

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΜΑ: ΞΗΡΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΣΕ ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥΣ ΚΑΙ  
ΜΟΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ  $Ni - Ir$  ΚΑΙ  $Ni$

ΧΡΙΣΤΙΝΑ ΠΑΠΑΖΑΧΑΡΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΙΩΑΝΝΗΣ ΓΕΝΤΕΚΑΚΗΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ: ΙΩΑΝΝΗΣ ΓΕΝΤΕΚΑΚΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ  
ΝΙΚΟΣ ΞΕΚΟΥΚΟΥΛΩΤΑΚΗΣ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ  
ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΑΝΑΓΙΩΤΟΠΟΥΛΟΥ, ΕΠΙΚΟΥΡΗ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η διπλωματική εργασία πραγματεύεται το θέμα της <<Καταλυτικής συμπεριφοράς του Νικελίου και του Ιριδίου πάνω σε φορείς και πιο συγκεκριμένα στους φορείς Αλούμινας, Αλούμινας-Σύριας-Ζιρκόνιας και Σύριας-Ζιρκόνιας όσον αφορά στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου (DRM)>>. Τα πειράματα για την διεξαγωγή της μελέτης εξήχθησαν στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Τις ευχαριστίες μου αρχικά θα ήθελα να τις αποδώσω στον επιβλέπων καθηγητή μου κ. Ιωάννη Γεντεκάκη που μου έδωσε την ευκαιρία να μελετήσω το θέμα με την πλήρη καθοδήγηση και βοήθεια του κατά την διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων. Έπειτα με την σειρά μου θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ.Ματίνα Γούλα για την πολύτιμη βοήθεια και κατανόησή της σε όλη την προσπάθεια καταβολής των πειραμάτων.

Τέλος, δεν θα μπορούσαν να παραλείψω να ευχαριστήσω τη οικογένεια μου και τους φίλους μου για την αμέριστη κατανόηση και υπομονή που μου συμπράττουν για την ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν ως προς την καταλυτική συμπεριφορά τρεις διμεταλλικοί καταλύτες νικελίου-ιριδίου ( $\text{Ni} - \text{Ir}$ ) και τρεις μονομεταλλικοί καταλύτες νικελίου ( $\text{Ni}$ ), όπως επίσης και την επίδραση των στηριζόμενων φορέων που αφορούν την Αλούμινα, Αλούμινα-Σύρια-Ζιρκόνια και Σύρια-Ζιρκόνια κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης βιοαερίου (DRM). Πιο συγκεκριμένα, η διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης βιοαερίου αφορά την αντίδραση του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και του μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) με παραγωγή προϊόντων υδρογόνου ( $\text{H}_2$ ) και μονοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}$ ). Η διεργασία αυτή έχει αποκτήσει μεγάλο περιβαλλοντικό και βιομηχανικό πλεονέκτημα για δύο πολύ σημαντικούς λόγους. Αρχικά, μέσω αυτής της διεργασίας γίνεται εκμετάλλευση δύο αέριων ρύπων και πιο συγκεκριμένα του  $\text{CO}_2$  και του  $\text{CH}_4$ , δύο αέρια που θεωρούνται σημαντικά στη συμβολή του φαινομένου του θερμοκηπίου. Επίσης, το  $\text{CO}_2$  και το  $\text{CH}_4$  αποτελούν τα κύρια συστατικά του βιοαερίου και του φυσικού αερίου που είναι σχετικά φθηνές πρώτες ύλες για την παραγωγή syngas, δηλαδή αερίου σύνθεσης ( $\text{H}_2/\text{CO}$ ) και την μετέπειτα χρήση αυτού ως καύσιμο σε διάφορες εφαρμογές. Αυτό κρίνεται ιδιαίτερα σημαντικό, αφού πλέον το  $\text{H}_2$  θεωρείται το καύσιμο του μέλλοντος για παραγωγή ηλεκτρισμού.

Εν συνεχεία, 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  $\text{Ni} - \text{Ir}$  η περιεκτικότητα είναι 1 % w.t Ir – 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 σύριας ( $\text{CeO}_2$ ) και ζιρκόνιας ( $\text{ZrO}_2$ ) - (CZ) και συνδυασμό αυτών των δύο με την αλούμινα (ACZ). Γενικότερα, ο ρόλος των φορέων είναι αρκετά σημαντικός όσον αφορά την ενίσχυση της καταλυτικής συμπεριφοράς και στον περιορισμό της εναπόθεσης άνθρακα και κυρίως κατά τις διεργασίες της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου. Ειδικότερα, εξετάζονται οι επιδράσεις που έχουν οι φορείς στην ενεργότητα των καταλυτών  $\text{Ni} - \text{Ir}$  και Ni, μέσω της μελέτης της σταθερότητας των καταλυτών για θερμοκρασία

σταθερή στους  $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , καθώς και την συμπεριφορά τους ως προς την απόδοση για ένα εύρος θερμοκρασιών. Επιπρόσθετα, εξετάζεται και η επίδραση άλλων παραμέτρων κατά την λειτουργία των καταλυτών, που είναι η αναγωγή και οι διαδοχικές οξειδώσεις που επιδέχονται. Με αυτόν τον τρόπο εξετάζεται η ευκολία αναγεννήσής τους.

Από τα αποτελέσματα που προκύπτουν, τόσο οι καταλύτες Νικελίου (Ni) όσο και οι διμεταλλικοί καταλύτες Νικελίου-Ιριδίου (Ni – Ir) 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 οξειδωαναγωγικές μεταβολές που επιδέχονται. Επίσης, όσον αφορά την απόδοση τους στις υψηλές θερμοκρασίες παρατηρήθηκε ότι μεγαλύτερη ενεργότητα παρουσιάζουν οι καταλύτες Ni και Ni – Ir οι οποίοι είναι στηριζόμενοι στο φορέα αλούμινας ( $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Χαμηλότερες αποδόσεις παρουσιάζουν οι καταλύτες Ni – Ir και Ni στηριζόμενοι σε φορείς αλούμινας-σύριας-ζιρκόνιας (ACZ) και σύριας-ζιρκόνιας (CZ), αντίστοιχα.

## ABSTRACT

In the present diploma thesis, three nickel-iridium (Ni - Ir) bimetallic catalysts and three nickel (Ni) monometallic catalysts were studied in terms of catalytic behavior, as well as the influence of the supported carriers related to alumina, alumina-ceria-zirconia and ceria-zirconia during the process of biogas dry-reforming (DRM). More specifically, the process of the dry reforming of biogas concerns the reaction of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and methane (CH<sub>4</sub>) with the production of hydrogen (H<sub>2</sub>) and carbon monoxide (CO) products. This process has gained a great environmental and industrial advantage for two very important reasons. Initially, through this process, the two gaseous pollutants are exploited, and in particular CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> two gases which are considered to be important in the contribution of the greenhouse effect. Also, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> are the main components of biogas and natural gas which are relatively inexpensive raw materials for the production of syngas, i.e. synthesis gas (H<sub>2</sub>/CO) and its subsequent use as fuel in various applications. This is particularly important, since H<sub>2</sub> is now considered to be the fuel of the future for the production of electricity.

Subsequently, for the experimental procedure for the study of the reaction, the composition of the selected reactants is equomolecular ([CO<sub>2</sub>]/[CH<sub>4</sub>] = 1/1). As regards the content of the catalysts in active metals, for the bimetallic catalyst Ni – Ir the content is 1 % w. t Ir – 10 % w. t Ni, while for the monometallic catalyst Ni is 10 % w. t Ni. These catalysts are supported in three different carriers. Apart from widely commonly used alumina (γ – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), mixed oxide and more specific ceria (CeO<sub>2</sub>) and zirconium (ZrO<sub>2</sub>) - (CZ) and a combination of these two with alumina (ACZ) will be studied. More generally, the role of the carriers/supports is quite significant in terms of enhancing catalytic behavior and limiting carbon deposits and especially during dry reforming of methane processes. In particular, the effects on the activity of the catalytic Ni-Ir and Ni from the carriers, are examined through the study of the stability of the catalysts for a temperature constant at T = 750 °C, as well as their performance behaviour for a range of temperatures. In addition, the influence of other parameters during the operation of the catalysts, which is the reduction and the successive oxidation that are susceptible, in which the resistance and the performance of the catalysts are studied, is examined. In this way their ease of regeneration is examined.

From the results obtained, both nickel (Ni) catalysts and nickel-iridium bimetallic catalysts (Ni – Ir) which are examined, they appear to have no tendency to accumulate carbon deposits on their surface, which is the main reason for their deactivation in the hydrocarbon reforming. Additional interest is presented around the studied catalysts in terms of the stability that they lend after the oxidation-reduction changes that are susceptible. Also, with regard to their performance at high temperatures, it was noted that the catalysts Ni and Ni – Ir which are based on the body of alumina ( $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ), are more active. Lower yields are presented by the catalysts of Ni – Ir and Ni, relying on the carriers of aluminas-cerium-zirconium (ACZ) and cerium-zirconium (CZ) respectively.

## Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 : Θεωρητικό υπόβαθρο .....	8
1.1 Εισαγωγή .....	8
1.1.1 Το φαινόμενο του θερμοκηπίου και ποια η συμβολή των αερίων CH <sub>4</sub> και CO <sub>2</sub> .....	8
1.2 Αέρια του θερμοκηπίου που μελετώνται .....	9
1.2.1 Μεθάνιο, CH <sub>4</sub> .....	9
1.2.2 Αντιμετώπιση αέριων εκπομπών CH <sub>4</sub> .....	10
1.2.3 Διοξείδιο του άνθρακα, CO <sub>2</sub> .....	10
1.2.4 Αντιμετώπιση αέριων εκπομπών CO <sub>2</sub> .....	12
2. Κεφάλαιο 2: Εισαγωγή στη Περιβαλλοντική Κατάλυση .....	13
2.1 Εισαγωγή στην περιβαλλοντική κατάλυση .....	13
2.1.1 Ποιος ο ρόλος της κατάλυσης στο Περιβάλλον .....	13
2.1.2 Έννοια της κατάλυσης και τύποι καταλυτών .....	13
2.1.3 Χαρακτηριστικά ενός καταλυτικού συστήματος .....	14
2.2 Εξεταζόμενοι Καταλύτες .....	15
2.2.1 Καταλύτης Νικελίου Ni .....	15
2.2.2 Καταλύτης Ιριδίου Ir .....	16
2.2.3 Διμεταλλικός καταλύτης νικελίου-ιριδίου Ni – Ir .....	17
2.3 Στηριζόμενοι καταλύτες ή φορείς (supporters catalysts) .....	17
2.3.1 Φορέας Οξειδίου του αργιλίου ή αλούμινα .....	18
2.3.2 Φορέας Οξειδίου του δημητρίου ή σύρια .....	18
2.3.3 Φορέας Οξειδίου του ζirkονίου .....	19
2.3.4 Ο ρόλος των μικτών οξειδίων στην κατάλυση .....	19
3. Κεφάλαιο 3: Ξηρή Αναμόρφωση Μεθανίου (Dry Reforming Methane)	21
3.1 Εισαγωγή .....	21
3.1.1 Θεωρητική μελέτη της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου .....	21
3.1.2 Ποιες άλλες διεργασίες αναμόρφωσης υπάρχουν .....	22
3.1.3 Σύγκριση διεργασιών αναμόρφωσης (SRM-DRM-POX-ATR) .....	23
3.2 Χαρακτηριστικά ξηρής αναμόρφωσης βιοαερίου (DRM) .....	24
3.2.1 Χημική Αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης βιοαερίου (DRM) .....	24
3.2.2 Επιρροή θερμοκρασίας και πίεσης στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης .....	25
3.2.3 Κινητική μελέτη της ξηρής αναμόρφωσης βιοαερίου .....	26
3.2.4 Κριτήρια επιλογής καταλυτών .....	27
3.2.5 Πως επηρεάζουν οι φορείς την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης .....	28
4. Κεφάλαιο 4 : Εναλλακτικές Μορφές Ενέργειας .....	30

4.1	<b>Εισαγωγή στις εναλλακτικές μορφές ενέργειας .....</b>	30
4.1.1	Τι είναι το υδρογόνο H <sub>2</sub> και πως λειτουργεί ως καύσιμο.....	30
4.1.2	Τι είναι το αέριο σύνθεσης (syngas) .....	31
4.1.3	Τρόποι παραγωγής υδρογόνου και αέριου σύνθεσης.....	32
4.1.4	Κυψέλες καυσίμου (fuel cell) .....	32
4.1.5	Ταξινόμηση κελιών καυσίμου (fuel cell) .....	33
4.1.6	Σημασία παραγωγής υδρογόνου και αέριου σύνθεσης.....	34
5.	<b>Κεφάλαιο 5: Πειραματικό Μέρος .....</b>	35
5.1	<b>Εισαγωγή.....</b>	35
5.2	<b>Διαδικασία παρασκευής μικτών οξειδίων .....</b>	36
5.3	<b>Μέθοδος Υγρού Εμποτισμού.....</b>	37
5.3.1	Διαδικασία παρασκευής καταλυτών Νικελίου Ni.....	37
5.3.2	Διαδικασία παρασκευής διμεταλλικών καταλυτών νικελίου-ιριδίου Ni – Ir.....	38
5.3.3	Αναλυτική σύσταση καταλυτών Ni – Ir, Ni .....	39
5.4	<b>Χαρακτηρισμός καταλυτών με την μέθοδο BET .....</b>	39
5.4.1	Αποτελέσματα πειραμάτων χαρακτηρισμού καταλυτών.....	40
5.5	<b>Πειραματική Διάταξη για πειράματα κινητικής και σταθερότητας..</b>	41
5.6	<b>Πειραματική διαδικασία για μετρήσεις σταθερότητας και light off .</b>	45
5.6.1	Περιγραφή πειραμάτων σταθερότητας και light off .....	45
5.6.2	Περιγραφή διαδικασίας οξείδωσης.....	46
5.6.3	Μελέτη πειραμάτων σταθερότητας μετά από αναγωγή και οξείδωση .....	47
5.6.4	Μελέτη πειραμάτων Light off.....	48
6.	<b>Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα και συζήτηση.....</b>	49
6.1	<b>Εισαγωγή.....</b>	49
6.2	<b>Παρουσίαση αποτελεσμάτων καταλύτη Ni.....</b>	50
6.2.1	Καταλύτης Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	50
6.2.2	Καταλύτης Ni/ACZ.....	53
6.2.3	Καταλύτης Ni/CZ.....	54
6.3	<b>Παρουσίαση αποτελεσμάτων διμεταλλικού καταλύτη Ni – Ir .....</b>	56
6.3.1	Καταλύτης Ni – Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	56
6.3.2	Καταλύτης Ni – Ir/ACZ.....	58
6.3.3	Καταλύτης Ni – Ir/CZ.....	60
6.4	<b>Συγκριτικά διαγράμματα light off.....</b>	62
6.4.1	Διαγράμματα καταλυτών Ir-Ni .....	62
6.4.2	Διαγράμματα καταλυτών Ni .....	64



