπές και μάλιστα, σε διεργασίες καύσης. Ακόμα, τα καινοτόμα καταλυτικά υλικά, θα έχουν τη μέγιστη απόδοση όσον αφορά τις αντιδράσεις ελέγχου των SO, καθώς και τις αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του αζώτου. Επιπλέον, το ίδιο θα ισχύει και για τις αντιδράσεις της καταλυτικής καταστροφής κυκλικών αλλά και αρωματικών ενώσεων. Τέλος, πρέπει να επισημάνουμε ότι, οι συγκεκριμένες αντιδράσεις που αναφέρθηκαν, έχουν ως αποτέλεσμα να ελέγχονται οι εκπομπές που προκύπτουν από διάφορες διαδικασίες καύσης υγρών, καθώς και αερίων υδρογονανθράκων και γαιανθράκων. Παρατηρούμε την ίδια επίτευξη ελέγχου και στην παραγωγή βιομηχανικών προϊόντων.

Η περιβαλλοντική κατάλυση, επικεντρώνεται εν ολίγοις, σε προβλήματα που αφορούν την ρύπανση του περιβάλλοντος, τόσο στο επίπεδο των υδάτινων όγκων, όσο και στο επίπεδο της ατμόσφαιρας. Πρόκειται για προβλήματα, στα οποία μπορεί να υπάρξει λύση μέσω της καταλυτικής αντίδρασης.

Ο χημικός Jons Jacob Berzelius, πριν από 180 χρόνια, είναι ο πρώτος που εισαγάγει την έννοια της κατάλυσης. Ο ίδιος αναφέρει πως, ως καταλύτης μπορεί να θεωρηθεί οποιαδήποτε χημική ουσία η οποία μπορεί να εντείνει τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης, με παράλληλη μη κατανάλωση αυτής της αντίδρασης. Ενώ ο ρυθμός αυξάνεται, είναι απαραίτητο αυτός να παρατηρείται, καθώς με τον τρόπο αυτό διάφορες χημικές αντιδράσεις δεν θα προκύπτουν με την απουσία του καταλύτη. Αποτελεί γεγονός, ότι η κατάλυση αποφέρει αρκετά πλεονεκτήματα. Μερικά από αυτά είναι οι περιορισμένες επιπτώσεις στο περιβάλλον, καθώς επίσης και η μειωμένη κατανάλωση ενέργειας. Σημαντικό πλεονέκτημα είναι και το οικονομικό όφελος που συνεπάγεται μια τέτοια διαδικασία, καταλήγοντας έτσι στο ότι η διαδικασία της κατάλυσης, είναι πλέον σημαντική.

Είναι ακόμα σημαντικό, να σημειώσουμε ότι η πλειοψηφία των προϊόντων που παράγονται καθημερινά, και πιο συγκεκριμένα ένα ποσοστό μεγαλύτερο από το 90%, περιλαμβάνουν διάφορους χημικούς μετασχηματισμούς. Επιπλέον, υπάρχουν δύο είδη κατάλυσης. Η ετερογενής κατάλυση και η ομογενής κατάλυση. Η ετερογενής αναφέρεται αλλιώς και ως επιφανειακή κατάλυση, όπου ο καταλύτης και τα αντιδρώντα στοιχεία βρίσκονται σε διαφορετική φάση. Αναλυτικότερα, τα αντιδρώντα βρίσκονται σε υγρή ή σε αέρια φάση, ενώ ο καταλύτης σε στερεή. Αναφορικά με την ομογενή κατάλυση, ο καταλύτης και τα αντιδρώντα βρίσκονται από κοινού στην ίδια φάση, στερεή ή υγρή. Συνήθως, στην περίπτωση αυτή βρίσκονται στην υγρή φάση, δηλαδή έχουμε τα διαλύματα.

Όσον αφορά λοιπόν τον καταλύτη, σε γενικότερες γραμμές, πρόκειται για μια ένωση η οποία αλλάζει την ταχύτητα κατά την οποία γίνεται η αντίδραση. Αυτό συμβαίνει χωρίς να παρουσιάζεται η ένωση αυτή στα προϊόντα της αντίδρασης που πραγματοποιείται, επομένως με το τρόπο αυτό, μπορεί να επιβραδύνει ή, αντιθέτως, να επιταχύνει την αντίδραση που συμβαίνει.

Οι καταλύτες εμφανίζονται σε διάφορους τύπους. Μερικοί από τους τύπου αυτούς είναι τα μικρά μόρια, δηλαδή τα απλά και τα σύνθετα ιόντα, καθώς και τα ένζυμα. Εν τούτοις όμως, υπάρχουν και άλλοι τύποι καταλυτών, που προέρχονται από μεταβατικά μέταλλα και οι οποίοι είναι πιο συνήθεις και περισσότερο μελετημένοι. Τα μεταβατικά αυτά μέταλλα, κυριαρχούν και επικρατούν, κυρίως λόγω ενός συνδυασμού που προκύπτει από τους διαφορετικούς τρόπους αντιδράσεων που παρουσιάζουν, καθώς επίσης και από την αποτελεσματικότητά τους. Στην κυριαρχία τους συμβάλει, ακόμα, και ο έλεγχος που μπορεί να γίνει αναφορικά με την εκλεκτικότητα και την δραστικότητα τους, καθώς και οι διαφορετικοί τρόποι αντίδρασης.

Αξίζει να αναφέρουμε, πως ένα πολύτιμο μέταλλο, είναι ένα χημικό στοιχείο, το οποίο μάλιστα έχει ιδιαίτερη οικονομική αξία. Ακόμα, τα εν λόγω μέταλλα, έχουν μεγάλη αντοχή τόσο στην διάβρωση όσο και στην οξείδωση. Για τον παραπάνω λόγο, χαρακτηρίζονται και ως ευγενή μέταλλα, μεταξύ άλλων. Από τα συγκεκριμένα μέταλλα, αυτά τα οποία χρησιμοποιούνται συνήθως ως καταλύτες, είναι τα κάτωθι:

Παλλάδιο (Pd), ρόδιο (Rh), λευκόχρυσος (Pt), ιρίδιο (Ir), νικέλιο (Ni), όσμιο (Os), ασήμι (Ag) και χρυσός (Au). (Ludwi & Schindler, 2017).

### 3.2. Καταλυτικό Σύστημα

Τρία είναι τα κύρια μέρη από τα οποία αποτελείται ένας καταλύτης.

- **Η καταλυτικά ενεργός ύλη.** Η ύλη αυτή δημιουργεί τα ενεργά κέντρα για να γίνει η επιφανειακή αντίδραση και η χημειορόφηση. Χρησιμοποιείται συνήθως, για κάποιον ημιαγωγό ή για κάποιο μέταλλο, όπως είναι το Ni, το Pt, το Ru ή το Ir.
- **Ο φορέας.** Ο φορέας δίνει ένα εμβαδόν επιφάνειας, το οποίο είναι μεγάλο και προσφέρεται για να γίνει η διασπορά της καταλυτικά ενεργού ύλης. Τις περισσότερες φορές, πρόκειται για έναν ενεργό άνθρακα ή για ένα οξείδιο του μετάλλου (όπως η  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ).
- **Οι προωθητές.** Η χρήση των προωθητών γίνεται σε αρκετά μικρές συγκεντρώσεις (ppm). Αυτό συμβαίνει για διάφορους λόγους, όπως για παράδειγμα για να αυξήσουν τον ρυθμό με τον οποίο επιτυγχάνεται η αντίδραση. Ακόμα ένα λόγο μπορεί να αποτελεί η διατήρηση της φυσικής υπόστασης του καταλύτη ή η αύξηση της εκλεκτικότητας του καταλύτη. Οι αλκαλικές γαίες (Ba, Mg, Ca), καθώς και τα αλκάλια (K, Na, Li κ.α.), αποτελούν κάποιους από τους χαρακτηριστικούς προωθητές.

Να σημειώσουμε στο σημείο αυτό, πως προκειμένου ένα καταλυτικό σύστημα, να κρίνεται ως επαρκές και κατάλληλο, ώστε να πραγματοποιηθεί μια συγκεκριμένη διεργασία ή μια κατάλυση, οφείλει να πληροί κάποια ιδιαίτερα κριτήρια. Τα κριτήρια αυτά έγκειται στις ιδιότητες που πρέπει να έχει ένας καταλύτης, όπου οι σημαντικότερες εκ των οποίων θα αναφερθούν αμέσως. Αρχικά ένα καταλυτικό σύστημα πρέπει να διακρίνεται από **σταθερότητα**. Η σταθερότητα σχετίζεται με την απενεργοποίηση του καταλύτη στο πέρασμα του χρόνου. Ακόμα οφείλει να παρουσιάζει **ενεργότητα**. Πιο συγκεκριμένα, η επιτάχυνση της καταλυτικής αντίδρασης να πραγματοποιείται σε έναν ιδανικό ρυθμό, ο οποίος μετριέται με βάση τον ρυθμό που έχει η αντίδραση. Τέλος, βασική ιδιότητα αποτελεί και η **εκλεκτικότητα** του καταλυτικού συστήματος. Η αύξηση της αντίδρασης, η οποία παράγει επιθυμητά προϊόντα, με παράλληλη μείωση των αντιδράσεων που αποφέρουν ανεπιθύμητα προϊόντα.

#### 3.2.1. Καταλύτης Νικελίου (Ni)

Ως χαρακτηριστικό παράδειγμα μπορούμε να αναφέρουμε τον καταλύτη Νικελίου (Ni). Το Νικέλιο, χαρακτηρίζεται για την μεγάλη του αντοχή στις μεγάλες πιέσεις, καθώς και για την ιδιαίτερη μαγνητική του ιδιότητα. Αυτά συμβαίνουν, λόγω των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών που απαρτίζουν το Νικέλιο. Επιπλέον, το νικέλιο

αποτελεί ένα όλκιμο αλλά και ελατό στοιχείο όταν βρίσκεται σε θερμοκρασίες δωματίου. Ακόμα, οι ιδιότητές του μοιάζουν με αυτές του χάλυβα, ενώ παράλληλα έχει σημαντικές ανόργανες ενώσεις και σημαντική τοξικότητα. Είναι σημαντικό να επισημάνουμε, το ότι το νικέλιο διαθέτει κάποιες ενώσεις, οι οποίες είναι τερατογόνες, ή και καρκινογόνες, ενώ μπορεί να προκαλέσει αλλεργικές αντιδράσεις και ασθένειες σε ορισμένους ανθρώπους. Παρόλα αυτά, θεωρείται ως ένας αρκετά καλός καταλύτης, αφού δεν οξειδώνεται στον αέρα αλλά ούτε και σε άλλα αναγωγικά μέσα.

Το Νικέλιο, επιπλέον, έχει υψηλή εκλεκτικότητα αλλά και δραστικότητα ως προς το αέριο σύνθεσης, αναφορικά με τις διαδικασίες ξηρής αναμόρφωσης βιοαερίου. Για τον λόγο αυτό και συνδυαστικά με το χαμηλό κόστος, είναι συχνότερα προτιμητέος. Παρόλα αυτά, ένα από τα μειονεκτήματα που συναντάμε στους καταλύτες, οι οποίοι έχουν ως βάση το Νικέλιο, είναι το γεγονός ότι παρουσιάζουν μεγάλη κλίμακα εναπόθεσης του άνθρακα. Αυτό, μπορεί να προκαλέσει στον καταλύτη απενεργοποίηση, καθώς η αντίδραση πρέπει αυτόματα να γίνει σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίας, που υπερβαίνουν τους 700°C. Εντούτοις, σε οτιδήποτε σχετίζεται με τις διεργασίες ξηρής αναμόρφωσης, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες προκειμένου να σταθεροποιηθεί αλλά και να βελτιωθεί η καταλυτική δραστηριότητα του καταλύτη Ni.

Σε πιο πρόσφατες μελέτες, που σχετίζονται με το θέμα αυτό, έχουν πραγματοποιηθεί απόπειρες κατασκευής νανοσωματιδίων Νικελίου, τα οποία θα έχουν μεγάλη θερμική σταθερότητα. Ακόμα, σε μακροχρόνια λειτουργία της αντίδρασης που προκαλείται από ξηρή αναμόρφωση, θα έχουν την δυνατότητα να συντηρούν την πρωταρχική τους υψηλή αντιδραστικότητα σε εναπόθεση άνθρακα. (Yentekakis et al., 2015).

### **3.2.2. Καταλύτης Ρουθηνίου (Ru)**

Το Ρουθίνιο, όπως το ρόδιο, το παλλάδιο, το ιρίδιο, τον άργυρο το χρυσό, το λευκόχρυσο και το όσμιο θεωρείται ευγενές μέταλλο. Αποτελεί ένα εξαιρετικά σπάνιο μέταλλο το οποίο συναντάται σε κοιτάσματα μαζί με τα άλλα χημικά στοιχεία της “Ομάδα Μετάλλων του Λευκόχρυσου (Platinum Group Metals – PGM)” το οποίο αποτελεί και το τελευταίο στοιχείο της ομάδας που ανακαλύφθηκε και ταξινομήθηκε σε αυτή. Χρησιμοποιείται πολύ συχνά στην κατασκευή στοιχείων ηλεκτρολογίας και ηλεκτρονικής λόγω της ανθεκτικότητάς του στις φθορές. Επιπλέον, χρησιμοποιείται σε μικρές ποσότητες και σε ορισμένα κράματα πλατίνας.

Ως προς τις φυσικές του ιδιότητες το ρουθίνιο έχει τη μεγαλύτερη ειδική θερμότητα μεταξύ των PGM και αποτελεί το 4ο σκληρότερο στοιχείο της φύσης μετά τα Όσμιο, το Ιρίδιο και το Ρήνιο. Ως προς τις ηλεκτρικές ιδιότητες αποτελεί άριστο αγωγό του ηλεκτρικού ρεύματος, την 3<sup>η</sup> μεγαλύτερη από τα PGM στοιχεία μετά το Ρόδιο και το Ιρίδιο. Όσον αφορά τις χημικές του ιδιότητες, το Ρουθίνιο αποτελεί ένα αδρανές μέταλλο το οποίο σε κανονικές συνθήκες δεν αντιδρά με το νερό και παραμένει απρόσβλητο από όλα τα οξέα.

Η κατάλυση αποτελεί μία από τις βασικότερες χρήσεις του ρουθινίου και των ενώσεών του. Έχει διαπιστωθεί πως οι οργανομεταλλικές ενώσεις του ρουθινίου και ιδιαίτερα τα σύμπλοκα Grubbs, παρουσιάζουν καταλυτικές ιδιότητες υψηλής απόδοσης που είναι ικανές να καταλύουν οργανικές αντιδράσεις και ολεφινικές μεταθέσεις οι οποίες έχουν σημαντικές εφαρμογές στην Οργανική, Ανόργανη, Βιομηχανική και Φαρμακευτική Χημεία.

Επιπλέον, το Ρουθίνιο (Ru), μαζί με το Ρόδιο (Rh), το Ιρίδιο (Ir), το Λευκόχρυσο (Pt) και το Παλλάδιο (Pd) θεωρείται ως κατάλληλο καταλυτικό υλικό, ιδιαίτερα κατά την ενίσχυσή του με οξείδια των μετάλλων, όπως  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  κ.ά. (Pompeo et al., 2005). Τα παραπάνω υλικά παρουσιάζουν πολύ καλή καταλυτική συμπεριφορά στην πραγματοποίηση των αντιδράσεων αναμόρφωσης, ωστόσο το Ru αποτελεί ένα απαγορευτικό υλικό από άποψη κόστους και διαθεσιμότητας.