7.	Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα .....	67
8.	Κεφάλαιο 8: Βιβλιογραφία-Αναφορές.....	69

## Κεφάλαιο 1 : Θεωρητικό υπόβαθρο

### 1.1 Εισαγωγή

#### 1.1.1 Το φαινόμενο του θερμοκηπίου και ποια η συμβολή των αερίων $\text{CH}_4$ και $\text{CO}_2$

Η Γη παρέχει ένα μοναδικό περιβάλλον υποστήριξης της ζωής, ενώ ταυτόχρονα η ηλιακή ακτινοβολία είναι υπεύθυνη για την διατήρηση του κλιματικού συστήματος της Γης, της βιόσφαιρας και της τροφοδοσίας της σημερινής τεχνολογίας. Η θερμοκρασία της επιφάνειας της Γης είναι αποτέλεσμα της ισορροπίας μεταξύ της ηλιακής ενέργειας που απορροφάται από την Γη και της υπεριώδους ακτινοβολίας που διαφεύγει από αυτή στο διάστημα. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου προκύπτει από ορισμένα αέρια τα οποία ονομάζονται αέρια του θερμοκηπίου (διοξείδιο του άνθρακα,  $\text{CO}_2$ / μεθάνιο,  $\text{CH}_4$ / οξείδια του αζωτού  $\text{N}_2\text{O}$  και χλωροφθοράνθρακες,  $\text{CFC}_s$ ) και τα οποία απορροφούν έντονα την υπέρυθη ακτινοβολία που εκπέμπεται από τα στρώματα της Γης. Πιο συγκεκριμένα, από την εκβιομηχάνιση και τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες υπάρχει σταθερή αύξηση των συγκεντρώσεων αυτών των αερίων και αυτό συμβάλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου που αποτελεί παγκόσμια περιβαλλοντική απειλή. [1]

Στη παρούσα μελέτη γίνεται εκμετάλλευση του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και του μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), αέρια που είναι πολύ σημαντικά στη συμβολή του φαινομένου του θερμοκηπίου. Τα τελευταία χρόνια, καταγράφεται μια αύξηση στη συγκέντρωση αρκετών αερίων και κυρίως του διοξειδίου του άνθρακα που σε αυτή την περίπτωση ήταν γύρω στο 31% την περίοδο του 1750-1998. Τα τρία τέταρτα της ανθρωπογενούς παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα, οφείλεται σε χρήση ορυκτών καυσίμων, ενώ το υπόλοιπο μέρος προέρχεται από αλλαγές που συντελούνται στο έδαφος, κυρίως μέσω αποδάσωσης. Από την άλλη, το μεθάνιο, αποτελεί το δεύτερο σημαντικότερο αέριο, που από τις απαρχές τις βιομηχανικής επανάστασης, οι ατμοσφαιρικές του συγκεντρώσεις έχουν διπλασιαστεί και

συμβάλλουν σημαντικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Αξίζει, επίσης, να σημειωθεί πως παραγωγή μεθανίου μπορεί να υπάρξει και από την αναπνοή των ζώων. [2]

## 1.2 Αέρια του θερμοκηπίου που μελετώνται

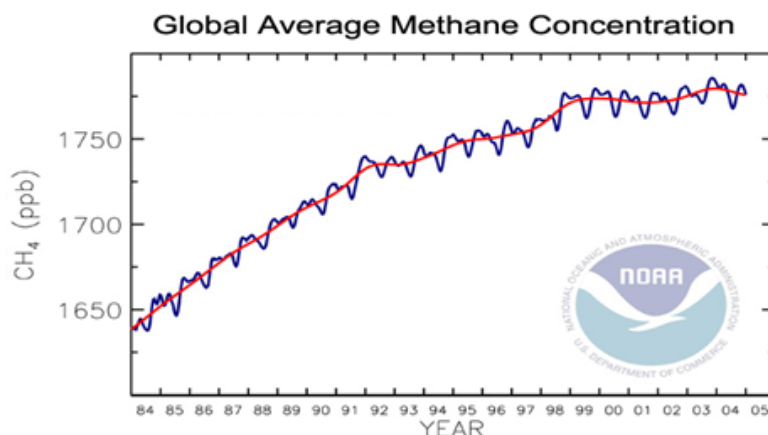
### 1.2.1 Μεθάνιο, $\text{CH}_4$

Το μεθάνιο στη φύση απαντάται ως το μικρότερο σταθερό μόριο υδρογονάνθρακα με ένα άτομο άνθρακα. Βρίσκεται σε αφθονία στη φύση ( $\sim 75 - 90 \%$ ) και είναι το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου. Το φυσικό αέριο (natural gas) δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια εκατομμυρίων χρόνων. Όπως και το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο εκλύεται κατά τις γεωτρήσεις και από τις πετρελαιοπηγές λόγω των υψηλών πιέσεων του στα υπόγεια στρώματα. Το μεθάνιο παράγεται και εκπέμπεται στη ατμόσφαιρα της Γης από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές. Πιο συγκεκριμένα, παραδείγματα φυσικών πηγών είναι οι υδρότοποι, ωκεανοί και τερμίτες. Ενώ, όσον αφορά ανθρωπογενείς πηγές, παραγωγή μεθανίου προκύπτει είτε από επεξεργασία στερεών και υγρών αποβλήτων, είτε από ανθρακωρυχεία και κυρίως από απώλειες φυσικού αερίου.

Το συγκεκριμένο αέριο, με τη μορφή φυσικού αερίου, είναι σημαντικό για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Σε σύγκριση με άλλα καύσιμα υδρογονανθράκων, το μεθάνιο παράγει λιγότερο διοξείδιο του άνθρακα για κάθε μονάδα ενέργειας που αποδίδει. Επίσης, το μεθάνιο, με τη μορφή συμπιεσμένου φυσικού αερίου, χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο οχημάτων και θεωρήθηκε ως περιβαλλοντικά φιλικότερο από άλλα ορυκτά καύσιμα, όπως η βενζίνη και το ντίζελ. [3,4]

Το μεθάνιο, θεωρείται από τα πιο ισχυρά αέρια που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, αφού κατανέμεται στη ατμόσφαιρα 200 φορές περισσότερο από ότι το  $\text{CO}_2$ . Επίσης, το μεθάνιο στην ατμόσφαιρα δεσμεύει θερμότητα 23 φορές πιο αποτελεσματικά από το  $\text{CO}_2$ .

Ωστόσο, η διάρκεια ζωής του είναι μικρότερη και κυμαίνεται από 10 έως 15 χρόνια. Ως εκ τούτου, το μεθάνιο είναι ένα αέριο που δεν μπορεί να αγνοηθεί και η μείωση των επιπέδων των συγκεντρώσεών του είναι σίγουρα ένας στόχος που πρέπει να ακολουθηθεί. [5]



Διάγραμμα 1.2.1: Συγκεντρώσεις Μεθανίου, CH<sub>4</sub> σε συνάρτηση με τον χρόνο (έτος)

### 1.2.2 Αντιμετώπιση αέριων εκπομπών CH<sub>4</sub>

Η αντιμετώπιση αέριων εκπομπών CH<sub>4</sub> κρίνεται απαραίτητη αφού όπως έχουμε προαναφέρει μπορεί να δράσει 200 φορές περισσότερο στο φαινόμενο του θερμοκηπίου σε σχέση με το διοξείδιο του άνθρακα. Οι τεχνολογίες επιστράτευσης αυτού του φαινομένου μπορεί να οδηγηθούν στις καταλυτικές διεργασίες του CH<sub>4</sub> παρουσιάζοντας έτσι διάφορα πλεονεκτήματα διότι θα οδηγήσουν στην παραγωγή χημικών προϊόντων και υγρών καυσίμων όπως ολεφίνες, ανώτεροι υδρογονάνθρακες, βενζίνη και μεθανόλη. Η ενεργοποίηση του CH<sub>4</sub> απαιτεί ψηλές θερμοκρασίες ενεργοποίησης λόγω του ότι πρόκειται για ένα πολύ σταθερό μόριο (ο δεσμός C-H είναι εξαιρετικά σταθερός). [5]

Είναι σημαντικό, επίσης, να μειωθούν οι μη ελεγχόμενες πηγές έκλυσης CH<sub>4</sub> που είτε αφορούν: [6]

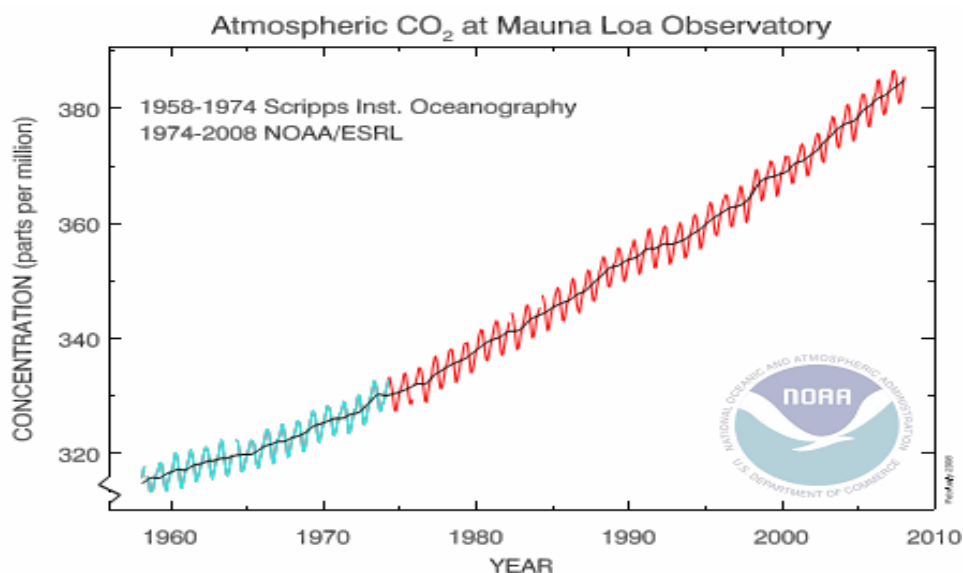
- Αναερόβιες ζυμώσεις που έχουν να κάνουν με ανθρώπινες δραστηριότητες (ορυζώνες, καύση βιομάζας, απορρίμματα, απώλειες κατά τη παραγωγή φυσικού αερίου κ.α.)
- Από διαρροές της χρήσης φυσικού αερίου και βιοαερίου ως καύσιμο για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

### 1.2.3 Διοξείδιο του άνθρακα, CO<sub>2</sub>

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ο πιο επιβαρυντικός ρύπος που συνδέεται με το φαινόμενο του θερμοκηπίου και την παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας. Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες παράγουν CO<sub>2</sub> με τόσο ταχύ ρυθμό που οι φυσικές

αναδραστικές διεργασίες (φωτοσύνθεση) δεν μπορούν να διαμορφώσουν μια νέα ισορροπία. Κάθε χρόνο από το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας απορροφώνται περίπου 215 δισεκατομμύρια τόνοι. Η ατμόσφαιρα εμπλουτίζεται σε  $\text{CO}_2$  κατά την αποικοδόμηση της βιομάζας των νεκρών φυτικών και ζωικών οργανισμών από τους μικροοργανισμούς, κατά την εκπονή των ζώων και των φυτών, από τα ανθρακικά άλατα των πετρωμάτων λόγω επίδρασης διαφόρων ατμοσφαιρικών παραγόντων (π.χ. όξινη βροχή) και έπειτα από τις φυσικές ηφαιστειακές εκπομπές.

Ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσής του μεγαλώνει σταθερά κατά 1,5 ppm κάθε χρόνο. Η συνολική ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα από ανθρωπογενείς δραστηριότητες είναι περίπου 6-7 δισεκατομμύρια τόνοι ετησίως, εκ των οποίων 3 εκατομμύρια τόνοι παραμένουν στην ατμόσφαιρα ως πλεονάζουσα ποσότητα, ενισχύοντας το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται από την καταστροφή των δασών λόγω των πυρκαγιών υπολογίζεται στα 1-2 δισεκατομμύρια τόνους το χρόνο, γεγονός που οφείλεται στην απώλεια της φωτοσυνθετικής ικανότητας των δέντρων και στην εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα ως προϊόν της καύσης. [7]



Διαγραμμα 1.2.2 :Συγκεντρώσεις Διοξειδίου του άνθρακα,  $\text{CO}_2$  σε συνάρτηση με τον χρόνο (έτος)

#### 1.2.4 Αντιμετώπιση αέριων εκπομπών CO<sub>2</sub>

Όπως και στη περίπτωση του CH<sub>4</sub> είναι πολύ σημαντικό να υπάρχει σωστή αντιμετώπιση των εκπομπών CO<sub>2</sub> γιατί πρόκειται για ένα αέριο το οποίο σχετίζεται άμεσα με τις ανθρώπινες δραστηριότητες και πως αυτές εμπλουτίζουν με την σειρά τους το φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Λόγω των τεράστιων επιπτώσεων που επιφέρει στο περιβάλλον μέσω της συνεχής αύξησής του κρίνεται απαραίτητο να αναπτυχθούν τεχνολογίες γύρω από την αντιμετώπιση αέριων εκπομπών CO<sub>2</sub>. Οι τεχνολογίες μπορεί να αφορούν είτε την μείωση αυτού του αέριου ρύπου, είτε την παραγωγή εναλλακτικών μορφών ενέργειας μέσω αυτού. Πιο συγκεκριμένα, αυτό μπορεί να γίνει με την εφαρμογή της περιβαλλοντικής κατάλυσης. Επίσης, η εντεταμένη χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (Α.Π.Ε) είναι πολύ χρήσιμη ενέργεια λόγω του ότι δεν επιβαρύνεται η ατμόσφαιρα με CO<sub>2</sub>. [5]

## Κεφάλαιο 2: Εισαγωγή στη Περιβαλλοντική Κατάλυση

### 2.1 Εισαγωγή στην περιβαλλοντική κατάλυση

#### 2.1.1 Ποιος ο ρόλος της κατάλυσης στο Περιβάλλον

Η περιβαλλοντική κατάλυση είναι μια σχετικά νέα επιστημονική διερεύνηση. Πιο συγκεκριμένα η περιβαλλοντική κατάλυση περιβάλλεται γύρω από θέματα που αφορούν στη ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτικών υλικών και συστημάτων που θα έχουν ενισχυμένη απόδοση και εκλεκτικότητα για: [8]

- i. τις αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του αζώτου,
- ii. τις αντιδράσεις πλήρους καταλυτικής οξείδωσης των υδρογονανθράκων και των πτητικών οργανικών ενώσεων που απαντώνται στις διάφορες εκπομπές (κυρίως διεργασιών καύσης),
- iii. τις αντιδράσεις καταλυτικής καταστροφής κυκλικών και αρωματικών ενώσεων,
- iv. τις αντιδράσεις ελέγχου των  $\text{SO}_x$  και
- v. γενικότερα όλες αυτές τις αντιδράσεις που η επίτευξή τους έχει ως αποτέλεσμα τον έλεγχο εκπομπών από διάφορες διεργασίες καύσης υγρών και αέριων υδρογονανθράκων και γαιανθράκων ή παραγωγής βιομηχανικών προϊόντων. Ασχολείται γενικότερα με προβλήματα ρύπανσης, είτε της ατμόσφαιρας είτε των υδάτινων όγκων, που μπορούν να αντιμετωπιστούν με καταλυτικές αντιδράσεις.

#### 2.1.2 Έννοια της κατάλυσης και τύποι καταλυτών

Η έννοια της κατάλυσης εισήχθη πριν από 180 χρόνια από τον Σουηδό χημικό Jons Jacob Berzelius και ορίζει έναν καταλύτη ως οποιαδήποτε χημική ουσία η οποία μπορεί να αυξάνει το ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης χωρίς αυτή όμως να καταναλώνεται. Η παρατηρούμενη αύξηση του ρυθμού είναι συχνά σημαντική έτσι ώστε πολλές χημικές αντιδράσεις να μην προχωρούν με την απουσία καταλύτη. Τα πλεονεκτήματα που επωφελή η κατάλυση είναι αρκετά όπως είναι η μειωμένη κατανάλωση ενέργειας, οι περιορισμένες περιβαλλοντικές επιπτώσεις και το συνολικό οικονομικό όφελος. Αυτά υποδεικνύουν το πόσο σημαντική έχει γίνει η κατάλυση στη καθημερινότητά. Επίσης, περισσότερο από το

90% των τρεχουσών διεργασιών και επομένως η πλειοψηφία των παραγόμενων προϊόντων περιλαμβάνουν χημικούς μετασχηματισμούς. Η κατάλυση μπορεί να είναι είτε ομογενής είτε ετερογενής. Στην πρώτη περίπτωση, τα αντιδρώντα και ο καταλύτης βρίσκονται στη ίδια φάση και συνήθως στην υγρή (διαλύματα). Από την άλλη στην ετερογενή ή επιφανειακή κατάλυση, τα αντιδρώντα και ο καταλύτης βρίσκονται σε διαφορετική φάση. Ο καταλύτης συνήθως βρίσκεται στη στερεή φάση και τα αντιδρώντα στην αέρια ή στη υγρή φάση.

Γενικά, ο καταλύτης είναι μια ένωση που μεταβάλλει την ταχύτητα της αντίδρασης, χωρίς να εμφανίζεται στα προϊόντα της εκάστοτε αντίδρασης που συμμετέχει και μπορεί να την επιταχύνει ή να την επιβραδύνει. Υπάρχουν διάφοροι τύποι καταλυτών συμπεριλαμβανομένων των ενζύμων και των μικρών μορίων (απλά και σύνθετα ιόντα), αλλά οι πλέον μελετημένοι και συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι τύποι καταλυτών είναι εκείνοι που προέρχονται από μεταβατικά μέταλλα. Η κυριαρχία αυτών των μεταβατικών μετάλλων προκύπτει σε μεγάλο βαθμό από ένα συνδυασμό της αποτελεσματικότητάς τους, των διαφορετικών τρόπων αντίδρασής τους, αλλά επίσης και του προβλέψιμου ελέγχου ως προς την δραστηριότητα και την εκλεκτικότητα. Ένα πολύτιμο μέταλλο είναι ένα χημικό στοιχείο υψηλής οικονομικής αξίας. Επιπρόσθετα, τα μέταλλα αυτά χαρακτηρίζονται από την γενική αντοχή τους στην οξείδωση και την διάβρωση και για αυτό αναφέρονται και ως ευγενή μέταλλα. Τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα ως μεταλλικοί καταλύτες περιλαμβάνουν το ρόδιο (Rh), το παλλάδιο (Pd), τον λευκόχρυσο (Pt), το νικέλιο (Ni), το ιρίδιο (Ir), τον χρυσό (Au), το ασήμι (Ag) και το όσμιο (Os).[7,9,10]

### 2.1.3 Χαρακτηριστικά ενός καταλυτικού συστήματος

Ένας καταλύτης αποτελείται συνήθως από τρία βασικά μέρη:

- 1) *Τον φορέα* ο οποίος παρέχει μεγάλο εμβαδό επιφάνειας για την διασπορά της καταλυτικά ενεργού ύλης, όπου συνήθως είναι κάποιο οξείδιο του μετάλλου (όπως η  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) ή ενεργός άνθρακας (activate carbon).
- 2) *Την καταλυτικά ενεργό ύλη*, η οποία δημιουργεί τα ενεργά κέντρα για χημειορόφηση και επιφανειακή αντίδραση και συνήθως χρησιμοποιείται κάποιο μέταλλο (όπως το Ni, Pt, Ru, Ir) ή ημιαγωγός.

- 3) *Τους προωθητές*, οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε πάρα πολύ μικρές συγκεντρώσεις (ppm) είτε για να βοηθήσουν στη διατήρηση της φυσικής υπόστασης του καταλύτη ή για να αυξήσουν το ρυθμό της αντίδρασης ή την εκλεκτικότητα του καταλύτη στην διεργασία αυτή. Χαρακτηριστικοί προωθητές μπορεί να είναι τα αλκάλια (όπως Na, K, Li ) και οι αλκαλικές γαίες (Ca, Ba, Mg).

Για να μπορεί ένα καταλυτικό σύστημα να είναι κατάλληλο και επαρκές για μια συγκεκριμένη χημική αντίδραση ή διεργασία πρέπει να πληροί ορισμένες βασικές ιδιότητες. Ανάμεσα στις σημαντικότερες ιδιότητες ενός καταλύτη γίνεται αναφορά στις εξής: [11]

- 1) *Ενεργότητα*: αναφέρεται στο ρυθμό με τον οποίο επιταχύνεται η καταλυτική αντίδραση. Μετριέται συνήθως με το ρυθμό της αντίδρασης.
- 2) *Εκλεκτικότητα*: αποτελεί μέτρο της επιτάχυνσης της αντίδρασης που παράγει επιθυμητά προϊόντα αντί αυτών που παράγουν ανεπιθύμητα προϊόντα.
- 3) *Σταθερότητα*: έχει άμεση σχέση όσο αφορά την απενεργοποίηση του καταλύτη με το πέρασμα του χρόνου.

## 2.2 Εξεταζόμενοι Καταλύτες

### 2.2.1 Καταλύτης Νικελίου (Ni)

Το νικέλιο (Ni) σύμφωνα με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά που το απαρτίζουν θεωρείται ότι έχει σημαντική μαγνητική συμπεριφορά και αντοχή σε μεγάλες πιέσεις. Είναι ελατό και όλκιμο στοιχείο σε θερμοκρασίες δωματίου και έχει ιδιότητες όμοιες με αυτού του χάλυβα. Η τοξικότητά του μετάλλου και των ανόργανων ενώσεών του είναι σημαντική. Μερικές από τις ενώσεις του θεωρούνται καρκινογόνες, τερατογόνες και σε πολλούς ανθρώπους το νικέλιο μπορεί να δημιουργήσει αλλεργικές ασθένειες. Σαν καταλύτης το νικέλιο επειδή δεν οξειδώνεται στον αέρα και σε άλλα αναγωγικά μέσα θεωρείται ότι είναι πολύ καλός καταλύτης. [12]

Όσον αφορά τον ρόλο του νικελίου (Ni) στις διεργασίες της ξηρής αναμόρφωσης βιοαερίου, το Ni φαίνεται να πρεσβεύει υψηλή δραστητικότητα και εκλεκτικότητα προς το αέριο σύνθεσης και σε συνδυασμό με το χαμηλό του κόστος είναι συχνά προτιμότερος. Ωστόσο, ένα μειονέκτημα των καταλυτών με βάση το (Ni) είναι ο υψηλός ρυθμός εναπόθεσης άνθρακα ο οποίος μπορεί να οδηγήσει στην απενεργοποίηση του καταλύτη γιατί



αναπόφευκτα η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης πρέπει να πραγματοποιηθεί σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες ( $< 700^{\circ}\text{C}$ ). Έχουν, όμως, καταβληθεί πολλές προσπάθειες για την βελτίωση της καταλυτικής δραστηριότητας και της σταθερότητας του καταλύτη Ni σε ότι αφορά τις διεργασίες ξηρής αναμόρφωσης. Κάποιες μελέτες αφορούν τον σχηματισμό διμεταλλικών καταστάσεων με άλλα ευγενή μέταλλα, όπως επίσης έχει αποδειχθεί ότι οι καταλυτικές αποδόσεις του καταλύτη Ni συνδέονται έντονα με την βασικότητα του μεταλλικού οξειδίου που τον υποστηρίζει. Σε πιο σύγχρονες μελέτες έχει γίνει η προσπάθεια κατασκευής μικρών νανοσωματιδίων Ni με υψηλή θερμική σταθερότητα, τα οποία μπορούν να διατηρούν την αρχική υψηλή αντιδραστικότητά τους σε εναπόθεση άνθρακα κατά την διάρκεια μακροχρόνιας λειτουργίας της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης. [13,14]

### 2.2.2 Καταλύτης Ιριδίου (Ir)

Το ιρίδιο (Ir) σαν στοιχείο θεωρείται το πιο ανθεκτικό μέταλλο σε οξειδώσεις που υπάρχει στη Γη. Είναι το δεύτερο σε πυκνότητα στοιχείο του περιοδικού πίνακα. Επίσης, δεν οξειδώνεται στο αέρα και δεν προσβάλλεται από τα οξέα και το νερό. Ονομάστηκε έτσι από τους διάφορους χρωματισμούς που παίρνουν τα διαλύματα των αλάτων του, όταν επιδρούν πάνω τους καυστικά αλκάλια. Βρίσκεται στα μεταλλεύματα του λευκόχρυσου, όπου εξάγεται. [15]

Επίσης, όσο αφορά την δραστηριότητα του καταλύτη ιριδίου (Ir) στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης, έχει αποδειχθεί ότι παρουσιάζει μια εξαιρετικά αμελητέα τάση για εναπόθεση άνθρακα και επομένως μπορεί να θεωρηθεί ως ένα ελκυστικός καταλύτης για την διεργασία αυτή. Επίσης, παρόμοιες ιδιότητες ως προς την δραστηριότητα παρουσιάζει και το ρόδιο (Rh) αλλά το (Ir) είναι πιο επιθυμητό λόγω του χαμηλότερου του κόστους. [13]



2.2.1: Καταλύτης Νικελίου (Ni) και καταλύτης Ιριδίου (Ir) αντίστοιχα

### 2.2.3 Διμεταλλικός καταλύτης νικελίου-ιριδίου (Ni – Ir)

Οι διμεταλλικοί καταλύτες που στην συγκεκριμένη περίπτωση αφορούν τους καταλύτες νικελίου-ιριδίου (Ni – Ir), όσον αφορά τη διεργασία ξηρής αναμόρφωσης βιοαέριου, συνθέτονται γιατί μπορούν πιθανόν να δώσουν ικανοποιητικές λύσεις όσον αφορά τα εξελιγμένα ηλεκτροκαταλυτικά υλικά που πρέπει να τηρούν τις βασικές ιδιότητες ενός καλού ηλεκτροδίου, καθώς επίσης και μια βασική ιδιότητα που αφορά την μικτή αγωγιμότητα. [13]

Η ανάπτυξη διμεταλλικών καταλυτών είναι μια πρακτική και σημαντική μέθοδος για την ανάπτυξη καταλυτών που βασίζονται στο Ni για τις διεργασίες ξηρής αναμόρφωσης και έχει υπάρξει πολύ σημαντική ερευνητική δραστηριότητα προς την κατεύθυνση αυτή τα τελευταία χρόνια. Ο συνδυασμός νικελίου με άλλα μέταλλα μπορεί εύκολα να αλλάξει τις επιφανειακές ιδιότητες για να πετύχει καλύτερη καταλυτική απόδοση. [16]

### 2.3 Στηριζόμενοι καταλύτες ή φορείς (supporters catalysts)

Στηριζόμενους καταλύτες έχουμε όταν το υπόστρωμά παρουσιάζεται να είναι καταλυτικά αδρανές και διαλέγεται έτσι ώστε να παρουσιάζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, μεγάλη μηχανική αντοχή, θερμική σταθερότητα, κατάλληλο μέγεθος τεμαχίων (pellets) σχήμα και κατανομή πόρων. Κάποιοι από τους σημαντικούς φορείς είναι για παράδειγμα  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , και ο ενεργός άνθρακας (activated carbon). Έτσι, οι καταλύτες που περιέχουν ένα φορέα και μια τουλάχιστον ενεργό φάση ονομάζονται στηριζόμενοι καταλύτες διασπείροντας την ενεργό φάση του καταλύτη στο υπόστρωμα και επιτυγχάνοντας βελτίωση των χαρακτηριστικών του υποστρώματος, όπως:

- Αύξηση της επιφάνειας της ενεργούς φάσης
- Αύξηση της μηχανικής αντοχής
- Αύξηση του χρόνου ζωής
- Αύξηση της αντίστασης ως προς τα δηλητήρια
- Βελτίωση ως προς την ομοιομορφία του μεγέθους των τεμαχίων της μορφής και κατανομής των πόρων.