### 3.2.3. Διμεταλλικός Καταλύτης Νικελίου-Ρουθινίου (Ni–Ru)

Οι καταλύτες νικελίου-ρουθινίου (Ni–Ru) αποτελούν διμεταλλικούς καταλύτες, οι οποίοι όσο αφορά τη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης βιοαερίου, συνθέτονται καθώς είναι ικανές να παρέχουν ικανοποιητικές λύσεις ως προς τα εξελιγμένα ηλεκτροκαταλυτικά υλικά τα οποία είναι απαραίτητο να τηρούν τις βασικές ιδιότητες που αφορά την μικτή αγωγιμότητα, όπως επίσης και τις ιδιότητες ενός καλού ηλεκτροδίου. (Yentekakis et al., 2015)

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει πολύ σημαντική ερευνητική δραστηριότητα προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης διμεταλλικών καταλυτών, καθώς αποτελούν μία σημαντική μέθοδο και πρακτική για την ανάπτυξη καταλυτών που βασίζονται στο νικέλιο (Ni) για την ολοκλήρωση των διεργασιών ξηρής αναμόρφωσης. Με τον συνδυασμό ευγενών μετάλλων και νικελίου επιτυγχάνεται μία σχετικά εύκολη αλλαγή των επιφανειακών ιδιοτήτων ώστε να έχουμε μία καλύτερη καταλυτική απόδοση. (Samain et al., 2014)

### 3.3. Φορείς Κατάλυσης

Οι φορείς συνθέτουν ουσιαστικά τους στηριζόμενους καταλύτες (supporters catalysts). Αυτοί αποτελούν το καταλυτικά αδρανές υπόστρωμα, ενώ παράλληλα επιλέγονται για την ύπαρξη, θερμικής σταθερότητας, για το κατάλληλο σχήμα και μέγεθος των τεμαχίων, για την σωστή κατανομή των πόρων, καθώς και για την ύπαρξη μεγάλης αντοχής, αλλά και μεγάλης και ειδικής επιφάνειας. Για παράδειγμα, ορισμένοι σημαντικοί φορείς είναι οι εξής:  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Ακόμα ένας σημαντικός φορέας είναι και ο ενεργός άνθρακας. Επομένως, οι καταλύτες, οι οποίοι περιέχουν το λιγότερο μία ενεργό φάση και παράλληλα έναν φορέα, ονομάζονται στηριζόμενοι καταλύτες. Η ενεργός φάση του καταλύτη διασπείρεται και έτσι τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος βελτιώνονται. Πιο συγκεκριμένα, αυξάνεται η μηχανική αντοχή, η επιφάνεια της ενεργούς φάσης, η αντίσταση ως προς τα δηλητήρια, ο χρόνος ζωής, ενώ ταυτόχρονα η ομοιομορφία στο μέγεθος των τεμαχίων βελτιώνεται, μαζί με την βελτίωση της κατανομής αλλά και της μορφής των πόρων.

Επιπροσθέτως, οι φορείς διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο όσον αφορά στον περιορισμό της εναπόθεσης άνθρακα αλλά και στην ενίσχυση της καταλυτικής δραστηριότητας. Τα παραπάνω, ισχύουν κυρίως σε ότι αφορά τις δραστηριότητες που σχετίζονται με την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου. Σχετικά με αναμόρφωση του μεθανίου, και τις διαδικασίες που συμβαίνουν, οι οποίες έχουν ως στόχο την παραγωγή τόσο αερίου σύνθεσης όσο και υδρογόνου, υπάρχουν κάποιοι φορείς, που κρίνονται ως απαραίτητοι. Τέτοιοι είναι για παράδειγμα τα οξείδια των μετάλλων και πιο συγκεκριμένα τα εξής:  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ . Οι εν λόγω φορείς συμμετέχουν στις συγκεκριμένες διεργασίες, κυρίως επειδή παρουσιάζουν σημαντικά καλές επιδόσεις. Αναλυτικότερα, έχουν τη δυνατότητα να ενισχύουν την συνεισφορά τους στην βελτιστοποίηση της καταλυτικής τους δραστηριότητας.

Σε ό,τι ακολουθεί αναφέρονται μερικοί από τους φορείς:

- **Σύρια** - Σε πολλές εφαρμογές χρησιμοποιείται ένα συστατικό καταλυτικών συστημάτων, το οποίο ονομάζεται σύρια ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), ή διαφορετικά οξείδιο του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ). Η αυτοκινητοβιομηχανία είναι αυτή που πρωταρχικά κάνει χρήση του οξειδίου του δημητρίου, αξιοποιώντας το ως συστατικό για την αποθήκευση οξυγόνου σε μετατροπείς αυτοκινήτων. Η

σύρια όμως, πέραν αυτής της παγιωμένης χρήσης, αποτελεί επιπλέον συστατικό των καταλυτών σε πλήθος καταλυτικών διεργασιών, με ποικίλες εφαρμογές. Αναλυτικότερα, κάποιες από αυτές τις καταλυτικές διεργασίες, σχετίζονται με διεργασίες ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου, με αντιδράσεις μετατόπισης αερίου και ύδατος, καθώς επίσης και με κυψελίδες καυσίμου, οι οποίες έχουν ως βάση την σύρια. Ακόμα, άλλες καταλυτικές αντιδράσεις του συγκεκριμένου συστατικού, παρατηρούνται στις οργανικές αντιδράσεις, στην διάσπαση του θερμοχημικού νερού, καθώς επίσης και στην φωτοκατάλυση.

- **Ζιρκόνιο** - Τα ζιρκόνια τα οποία έχουν την χημική εξίσωση ( $\text{Zr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), ή όπως αλλιώς λέγεται οξείδιο του ζιρκονίου ( $\text{ZrO}_2$ ), αποτελούν κεραμικό υλικό το οποίο είναι μεταλλούμενο. Η μονοκλωνική κρυσταλλική δομή σε θερμοκρασίες δωματίου, αποτελεί χαρακτηριστικό στη ζιρκόνια, η οποία θερμοκρασία μπορεί να γίνεται υψηλότερη. Ακόμα, το ζιρκόνιο είναι ένα αρκετά χρήσιμο υλικό, αφού έχει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, με παράλληλη χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Έχει συχνή χρήση στην κατάσταση της σταθεροποίησης, ενώ η πιο σημαντική αξιοποίηση του γίνεται στην παραγωγή σκληρών κεραμικών. Στην οδοντιατρική γίνεται χρήση τέτοιου συστατικού. Επιπλέον, το ζιρκόνιο σε σταθεροποιημένη φάση, αξιοποιείται σε αισθητήρες οξυγόνου, καθώς μπορεί και επιτρέπει στα ιόντα οξυγόνου να κινούνται με ελεύθερο τρόπο σε μεγάλες θερμοκρασίες, λόγω της κρυσταλλικής τους δομής. Τέλος, δύναται να χρησιμοποιηθεί σαν προστατευτικό πυρίμαχο υλικό σε σμάλτα και σε μόνωση, το οποίο προστατεύει τα σωματίδια χρωστικών διοξειδίου του τιτανίου.
- **Αλουμίνιο ή Αργίλιο** - Η γ-αλουμίνα αποτελεί ενδεχομένως το πιο σημαντικό υπόστρωμα, το οποίο μάλιστα έχει και άμεση εφαρμογή. Επιπλέον, αποτελεί σημαντικό στηριζόμενο καταλύτη τόσο στη βιομηχανία πετρελαίου, όσο και στην αυτοκινητοβιομηχανία. Το συγκεκριμένο οξείδιο έχει μεγάλη χρησιμότητα, η οποία εντοπίζεται στον συνδυασμό της υφής του και των χαρακτηριστικών που το διακρίνουν. Τέτοια χαρακτηριστικά είναι ο όγκος των πόρων, η επιφάνειά του, καθώς επίσης και τα χαρακτηριστικά βάσεων και οξέων. Τα τελευταία αφορούν στην σύνθεση, στη χημική επιφάνεια, στη φάση της σύνθεσης, και τέλος στην τοπική μικροδομή.

Σχετικά με την δομή αυτού του καταλύτη, αποτελεί μία ασταθή μορφή σπινελίου. Σε αυτό, τα άτομα του αλουμινίου κατέχουν τετραδικές και οκταένδρυνες θέσεις, ενώ τα άτομα του οξυγόνου βρίσκονται σε κυλινδρική δομή.

### **3.4. Κατάλυση και Μικτά Οξείδια**

Στην κατηγορία των στερεών καταλυτών, τα περισσότερα χρησιμοποιούμενα και ταυτόχρονα σημαντικότερα στοιχεία, είναι τα οξείδια μετάλλων. Τα τελευταία μπορεί να αξιοποιούνται είτε σαν υποστηρίγματα, είτε ως ενεργές φάσεις. Η ταξινόμηση στα μικτά οξείδια μετάλλων, καθώς και στα στερεά διαλύματα, γίνεται με γνώμονα την κρυσταλλική τους δομή. Αναλυτικότερα, τα μικτά οξείδια μετάλλων, αρχικά βρίσκονται και παίρνονται σε μορφή μονών κρυστάλλων ή σε μορφή σκόνης. Η εφαρμογή τους γίνεται σε διάφορους τομείς, από την πυρηνική έρευνα και την ηλεκτρονική, μέχρι και στην κεραμική. Πρέπει να αναφερθεί επίσης, πως τα οξείδια μετάλλων διακρίνονται από αναγέννηση που γίνεται με εύκολο τρόπο, από επιλεκτική δράση, καθώς και από χαμηλό κόστος. Όλα αυτά συνδυαστικά, τα καθιστά σε μια θέση κυρίαρχη. Να σημειωθεί ακόμα, πως τα μικτά οξείδια, σε καταλυτικές εφαρμογές, αποτελούν συνδυασμούς, οι οποίοι έχουν οξυγόνο δύο ή και περισσότερων ιόντων. Τέλος, ο ρόλος των οξειδίων μετάλλου, είναι σημαντικός και στην ακαδημαϊκή έρευνα, αλλά και στην βιομηχανία, αφού διαθέτουν στις αντιδράσεις τους οξειδοαναγωγούς.



## 4. Μεθάνιο και Ξηρή Αναμόρφωση

### 4.1. Θεωρητική Προσέγγιση

Τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί ιδιαίτερη σημασία στην ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου. Το τελευταίο συμβαίνει, γιατί θεωρείται ως μια κατεξοχήν θετική αξιοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα. Κατά τη διάρκεια της ξηρής αναμόρφωσης, δύο σημαντικά αέρια του θερμοκηπίου καταναλώνονται. Το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) και το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>). Από την κατανάλωση αυτή, προκύπτει ο σχηματισμός του αερίου σύνθεσης, το οποίο γίνεται από το μίγμα αερίων οξυγόνου και μονοξειδίου του άνθρακα (CO + H<sub>2</sub>), που έχει λόγο H<sub>2</sub>/CO ισοδύναμο με το ιδανικό λόγο για την σύνθεση υγρών καυσίμων μέσω του Fisher-Tropsch.

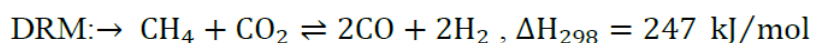
Μέσα από διάφορες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, έχει προκύψει το ότι, όταν οι στηριζόμενοι καταλύτες χρησιμοποιούνται σε κατάλληλους φορείς, τότε επηρεάζεται το φαινόμενο εναπόθεσης άνθρακα, καθώς και η τάση ανθρακοποίησης. Αξίζει να επισημάνουμε πως, οι γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, αποτελούν τους περισσότερο χρησιμοποιούμενους φορείς για να γίνει η παρασκευή των στηριζόμενων καταλυτών, οι οποίοι με την σειρά τους θα αξιοποιηθούν στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Η ξηρή αναμόρφωση αντιλαμβάνεται ως ενδοθερμική αντίδραση, η οποία είναι ευνοϊκή σε υψηλές ή και μέτριες θερμοκρασίες. Στις θερμοκρασίες αυτές, η αντίδραση διατηρείται ως κινητικά αργή και ενεργοποιείται μόνο παρουσία καταλύτη.

#### 4.1.1. Διεργασίες Αναμόρφωσης

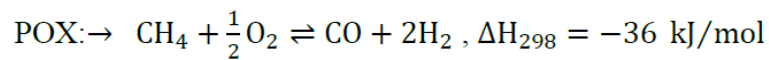
Οι διεργασίες αναμόρφωσης διακρίνονται περαιτέρω σε αναμόρφωση του μεθανίου με οξυγόνο, σε αναμόρφωση του μεθανίου από διοξείδιο του άνθρακα, σε ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου, καθώς και σε αναμόρφωση μεθανίου με ατμό. Πρόκειται για αντιδράσεις οξείδωσης του μεθανίου με υδρατμό (H<sub>2</sub>O), με O<sub>2</sub>, ή με CO<sub>2</sub>. Η πραγμάτωσή τους γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες και καταλυτικά, με ικανοποιητικούς ρυθμούς.

Οι κάτωθι αντιδράσεις, παρουσιάζουν τις προαναφερθείσες διεργασίες αναμόρφωσης του μεθανίου:

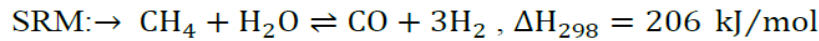
- *Καταλυτική ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα (Dry Reforming of DRM):*



- *Μερική οξείδωση του μεθανίου (Partial oxidation of Methane-POX)*



- *Οξείδωση μεθανίου με υδρατμό, H<sub>2</sub>O (Steam Reforming of Methane-SMR) :*

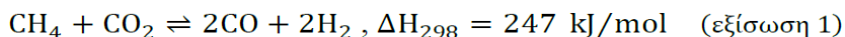


#### 4.1.2. Αναμόρφωση και Σύγκριση

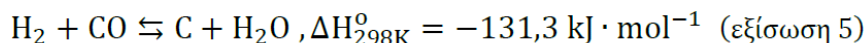
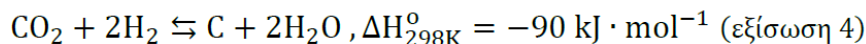
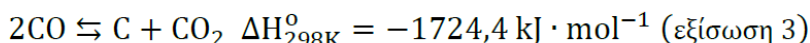
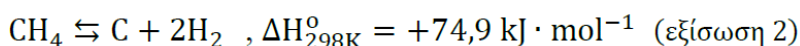
Η πιο πολύ χρησιμοποιούμενη και συνηθέστερη διεργασία αναμόρφωσης, είναι η καταλυτική αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό, ιδιαίτερα σε βιομηχανικό επίπεδο. Αναφορικά με την οξείδωση του μεθανίου, αλλά και την ξηρή αναμόρφωση, πρόκειται για επιλογές που είναι εναλλακτικές. Εντούτοις, αν και εναλλακτικές, η πρακτική τους σημασία έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα σημαντική. Η χρήση και η περαιτέρω διαχείριση του ατμού, έχει αποδειχθεί μια υψηλού κόστους και πολύπλοκη διαδικασία. Ακόμα, η αυτόθερμη αναμόρφωση (Autothermal Reforming of Methane-ATR), έχει αναπτυχθεί σημαντικά. Η τελευταία σχετίζεται με έναν συνδυασμό αυτό-αναμόρφωσης και μερικής οξείδωσης. Στην περίπτωση αυτή, πρώτα πραγματοποιείται η μερική οξείδωση και στη συνέχεια γίνεται η αναμόρφωση με ατμό. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα που παρατηρείται στην διαδικασία αναμόρφωσης με ATR, είναι το γεγονός ότι είναι εξώθερμη διεργασία, κυρίως λόγω της αντίδρασης που γίνεται από την μερική οξείδωση.

## 5. Ξηρή Αναμόρφωση Μεθανίου

Η παρακάτω σχέση, δίνει την χημική αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης:



Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι η ξηρή αναμόρφωση αποτελεί μια αναστρέψιμη και ενδόθερμη αντίδραση, συμπεραίνουμε ότι μεγάλες ποσότητες θερμικής ενέργειας είναι απαραίτητες, καθώς μόνο έτσι η αντίδραση θα καταλήξει στην κατεύθυνση προς τα εμπρός. Επομένως, θα σημειωθεί μια μεγάλη αναλογία μετατροπής των δύο αερίων του θερμοκηπίου. Πιο συγκεκριμένα, θα μετατραπούν σε αέριο σύνθεσης. Πέραν της βασικής αντιδράσεως, η οποία διαφαίνεται στην εξίσωση 1, μπορεί να προκύψουν και επιπλέον αντιδράσεις όταν λαμβάνει χώρα η ξηρή αναμόρφωση. Οι περισσότεροι ερευνητές, θεωρούν αυτές τις επιπλέον αντιδράσεις ιδιαίτερα σημαντικές, καθώς ευθύνονται για την δημιουργία άνθρακα στην επιφάνεια των καταλυτών, παράλληλα με την αντίδραση. Παρακάτω, δίνονται ορισμένες σχέσεις που απεικονίζουν αυτές τις επιπλέον αντιδράσεις.



Όλες οι άνωθεν αντιδράσεις είναι εξωθερμικές σε υψηλές αντιδράσεις, εκτός από την αποσύνθεση μεθανίου στην αντίδραση νούμερο 2, η οποία είναι ενδοθερμική. Ο άνθρακας που σχηματίζεται, αποτελεί μια μη θεμιτή διεργασία κατά την διάρκεια της ξηρής αναμόρφωσης. Αυτό ισχύει γιατί μπορεί να προκαλέσει μπλοκάρισμα στον αντιδραστήρα, καταλυτική απενεργοποίηση ή ακόμα και να απενεργοποιήσει καταλυτικά όλες τις ενεργές θέσεις.

### 5.1. Πίεση και Θερμοκρασία στην Αντίδραση Ξηρής Αναμόρφωσης

Πολλές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί στον ερευνητικό τομέα, προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός του ανεπιθύμητου άνθρακα. Ο τύπος των καταλυτών, παράλληλα με την ύπαρξη των αντιδραστηρίων στην διαδικασία της αντίδρασης, είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν την κινητική της αντίδρασης που πραγματοποιείται στην ξηρή αναμόρφωση. Παρόλο που την κινητική της αντίδρασης την επηρεάζουν, επιπλέον, από κοινού η περιοχή θερμοκρασίας της αντίδρασης με τη

φύση του υποστρώματος, εντούτοις δεν υπάρχει ακριβής τεκμηρίωση για την εν λόγω διεργασία και την κινητική της μελέτη. Η επιφανειακή αντίδραση, η εκρόφιση, καθώς επίσης και η προσρόφιση, ορίζονται από κάποιες μελέτες ως κινητικοί παράμετροι που επηρεάζουν τις αντιδράσεις.

Όταν η ξηρή αναμόρφωση λαμβάνει χώρα, παράλληλα με την αύξηση της θερμοκρασίας, κι επειδή η αντίδραση είναι ενδοθερμική, αυξάνεται και η μετατροπή του μεθανίου, αλλά και του διοξειδίου του άνθρακα. Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι, περισσότερο σημαντικός από την θέση του αντιδραστήριου και την σύνθεση της πίεσης, είναι ο ίδιος ο παράγοντας της θερμοκρασίας. Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, παράλληλα η αντίδραση επιτυγχάνει μια πλήρη μετατροπή. Σύμφωνα με τους Nikoo και Amin η μετατροπή ισορροπίας του μεθανίου σε χαμηλές θερμοκρασίες, και συγκεκριμένα σε  $T < 800^{\circ}\text{C}$ , είναι διαφορετική για μη\_ισομοριακές αναλογίες των  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ . Εν αντιθέσει, σε μεγάλες θερμοκρασίες, συγκεκριμένα σε  $T \geq 800^{\circ}\text{C}$ , και για αναλογίες  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 2$  και 3 αντίστοιχα, η μετατροπή ισορροπίας του μεθανίου ήταν 100%. Αναφορικά με τις αναλογίες 0,5 και 1, αυτές άγγιζαν το 95 % ενώ στη συνέχεια έφτασαν στο 100 % για θερμοκρασία  $T = 1200^{\circ}\text{C}$ . Μέσω αυτών, δύναται να συμπεράνουμε ότι όταν αυξάνεται ο λόγος  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , τότε το  $(\text{CH}_4)$  γίνεται περιοριστικό αντιδραστήριο και το  $(\text{CO}_2)$  αποτελεί την περίσσεια του αντιδραστήριου. Με τον τρόπο αυτό, λοιπόν, καταναλώνεται περισσότερο το περιοριστικό αντιδραστήριο.

Σχετική με την αντίδραση και της καταλυτική της απόδοση, σημαντικό κριτήριο που επηρεάζει την δραστηριότητα του καταλύτη είναι η πίεση. Αυτό συμβαίνει επειδή ενώ εντείνεται η πίεση, ταυτόχρονα αυξάνεται σημαντικά και η απόθεση άνθρακα. Επισημαίνεται ακόμα, από διάφορους ερευνητές, το γεγονός ότι, όταν μειώνεται η μετατροπή των αντιδραστήρων  $(\text{CH}_4)$  και  $(\text{CO}_2)$ , τότε μειώνεται και η απόδοση των  $\text{H}_2$  και  $\text{CO}$  προϊόντων. Παράλληλα, παρατηρείται πως, όταν ενισχύεται η πίεση, τότε αυξάνεται και η εναπόθεση άνθρακα. Το τελευταίο επιβεβαιώνει ότι, σε υψηλή πίεση, δεν ευνοείται η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης. Αντιθέτως, υπάρχει απενεργοποίηση του καταλύτη λόγω έντονης πίεσης, η οποία προκαλεί κατανάλωση και απόθεση του άνθρακα σε ταυτόχρονο ρυθμό, άρα ο ρυθμός εναπόθεσης είναι πιο μεγάλος από αυτόν της κατανάλωσης του άνθρακα.

## 5.2. Επιρροή Φορέων

Στη παρούσα υποενότητα, θα παρουσιάσουμε εν συντομία τον τρόπο με τον οποίο οι φορείς, επηρεάζουν και διαμορφώνουν την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης. Ο βασικός φορέας, ο οποίος χρησιμοποιείται ευρέως στη διαδικασία της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου, είναι ο  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Ακόμα, χρησιμοποιούνται και άλλοι φορείς, οι οποίοι αφορούν οξείδια μετάλλων, όπως για παράδειγμα οι  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , και  $\text{TiO}_2$ . Τα μικτά οξείδια έχουν κεντρίσει την προσοχή το τελευταίο διάστημα, τα οποία και αξιοποιούνται κατά πολύ. Αυτά είναι τα  $\text{CeZrO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{Ba}_2\text{TiO}_3$ . Αναλυτικότερα, τα υποστρώματα είναι αναγκαίο να διατηρούν την διασπορά των μετάλλων του καταλύτη, ενώ όταν εφαρμόζονται, πρέπει να είναι ανθεκτικές απέναντι στην μεγάλη θερμοκρασία. Οι φορείς, έχουν ιδιαίτερη σημασία, αφού συμβάλλουν στην ελαχιστοποίηση της εναπόθεσης του άνθρακα αλλά και στην ενίσχυση της καταλυτικής διεργασίας, όταν λαμβάνει χώρα η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου. Τέλος, να σημειώσουμε ότι, στην ξηρή αναμόρφωση, οι κύριοι φορείς, οι οποίοι χρησιμοποιούνται, συμμετέχουν και αυτοί σημαντικά στην αεριοποίηση των ανθρακικών ειδών. Η τελευταία, οδηγεί σε αποφυγή συσσωματώσεων αλλά και σε περιορισμό της εναπόθεσης άνθρακα.

## 5.3. Καταλύτες και Κριτήρια Επιλογής

Είναι γεγονός ότι οι υψηλές θερμοκρασίες που χρειάζονται για να πραγματοποιηθεί η επίτευξη υψηλών ποσοστών μετατροπής, αποτελεί ένα από τα κύρια μειονεκτήματα της διεργασίας της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου. Για τον παραπάνω λόγο, υψηλές ποσότητες άνθρακα παράγονται, οι οποίες οδηγούν σε απενεργοποίηση του καταλύτη. Το τελευταίο συμβαίνει κυρίως λόγω της εναπόθεσης του άνθρακα. Η ανάπτυξη κατάλληλων καταλυτών ή η προσθήκη οξυγόνου ή ατμού στο ρεύμα της τροφοδοσίας, μπορεί να ληφθεί ως λύση του συγκεκριμένου προβλήματος.

Επιπροσθέτως, το χαμηλό κόστος, η ικανότητα αντίστασης στην εναπόθεση άνθρακα, καθώς και η δραστηριότητα που παρουσιάζει η διαδικασία της αντίδρασης, αποτελούν ορισμένες από τις ιδιότητες, οι οποίες πρέπει να ληφθούν υπόψη για να κρίνεται ένας καταλύτης ως κατάλληλος. Τα μέταλλα  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$  και  $\text{Co}$ , καθώς και τα ευγενή μέταλλα, έχουν αποδειχθεί ενεργά για την ξηρή αναμόρφωση. Αναλυτικότερα, όσον αφορά τα ευγενή μέταλλα, αυτά παρουσιάζουν εκλεκτικότητα, πολύ καλή ενεργότητα, καθώς και αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα. Από την άλλη μεριά, ως ιδιαίτερα δραστικοί

στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου, έχουν αποδειχθεί και οι μεταλλικοί καταλύτες, όπως για παράδειγμα οι Pt,Rh, Ir,Ni και Co.

Παρόλα αυτά όμως, η περιορισμένη διαθεσιμότητα που συναντάμε στα ευγενή μέταλλα, παράλληλα με την υψηλή τους τιμή, μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι εν τέλει ίσως και να μην είναι η πιο οικονομικά ωφέλιμες λύσεις για μεγάλη κλίμακα χρήσης από την βιομηχανία. Στον αντίποδα αυτών, βρίσκεται το Νικέλιο, το οποίο είναι ένα μεταβατικό μέταλλο, ευρέως χρησιμοποιούμενο και γνωστό, το οποίο έχει μεγάλη καταλυτική δραστηριότητα. Η τελευταία μπορεί να συγκριθεί και με άλλα ευγενή μέταλλα, ενώ το θετικό είναι ότι το Νικέλιο παρουσιάζει εύκολη διαθεσιμότητα και χαμηλό κόστος.

## Μέρος Β': Πειραματικό

### 6. Πειραματική Διαδικασία

#### 6.1. Χαρακτηριστικά Πειραματικής Διαδικασίας

Στο πειραματικό μέρος που αφορά την παρούσα εργασία, παρασκευάστηκαν καταλύτες ευγενών μετάλλων Νικελίου (Ni) και Νικελίου-Ρουθηνίου (Ni-Ru) με φόρτιση αυτών 10 % w.t Ni και 1 % w.t Ru. Οι φορείς που επιλέχθηκαν στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι οι εξής:

- γ-αλούμινα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- οξείδιο του δημητρίου ή σύρια ( $\text{CeO}_2$ )
- οξείδιο του ζirkονίου ή ζirkόνιο ( $\text{ZrO}_2$ )

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η γ-αλούμινα και τα μεικτά οξείδια αυτών, αλούμινας-σύριας-ζirkόνιας (ACZ) και σύρια-ζirkόνια (CZ). Σκοπός της εργασίας, είναι η μελέτη συμπεριφοράς των καταλυτικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν, όπως επίσης και η καταλληλότητά τους για μετέπειτα χρήση μέσω της μελέτης της σταθερότητάς τους και της κινητικής τους συμπεριφοράς για την αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου. Ταυτόχρονα πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός των καταλυτών, με την χρήση της μεθόδου B.E.T, ως προς την ολική τους επιφάνεια, το πορώδες και το μέγεθος των πόρων των κόκκων τους. Καθένας από τους καταλύτες αυτούς δοκιμάστηκαν σε στοιχειομετρικές τροφοδοσίες αερίου μίγματος ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1/1$ ) και με φόρτιση καταλύτη στον αντιδραστήρα 30 mg.

Η αξιολόγηση της καταλυτικής συμπεριφοράς των παραπάνω αναφερθέντων καταλυτών πραγματοποιήθηκε σε αυλωτό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης συνεχούς ροής, κατασκευασμένο από χαλαζία διαμέτρου 3 mm. Το όργανο το οποίο χρησιμοποιείται για την τελική ανάλυση των προϊόντων και το οποίο είναι συνδεδεμένο με στη συνολική πειραματική διάταξη είναι ο αέριος χρωματογράφος (SHIMADZU GC-14B). Πιο αναλυτικά, η αέρια χρωματογραφία είναι μια τεχνική διαχωρισμού και χρησιμοποιείται για τον 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 τους. Οι επιμέρους διεργασίες που αποδίδουν τον 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 την στήλη, καταλήγοντας στο κατάλληλο ανιχνευτή, με ταυτόχρονη καταγραφή των αποτελεσμάτων

στο πρόγραμμα του υπολογιστή (Shimadzu VP-class), ο οποίος είναι συνδεδεμένος με τον αέριο χρωματογράφο.

## 6.2. Διαδικασία παρασκευής μικτών οξειδίων

Τα μικτά οξείδια παρασκευάζονται με την μέθοδο της συγκαταβύθισης. Αρχικά, χρησιμοποιούνται υδατικά διαλύματα πρόδρομων ενώσεων, τα οποία για κάθε οξείδιο αντιστοιχούν στα εξής :

- Αλούμινα (Οξείδιο 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)  $\rightarrow \text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Για την παρασκευή του μικτού οξειδίου Al–Ce–Zr (ACZ), υπολογίζονται οι απαιτούμενες ποσότητες του κάθε οξειδίου για περιεκτικότητα 50 wt %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 25 wt %  $\text{CeO}_2$  – 25 wt %  $\text{ZrO}_2$ .