Ο ρόλος των φορέων, είναι πολύ σημαντικός στην ενίσχυση της καταλυτικής δραστηριότητας και στον περιορισμό της εναπόθεσης άνθρακα και κυρίως όσον αφορά στις

δραστηριότητες της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου (DRM). Στην περίπτωση διεργασιών αναμόρφωσης μεθανίου, που στοχεύουν στην παραγωγή υδρογόνου και αερίου σύνθεσης (syngas), απαραίτητοι θεωρούνται οι φορείς οξειδίων των μετάλλων, όπως για παράδειγμα ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ ). Αυτοί οι φορείς έχουν καλές επιδόσεις και για αυτό συμμετέχουν σε αυτές τις διεργασίες, καθώς μπορούν να βελτιώσουν την συνεισφορά τους στην ενίσχυση της καταλυτικής τους δραστηριότητας. [6,7]

### 2.3.1 Φορέας Οξειδίου του αργιλίου ή αλούμινα

Μεταξύ των διαφόρων αλουμινίων μετάβασης, η  $\gamma$ -αλούμινα ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ) είναι ίσως ο πιο σημαντικός και άμεσος στη εφαρμογή καταλύτης, όπως, επίσης, και ως στηριζόμενος καταλύτης στην αυτοκινητοβιομηχανία και τη βιομηχανία πετρελαίου. Η χρησιμότητα αυτού ως οξείδιο μπορεί να ανιχνευθεί με έναν ευνοϊκό συνδυασμό της υφής του με τις ιδιότητες που έχει όπως η επιφάνειά του, ο όγκος των πόρων και τα χαρακτηριστικά οξέων και βάσεων, τα οποία σχετίζονται κυρίως με την χημική επιφάνεια, τη σύνθεση, τη τοπική μικροδομή και τη φάση σύνθεσης του.

Όσον αφορά τη δομή του, θεωρείται ένας ασταθής τύπος σπινελίου στον οποίο τα άτομα οξυγόνου είναι διατεταγμένα σε κυλινδρική δομή, ενώ τα άτομα αλουμινίου καταλαμβάνουν οκταένυδρες και τετραεδρικές θέσεις. [17,18]

### 2.3.2 Φορέας Οξειδίου του δημητρίου ή σύρια

Το οξείδιο του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ) ή αλλιώς σύρια με ακριβή χημικό τύπο ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), είναι ένα συστατικό καταλυτικών συστημάτων που χρησιμοποιείται σε ποικιλίες εφαρμογών. Η σύρια απασχολείται για πρώτη φορά από την αυτοκινητοβιομηχανία ως συστατικό αποθήκευσης οξυγόνου σε μετατροπείς αυτοκινήτων. Εκτός από αυτή την καθιερωμένη χρήση, η σύρια είναι πλέον ένα συστατικό καταλυτών που βρίσκει εφαρμογή σε ένα ευρύ φάσμα σε καταλυτικών διεργασιών. Μερικές από αυτές τις διεργασίες αφορούν κυψελίδες καυσίμου με βάση τους την σύρια όπου τα υλικά αυτά έχουν κατακλύσει το στάδιο της αγοράς. Επίσης, κάποιες άλλες καταλυτικές αντιδράσεις αφορούν τις διεργασίες ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου (DRM), την φωτοκατάλυση, αντιδράσεις μετατόπισης ύδατος-αερίου και την διάσπαση θερμοχημικού νερού και τις

οργανικές αντιδράσεις. Η σύρια αναδύεται ως ένα μοναδικό υλικό, πολύ υποσχόμενο για μελλοντικές ανακαλύψεις στην αγορά. [19]

### 2.3.3 Φορέας Οξειδίου του ζirkονίου

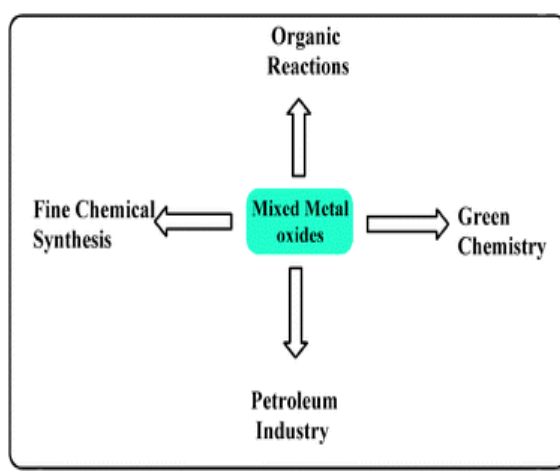
Το οξείδιο του ζirkονίου ( $ZrO_2$ ) ή αλλιώς ζirkόνια με χημική εξίσωση ( $Zr(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ ), είναι ένα από τα πλέον μελετούμενα κεραμικά υλικά. Η ζirkόνια διαθέτει μονοκλωνική κρυσταλλική δομή σε θερμοκρασίες δωματίου και μπορεί να μεταβαίνει σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης, η ζirkόνια είναι πιο συχνά χρήσιμη στη φάση της «σταθεροποιημένης κατάστασής». Το ζirkόνιο, χαρακτηρίζεται από υψηλή ιοντική αγωγιμότητα (και χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα) καθιστώντας το έτσι πολύ χρήσιμο υλικό. Γενικότερα, η κύρια χρήση του ζirkονίου είναι η παραγωγή σκληρών κεραμικών, όπως στη οδοντιατρική. Άλλες χρήσεις περιλαμβάνουν το ζirkόνιο ως προστατευτικό που επικαλύπτει σωματίδια χρωστικών διοξειδίου του τιτανίου ως πυρίμαχο υλικό σε μόνωση και σμάλτα. Το σταθεροποιημένο ζirkόνιο χρησιμοποιείται σε αισθητήρες οξυγόνου και μεμβράνες κυψελών καυσίμου επειδή έχει την ικανότητά να επιτρέπει στα ιόντα οξυγόνου να κινούνται ελεύθερα μέσω της κρυσταλλικής του δομής σε υψηλές θερμοκρασίες. [20]

### 2.3.4 Ο ρόλος των μικτών οξειδίων στην κατάλυση

Τα οξείδια μετάλλων αντιπροσωπεύουν μια από τις σημαντικότερες και ευρέως χρησιμοποιούμενες κατηγορίες στερεών καταλυτών, είτε ως ενεργές φάσεις, είτε σαν υποστηρίγματα. Τα στερεά διαλύματα και τα μικτά οξείδια μετάλλων ταξινομούνται με βάση τη κρυσταλλική τους δομή. Πιο συγκεκριμένα, τα μικτά οξείδια μετάλλων λαμβάνονται γενικά στη μορφή σκόνης ή μονών κρυστάλλων. Έχουν ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών εφαρμογών στη κεραμική, την ηλεκτρονική, την πυρηνική έρευνα και ειδικότερα στην κατάλυση. Μεταξύ άλλων τα οξείδια μετάλλων καταλαμβάνουν μια κυρίαρχη θέση λόγω του χαμηλού κόστους παραγωγής τους, της εύκολης αναγέννησής τους και της επιλεκτικής τους δράσης. Γενικότερα, τα μικτά οξείδια μετάλλων διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο τόσο σε βιομηχανική όσο και σε ακαδημαϊκή έρευνα λόγω των

οξειδοαναγωγών τους αντιδράσεων και χρησιμοποιούνται σε μια ευρεία ποικιλία καταλυτικών εφαρμογών τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση.

Σε καταλυτικές εφαρμογές, τα μικτά οξείδια είναι συνδυασμοί που περιέχουν οξυγόνο δύο ή περισσότερων μεταλλικών ιόντων σε αναλογίες που μπορεί να ποικίλουν είτε να καθορίζονται με αυστηρή στοιχειομετρία. Στο σύστημα ολικών καταλυτών που χρησιμοποιούνται σε ετερογενής καταλύσεις διαδραματίζουν ένα πολύ σημαντικό ρόλο.  
[21]



Σχήμα 2.3.1: Εφαρμογές μεικτών οξειδίων

## Κεφάλαιο 3: Ξηρή Αναμόρφωση Μεθανίου (Dry Reforming Methane)

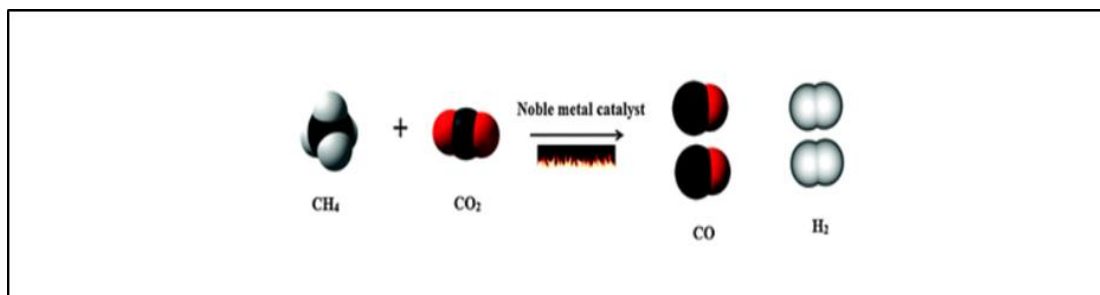
### 3.1 Εισαγωγή

#### 3.1.1 Θεωρητική μελέτη της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου

Η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου έχει λάβει μεγάλη προσοχή τα τελευταία χρόνια, ως μία από τις πιο ελπιδοφόρες οδούς αξιοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, η ξηρή αναμόρφωση περιλαμβάνει την κατανάλωση δυο σημαντικών αερίων του θερμοκηπίου, του μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) και του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό του αερίου σύνθεσης (syngas) από το μίγμα αερίων μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), που έχει λόγο  $\text{H}_2/\text{CO}$  ισοδύναμο με το ιδανικό λόγο για την σύνθεση υγρών καυσίμων μέσω του Fisher-Tropsch.

Επίσης, η ξηρή αναμόρφωση, θεωρείται ενδοθερμική αντίδραση ( $\Delta H_{298\text{K}}^0 = +247 \text{ kJ mole}^{-1}$ ) που είναι μόνο ευνοϊκή σε μέτριες ή υψηλές θερμοκρασίες ( $> 750^\circ\text{C}$ ). Σε αυτές τις μέτριες ή υψηλές θερμοκρασίες η αντίδραση παραμένει κινητικά αργή και λαμβάνει χώρα μόνο με τη παρουσία καταλύτη, όπως είναι το νικέλιο (Ni) ένα ευγενές μέταλλο που προτιμάται λόγω του χαμηλού κόστους και της υψηλότερης διαθεσιμότητας, όπως επίσης και λόγω της ανθεκτικότητας του στη συσσώρευση άνθρακα. Γενικότερα, έχει αποδεχθεί ότι με την χρήση στηριζόμενων καταλυτών σε κατάλληλους φορείς επηρεάζεται η τάση ανθρακοποίησης και το φαινόμενο εναπόθεσης άνθρακα. Οι πιο κοινοί χρησιμοποιούμενοι φορείς για την παρασκευή στηριζόμενων καταλυτών για χρήση στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου είναι οι  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ .

Σε όλο το φάσμα των θερμοκρασιών αντίδρασης, αλλά ειδικότερα σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης ( $< 750^\circ\text{C}$ ), οι αντιδράσεις σχηματισμού άνθρακα δεσμεύονται να λαμβάνουν χώρα μεταξύ άλλων αντιδράσεων, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό απόθεσης άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη. Το πρόβλημα της απενεργοποίησης του καταλύτη είναι ένα προς μελέτη φαινόμενο προκειμένου να αυξηθεί η σταθερότητα του καταλυτικού συστήματος ενόψει της πρακτικής του χρήσης. [22,23]



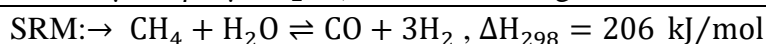
Εικόνα 3.1.1: Αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (DRM)

### 3.1.2 Ποιες άλλες διεργασίες αναμόρφωσης υπάρχουν

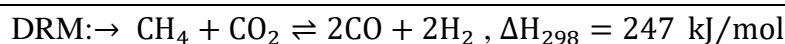
Οι αντιδράσεις αναμόρφωσης μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) είναι ουσιαστικά αντιδράσεις οξείδωσης του με υδρατμό ( $\text{H}_2\text{O}$ ), με  $\text{O}_2$ , ή με  $\text{CO}_2$ , και ονομάζονται αντίστοιχα αναμόρφωση μεθανίου με ατμό, αναμόρφωση του μεθανίου με οξυγόνο και ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου ή αναμόρφωση του μεθανίου από διοξείδιο του άνθρακα. Πραγματοποιούνται καταλυτικά με ικανοποιητικούς ρυθμούς και συνήθως σε υψηλές θερμοκρασίες.