Μετάπειτα, για την παρασκευή του μικτού οξειδίου Ce–Zr (CZ) οι απαιτούμενες ποσότητες του κάθε οξειδίου για περιεκτικότητα ίση με 50 wt %  $\text{CeO}_2$  – 50 wt %  $\text{ZrO}_2$ . Στην συνέχεια, ακολουθεί ανάμιξη των διαλυμάτων των πρόδρομων ενώσεων σε καθένα από τα μικτά οξείδια και προστίθεται αμμωνία  $\text{NH}_3$  (~ 25 w.t % ), υπό ανάδευση. Η προσθήκη της αμμωνίας, πραγματοποιείται με γρήγορο ρυθμό, ώστε το pH να φτάσει γρήγορα στις τιμές 9-10. Κατόπιν, παρακολουθείται το pH και διατηρείται στο 9,5 για 3 ώρες, προσθέτοντας αμμωνία εάν είναι απαραίτητο. Έπειτα, ακολουθεί η διαδικασία φιλτραρίσματος του πηκτώματος υπό κενό με χρήση φίλτρων διήθησης (τύπου Whatman) σταδιακά για 2hr και ξήρανσης αυτού στους 110 °C για 18 ώρες και μετά γίνεται πύρωση του δείγματος. Η πύρωση των φορέων CZ και ACZ πραγματοποιείται στους 800 °C για 2 ώρες.

## 6.3. Μέθοδος Εμποτισμού

Με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού πραγματοποιείται η διαδικασία σύνθεσης των καταλυτών. Πιο συγκεκριμένα με την μέθοδο του εμποτισμού:

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



### 6.3.1. Διαδικασία παρασκευής καταλυτών Νικελίου (Ni)

#### i. Παρασκευή καταλύτη 10 % Ni σε $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε ποσότητα περίπου ίση με 1,91 g  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  που πυρώθηκαν και προσθέτουμε 20 ml απιονισμένου  $\text{H}_2\text{O}$ . Ξεκινάει η ανάδευση υπό θέρμανση ( $\sim 70^\circ\text{C}$ ). Έπειτα προστίθεται η ποσότητα του διαλύματος  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ίση με 21,2 ml και αναδεύονται μέχρι να δημιουργηθεί ένα ομοιογενές πηκτό μείγμα. Ακολουθεί ξήρανση στους  $110^\circ\text{C}$  για περίπου 23hr. Τέλος, οδηγείται το δείγμα σε κάψα και πραγματοποιείται η πύρωση σε αέρα με τα εξής στάδια:

- $30^\circ\text{C} \rightarrow 500^\circ\text{C}$  σε 40 min
- $500^\circ\text{C} \rightarrow 500^\circ\text{C}$  για 1 hr
- $500^\circ\text{C} \rightarrow 30^\circ\text{C}$  σε 40 min

#### ii. Παρασκευή καταλύτη 10 % Ni σε ACZ

Προστίθενται 15 ml διαλύματος  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  στα 1,35 g ACZ (διαλυμένα σε  $\sim 15$  ml απιονισμένο νερό). Αναδεύονται σε μαγνητικό αναδευτήρα και υπό θέρμανση ( $\sim 70^\circ\text{C}$ ) έως ότου έχει ημίρρευστη μορφή. Στη συνέχεια ακολουθεί και εδώ ξήρανση στους  $110^\circ\text{C}$  για περίπου 23hr. Μετά την ξήρανση του δείγματος, γίνεται ψήσιμο στο φούρνο (σε αέρα) στους  $500^\circ\text{C}$  για 1hr και έτσι έχουμε:

- $40^\circ\text{C} \rightarrow 500^\circ\text{C}$  σε 1 hr και 30 min
- $500^\circ\text{C} \rightarrow 500^\circ\text{C}$  για 1 hr
- $500^\circ\text{C} \rightarrow 40^\circ\text{C}$  σε 1 hr και 30 min

#### iii. Παρασκευή καταλύτη 10 % Ni σε CZ

Ζυγίζεται ποσότητα CZ ίση περίπου με 1,08 gr και έπειτα προστίθεται σε  $\sim 12$  ml απιονισμένου  $\text{H}_2\text{O}$ . Ξεκινάει η ανάδευση υπό θέρμανση ( $\sim 70^\circ\text{C}$ ) και γίνεται προσθήκη του διαλύματος  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  με ποσότητα αυτού 12 ml. Συνεχίζεται η ανάδευση μέχρι το μείγμα να γίνει πηκτό. Ακολουθεί η ξήρανση του δείγματος στους  $110^\circ\text{C}$  και για περίπου 22hr. Έπειτα το δείγμα μεταφέρεται σε κάψα όπου πραγματοποιείται η πύρωση σε αέρα και έτσι έχουμε:

- $40^\circ\text{C} \rightarrow 500^\circ\text{C}$  για 1 hr και 30 min

- 500 °C → 500 °C για 1 hr
- 500 °C → 40 °C για 1 hr και 30 min

### 6.3.2. Διαδικασία παρασκευής διμεταλλικού καταλύτη νικελίου-ρουθηνίου (Ni–Ru)

#### i. Παρασκευή καταλύτη 1 % w.t Ru–10 % w.t Ni σε $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Αρχικά, ζυγίζονται περίπου 0,40 g από το δείγμα 10 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και έπειτα προστίθενται σε ~ 5 ml απιονισμένου νερού. Ξεκινάει η ανάδευση υπό θέρμανση (~ 70 °C) και γίνεται προσθήκη 2,02 ml διαλύματος RuCl<sub>3</sub> με σιφόνιο των 5 ml. Συνεχίζει η ανάδευση μέχρι να γίνει ένα ομοιογενές πηκτό μείγμα. Ακολουθεί η ξήρανση του δείγματος στους 110 °C για 23hr. Έπειτα γίνεται η αναγωγή του δείγματος σε H<sub>2</sub> (100 %) στους 450 °C για 2hr έτσι ώστε να επιτευχθεί η απομάκρυνση χλωρίου.

#### ii. Παρασκευή καταλύτη 1 % w.t Ru–10 % w.t Ni σε ACZ

Για την παρασκευή του καταλύτη 1% w.t Ru–10% w.t Ni , σε ACZ χρειάστηκε να προστεθούν 2,5 ml διαλύματος RuCl<sub>3</sub> στα 0,495 gr από το δείγμα Ni/ACZ και επιπλέον απιονισμένο νερό. Έπειτα, γίνεται ανάδευση στον μαγνητικό αναδευτήρα υπό θέρμανση (~ 70 °C). Ακολουθεί ξήρανση του δείγματος στους 110 °C overnight. Στην συνέχεια, γίνεται απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου μέσω πύρωσης με H<sub>2</sub> (100 %) στους 450 °C για 2hr.

#### iii. Παρασκευή καταλύτη 1 % w.t Ru–10 % w.t Ni σε CZ

Για αυτή την παρασκευή χρειάστηκε να ζυγιστούν 0,396 gr του δείγματος 10 % Ni/Cz όπου και προστέθηκαν σε ~ 5 ml απιονισμένου νερού σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml. Στην συνέχεια, προστέθηκαν με την βοήθεια σιφωνίου, 2 ml διαλύματος RuCl<sub>3</sub>. Έτσι, ξεκίνησε η ανάδευση υπό θέρμανση (~ 70 °C) έως ότου δημιουργηθεί πάστα (~1 hr). Τέλος, έγινε ξήρανση overnight στους 110 °C. Τέλος, ακολούθησε αναγωγή υπό H<sub>2</sub> (100 %) στους 450 °C για 2hr.

### 6.3.3. Αναλυτική σύνθεση καταλυτών Ni – Ru,Ni

Στους παρακάτω πίνακες διαφαίνεται η αναλυτική σύνθεση των καταλυτών νικελίου (Ni) και του διμεταλλικού νικελίου-ρουθινίου (Ni–Ru) που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων.

**Πίνακας 1.** Αναλυτική σύνθεση καταλύτη νικελίου (Ni)

<u>Είδος καταλύτη / φορέα</u>	<u>Αναλυτική σύνθεση φορέα</u>
<u>Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	<u>10% w.t Ni /γ–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>
<u>Ni/ACZ</u>	<u>10% w.tNi /50% w.t γ–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–50% CZ</u>
<u>Ni/CZ</u>	<u>10% w.t Ni/50 wt % CeO<sub>2</sub> –50 wt % ZrO<sub>2</sub></u>

**Πίνακας 2.** Αναλυτική σύνθεση διμεταλλικού καταλύτη ρουθινίου-νικελίου (Ru–Ni)

<u>Είδος καταλύτη / φορέα</u>	<u>Αναλυτική σύνθεση φορέα</u>
<u>Ru– Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	<u>1% w.t Ru–10% w.t Ni/γ–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>
<u>Ru–Ni/ACZ</u>	<u>1% w.t Ru–10% w.t Ni/CZ</u>
<u>Ru–Ni/CZ</u>	<u>1% w.t Ru–10% w.t Ni/ACZ</u>

### 6.3.4. Χαρακτηρισμός καταλυτών με την μέθοδο BET

Με την μέθοδο της προσρόφησης – εκ ρόφησης N<sub>2</sub> ( αζώτου) γίνεται μέτρηση της επιφάνειας κονιοποιημένων στερεών και πορώδων υλικών, προσδιορίζοντας την ποσότητα ενός αερίου που προσροφάται ως μονοστιβάδα στο δείγμα αζώτου. Η θεωρία BET, αναπτύχθηκε από τους Brunauer - Emmet – Teller και μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά τις διάφορες μορφές ισόθερμων προσρόφησης που έχουν παρατηρηθεί. Η θεωρία αυτή αναγνωρίζει την ύπαρξη περισσότερων του ενός ροφημένων στιβάδων κατά την προσρόφηση αερίων σε πορώδη υλικά.

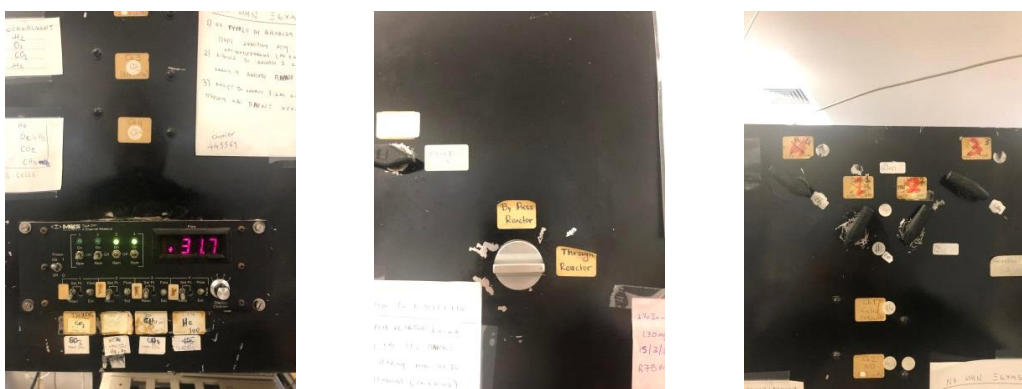
Στη παρούσα μελέτη, με τη μέθοδο BET, πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός της ολικής επιφάνειας και του πορώδους, για κάθε καταλύτη και φορέα ξεχωριστά. Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας (S<sub>BET</sub>, m<sup>2</sup>/g), γίνεται μέσω των ισόθερμων προσρόφησης – εκ ρόφησης N<sub>2</sub> στους 196 °C, με την χρήση της συσκευής ροής 2200eNova ( Quanta chrome ) με σχετική πίεση 0,05–0,30. Ο υπολογισμός του πορώδους βασίζεται στο όγκο του αζώτου στην υψηλότερη σχετική πίεση. Πριν παρθούν οι μετρήσεις, όλα τα δείγματα απαερώνονται στους 350 °C για 12 ώρες.

#### 6.4. Πειραματική Διάταξη

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων, κρίθηκε απαραίτητη η χρήση πειραματικής διάταξης, η οποία αποτελείται από τρία κύρια μέρη, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους και δημιουργούν έτσι το κατάλληλο σύστημα για την εκτέλεση των πειραμάτων. Η πειραματική διάταξη βρίσκεται εγκατεστημένη στο εργαστήριο στο οποίο πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα (Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης). Τα τρία κύρια μέρη περιγράφονται παρακάτω:

**Μονάδα τροφοδοσίας :** Η μονάδα τροφοδοσίας αποτελείται από τις φιάλες υψηλής πίεσης (~200 bar) και καθορισμένης σύστασης των επιθυμητών αερίων που αφορούν το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ), το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), το ήλιο ( $\text{He}$ ), το υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ), και το οξυγόνο ( $\text{O}_2$ ). Επίσης, περιλαμβάνει εκτονωτές πίεσης και μανόμετρα για ταυτόχρονο έλεγχο και επίβλεψη των αερίων τροφοδοσίας, τέσσερις βαλβίδες καθώς και τέσσερις μετρητές ροής μάζας (MSK-247) για την ρύθμιση της παροχής του κάθε αερίου. Κάθε μια από τις βαλβίδες και τα ροόμετρα μάζας συνδέονται με μια φιάλη αερίου. Έτσι, οι ενδείξεις των ροόμετρων μάζας ρυθμίζονται ανάλογα με την σύσταση αερίων που χρειάζεται.

**Πίνακας 3.** Εικόνες από τα τμήματα τροφοδοσίας





Το εισερχόμενο μείγμα παράγεται σε κατάλληλο θάλαμο που αποτελεί και το θάλαμο τροφοδοσίας του αντιδραστήρα και βρίσκεται μετά τις εξόδους των ροόμετρων μάζας. Τα αέρια αυτά, είναι καθορισμένης σύστασης και είναι πιστοποιημένα όπως αυτά παρουσιάζονται στον πιο κάτω πίνακα.

**Πίνακας 4. Προέλευση και σύσταση αερίων που χρησιμοποιήθηκαν στη διεξαγωγή των πειραμάτων**

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

**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 στη τάση του, μέσω αντιστάσεων που υπάρχουν στο φούρνο, αυξάνεται και η θερμοκρασία στο εσωτερικό του. Για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του φούρνου αλλά και της θερμοκρασίας των καταλυτών που συμμετέχουν στις αντιδράσεις, τοποθετείται θερμοστοιχείο τύπου K, στο κέντρο της καταλυτικής επιφάνειας.

Βασική μονάδα της πειραματικής διάταξης αποτελεί και η βαλβίδα τεσσάρων θέσεων (4 PV) η οποία είναι συνδεδεμένη με το θάλαμο τροφοδοσίας πριν τον αντιδραστήρα.

**Πίνακας 5.** Στα αριστερά τμήμα από τον αντιδραστήρα και στα δεξιά η μέτρηση της θερμοκρασίας του.

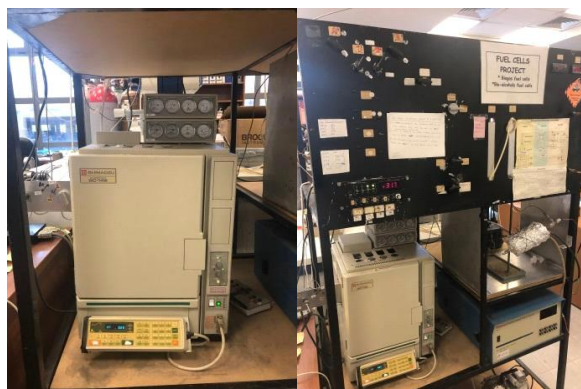


Μέσω της βαλβίδας επιλέγεται εάν το αέριο μίγμα του βιοαερίου θα σταλεί στον αντιδραστήρα (through reactor) και έπειτα στον αέριο χρωματογράφο για την ανάλυση των προϊόντων της αντίδρασης, είτε αν το μείγμα εισόδου θα σταλεί, πριν την τροφοδότηση του στον αντιδραστήρα (bybass) για την ανάλυση της σύστασης των αντιδρώντων του αέριου μίγματος.

**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 ένα αέριο χρωματογράφο (GC), ο οποίος εξάγει ποσοστά των συστάσεων ( $P_{CO_2,in}$ ,  $P_{CH_4,in}$ ,  $P_{CO_2,out}$ ,  $P_{CH_4,out}$ ,  $P_{H_2,out}$ ,  $P_{CO,out}$ ) κατά την διάρκεια της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου. Για τις ανάγκες διεξαγωγής των πειραμάτων, χρησιμοποιείται ο χρωματογράφος αέριου τύπου SHIMADJU GC 14-B, ο οποίος είναι εξοπλισμένος με έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας TCD και δύο χρωματογραφικές στήλες, την MolecularSieve 5A και την Porapak N (PN) σε θερμοκρασία λειτουργίας 40 °C . Η χρωματογραφική στήλη που χρησιμοποιείται για την διεξαγωγή των πειραμάτων είναι PN και το φέρον αέριο του χρωματογράφου είναι το αργό (Ar). Τα αποτελέσματα καταγράφονται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος είναι εξοπλισμένος με το κατάλληλο λογισμικό και συνδέεται με τον αέριο χρωματογράφο. Τέλος, για τον υπολογισμό και τον έλεγχο της



συνολικής ογκομετρικής παροχής, χρησιμοποιείται ροόμετρο φυσαλίδας. Η λειτουργία αυτού βασίζεται στο ότι μια φυσαλίδα που δημιουργείται στο κάτω μέρος του κυλινδρικού σωλήνα (φυσαλίδα σαπουνόνερο) παρασύρεται από την 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 κατάλληλο διαβαθμισμένο κατά μήκος του κυλινδρικού σωλήνα ( $V=10\text{ cm}^3$ ), μπορούμε να υπολογίσουμε την ογκομετρική παροχή σε κυβικά εκατοστά ανά λεπτό ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ).



**Εικόνα 1.** Στα αριστερά φαίνεται ένα τμήμα της μονάδας ανάλυσης και στα δεξιά η διάταξη όλου του συστήματος.

### 6.5. Πειραματική διαδικασία

Η μελέτη της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης, πραγματοποιήθηκε με μίγμα μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) ισομοριακής σύστασης. Μελετήθηκε η καταλυτική συμπεριφορά Νικελίου (Ni) και του διμεταλλικού καταλύτη Ρουθηνίου – Νικελίου (Ru - Ni) με απώτερο σκοπό:

- Την μελέτη σταθερότητας των καταλυτών μετά από αναγωγή  $\text{H}_2$  σε He
- Την μελέτη σταθερότητας των καταλυτών μετά από διαδοχικές οξειδώσεις
- Την συμπεριφορά απόδοσης των καταλυτών (lightoff)

Η φόρτιση του κάθε καταλύτη στον αντιδραστήρα ήταν 30 mg. Για τον κάθε καταλύτη, πραγματοποιήθηκαν τρία διαδοχικά πειράματα τα οποία αφορούν την αναγωγή υπό  $\text{H}_2$  για 30 λεπτά (Stability-Lightoff) και έπειτα την οξείδωση 1 ώρας και 2 ωρών αντίστοιχα (Stability).

### 6.5.1. Πειραματική διαδικασία για αναγωγή 50 % H<sub>2</sub> σε He και Light off

Τα βήματα που ακολουθούνται για να μελετήσουμε ένα καταλύτη σε συνθήκες σταθερότητας (stability) και light off, με αναγωγή υδρογόνου (H<sub>2</sub>) είναι τα εξής:

1) Αρχικά, αφού ανοίξουν οι φιάλες των αερίων που επιθυμούνται και στη συγκεκριμένη περίπτωση του Ar/He/H<sub>2</sub>, γίνεται αύξηση και της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα. Σε αυτό το σημείο περνάει ήλιο (He) στο σύστημα.

2) Έπειτα, ανοίγει ο χρωματογράφος και αρχικά ρυθμίζεται η θερμοκρασία της στήλης στους 160°C. Όμως, για να διεξαχθούν τα πειράματα πρέπει να μειωθεί η θερμοκρασία της στήλης του χρωματογράφου στους 30 °C.

3) Όταν η θερμοκρασία του αντιδραστήρα, φτάσει στους 750 °C, και γίνεται έλεγχος ότι η βαλβίδα είναι στο σημείο by pass, ανοίγουμε το φέρον αέριο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>) όπου μαζί με το ήλιο (He) τα γυρνάμε through reactor και γίνεται αναγωγή για μισή ώρα.

4) Στην συνέχεια, αφού περάσουν τα 30 λεπτά κλείνουν τα αέρια του He/H<sub>2</sub> και ανοίγουν τα αέρια που μελετάμε δηλαδή του μεθανίου (CH<sub>4</sub>) και του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>). Η συνολική παροχή τους είναι 100 cm<sup>3</sup>/min. Πριν τα αέρια αυτά διοχετευτούν στον αντιδραστήρα, δηλαδή καθώς είναι by pass, γίνεται λήψη δυο χρωματογραφημάτων για την μέτρηση των εισερχόμενων συγκεντρώσεών τους (P<sub>in</sub>) και ταυτόχρονα γίνεται μέτρηση της ροής (F<sub>in</sub>).

5) Ακολουθεί η παροχή των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα και σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στους 750 °C. Μετά αρχίζει η διαδικασία λήψης μέτρησης των συγκεντρώσεων (P<sub>out</sub>) και της εξερχόμενης ροής (F<sub>out</sub>) για αντιδρώντα CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> και προϊόντα H<sub>2</sub>/CO για την μελέτη της σταθεροποίησης (stability) για 10 hr.

6) Αφού, ληφθούν οι μετρήσεις για την εξέταση της σταθερότητας, γίνεται διαδοχική μείωση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα (750 °C → 730 °C → 690 °C) και γίνονται



οι απαραίτητες μετρήσεις παροχών για να γίνει μελέτη του καταλύτη σε συνθήκες light off.

7) Μετά το τελευταίο στάδιο, γίνεται ξανά μέτρηση των εισερχόμενων παροχών του  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  ( $P_{\text{in}}$ ) και της ροής ( $F_{\text{in}}$ ) και ταυτόχρονα μειώνεται η θερμοκρασία του αντιδραστήρα και διοχετεύεται He για την καλύτερη ψύξη του αντιδραστήρα.

8) Τέλος, τα δεδομένα που καταγράφονται τα εισάγουμε στο πρόγραμμα του excel όπου γίνονται οι κατάλληλοι υπολογισμοί των ρυθμών και των μετατροπών.

#### 6.5.2. Πειραματική διαδικασία για οξείδωση (1 & 2 hours)

Μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας με βάση την αναγωγή υδρογόνου ( $\text{H}_2$ ), η σταθερότητα μελετάται έπειτα και από την οξείδωση του καταλύτη για 1hr και 2hr αντίστοιχα. Έτσι τα βήματα που ακολουθούνται διαφοροποιούνται ως εξής:

1) Αρχικά, όπως και προηγουμένως ανοίγουν οι φιάλες των αερίων που επιθυμούνται δηλαδή του  $\text{Ar/He/O}_2$  και ταυτόχρονα αυξάνεται η θερμοκρασία του αντιδραστήρα. Επίσης για τον καθαρισμό της στήλης περνάει ήλιο ( $\text{He}$ ).

2) Ανοίγει ο χρωματογράφος με την κατάλληλη ρύθμιση της θερμοκρασίας της στήλης στους 160 °C. Όπως και στη προηγούμενη πειραματική διαδικασία, θέλουμε η θερμοκρασία της στήλης να μειωθεί αργότερα στους 30 °C για να γίνει η διεξαγωγή των πειραμάτων.

3) Όταν, η θερμοκρασία του αντιδραστήρα φτάσει στους 250 °C – 300 °C κλείνουμε την παροχή He και ταυτόχρονα ανοίγουμε την παροχή οξυγόνου ( $\text{O}_2$ ). Γυρνάμε through reactor και όταν η θερμοκρασία φτάσει στους 750 °C γίνεται μέτρηση 1hr (ή 2hr για την επόμενη ημέρα).

4) Καθώς τελειώνει η μέτρηση της 1hr, κλείνει η παροχή ( $\text{O}_2$ ) και ανοίγουν τα επιθυμητά αέρια του μεθανίου μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) και του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ).

5) Στην προηγούμενη πειραματική διαδικασία όπως και εδώ, πριν τα αέρια διοχετευτούν στον αντιδραστήρα, και καθώς είμαστε by pass γίνεται λήψη δυο

χρωματογραφημάτων για έλεγχο της εισερχόμενης συγκέντρωσης ( $P_{in}$ ) και ταυτόχρονη μέτρηση της ροής ( $F_{in}$ ).

6) Μετέπειτα, ακολουθεί η παροχή των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα και σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στους 750 °C. Μετά αρχίζει η διαδικασία λήψης μέτρησης των συγκεντρώσεων ( $P_{out}$ ) και της εξερχόμενης ροής ( $F_{out}$ ) για αντιδρώντα  $CH_4/CO_2$  και προϊόντα  $H_2/CO$  για την μελέτη της σταθεροποίησης (stability) για 5hr.

7) Πριν το κλείσιμο του συστήματος, γίνεται μέτρηση των εισερχόμενων παροχών του  $CH_4/CO_2$  ( $P_{in}$ ) και της ροής ( $F_{in}$ ) για έλεγχο. Ταυτόχρονα μειώνεται η θερμοκρασία του αντιδραστήρα και διοχετεύεται He για την ψύξη του αντιδραστήρα.

8) Τέλος, τα δεδομένα καταγράφονται στον πρόγραμμα του excel και γίνονται οι κατάλληλοι υπολογισμοί των μετατροπών.

#### **6.5.3. Μελέτη πειραμάτων σταθερότητας μετά από αναγωγή και οξείδωση**

Η σημασία διεξαγωγής των πειραμάτων σταθερότητας των καταλυτών έπειτα από αναγωγή (επιβολή υδρογόνου,  $H_2$ ) και οξείδωση (επιβολή οξυγόνου,  $O_2$ ), είναι γιατί θεωρείται ότι οι κύκλοι αυτοί διαδραματίζουν σημαντικό παράγοντα σε ότι αφορά την αντοχή των καταλυτών μετά από την επιβολή τους. Τέτοιοι οξειδοαναγωγικοί κύκλοι συχνά χρησιμοποιούνται ως διαδικασίες αναγέννησης καταλυτών, οι οποίοι έχουν παρουσιάσει υποβάθμιση όσο αφορά την ενεργότητα τους από εναπόθεση άνθρακα. Όμως, ένας καλός καταλύτης κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου, θα πρέπει να παρουσιάζει σταθερότητα σε αυτές τις διεργασίες. Στη παρούσα εργασία, διεξήχθησαν τρία πειράματα που αφορούν:

- αναγωγή 50 %  $H_2$  σε He και σταθερότητα του καταλύτη για 10hr
- οξείδωση για 1hr και σταθερότητα του καταλύτη για 5hr
- οξείδωση για 2hr και σταθερότητα του καταλύτη για 5hr

Ξεκινώντας σε όλες τις περιπτώσεις με τον καταλύτη να μην έχει υποστεί κανένα βήμα οξείδωσης, όπου πρώτα καταγραφόταν η καταλυτική απόδοση του συστήματος ανάγοντας τον καταλύτη με 50 %  $H_2$  σε He για μισή ώρα. Ενώ με την σειρά ακολουθούν τα πειράματα που αφορούν την οξείδωση για 1hr και 2hr αντίστοιχα. Όλα τα πειράματα που αφορούν τον κάθε καταλύτη διεξήχθησαν με θερμοκρασία σταθερή

στους 750 °C, με ισομοριακή σύσταση των αντιδρώντων ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1/1$ ) και με συνολική εισερχόμενη ροή  $F_{\text{total,in}}=100 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

#### 6.5.4. Μελέτη πειραμάτων Light off

Τα πειράματα που αφορούν το light off διεξήχθησαν για να μελετηθεί η συμπεριφορά του κάθε καταλύτη στη κάθε μεταβολή της θερμοκρασίας που επιδέχεται. Στη παρούσα έρευνα τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν μετά από την αναγωγή του καταλύτη και σταθερότητάς του για 10hr. Μετά το πέρας της σταθερότητας του καταλυτικού συστήματος στους 750 °C, η θερμοκρασία μειώνεται διαδοχικά σε αρκετά χαμηλές τιμές ( $T= 400\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ ), από όπου σε κάθε τιμή της θερμοκρασίας λαμβάνεται χρωματογράφημα για να διαπιστωθούν οι συστάσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων.

## 7. Αποτελέσματα και συζήτηση

### 7.1. Εισαγωγή

Για τον υπολογισμό της μετατροπής (Conversion, %) των αντιδρώντων για το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) και το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) χρησιμοποιούνται οι ακόλουθοι τύποι:

$$X_{\text{CH}_4} (\%) = \frac{F_{t,\text{in}} \times P_{\text{CH}_4,\text{in}} - F_{t,\text{out}} \times P_{\text{CH}_4,\text{out}}}{F_{t,\text{in}} \times P_{\text{CH}_4,\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$X_{\text{CO}_2} (\%) = \frac{F_{t,\text{in}} \times P_{\text{CO}_2,\text{in}} - F_{t,\text{out}} \times P_{\text{CO}_2,\text{out}}}{F_{t,\text{in}} \times P_{\text{CO}_2,\text{in}}} \times 100\% \quad (2)$$

Ενώ για τον υπολογισμό της παραγωγής (Yield, %) των προϊόντων υδρογόνου ( $\text{H}_2$ ) και μονοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}$ ) ισχύουν οι εξής σχέσεις:

$$Y_{\text{H}_2} (\%) = \frac{F_{t,\text{out}} \times P_{\text{H}_2,\text{out}}}{2 \times F_{t,\text{in}} \times P_{\text{CH}_4,\text{in}}} \times 100\% \quad (3)$$

$$Y_{\text{CO}} (\%) = \frac{F_{t,\text{out}} \times P_{\text{CO},\text{out}}}{F_{t,\text{in}} \times P_{\text{CH}_4,\text{in}} + F_{t,\text{in}} \times P_{\text{CO}_2,\text{in}}} \times 100 \quad (4)$$

Για την μελέτη της σταθερότητας των καταλυτών κατά την συνεχή λειτουργία τους στη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), όσον αφορά τους καταλύτες Νικελίου (Ni) και τον διμεταλλικό καταλύτη Ρουθηνίου-Νικελίου (Ru-Ni), στηριζόμενοι σε φορείς αλούμινας ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) και σε μικτά οξείδια αλούμινας-σύριας-ζιρκονία (ACZ) και σύριας-ζιρκονίας (CZ) πραγματοποιήθηκαν για τον κάθε ένα από αυτά τρεις σειρές πειραμάτων όπως προαναφέρθηκε. Πιο συγκεκριμένα, το πρώτο πείραμα αφορά την σταθερότητα (stability) 10 ωρών και τα πειράματα light off, μετά από αναγωγή  $\text{H}_2$  σε He. Στην συνέχεια το δεύτερο διαδοχικό πείραμα αφορούσε την σταθερότητα (stability) 5 ωρών μετά από οξείδωση του καταλύτη για 1 ώρα. Τέλος το τρίτο πείραμα, ήταν σταθερότητα (stability) 5 ωρών, όμως μετά από οξείδωση του καταλύτη για 2 ώρες.