Οι πιο πάνω διεργασίες αναμόρφωσης του μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) περιγράφονται από τις ακόλουθες αντιδράσεις:[24]

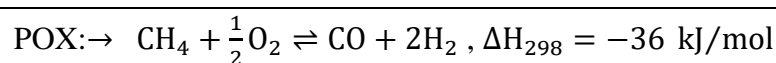
- Οξείδωση μεθανίου με υδρατμό,  $\text{H}_2\text{O}$  (Steam Reforming of Methane-SMR) :



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



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



### 3.1.3 Σύγκριση διεργασιών αναμόρφωσης (SRM-DRM-POX-ATR)

Συγκρίνοντας τις διεργασίες αναμόρφωσης μεταξύ τους, η πιο συνηθισμένη και ευρέως χρησιμοποιούμενη διεργασία, κυρίως, σε βιομηχανικό επίπεδο είναι η καταλυτική αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό. Από την άλλη, η ξηρή αναμόρφωση και η οξείδωση του μεθανίου αποτελούν εναλλακτικές επιλογές, οι οποίες, όμως έχουν αρχίσει να αποδεικνύονται μεγάλης πρακτικής σημασίας και η εφαρμογή τους αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Γενικότερα, έχει αποδεχθεί ότι η διαχείριση και η χρήση του ατμού είναι δύσκολη και ακριβή. Επίσης έχει αναπτυχθεί και η αυτόθερμη αναμόρφωση (Autothermal Reforming of Methane-ATR), η οποία αφορά έναν συνδυασμό μερικής οξείδωσης και ατμό-αναμόρφωσης, αφού αρχικά πραγματοποιείται η μερική οξείδωση και μετά λαμβάνει χώρα η αναμόρφωση με ατμό. Η διεργασία αναμόρφωσης με ATR έχει το πλεονέκτημα ότι είναι εξώθερμη λόγω της αντίδρασης της μερικής οξείδωσης. Στον Πίνακα 3.1.3.1 παρουσιάζονται συνοπτικά τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν μεταξύ τους οι διάφορες διεργασίες αναμόρφωσης μεθανίου. [6,24]



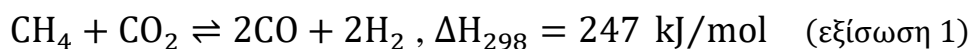
Πίνακας 3.1.1: Συγκριτικές διαφορές μεταξύ διεργασιών αναμόρφωσης

Διεργασία Αναμόρφωσης	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<b>SMR</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Εκτεταμένη βιομηχανική εμπειρία</li> <li>▪ Δεν απαιτείται οξυγόνο, χαμηλότερη θερμοκρασίας λειτουργίας</li> <li>▪ Καλύτερος λόγος <math>H_2/CO</math> για την παραγωγή υγρών καυσίμων</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Υψηλές αέριες εκπομπές</li> <li>▪ Πιο δαπανηρή από την διεργασία αναμόρφωσης με POX και ATR</li> <li>▪ Ανακύκλωση CO και απομάκρυνση περίσσειας υδρογόνου μέσω μεμβρανών</li> </ul>
<b>DRM</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Αξιοποίηση του αέριου του θερμοκηπίου <math>CO_2</math>, αντί αυτό να αφηθεί στη ατμόσφαιρα</li> <li>▪ Σχεδόν 100 % μετατροπή του <math>CO_2</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Σχηματισμός οπτοάνθρακα στο καταλύτη</li> <li>▪ Απαιτείται επιπλέον θερμότητα καθώς η αντίδραση λαμβάνει χώρα στους 873 K</li> </ul>
<b>POX</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Δεν απαιτείται αποθείωση των πρώτων υλών</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Η διεργασία απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες</li> <li>▪ Συνήθως απαιτεί εγκατάσταση παροχής οξυγόνου</li> </ul>
<b>ATR</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Χαμηλότερη απαίτηση θερμοκρασίας από ότι η POX</li> <li>▪ Η περιεκτικότητα σε μεθάνιο του syngas μπορεί να προσαρμοστεί με βάση τη θερμοκρασία στη έξοδο του μετασχηματιστή</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Περιορισμένη εμπορική εμπειρία</li> <li>▪ Συνήθως απαιτεί εγκατάσταση παροχής οξυγόνου</li> </ul>

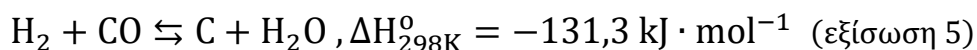
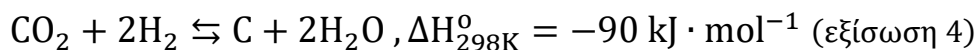
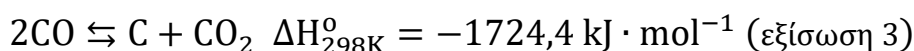
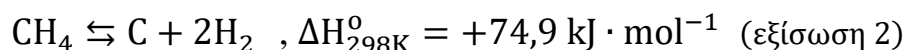
### 3.2 Χαρακτηριστικά ξηρής αναμόρφωσης βιοαερίου (DRM)

#### 3.2.1 Χημική Αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης βιοαερίου (DRM)

Είναι γνωστό ότι η χημική αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης δίνεται από την ακόλουθη σχέση:



Με δεδομένο ότι η ξηρή αναμόρφωση είναι μια ιδιαίτερα ενδόθερμη και αναστρέψιμη αντίδραση, απαιτεί μεγάλες ποσότητες θερμικής ενέργειας για να οδηγήσει την αντίδραση στην προς τα εμπρός κατεύθυνση για να επιτευχθεί υψηλή αναλογία μετατροπής των δύο αερίων του θερμοκηπίου ( $\text{CH}_4, \text{CO}_2$ ) σε αέριο σύνθεσης syngas ( $\text{CO}, \text{H}_2$ ). Εκτός από την κύρια αντίδραση που προκύπτει (εξίσωση 1), υπάρχουν και άλλες αντιδράσεις που μπορεί να συμβούν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της ξηρής αναμόρφωσης. Αυτές είναι τεκμηριωμένες από τους Wang και Nikoo και μετέπειτα επιβεβαιώθηκε και από τον Aramouni. Μεταξύ των πιθανών παράπλευρων αντιδράσεων που μπορεί να προκύψουν κατά την διεργασία της αναμόρφωσης, αυτές θεωρούνται πολύ σημαντικές, από τους περισσότερους ερευνητές, ως οι υπεύθυνες για τον σχηματισμό άνθρακα στην επιφάνεια των καταλυτών κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Έτσι, στη συνέχεια γίνεται παρατίθενται οι ακόλουθες παράπλευρες αντιδράσεις οι οποίες είναι οι εξής :



Μεταξύ των παραπάνω τεσσάρων αντιδράσεων, μόνο η αποσύνθεση μεθανίου (εξίσωση 2) είναι ενδοθερμική αντίδραση που προτιμάται σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ οι υπόλοιπες αντιδράσεις είναι εξωθερμικές σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο σχηματισμός άνθρακα, είναι μια ανεπιθύμητη διαδικασία στη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης, αφού μπορεί να οδηγήσει σε καταλυτική απενεργοποίηση, είτε να απενεργοποιήσει καταλυτικά ενεργές θέσεις ή τέλος, μπλοκάροντας τον αντιδραστήρα. [14]

### 3.2.2 Επιρροή θερμοκρασίας και πίεσης στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης

Κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου, η μετατροπή του μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) και του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό συμβαίνει διότι η αντίδραση είναι ενδοθερμική. Επίσης, ο παράγοντας της θερμοκρασίας θεωρείται πιο σημαντικός σε σύγκριση με την σύνθεση της πίεσης και την

θέση του αντιδραστήριου. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, η αντίδραση φτάνει περίπου στην πλήρη μετατροπή και επιτυγχάνεται με πλήρη μετατροπή. Οι Nikoo M.K και Amin N., διερευνήσαν την επίδραση της θερμοκρασίας στην μετατροπή του ( $\text{CH}_4$ ) και του ( $\text{CO}_2$ ) σε μια αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης χρησιμοποιώντας την μέθοδο ελαχιστοποίησης ενέργειας Gibbs. Έδειξαν ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες ( $T < 800^\circ\text{C}$ ) η μετατροπή ισορροπίας του μεθανίου ήταν διαφορετική για αναλογίες  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  που ήταν μη ισομοριακές. Ωστόσο, όταν η θερμοκρασία αυξήθηκε ( $T \geq 800^\circ\text{C}$ ) και για αναλογίες  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 2$  και 3 αντίστοιχα η μετατροπή ισορροπίας του μεθανίου ήταν 100 % και για αναλογίες 0,5 και 1, η αναλογία έφθασε στο 95 % και αργότερα αυξήθηκε στο 100 % για θερμοκρασία  $T = 1200^\circ\text{C}$ . Από τα αποτελέσματα που ελήφθησαν, παρατηρήθηκε ότι καθώς ο λόγος  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  αυξήθηκε το ( $\text{CH}_4$ ) έγινε το περιοριστικό αντιδραστήριο και το ( $\text{CO}_2$ ) ήταν σε περίσσεια, ως αποτέλεσμα το περιοριστικό αντιδραστήριο να καταναλώθηκε περισσότερο.

Όσον αφορά την καταλυτική απόδοση της αντίδρασης, η πίεση είναι ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν την δραστηριότητα του καταλύτη και αυτό γιατί καθώς η πίεση αυξάνεται η απόθεση άνθρακα αυξάνεται σημαντικά. Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι καθώς η μετατροπή των αντιδραστηρίων ( $\text{CH}_4$ ) και ( $\text{CO}_2$ ) μειώθηκε, η απόδοση των προϊόντων  $\text{H}_2$  και  $\text{CO}$  επίσης μειώθηκε, ενώ η εναπόθεση άνθρακα αυξήθηκε με την αύξηση της πίεσης, πράγμα που αποδεικνύει ότι η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης δεν ευνοείται σε υψηλή πίεση. Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση της πίεσης οδηγεί σε συγχρονισμό της απόθεσης και της κατανάλωσης άνθρακα, από όπου ο ρυθμός εναπόθεσης άνθρακα είναι υψηλότερος από τον ρυθμό κατανάλωσης άνθρακα, με αποτέλεσμα ο καταλύτης να απενεργοποιείται. [25]

### 3.2.3 Κινητική μελέτη της ξηρής αναμόρφωσης βιοαερίου

Αρκετές ερευνητικές μελέτες έχουν διερευνήσει πως να αναστέλλουν ή να απομακρύνουν τον σχηματισμό άνθρακα κατά τα αρχικά στάδια. Η κινητική της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης εξαρτάται από τον τύπο των καταλυτών και την συμμετοχή των αντιδραστηρίων στην αντίδραση. Αν και ο τύπος του καταλύτη, η φύση του υποστρώματος και η περιοχή θερμοκρασίας της αντίδρασης επηρεάζουν αφενός την κινητική της αντίδρασης, δεν υπάρχει ακόμα ακριβής έκφραση της κινητικής μελέτης για αυτή την

διεργασία. Έχουν διεξαχθεί πολλές μελέτες σχετικά με την ανάπτυξη στοιχειωδών και μικροκινητικών αναλύσεων για να κατανοηθεί η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης. Συνήθως, οι κινητικές παράμετροι που εμπλέκονται στις αντιδράσεις εξάγονται από πειραματικές και θεωρητικές μελέτες, οι οποίες περιλαμβάνουν προσρόφηση, επιφανειακή αντίδραση και εκρόφηση. [25]

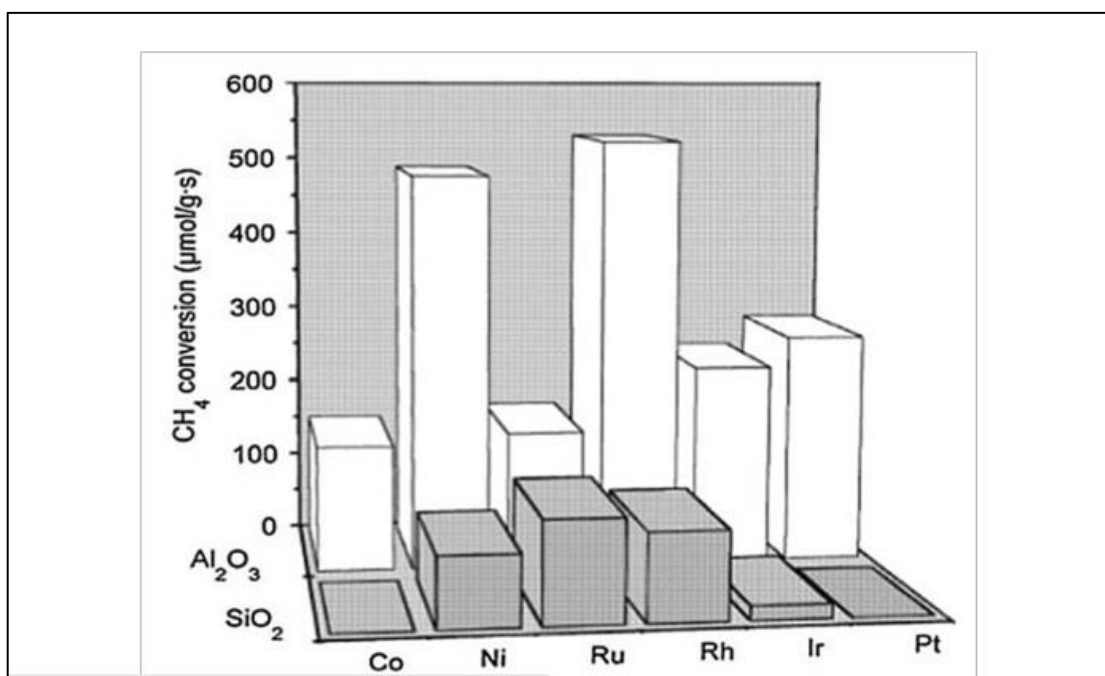
### 3.2.4 Κριτήρια επιλογής καταλυτών

Όπως έχει προαναφερθεί, το βασικό μειονέκτημα της διεργασίας της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου είναι οι υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για την επίτευξη υψηλών ποσοστών μετατροπής. Εξαιτίας αυτού, παράγονται μεγάλες ποσότητες άνθρακα (C) που επιφέρουν απενεργοποίηση του καταλύτη, λόγω εναπόθεσης άνθρακα. Το ζήτημα μπορεί να αντιμετωπιστεί είτε με τη προσθήκη ατμού ή οξυγόνου στο ρεύμα τροφοδοσίας, είτε με την ανάπτυξη κατάλληλων καταλυτών, οι οποίοι ελαχιστοποιούν τον σχηματισμό άνθρακα.

Ως προς την καταλληλότητα του, ένας καταλύτης θα πρέπει να συνδυάζει κάποιες επιθυμητές ιδιότητες, όπως είναι η δραστικότητα για την πραγματοποίηση της αντίδρασης, το χαμηλό κόστος αλλά και την ικανότητα αντίστασης στην εναπόθεση άνθρακα. Τόσο τα ευγενή μέταλλα, όσο και τα μέταλλα Ni, Fe και Co έχουν αποδειχθεί ενεργά για την ξηρή αναμόρφωση και ειδικά τα ευγενή μέταλλα παρουσιάζουν πολύ καλή ενεργότητα, εκλεκτικότητα και αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα. Πολλές έρευνες έχουν διεξαχθεί για την μελέτη στηριγμένων καταλυτών ως προς την ενεργότητά τους στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου με CO<sub>2</sub>. Η σειρά ενεργότητας έχει ως εξής: Ru > Rh > Ni > Ir > Pt > Pd, η οποία είναι παρόμοια με την σειρά ενεργότητας αυτών των καταλυτών κατά την αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό. [24,26,27]

Επιπρόσθετα, οι μεταλλικοί καταλύτες όπως Pt, Rh, Ir, Ni και Co έχουν αποδειχθεί ότι είναι δραστικοί στην αντίδραση τη ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου. Μεταξύ αυτών των μετάλλων, τα ευγενή μέταλλα ρουθηνίου και ροδίου (Ru, Rh) εμφανίζουν υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα και σταθερότητα λόγω της μεγαλύτερης αντοχής στην απόθεση άνθρακα. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή τιμή και την περιορισμένη διαθεσιμότητα των ευγενών μετάλλων, ενδέχεται να μην είναι οικονομικά ελκυστικές για

βιομηχανική χρήση μεγάλης κλίμακας. Από την άλλη πλευρά το νικέλιο (Ni) είναι ευρέως διαθέσιμο μεταβατικό μέταλλο που παρουσιάζει συγκρίσιμη καταλυτική δραστηριότητα και με άλλα ευγενή μέταλλα και έχει λάβει μεγάλη προσοχή λόγω του χαμηλού κόστους και της εύκολης διαθεσιμότητάς του. Γενικότερα, οι υποστηριζόμενοι καταλύτες (Ni) έχουν μελετηθεί ευρέως κατά την τελευταία δεκαετία. Υπάρχουν περισσότερες από 700 δημοσιεύσεις που σχετίζονται με καταλύτες με βάση το νικέλιο για την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η δραστικότητα των διάφορων καταλυτών. [16]



Σχήμα 3.2.1: Μετατροπές μεθανίου (CH<sub>4</sub>) από διάφορα μέταλλα υποστηριγμένα σε φορείς γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και SiO<sub>2</sub> στους 750 °C

### 3.2.5 Πως επηρεάζουν οι φορείς την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης

Οι κοινός χρησιμοποιούμενος ως υποστηριγμένος καταλύτης στην διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου είναι η γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Άλλοι στηριζόμενοι καταλύτες που αφορούν οξείδια μετάλλων όπως MgO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> επίσης χρησιμοποιούνται. Πρόσφατα στράφηκε το ενδιαφέρον στα μικτά οξείδια όπως είναι CeZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, Ba<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> τα οποία άρχισαν επίσης να χρησιμοποιούνται κατά διεργασία αυτή. Πιο συγκεκριμένα, οι

υποστηριγμένοι καταλύτες πρέπει να είναι ανθεκτικοί στην υψηλή θερμοκρασία όταν εφαρμόζονται και να διατηρούν την διασπορά μετάλλων του καταλύτη κατά την λειτουργία. Γενικότερα, ο ρόλος των υποστηριγμένων καταλυτών είναι πολύ σημαντικός στην ενίσχυση της καταλυτικής δραστηριότητας και στον περιορισμό της εναπόθεσης άνθρακα κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου. Οι βασικοί φορείς που χρησιμοποιούνται στην ξηρή αναμόρφωση συμβάλλουν στην αεριοποίηση των ανθρακικών ειδών, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα τον περιορισμό της εναπόθεσης άνθρακα και την αποφυγή συσσωματώσεων.

[6]

## Κεφάλαιο 4 : Εναλλακτικές Μορφές Ενέργειας

### 4.1 Εισαγωγή στις εναλλακτικές μορφές ενέργειας

#### 4.1.1 Τι είναι το υδρογόνο ( $H_2$ ) και πως λειτουργεί ως καύσιμο

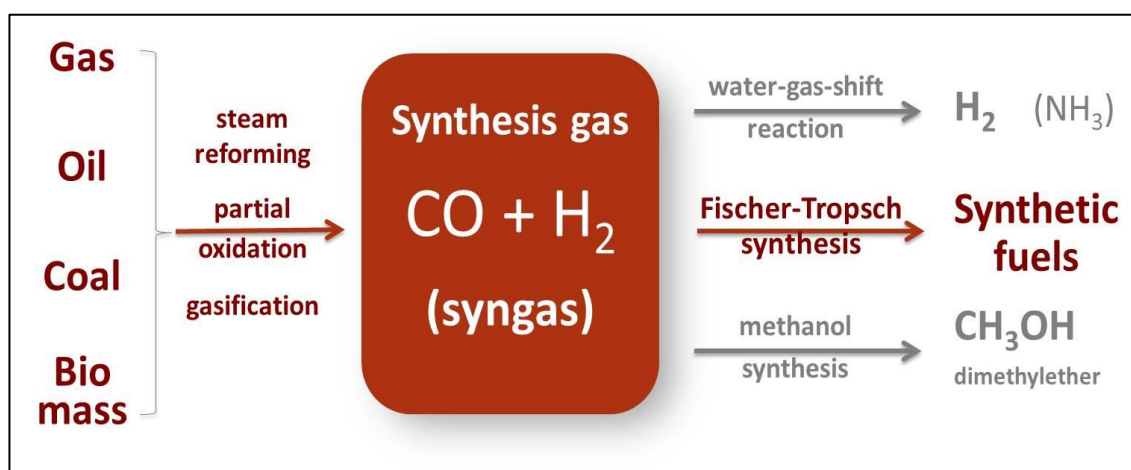
Το υδρογόνο αποτελεί ένα χημικό στοιχείο με σύμβολο H και ατομικό αριθμό 1. Ανήκει στα αμέταλλα στοιχεία και είναι το ελαφρύτερο από τα χημικά στοιχεία. Αποτελείται από ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο και είναι το πιο άφθονο στοιχείο στο σύμπαν. Το υδρογόνο, χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στην παραγωγή αμμωνίας ( $NH_3$ ) όπως επίσης στην παραγωγή μεθανόλης ( $CH_3OH$ ) και στη παραγωγή καθαρών μετάλλων όπου το υδρογόνο διέρχεται πάνω από ένα θερμό μεταλλικό οξείδιο για να παραχθεί καθαρό μέταλλο.

Από την άλλη πλευρά, το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για την κάλυψη των εκτεταμένων ενεργειακών αναγκών. Η κινητικότητα και η λειτουργία των αυτοκινήτων, των τρένων, αεροπλάνων ή και των πλοίων με υδρογόνο, επιτυγχάνεται με την καύση του αφού αρκετή ενέργεια παράγεται μέσω αυτής της χημικής αντίδρασης. Επίσης, ως καύσιμο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην θέρμανση σπιτιών και για την λειτουργία άλλων χημικών αντιδράσεων. Επιπρόσθετα, θα μπορούσε το υδρογόνο ως καύσιμο να χρησιμοποιηθεί στη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω της καύσης του αλλά και μέσω της πυρηνικής σύντηξης. Θεωρείται ένα περιβαλλοντικό φιλικό καύσιμο καθώς το νερό είναι το προϊόν της καύσης του υδρογόνου. Όμως, το πρόβλημα που δημιουργείται γύρω από την μη εκτενέστερη χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο, έναντι άλλων καυσίμων όπως το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και ο άνθρακας, είναι το υψηλότερο οικονομικό κόστος παραγωγής του υδρογόνου. Ο λόγος είναι ότι το κόστος που αφορά την διεργασία διαχωρισμού του υδρογόνου από το μόριο του νερού ή από άλλες πηγές δεν έχει βρεθεί με χαμηλούς πόρους. Έτσι, η εξόρυξη άνθρακα ή η γεώτρηση πετρελαίου θεωρούνται ως πιο οικονομικότεροι μέθοδοι από ότι η παραγωγή υδρογόνου. [28]

#### 4.1.2 Τι είναι το αέριο σύνθεσης (syngas)

Το αέριο σύνθεσης (syngas) αποτελείται από ένα μείγμα αερίων που αφορούν το υδρογόνο ( $H_2$ ), το μονοξείδιο του άνθρακα ( $CO$ ), και το διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ). Το αέριο σύνθεσης παράγεται με αεριοποίηση ενός καυσίμου που περιέχει άνθρακα σε ένα αέριο προϊόν, το οποίο έχει κάποια τιμή θέρμανσης. Ορισμένα παραδείγματα παραγωγής αερίου σύνθεσης περιλαμβάνουν την αεριοποίηση εκπομπών άνθρακα, τις εκπομπές αποβλήτων στη αεριοποίηση της ενέργειας και την αναμόρφωση οπτοάνθρακα με ατμό. Το αέριο σύνθεσης, επίσης, αποτελεί ενδιάμεση πηγή παραγωγής υδρογόνου ( $H_2$ ), αμμωνίας ( $NH_3$ ), μεθανόλης ( $CH_3OH$ ) και συνθετικών υδρογονανθράκων.

Μια υποσχόμενη διαδικασία στην παραγωγή βιοκαυσίμων αποτελεί ο σχηματισμός αερίου σύνθεσης ο οποίος μπορεί να μετατραπεί σε χρήσιμες ενώσεις. Ένα πλεονέκτημα του αερίου σύνθεσης είναι ότι αυτό μπορεί να παραχθεί από τα απόβλητα. Αυτό κάνει τη διαδικασία μετατροπής αερίου σύνθεσης τόσο αποτελεσματική στα μέσα παραγωγής ενέργειας και τόσο περιβαλλοντικά φιλική για την ανακύκλωση αποβλήτων. Έτσι, η διαδικασία παραγωγής αερίου σύνθεσης κρίζει σημασίας, αφού είναι μια διαδικασία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο εγγύς μέλλον όταν η αγορά θα μετατοπίζεται από τη χρήση αιθανόλης στη χρήση υδρογόνου ως πηγή καυσίμου. [29,30]



Εικόνα 4.1.1: Μετατροπή και παραγωγή από το αέριο σύνθεσης (syngas)



#### 4.1.3 Τρόποι παραγωγής υδρογόνου και αέριου σύνθεσης

Για την παραγωγή υδρογόνου και αέριου σύνθεσης οι τρέχουσες τεχνολογίες επεξεργασίας βιομάζας περιλαμβάνουν τις εξής διεργασίες:

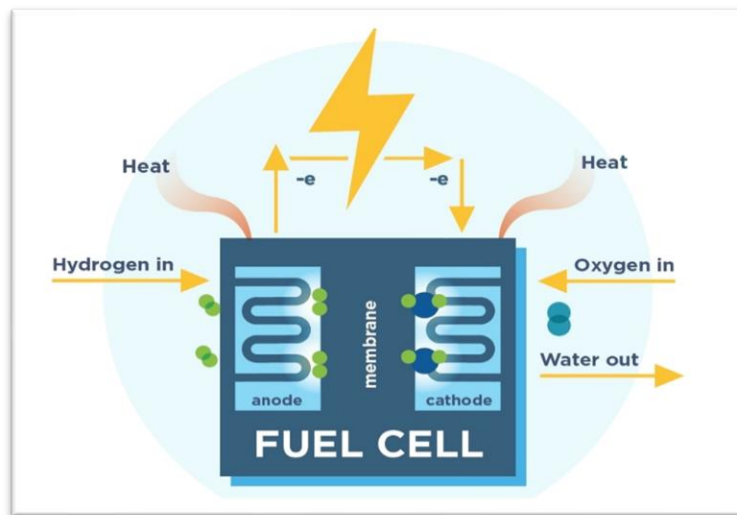
- ✓ Πυρόλυση
- ✓ Αεριοποίηση
- ✓ Αναμόρφωση
- ✓ Καύση

Από τις πιο πάνω διεργασίες, πλέον αυτή που μελετάται στον ευρύ τομέα από ερευνητές σε όλο το κόσμο είναι η διεργασία της αναμόρφωσης. Πιο συγκεκριμένα η πυρόλυση της βιομάζας χωρίς καταλύτη είναι μια πολύ απλή και φτηνή μέθοδος μετατροπής ενέργειας. Πολύτιμα αέρια, όπως μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και υδρογόνο ( $H_2$ ) μπορούν να δημιουργηθούν κατά την διεργασία της πυρόλυσης. Αυτά τα αέρια μπορούν να είναι να χρήσιμα μεταξύ άλλων εφαρμογών στη χημική σύνθεση και στα υψηλής απόδοσης συστήματα καύσης, όπως οι κυψέλες καυσίμου. Από την άλλη πλευρά, η αεριοποίηση είναι μια τεχνολογία θερμοχημικής μετατροπής της χημικής δομής της βιομάζας με τη παρουσία ενός παράγοντα αεριοποίησης όπως είναι το οξυγόνο ( $O_2$ ), ο ατμός ή διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ). Οι καταλυτικές διεργασίες αναμόρφωσης, που μελετήθηκαν στον προηγούμενο υποκεφάλαιο (3.1) αποτελούν ένα μεγάλο μέρος των διεργασιών παραγωγής υδρογόνου και αέριου σύνθεσης. [31]