Το κοινό σε όλους τους καταλύτες, είναι ότι πραγματοποιήθηκαν κάτω από συνθήκες θερμοκρασίας  $T=750^\circ\text{C}$ . Όπως επίσης, η φόρτιση του κάθε καταλύτη είναι 30 mg και

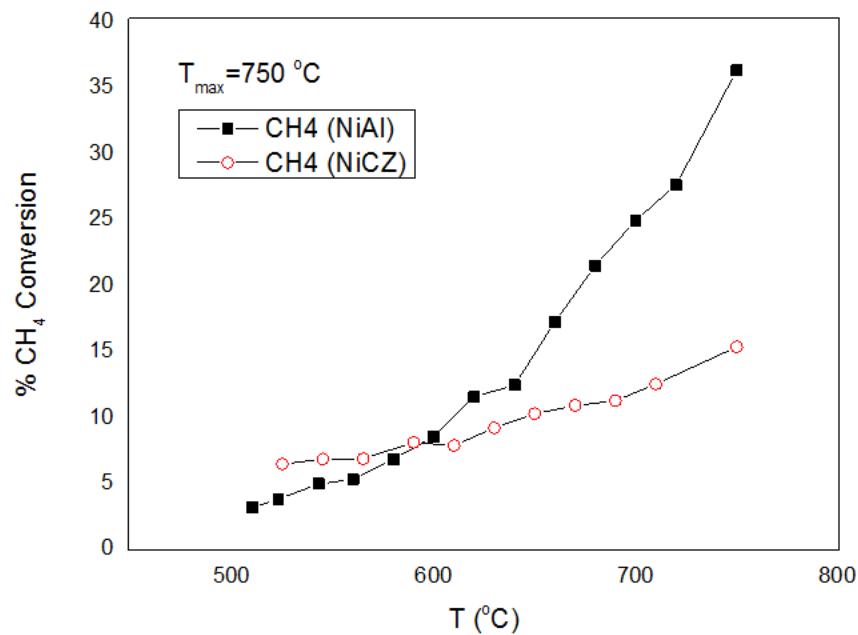
η σύσταση των αντιδρώντων ήταν ισομοριακή ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1/1$ ). Τέλος, η ογκομετρική παροχή των αερίων  $\text{CO}_2$  και  $\text{CH}_4$ , είναι  $F_{\text{total,in}}=100 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

## 7.2. Παρουσίαση αποτελεσμάτων καταλύτη Ni

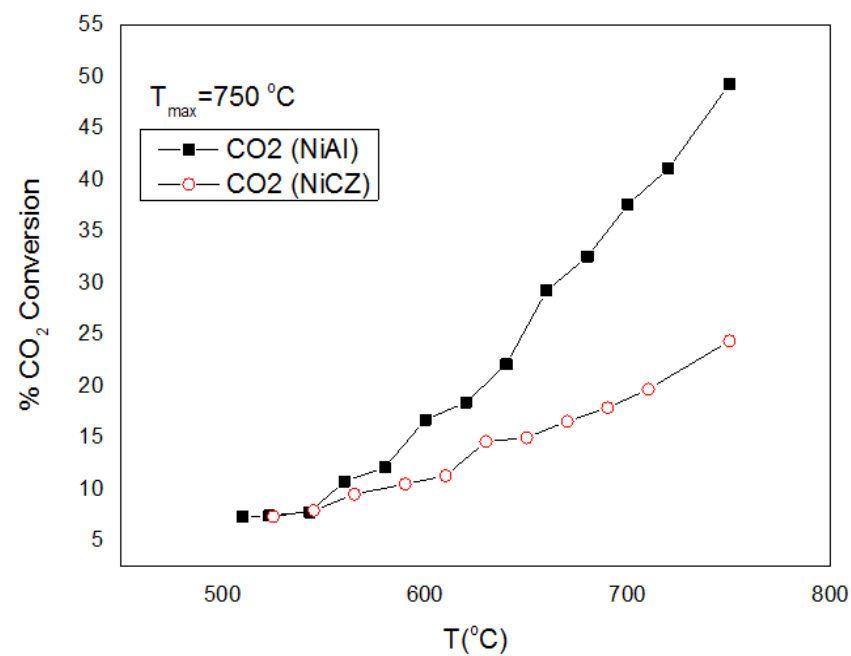
### 7.2.1. Καταλύτες Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ και Ni/CZ

- Light off

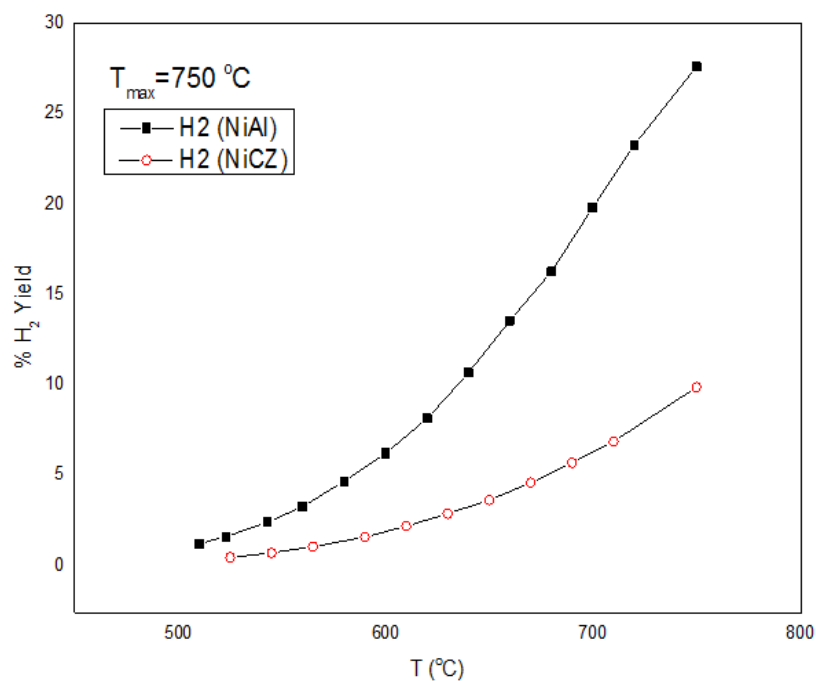
**A)**



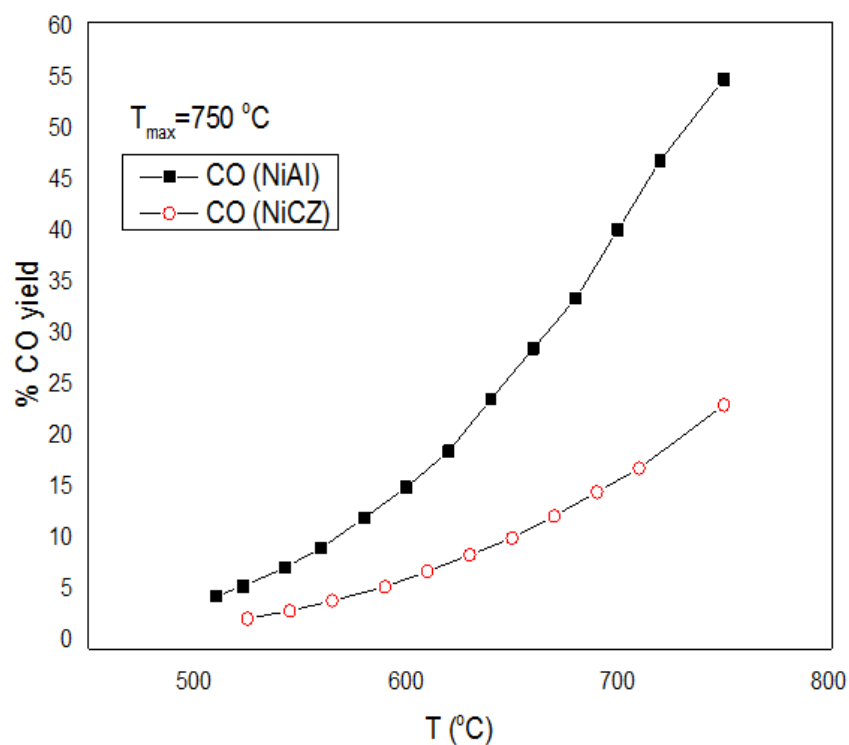
**B)**



Γ)



Δ)



**Σχήμα 1.** Καταλυτική συμπεριφορά Ni στηριζόμενο σε φορέα αλούμινας ( $\gamma$ - $Al_2O_3$ ) και CZ με την σχηματική απεικόνιση μετατροπής αερίων (*Conversion*,%)  $CH_4$  (A) και  $CO_2$  (B) και παραγωγής αερίων (*Yield*,%)  $H_2$  (Γ) και  $CO$  (Δ) ως προς την θερμοκρασία (T). Συνθήκες που επικρατούν:  $T=750\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ , φόρτιση καταλύτη 30 mg και ολική ροή τροφοδοσίας αντιδραστήρα  $F_{in}=100\text{ cm}^3/\text{min}$

Κατά την διεξαγωγή του πειράματος light off, προσδιορίσθηκαν οι μετατροπές των αντιδρώντων και η παραγωγή των προϊόντων, που αφορούν τον καταλύτη νικελίου (Ni) στηριζόμενο σε φορέα  $\gamma$ - $Al_2O_3$  καθώς και σε CZ. Οι μετρήσεις αυτές λήφθηκαν μετά

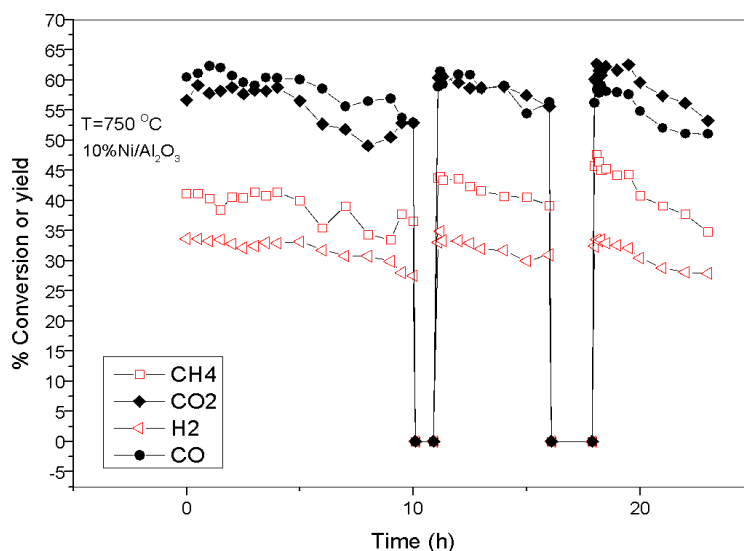
το πέρας της σταθεροποίησης του καταλύτη για 10 hr στους 750 °C και ανάγοντας 50 % H<sub>2</sub> σε He, κάτι που ισχύει και για τα επακόλουθα πειράματα. Έτσι, με τη διεργασία αυτή λήφθηκαν οι συστάσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων, κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, για διάφορες θερμοκρασίες και πιο συγκεκριμένα κατά την διαδοχική μείωση της θερμοκρασίας.

Όπως παρατηρείται στα διαγράμματα του Σχήματος 1 ο καταλύτης Ni / γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δείχνει πολύ καλή ενεργότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα, για θερμοκρασία 750 °C η μετατροπή των αντιδρώντων είναι αρκετά υψηλή για το CH<sub>4</sub>=36,3 % και για το CO<sub>2</sub>=49,36 %. Άρα ταυτόχρονα και η παραγωγή των προϊόντων θα κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα για το H<sub>2</sub>=27,6 % και για το CO=55,1 %. Για υψηλές θερμοκρασίες (T=750–600 °C) που λήφθηκαν αποτελέσματα γίνεται αντιληπτό ότι επικρατούν σταθερές συνθήκες απόδοσης του καταλύτη. Μειώνοντας την θερμοκρασία, παρατηρείται σταδιακή μείωση της μετατροπής και συνεπώς και της παραγωγής των αερίων. Έτσι, για θερμοκρασία 510 °C η μετατροπή των αντιδρώντων είναι χαμηλή και πιο συγκεκριμένα για το CH<sub>4</sub>=3,2 % και για το CO<sub>2</sub>=7,4 %. Ενώ, η παραγωγή των προϊόντων έχει μειωθεί αρκετά χαμηλά και ισχύει για το H<sub>2</sub>=1,2 % και το CO=3,1 %. Συμπερασματικά, ο καταλύτης αυτός είναι αποδοτικότερος σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

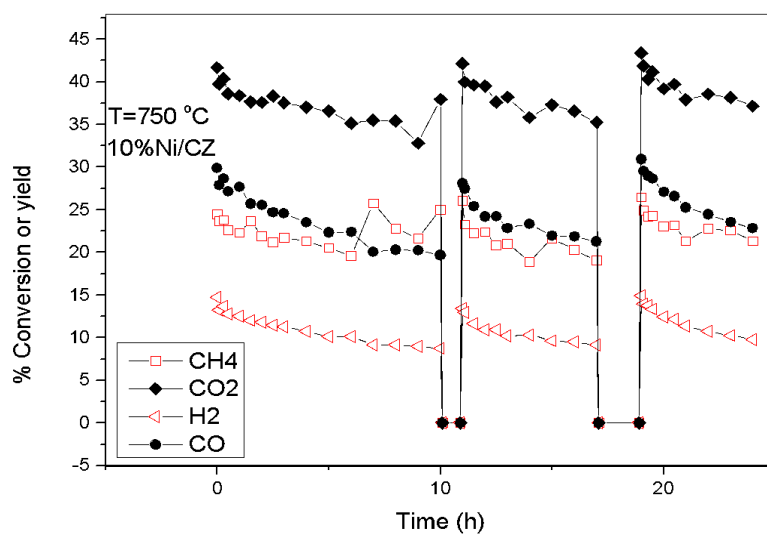
Στην περίπτωση του καταλύτη νικελίου στηριζόμενο σε φορέα σύρια-ζιρκόνια (Ni/CZ) παρατηρείται ότι κατά την διαδοχική πτώση της θερμοκρασίας από τους 750 °C, η απόδοση μειώνεται αισθητά. Εντούτοις, ο συγκεκριμένος καταλύτης δίνει πολύ χαμηλές μετατροπές σε υψηλές θερμοκρασίες, συγκριτικά με το καταλύτη Ni / γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Πιο συγκεκριμένα, ο καταλύτης για θερμοκρασία 750 °C, για τις μετατροπές των αντιδρώντων δίνει για το CH<sub>4</sub>=15 % , ενώ για το CO<sub>2</sub>=23 %. Ενώ η μετατροπή των αέριων προϊόντων είναι για το H<sub>2</sub>=10 % και για το CO=24 %. Από την άλλη, για τις θερμοκρασίες 565–525 °C, οι μετατροπές για τα αντιδρώντα και η παραγωγή προϊόντων, έχουν μειωθεί και σταθεροποιηθεί. Έτσι, έχουμε για τα αντιδρώντα CH<sub>4</sub>≈6 % , και το CO<sub>2</sub>≈7% και για τα προϊόντα το H<sub>2</sub>≈0,7% και το CO≈3 %. Αυτό συνεπάγεται το ότι ο καταλύτης Ni/CZ δεν φαίνεται να είναι πολύ αποδοτικός σε υψηλές θερμοκρασίες και ταυτόχρονα σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες η απόδοσή του είναι ακόμα πιο χαμηλή και σχεδόν η παραγωγή των προϊόντων (H<sub>2</sub>,CO) του μηδενίζεται.