#### 4.1.4 Κυψέλες καυσίμου (fuel cell)

Οι κυψέλες ή κελιά καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις που μετατρέπουν απευθείας την χημική ενέργεια εξώθερμων αντιδράσεων σε ηλεκτρική ενέργεια. Σε μια κυψέλη καυσίμου καίγεται υδρογόνο, στα μόρια του οποίου υπάρχει αποθηκευμένη χημική ενέργεια και παράγεται ηλεκτρική ενέργεια, νερό και θερμότητα. Το κελί καυσίμου δεν αποθηκεύει ενέργεια στο εσωτερικό του όπως γίνεται στη μπαταρία. Το καύσιμο, δηλαδή το υδρογόνο αποθηκεύεται εξωτερικά σε ειδική δεξαμενή και περιμένει να χρησιμοποιηθεί. Τα κελιά καυσίμου πρακτικά, είναι μικρά σε μέγεθος, αποδοτικά και δεν μολύνουν την περιοχή στη οποία γίνεται η καύση του υδρογόνου, γιατί δεν παράγουν τα αέρια που σχηματίζονται κατά την καύση του πετρελαίου. Απαιτείται όμως ενέργεια για να διασπαστεί

το νερό και να παραχθεί το υδρογόνο. Στις μελλοντικές χρήσεις των fuel cells ως παροχή ενέργειας περιλαμβάνονται χρήσεις όπως κίνηση οχημάτων, τουρμπινών ή ακόμα και παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή θερμότητας. [32]



Εικόνα 4.1.2: Απεικόνιση λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου (fuel cell)

#### 4.1.5 Ταξινόμηση κελιών καυσίμου (fuel cell)

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ταξινόμηση των κελιών καυσίμου αφορούν την θερμοκρασία λειτουργίας τους και τον τύπο ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν, ο οποίος καθορίζει το είδος της χημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται στο κελί. Οι δύο αυτοί παράγοντες καθορίζουν σημαντικά τα βασικά χαρακτηριστικά και το κόστος κατασκευής μιας κυψέλης κατά την οποία ο ηλεκτρολύτης συνεισφέρει σημαντικά. Επίσης, καθορίζεται κατά πόσο μια κυψέλη καυσίμου είναι κατάλληλη για την εφαρμογή που θα χρησιμοποιηθεί. Αξιοσημείωτο, είναι ότι υπάρχουν διάφοροι τύποι κελιών καυσίμου που βρίσκονται υπό ανάπτυξη, όμως οι πιο ενθαρρυντικοί από αυτούς αφορούν τους εξής τύπους κελιών καυσίμων υδρογόνου: [33]

- Κελιά καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cells)
- Κελιά καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cells)

- Κελιά καυσίμου άμεσης μετατροπής μεθανόλης (DMFC, Direct Methanol Fuel Cells)
- Αλκαλικά κελιά καυσίμου (AFC, Alkaline Fuel Cells)
- Κελιά καυσίμου τηγμένου ανθρακικού άλατος (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cells)
- Κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC, Solid Oxide Fuel Cells)
- Αναπαραγωγικά (αντιστρέψιμα) κελιά καυσίμου

#### 4.1.6 Σημασία παραγωγής υδρογόνου και αέριου σύνθεσης

Το υδρογόνο ( $H_2$ ) και το αέριο σύνθεσης θεωρήθηκαν ως η πλέον κατάλληλη εναλλακτική λύση, με στόχο την μείωση της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα και τις εκπομπές με βάση τον άνθρακα. Η ανάπτυξη των τεχνολογιών παραγωγής υδρογόνου και αέριου σύνθεσης έχουν ως απώτερο σκοπό την εξάλειψη των αέριων ρύπων. Για να μπορεί αυτό να είναι εφικτό, θα πρέπει η παραγωγή ενέργειας να πάψει να συνδέεται με την εκπομπή αέριων του θερμοκηπίου. Το πρόβλημα των συμβατικών καυσίμων, εκτός από την τεράστια συνεισφορά τους στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, είναι επιπλέον ότι έχουν πολύ χαμηλές επιδόσεις και δεν είναι αειφόρα. Οι νέες τεχνολογίες χρειάζεται να έχουν υψηλή ενεργειακή απόδοση και να είναι παράλληλα φιλικές προς το περιβάλλον. Έτσι, είναι σημαντικό να διατυπωθεί ότι το υδρογόνο δεν αποτελεί πηγή ενέργειας, αλλά φορέα ενέργειας, καθώς δεν υπάρχει ελεύθερο στη φύση και χρειάζεται να γίνει η κατάλληλη παραγωγή του. [5]

## Κεφάλαιο 5: Πειραματικό Μέρος

### 5.1 Εισαγωγή

Στο πειραματικό μέρος που αφορά την παρούσα εργασία, παρασκευάστηκαν καταλύτες Νικελίου (Ni) και Νικελίου-Ιριδίου (Ni – Ir) με φόρτιση 10% w.t Ni και 1% w.t Ir-10% w.t Ni. 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 ( $\text{ZrO}_2$ )

Στο Κεφάλαιο 2 (συγκεκριμένα στο υποκεφάλαιο 2.3.2) περιγράφονται οι φορείς που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Πιο συγκεκριμένα, 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 στην καταλληλότητά τους για μετέπειτα χρήση μέσω της μελέτης της σταθερότητάς τους και της κινητικής τους συμπεριφοράς για τηαντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου. Ταυτόχρονα, έγινε μελέτη ως προς τον χαρακτηρισμό 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 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 (TCD), με ταυτόχρονη καταγραφή των αποτελεσμάτων στο πρόγραμμα του υπολογιστή (Shimadzu VP-class), ο οποίος είναι συνδεδεμένος με τον αέριο χρωματογράφο.

## 5.2 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)  $\rightarrow \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

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. Για τον φορέα CZ, η πύρωση πραγματοποιείται στους 800 °C για 2 ώρες. Ενώ για τον φορέα ACZ, έγινε η πύρωση στους 800 °C για περίπου 2 ώρες.

### 5.3 Μέθοδος Υγρού Εμποτισμού

Με την μέθοδο του 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.

#### 5.3.1 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 1hr
- ✓  $500^\circ\text{C} \rightarrow 30^\circ\text{C}$  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 1hr and 30 min
- ✓  $500^\circ\text{C} \rightarrow 500^\circ\text{C}$  για 1hr
- ✓  $500^\circ\text{C} \rightarrow 40^\circ\text{C}$  σε 1hr and 30 min

iii. Παρασκευή καταλύτη 10 % Ni σε CZ

Ζυγίζεται ποσότητα CZ ίση περίπου με 1,08 gr και έπειτα προστίθεται σε ~12 ml απιονισμένου  $H_2O$ . Ξεκινάει η ανάδευση υπό θέρμανση (~ 70°C) και γίνεται προσθήκη του διαλύματος  $Ni(NO_3)_2$  με ποσότητα αυτού 12 ml. Συνεχίζεται η ανάδευση μέχρι το μείγμα να γίνει πηκτό. Ακολουθεί η ξήρανση του δείγματος στους 110 °C και για περίπου 22hr. Έπειτα το δείγμα μεταφέρεται σε κάψα όπου πραγματοποιείται η πύρωση σε αέρα και έτσι έχουμε:

- ✓ 40 °C → 500°C σε 1hr and 30 min
- ✓ 500 °C → 500 °C για 1hr
- ✓ 500 °C → 40 °C σε 1hr and 30 min

5.3.2 Διαδικασία παρασκευής διμεταλλικών καταλυτών νικελίου-ιριδίου (Ni – Ir)

i. Παρασκευή καταλύτη 1 % w.t Ir – 10 % w.t Ni σε  $\gamma - Al_2O_3$

Αρχικά, ζυγίζονται περίπου 0,40 g από το δείγμα 10 % Ni/ $Al_2O_3$  και έπειτα προστίθενται σε ~ 5 ml απιονισμένου νερού. Ξεκινάει η ανάδευση υπό θέρμανση (~ 70°C) και γίνεται προσθήκη 2,02 ml διαλύματος  $IrCl_3$  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  $H_2$  (100 %) στους 450 °C για 2hr έτσι ώστε να επιτευχθεί η απομάκρυνση χλωρίου.

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

Για την παρασκευή του καταλύτη 1% w.t Ir – 10% w.t Ni, σε ACZ χρειάστηκε να προστεθούν 2,5 ml διαλύματος  $IrCl_3$  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  $H_2$  (100 %) στους 450 °C για 2hr.

iii. Παρασκευή καταλύτη 1 % w.t Ir – 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  $\text{IrCl}_3$ . Έτσι, ξεκίνησε η ανάδευση υπό θέρμανση ( $\sim 70^\circ\text{C}$ ) έως ότου δημιουργηθεί πάστα ( $\sim 1\text{ hr}$ ). Τέλος, έγινε ξήρανση overnight στους  $110^\circ\text{C}$ . Τέλος, ακολούθησε αναγωγή υπό  $\text{H}_2$  (100 %) στους  $450^\circ\text{C}$  για 2hr.

### 5.3.3 Αναλυτική σύσταση καταλυτών Ni – Ir, Ni

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

Πίνακας 5.3.1: Αναλυτική σύσταση καταλύτη νικελίου (Ni)

Είδος καταλύτη / φορέα	Αναλυτική σύνθεση φορέα
<b>Ni / <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	10% w. t Ni / $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$
<b>Ni/ACZ</b>	10% w. t Ni / 50 % w. t $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 - 50\% \text{ CZ}$
<b>Ni / CZ</b>	10% w. t Ni / 50 wt % $\text{CeO}_2 - 50 \text{ wt } \% \text{ ZrO}_2$

Πίνακας 5.3.2: Αναλυτική σύσταση διμεταλλικού καταλύτη ιριδίου-νικελίου (Ir – Ni)

Είδος καταλύτη / φορέα	Αναλυτική σύνθεση φορέα
<b>Ir – Ni/<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	1% w. t Ir – 10% w. t Ni/ $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$
<b>Ir – Ni/ACZ</b>	1% w. t Ir – 10% w. t Ni/CZ
<b>Ir – Ni / CZ</b>	1% w. t Ir – 10% w. t Ni/ACZ

## 5.4 Χαρακτηρισμός καταλυτών με την μέθοδο BET

Με την μέθοδο της προσρόφησης – εκρόφησης  $\text{N}_2$  (αζώτου) γίνεται μέτρηση της επιφάνειας κονιοποιημένων στερεών και πορωδών 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. [34]

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 ( $S_{\text{BET}}$ ,  $\text{m}^2/\text{g}$ ), γίνεται μέσω των ισόθερμων προσρόφησης – εκρόφησης  $\text{N}_2$  στους  $196^\circ\text{C}$ , με την χρήση της συσκευής ροής 2200e Nova (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  $350^\circ\text{C}$  για 12 ώρες.

#### 5.4.1 Αποτελέσματα πειραμάτων χαρακτηρισμού καταλυτών

##### ➤ Νικέλιο (Ni)

Πίνακας 5.4.1: Αποτελέσματα χαρακτηρισμού καταλύτη νικελίου (Ni) με τη μέθοδο BET

Supports & catalysts	Chemical formula	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Total pore volume ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Average pore size diameter (nm)
<b><math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math></b>	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	154.09	0.60	15.66
<b>Ni/<math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math></b>	10wt%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	150.09	0.51	13.67
<b>ACZ</b>	50wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -50wt% $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$	89.10	0.22	9.50
<b>Ni/ACZ</b>	10wt% Ni/ (50wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -50wt% $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ )	84.90	0.17	7.93
<b>CZ</b>	$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$	11.38	0.03	9.77
<b>Ni/CZ</b>	10wt% Ni/ $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$	7.36	0.02	13.56

➤ Ιρίδιο-Νικέλιο (Ir – Ni)

Πίνακας 5.4.2: Αποτελέσματα χαρακτηρισμού καταλύτη ιριδίου-νικελίου (Ir/Ni) με τη μέθοδο BET

Supports & catalysts	Chemical formula	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Total pore volume ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Average pore size diameter (nm)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	154.09	0.60	15.66
<b>Ir-Ni/<math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math></b>	1wt%Ir-10wt%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	158.55	0.48	12.14
<b>ACZ</b>	50wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 50wt% $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$	89.10	0.22	9.50
<b>Ir-Ni/ACZ</b>	1wt%Ir-10wt%Ni/ (50wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -50wt% $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ )	92.20	0.15	6.75
<b>CZ</b>	$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$	11.38	0.03	9.77
<b>Ir-Ni/CZ</b>	1 wt % Ir-10 % w.t Ni/ $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$	10.06	0.02	9.79

## 5.5 Πειραματική Διάταξη για πειράματα κινητικής και σταθερότητας

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 (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.



Εικόνα 5.5.1: Τμήμα 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 από την Messer Hellas όπως αυτά παρουσιάζονται στον πιο κάτω πίνακα.

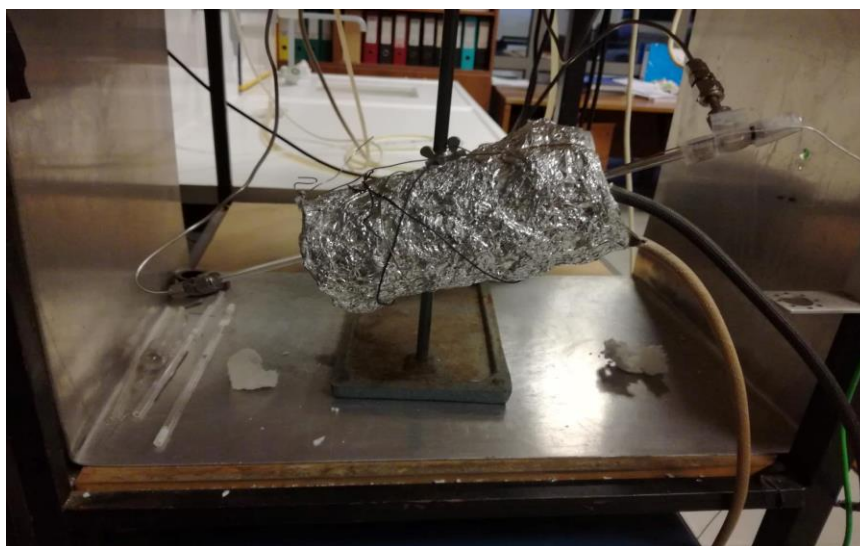
Πίνακας 5.5.1: Προέλευση και σύσταση αερίων που χρησιμοποιήθηκαν στη διεξαγωγή των πειραμάτων

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 ( $T < 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Η επιθυμητή θερμοκρασία του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται με ένα θερμοστάτη, 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. 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 (by pass) για την ανάλυση της σύστασης των αντιδρώντων του αέριου μίγματος.