- Σταθερότητα (stability)

**A)**



**B)**



**Σχήμα 2.** Καταλυτική συμπεριφορά Ni στηριζόμενο σε φορέα αλούμινας ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) (A) και CZ (B) με την σχηματική απεικόνιση μετατροπής αερίων (*Conversion*,%)  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$  και παραγωγής αερίων (*Yield*,%)  $\text{H}_2$  και  $\text{CO}$  ως προς τον χρόνο hr, σε σταθερές συνθήκες μετά από αναγωγή 50 %  $\text{H}_2$  σε He και μετά από οξείδωση του καταλύτη (1 και 2 hr). Συνθήκες που επικρατούν:  $T=750\text{ }^\circ\text{C}$ , φόρτιση καταλύτη 30 mg και ολική ροή τροφοδοσίας αντιδραστήρα  $F_{\text{in}}=100\text{ cm}^3/\text{min}$ .

Στο πιο πάνω σχήμα, παρουσιάζεται η καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη Ni /  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  και του Ni/CZ, κατά την αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου, για σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας  $T=750\text{ }^\circ\text{C}$ . Οι μετρήσεις αυτές λήφθηκαν μετά την διεξαγωγή των πειραμάτων που αφορούν την αναγωγή 50 %  $\text{H}_2$  σε He για 10 hr



σταθερότητας και μετά τις διαδοχικές οξειδώσεις 1 και 2 ωρών αντίστοιχα για 5 hr σταθερότητας του καταλύτη. Οι πειραματικές μετρήσεις, λήφθηκαν με τον ίδιο τρόπο και για την μελέτη των επακόλουθων καταλυτών.

Για την περίπτωση του καταλύτη Ni /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, αρχικά, όπως παρουσιάζεται και σχηματικά στο Σχήμα 2, Α, από το χρονικό διάστημα για t=0–10 hr αφορά στο κομμάτι αναγωγής του καταλύτη. Πιο συγκεκριμένα, ο καταλύτης παρουσιάζεται αρκετά σταθερός με πολύ μικρές αποκλίσεις στις τιμές των μετατροπών των αντιδρώντων και των προϊόντων του, με το πέρασμα του χρόνου. Το ποσοστό μετατροπής των αντιδρώντων είναι για το CH<sub>4</sub>≈40 % και για το CO<sub>2</sub>≈60 %, ενώ, η μετατροπή των προϊόντων κυμαίνεται για το H<sub>2</sub>≈33 % και για το CO≈60 %. Εν συνεχεία, από το χρόνο για t=11–16 hr παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σταθερότητας του καταλύτη μετά από την οξείδωσή του για 1hr. Ο καταλύτης φαίνεται να παραμένει σταθερός στις αποδόσεις των μετατροπών του που κυμαίνονται στο ίδιο επίπεδο, με τη προηγούμενη περίπτωση, με πολύ μικρές αυξομειώσεις κατά τη διάρκεια των 5hr κάτι που συμβαίνει και στην που τελευταία περίπτωση που εξετάζεται, δηλαδή στη οξείδωση του καταλύτη για 2hr για t=18–23 hr.

Για την περίπτωση του καταλύτη Ni / CZ, αρχικά, όπως παρουσιάζεται και σχηματικά στο Σχήμα 2, Β, και για το χρονικό διάστημα t=0–10 hr, πραγματοποιείται η αναγωγή 50 % H<sub>2</sub> σε He. Σε αυτή τη περίπτωση, ο καταλύτης Ni/CZ φαίνεται να παρουσιάζει μια μικρή αστάθεια όσο αφορά την σταθερότητά του, όπως και ο καταλύτης που μελετήθηκε προηγουμένως ο Ni /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Παρόλα αυτά, συγκριτικά και με το καταλύτη Ni /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ο Ni/CZ δίνει πολύ χαμηλές μετατροπές στους 750 °C. Πιο συγκεκριμένα για τις μετατροπές των αντιδρώντων, ισχύει για το CH<sub>4</sub>≈25 % ενώ το διοξείδιο του άνθρακα στο CO<sub>2</sub>≈35 %. Από την άλλη, τα προϊόντα δίνουν ποσοστά μετατροπής για το H<sub>2</sub>≈13 % και για το CO≈30 %. Στην συνέχεια, μελετήθηκαν οι οξειδώσεις 1 και 2hr που έχουν χρόνους t=11–16 hr και t=18–23 hr αντίστοιχα. Παρατηρείται, σε σχέση και με την αναγωγή που υπέστη ο καταλύτης, ότι παραμένει σχετικά σταθερός στα ποσοστά μετατροπών των αντιδρώντων του και παραγωγής των προϊόντων με κάποιες διακυμάνσεις στις τιμές αυτές. Καταληκτικά, ο Ni/CZ θεωρείται ένας σχετικά σταθερός καταλύτης στις οξειδοαναγωγικές μεταβολές που δέχεται, αλλά όχι τόσο καλός καταλύτης αφού δίνει πολύ χαμηλά ποσοστά μετατροπών.

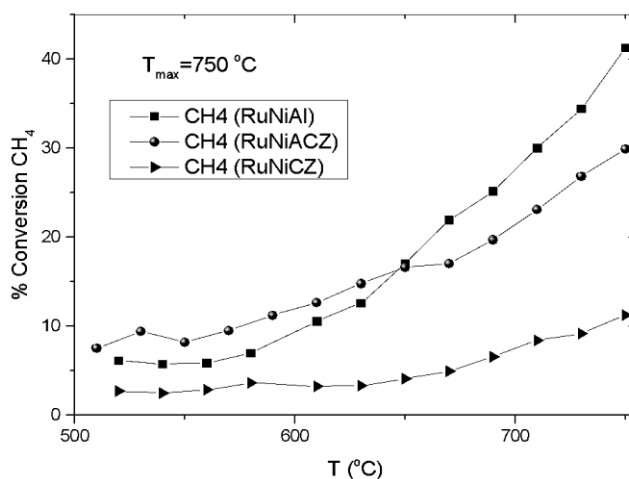
### 7.3. Καταλύτης Ni/ACZ

Ο καταλύτης Ni/ACZ, μετά από τρεις προσπάθειες καταβολής των πειραμάτων, έφραξε και κατά συνέπεια δεν μπορούσε να υπάρξει ροή των αντιδρώντων αερίων μέσα από τον καταλύτη. Για αυτό δεν μπορούμε να έχουμε στοιχεία για την συμπεριφορά αυτού του καταλύτη όσο αφορά τη σταθερότητά του και την απόδοσή του στις μετατροπές των αντιδρώντων και των προϊόντων του. Αυτό ίσως να οφείλεται σε πειραματική αστοχία κατά τη κατασκευή του καταλύτη, ή κατά την διαδικασία έναρξης της πειραματικής διαδικασίας.

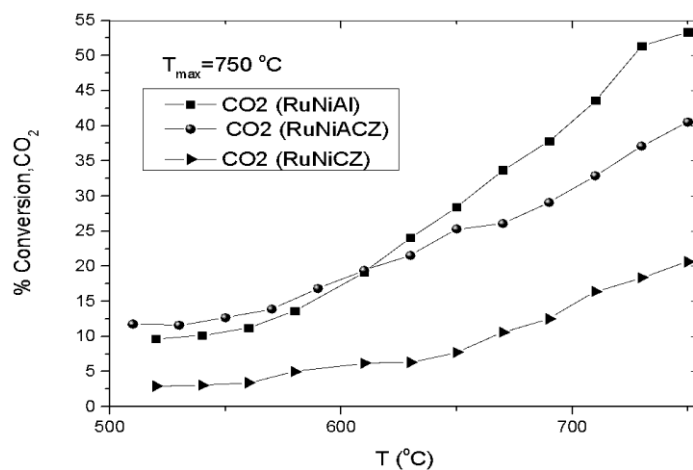
#### 7.3.1. Παρουσίαση αποτελεσμάτων διμεταλλικού καταλύτη Ni – Ru (καταλύτες Ni – Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni – Ru/ACZ και Ni – Ru/CZ)

- Light off

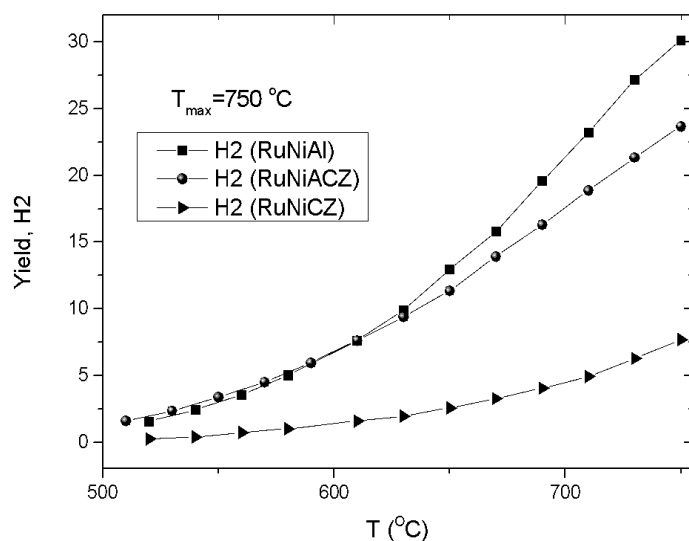
**A)**



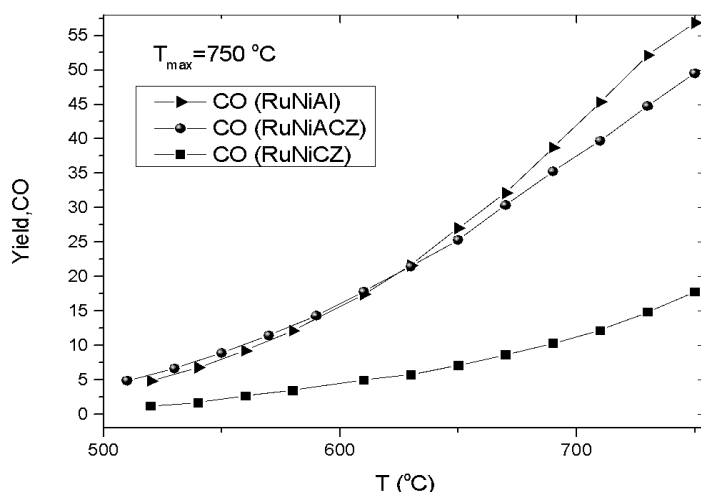
**B)**



Γ)



Δ)



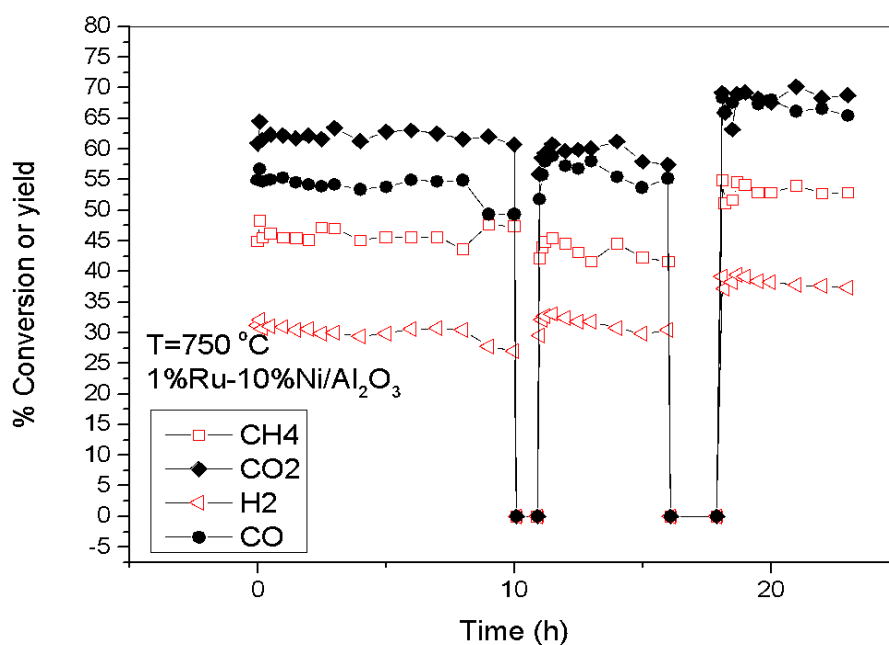
**Σχήμα 3.** Καταλυτική συμπεριφορά Ni-Ru στηριζόμενο σε φορέα αλούμινας ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), σύριας-ζιρκόνιας (CZ) και αλούμινας-σύριας-ζιρκόνιας (ACZ) με την σχηματική απεικόνιση μετατροπής αερίων (Conversion, %) CH<sub>4</sub> (Α) και CO<sub>2</sub> (Β) και παραγωγής αερίων (Yield, %) H<sub>2</sub> (Γ) και CO (Δ) ως προς την θερμοκρασία (Τ). Συνθήκες που επικρατούν: T=750 °C– 510 °C, φόρτιση καταλύτη 30 mg και ολική ροή τροφοδοσίας αντιδραστήρα F<sub>in</sub>=100 cm<sup>3</sup>/min.

Για τον RuNiCZ βλέπουμε από τα συγκριτικά διαγράμματα ότι οι μέγιστες τιμές που επιτυγχάνονται στην μετατροπή των προϊόντων CH<sub>4</sub>=10% και CO<sub>2</sub>=20% και παραγωγή αντιδρώντων H<sub>2</sub>=7,5% CO=17,5%, είναι αρκετά χαμηλές. Αυτό ουσιαστικά καθιστά τον RuNiCZ έναν ακατάλληλο καταλύτη, διότι ειδικά η μετατροπή του CH<sub>4</sub> και η απόδοση της παραγωγής H<sub>2</sub> είναι αμελητέα. Επίσης, βλέπουμε από τα συγκριτικά διαγράμματα ότι η γ-αλουμίνη αποτελεί τον καλύτερο φορέα για το RuNi, καθώς μέχρι και τους 610 °C για το CO<sub>2</sub> και τους 650 °C για το CH<sub>4</sub> έχει την μεγαλύτερη

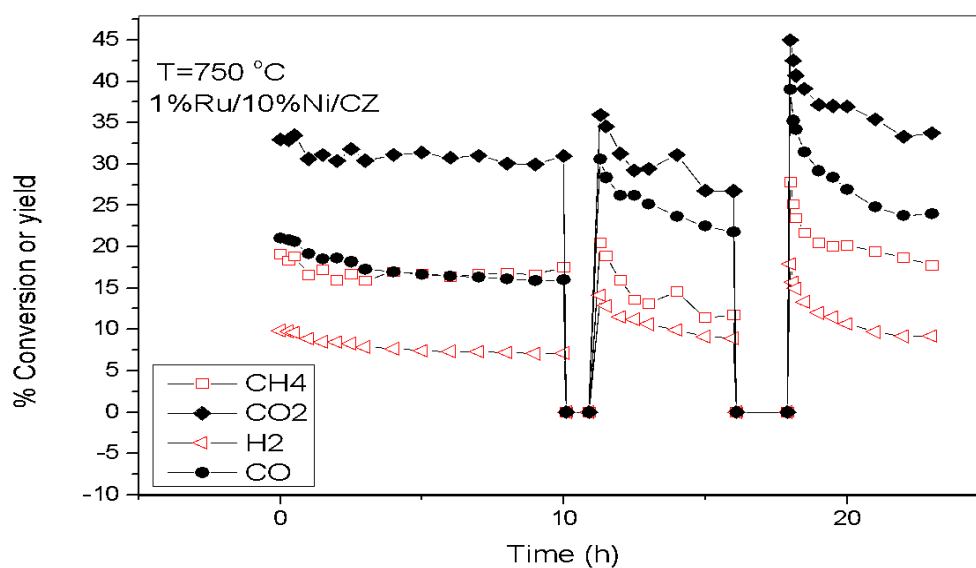
μετατροπή από τους υπόλοιπους καταλύτες RuNi, όπου στους 750 °C η μετατροπή του CH<sub>4</sub> φτάνει τους 41 % μετατροπή και για το CO<sub>2</sub> έως και 52% μετατροπή και απόδοση παραγωγής H<sub>2</sub>=30% , CO=57%. Ο RuNiACZ στους 750 °C για το CH<sub>4</sub> παρουσιάζει μετατροπή 30% και για το CO<sub>2</sub> 40% και απόδοση παραγωγής H<sub>2</sub>=24% και CO=50%. Σε αυτούς τους βαθμούς κελσίου έχει σχετικά ικανοποιητική μετατροπή αλλά κάτω από τους 700 °C ειδικά για το CH<sub>4</sub> έχουμε χαμηλές μετατροπές. Όλοι οι καταλύτες του RuNi σε θερμοκρασία κάτω των 600 βαθμών κελσίου παρουσιάζουν πολύ χαμηλές μετατροπές.

- Σταθερότητα (stability)

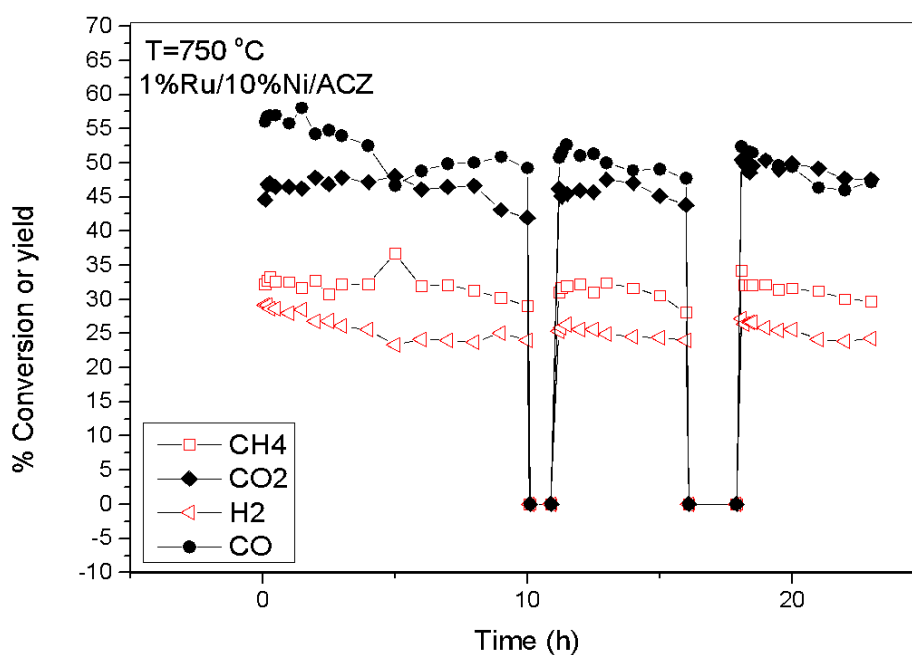
**A)**



**B)**



**Γ)**



**Σχήμα 4.** Καταλυτική συμπεριφορά Ni-Ru στηριζόμενο σε φορέα αλούμινας ( $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) (A), σύριας-ζιρκόνιας (CZ) (B) και αλούμινας-σύριας-ζιρκόνιας (ACZ) (A) με την σχηματική απεικόνιση μετατροπής αερίων (Conversion, %) CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> και παραγωγής αερίων (Yield, %) H<sub>2</sub> και CO ως προς τον χρόνο (hr), σε σταθερές συνθήκες μετά από αναγωγή 50 % H<sub>2</sub> σε He και μετά από οξείδωση του καταλύτη (1 και 2 hr). Συνθήκες που επικρατούν:  $T=750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , φόρτιση καταλύτη 30 mg και ολική ροή τροφοδοσίας αντιδραστήρα  $F_{in}=100\text{ cm}^3/\text{min}$ .

Για την περίπτωση του καταλύτη RuNiAL (Σχήμα 4, A) βλέπουμε ότι αρχικά υπάρχει αρκετά καλή σταθερότητα στις πρώτες 10 ώρες. Οι μετατροπές των προϊόντων CO<sub>2</sub>

είναι περίπου 62,5 % και του CH<sub>4</sub> περίπου 47,5 %. Όσον αφορά τα αντιδρώντα, το CO έχει 55% και το H<sub>2</sub> 30%. Μετά την οξείδωση του καταλύτη για μία ώρα, με εξαίρεση το CO όπου βλέπουμε ότι υπάρχει μια άνοδος της μετατροπής του όλα τα άλλα παραμένουν σχετικά σταθερά. Μετά την αναγωγή των 2 ωρών βλέπουμε σημαντική αύξηση στην μετατροπή των αντιδρώντων και των προϊόντων.

Στην περίπτωση του καταλύτη RuNiCZ (Σχήμα 4, Β), για την σταθερότητα των 10 πρώτων ωρών βλέπουμε ότι όλα τα στοιχεία μας έχουν σχετικά σταθερή μετατροπή εκτός του CO, το οποίο παρουσιάζει μια σταδιακή αλλά χαμηλή μείωση. Μετά την οξείδωση της 1 ώρας βλέπουμε ότι υπάρχει μία αύξηση στην μετατροπή όλων των στοιχείων κάτι που δεν διατηρείται και όλες οι μετατροπές επέρχονται στα αρχικά επίπεδα. Το ίδιο συμβαίνει και μετά την οξείδωση των 2 ωρών, όπου πάλι παρατηρείται σημαντική αύξηση στην μετατροπή των αντιδρώντων και των προϊόντων αλλά και πάλι επανέρχονται στην αρχική κατάσταση.

Για την περίπτωση του καταλύτη RuNiACZ (Σχήμα 4, Γ) στις πρώτες 10 ώρες παρουσιάζεται σταθερότητα σε όλα τα στοιχεία, καθώς δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στην μετατροπή τους, εκτός του CO. Η μετατροπή του CO<sub>2</sub> είναι περίπου 45% του CH<sub>4</sub> 32,5% και για τα αντιδρώντα το H<sub>2</sub> παρατηρείται μετατροπή περίπου 25%, ενώ το CO κυμαίνεται από 57,5% έως 47,5%. Μετά την οξείδωση της 1 ώρας δεν υπάρχει κάποια αλλαγή, ενώ οι μετατροπές όλων των στοιχείων είναι σταθερές, όπως και του CO. Το ίδιο συμβαίνει και μετά την οξείδωση των 2 ωρών, με εξαίρεση την μετατροπή του CO<sub>2</sub> η οποία αυξάνεται.

## 8. Συμπεράσματα

Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν, τα συμπεράσματα που αφορούν στην συμπεριφορά του μονομεταλλικού καταλύτη Ni και του διμεταλλικού καταλύτη Ni–Ru στηριζομένων σε τρεις διαφορετικούς φορείς ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ACZ, CZ ) κατά την μελέτη της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου είναι τα εξής:

- Όπως παρατηρήθηκε, οι καταλύτες Ni διατηρούν την σταθερότητά τους για τις συνεχείς 10 και 5 ώρες λειτουργίας του μετά από αναγωγή και οξείδωση (1 και 2 hr) αντίστοιχα και κάτω από τις συνθήκες τις οποίες μελετήθηκαν (T=750 °C, F<sub>in</sub>=100 cc/min). Εκτός από το καταλύτη Ni στηριζόμενο σε φορέα αλούμινας-σύριας-ζιρκόνιας (ACZ) ο οποίος δεν απέδωσε αποτελέσματα, οι άλλοι δύο εξεταζόμενοι καταλύτες Ni στηριζόμενοι σε αλούμινα ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και σύρια-ζιρκόνια (CZ) αντίστοιχα, διατήρησαν την σταθερότητάς τους με το πέρασμα του χρόνου στις οξειδοαναγωγικές επιβολές που δέχθηκαν. Συμπερασματικά, κανένας από τους καταλύτες Νικελίου δεν παρουσιάζει την τάση εναπόθεση άνθρακα, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την βιβλιογραφία. Εντούτοις, και οι δύο καταλύτες (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/CZ ) δεν έχουν ψηλά ποσοστά μετατροπών και παραγωγής, αλλά λίγο καλύτερος ως προς την απόδοσή του παρουσιάζεται ο Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Ο καταλύτης Ni /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, θεωρείται ένας πολύ καλός καταλύτης αφού μετά την υποβολή του στις διεργασίες αναγωγής και οξείδωσης παραμένει, όσο αφορά την απόδοσή του στις μετατροπές, εξαιρετικά σταθερός. Αν και σαν καταλύτης δεν δίνει υψηλές τιμές μετατροπών, εντούτοις παρουσιάζει σταθερότητα στις επιβολές των οξειδοαναγωγικών κύκλων που επιδέχεται, που αυτό σημαίνει ότι δεν έχει τάση εναπόθεσης άνθρακα.
- Για τους διμεταλλικούς καταλύτες Ni–Ru όσον αφορά την σταθερότητά τους, για τις ίδιες συνθήκες που μελετήθηκαν και για τους καταλύτες Ni, παρατηρείται και στις τρεις περιπτώσεις των καταλυτών ότι διατηρούν μια κατάσταση ευστάθειας. Άρα ούτε εδώ παρουσιάζεται η τάση για εναπόθεση άνθρακα. Παρ' όλ' αυτά, ούτε σε αυτές τις περιπτώσεις καταλυτών υπάρχουν υψηλά ποσοστά μετατροπής και παραγωγής με τους καταλύτες Ni–Ru στηριζόμενους σε φορείς αλούμινας ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και αλούμινας-σύριας-

ζιρκόνιας (ACZ) αντίστοιχα, να παρουσιάζουν παρόμοιες ιδιότητες ως προς αυτό.

- Όσον αφορά στην μελέτη συμπεριφοράς της απόδοσης των καταλυτών μέσω των πειραμάτων light off παρατηρούνται παρόμοιες ιδιότητες από όλους τους καταλύτες, εκτός από το καταλύτη Ni/CZ που δεν έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα και από το καταλύτη Ni/ACZ που δεν πραγματοποιήθηκε. Πιο συγκεκριμένα, πιο αποδοτικός καταλύτης, σε υψηλές θερμοκρασίες, παρουσιάζεται να είναι ο διμεταλλικός Ni–Ru στηριζόμενος σε αλούμινα ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ακολουθεί με σχεδόν μικρή διαφορά ο καταλύτης Ni και αυτός σε στηριζόμενος σε αλούμινα ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Από την άλλη οι καταλύτες Ni–Ru και Ni στηριζόμενοι σε φορείς αλούμινας-σύριας-ζιρκόνιας (ACZ) και σύριας ζιρκόνιας (CZ), αντίστοιχα, δεν φαίνεται να αποδίδουν ικανοποιητικά. Έτσι, παρατηρείται ότι ο φορέας της αλούμινας, προσδίδει περισσότερη ενεργότητα και αποδοτικότητα στο καταλύτη όσον αφορά τα ποσοστά μετατροπής και παραγωγής. Σε καμία από τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν δεν φαίνεται να παρουσιάζει κάποιος καταλύτης την τάση εναπόθεσης άνθρακα.



## Βιβλιογραφία

### Ξένη Βιβλιογραφία

- Blasing, T. J. (2016). Recent greenhouse gas concentrations. Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC), Oak Ridge National Laboratory (ORNL), Oak Ridge, TN (United States).
- 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
- 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
- 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
- Hammad, M., Badarneh, D. & Tahboub, K., Evaluating variable organic waste to produce methane, *Energy Conversion and Management* 40, 1999, pp. 1463 – 1475
- Khairudin, N. F., Sukri, M. F. F., Khavarian, M., & Mohamed, A. R. (2018). Understanding the performance and mechanism of Mg-containing oxides as support catalysts in the thermal dry reforming of methane. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 9(1), 1162-1183.
- 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
- Ludwig, J. R., & Schindler, C. S. (2017). Catalyst: sustainable catalysis. *Chem*, 2(3), 313-316.
- Nowak, D. J. (2019). The Atmospheric System: Air Quality and Greenhouse Gases. In *Understanding Urban Ecology* (pp. 175-199). Springer, Cham.
- Pompeo, F., Nichio, N. N., Ferretti, O. A., & Resasco, D. (2005). Study of Ni catalysts on different supports to obtain synthesis gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(13-14), 1399-1405.

- Pompeo, F., Nichio, N. N., Ferretti, O. A., & Resasco, D. (2005). Study of Ni catalysts on different supports to obtain synthesis gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(13-14), 1399-1405.
- Samain, L., Jaworski, A., Edén, M., Ladd, D. M., Seo, D. K., Garcia-Garcia, F. J., & Häussermann, U. (2014). Structural analysis of highly porous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 217, 1-8.
- Samain, L., Jaworski, A., Edén, M., Ladd, D. M., Seo, D. K., Garcia-Garcia, F. J., & Häussermann, U. (2014). Structural analysis of highly porous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 217, 1-8.
- 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
- 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
- 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
- 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
- Wisniewski, M., Boréave, A. & Gélín, 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
- Yentekakis, I. V., Goula, G., Panagiotopoulou, P., Katsoni, A., Diamadopoulos, E., Mantzavinos, D., & Delimitis, A. (2015). Dry reforming of methane: catalytic performance and stability of Ir catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.08</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  (YSZ) or Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  (GDC) supports. *Topics in Catalysis*, 58(18-20), 1228-1241.
- Yentekakis, I. V., Goula, G., Panagiotopoulou, P., Katsoni, A., Diamadopoulos, E., Mantzavinos, D., & Delimitis, A. (2015). Dry reforming of methane: catalytic performance and stability of Ir catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zr<sub>0.92</sub>Y

0.08 O<sub>2</sub>– $\delta$  (YSZ) or Ce 0.9 Gd 0.1 O<sub>2</sub>– $\delta$  (GDC) supports. *Topics in Catalysis*, 58(18-20), 1228-1241.

Yentekakis, I. V., Goula, G., Panagiotopoulou, P., Katsoni, A., Diamadopoulos, E., Mantzavinos, D., & Delimitis, A. (2015). Dry reforming of methane: catalytic performance and stability of Ir catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zr 0.92 Y 0.08 O<sub>2</sub>– $\delta$  (YSZ) or Ce 0.9 Gd 0.1 O<sub>2</sub>– $\delta$  (GDC) supports. *Topics in Catalysis*, 58(18-20), 1228-1241.

### **Ελληνική Βιβλιογραφία**

Γεντεκάκης, Ι. Β. (1999). Ατμοσφαιρική Ρύπανση, επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες. *Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη*.

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