Εικόνα 5.5.2: Τμήμα αντιδραστήρα

*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 αερίου τύπου SHIMADZU GC 14-B, ο οποίος είναι εξοπλισμένος με έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας TCD και δύο χρωματογραφικές στήλες, την Molecular Sieve 5A και την Porapak N (PN) σε θερμοκρασία λειτουργίας 30 °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 5.5.3: Τμήμα ανάλυσης

## 5.6 Πειραματική διαδικασία για μετρήσεις σταθερότητας και light off

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 Ιριδίου – Νικελίου (Ir – 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 (light off)

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

### 5.6.1 Περιγραφή πειραμάτων σταθερότητας και light off

Τα βήματα που ακολουθούνται για να μελετήσουμε ένα καταλύτη σε συνθήκες σταθερότητας (stability) και light off, με αναγωγή υδρογόνου ( $\text{H}_2$ ) είναι τα εξής:

- 1) Αρχικά, αφού ανοίξουν οι φιάλες των αερίων που επιθυμούνται και στη συγκεκριμένη περίπτωση του Ar / He /  $\text{H}_2$ , 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 ( $\text{H}_2$ ) 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 /  $\text{H}_2$  και ανοίγουν τα αέρια που μελετάμε δηλαδή του μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) και του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ). Η συνολική παροχή τους είναι 100  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Πριν τα αέρια αυτά διοχετευτούν στον αντιδραστήρα, δηλαδή καθώς είναι by pass γίνεται λήψη δυο



- χρωματογραφημάτων για την μέτρηση των εισερχόμενων συγκεντρώσεων τους ( $P_{in}$ ) και ταυτόχρονα γίνεται μέτρηση της ροής ( $F_{in}$ ).
- 5) 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 σταθερότητας (stability) για 10hr.
  - 6) Αφού, ληφθούν οι μετρήσεις για την εξέταση της σταθερότητας, γίνεται διαδοχική μείωση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα (750 °C → 730°C → 690°C → 500°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  $CH_4 / CO_2$  ( $P_{in}$ ) και της ροής ( $F_{in}$ ) 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.

#### 5.6.2 Περιγραφή διαδικασίας οξείδωσης

Μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας με βάση την αναγωγή υδρογόνου ( $H_2$ ), 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  $Ar / He / O_2$  και ταυτόχρονα αυξάνεται η θερμοκρασία του αντιδραστήρα. Επίσης για τον καθαρισμό της στήλης περνάει ήλιο ( $He$ ).
- 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 ( $O_2$ ). 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 ( $O_2$ ) και ανοίγουν τα επιθυμητά αέρια του μεθανίου μεθανίου ( $CH_4$ ) και του διοξειδίου του άνθρακα ( $CO_2$ ).
- 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.

### 5.6.3 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 ενεργητικότητά 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 ( $CO_2/CH_4 = 1/1$ ) και με συνολική εισερχόμενη ροή  $F_{total,in} = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

#### 5.6.4 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 ( $T = 400 - 500 \text{ °C}$ ), από όπου σε κάθε τιμή της θερμοκρασίας λαμβάνεται χρωματογράφημα για να διαπιστωθούν οι συστάσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων.

## Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα και συζήτηση

### 6.1 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:

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

$$Y_{\text{CO}} (\%) = \frac{F_{t,\text{out}} \times P_{\text{CO},\text{out}}}{2 \times P_{\text{CH}_4,\text{in}} + F_{t,\text{in}} \times P_{\text{CO}_2,\text{in}}} \times 100\% \quad (4)$$

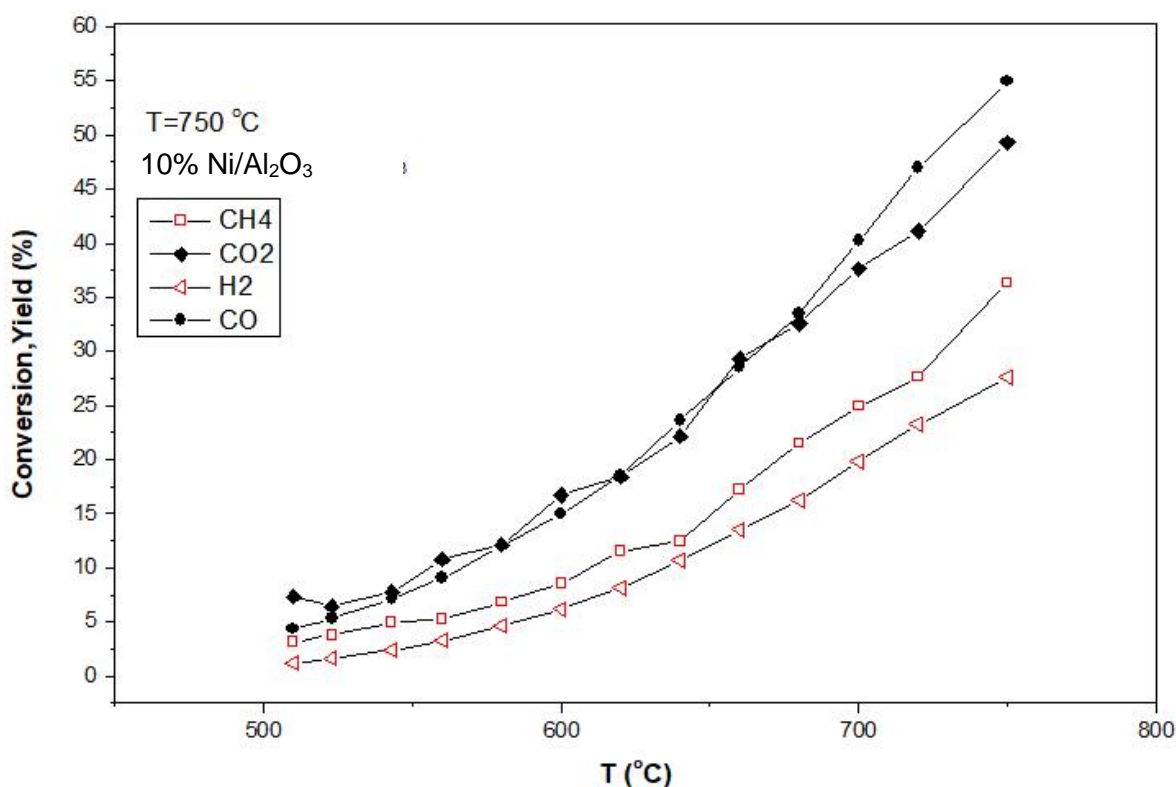
Για την μελέτη της σταθερότητας των καταλυτών κατά την συνεχή λειτουργία τους στη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), όσον αφορά τους καταλύτες Νικελίου (Ni) και τον διμεταλλικό καταλύτη Ιριδίου-Νικελίου (Ir – Ni), στηριζόμενοι σε φορείς αλούμινας ( $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) 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  $F_{\text{total, in}} = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

## 6.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων καταλύτη Ni

### 6.2.1 Καταλύτης Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

➤ Light off



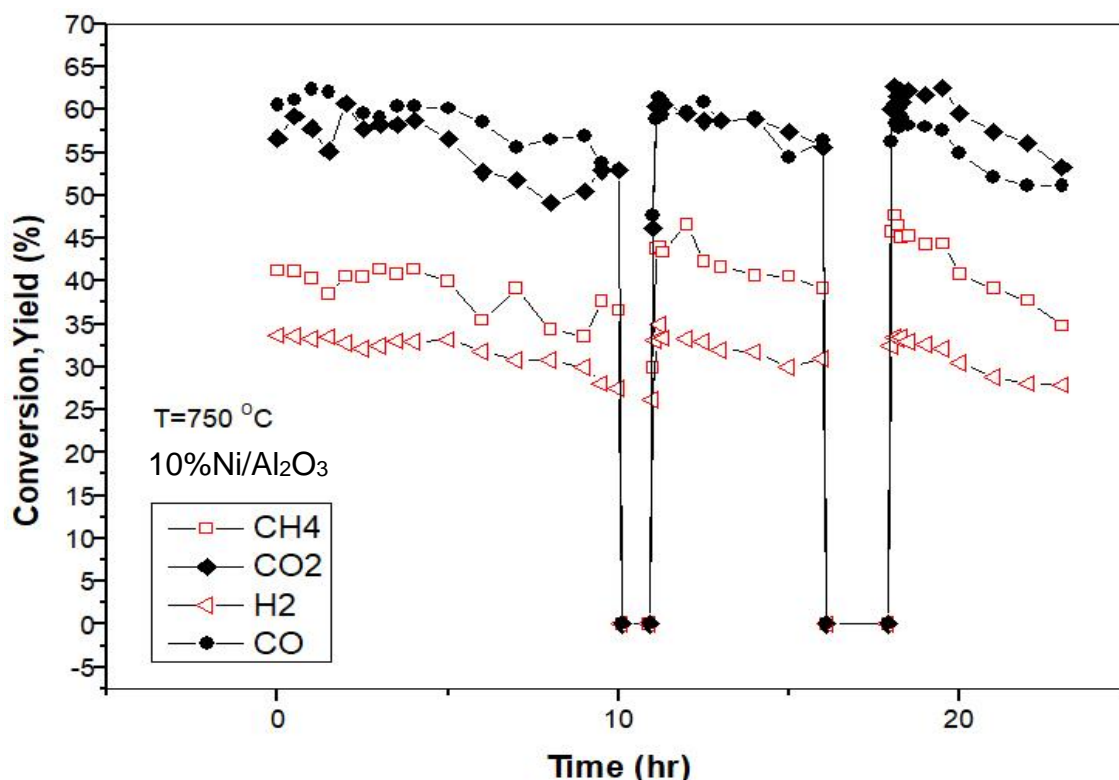
Σχήμα 6.2.1: Καταλυτική συμπεριφορά Ni στηριζόμενο σε φορέα αλούμινας ( $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) με την σχηματική απεικόνιση μετατροπής αερίων (Conversion, %)  $\text{CO}_2$  και  $\text{CH}_4$  και παραγωγής αερίων (Yield, %)  $\text{H}_2$  και  $\text{CO}$  ως προς την θερμοκρασία (T). Συνθήκες που επικρατούν:  $T = 750^\circ\text{C} - 510^\circ\text{C}$ , φόρτιση καταλύτη 30 mg και ολική ροή τροφοδοσίας αντιδραστήρα  $F_{\text{in}} = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Κατά την διεξαγωγή του πειράματος light off, προσδιορίστηκαν οι μετατροπές των αντιδρώντων και η παραγωγή των προϊόντων, που αφορούν τον καταλύτη νικελίου (Ni) στηριζόμενο σε φορέα  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Οι μετρήσεις αυτές λήφθηκαν μετά το πέρας της σταθεροποίησης του καταλύτη για 10 hr στους  $750^\circ\text{C}$  και ανάγοντας 50 %  $\text{H}_2$  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 και στο πιο πάνω σχήμα, ο καταλύτης Ni /  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  δείχνει πολύ καλή ενεργότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα, για θερμοκρασία  $750^\circ\text{C}$  η μετατροπή των αντιδρώντων είναι αρκετά υψηλή για το  $\text{CH}_4 = 36,3\%$  και για το  $\text{CO}_2 = 49,36\%$ . Άρα ταυτόχρονα και η παραγωγή των προϊόντων θα κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα για το  $\text{H}_2 = 27,6\%$  και για το  $\text{CO} = 55,1\%$ . Για υψηλές θερμοκρασίες ( $T = 750 - 600^\circ\text{C}$ ) 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  $510^\circ\text{C}$  η μετατροπή των αντιδρώντων είναι χαμηλή και πιο συγκεκριμένα για το  $\text{CH}_4 = 3,2\%$  και για το  $\text{CO}_2 = 7,4\%$ . Ενώ, η παραγωγή των προϊόντων έχει μειωθεί αρκετά χαμηλά και ισχύει για το  $\text{H}_2 = 1,2\%$  και το  $\text{CO} = 3,1\%$ . Συμπερασματικά, ο καταλύτης αυτός είναι αποδοτικότερος σε υψηλότερες θερμοκρασίες και επίσης παρατηρείται ότι ο καταλύτης ενεργοποιείται ελαφρώς με τις διαδοχικές οξειδώσεις.

## ➤ Σταθερότητα (stability)



Σχήμα 6.2.2: Καταλυτική συμπεριφορά  $\text{Ni}$  στηριζόμενο σε φορέα αλούμινας ( $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) με την σχηματική απεικόνιση μετατροπής αερίων (Conversion, %)  $\text{CO}_2$  και  $\text{CH}_4$  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  $\text{He}$  και μετά από οξείδωση του καταλύτη (1 and 2 hr). Συνθήκες που επικρατούν:  $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , φόρτιση καταλύτη 30 mg και ολική ροή τροφοδοσίας αντιδραστήρα  $F_{in} = 100\text{ cm}^3/\text{min}$ .

Στο πιο πάνω σχήμα, παρουσιάζεται η καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη  $\text{Ni} / \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{He}$  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.

Αρχικά, όπως παρουσιάζεται και σχηματικά από το χρονικό διάστημα για  $t = 0 - 10\text{ hr}$  αφορά στη πρώτη φάση μελέτης της σταθερότητας του ανηγμένου 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  $\text{CH}_4 \approx 40\%$  και για το  $\text{CO}_2 \approx$

60 %. Ενώ, η μετατροπή των προϊόντων κυμαίνεται για το  $H_2 \approx 33 \%$  και για το  $CO \approx 60 \%$ . 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.

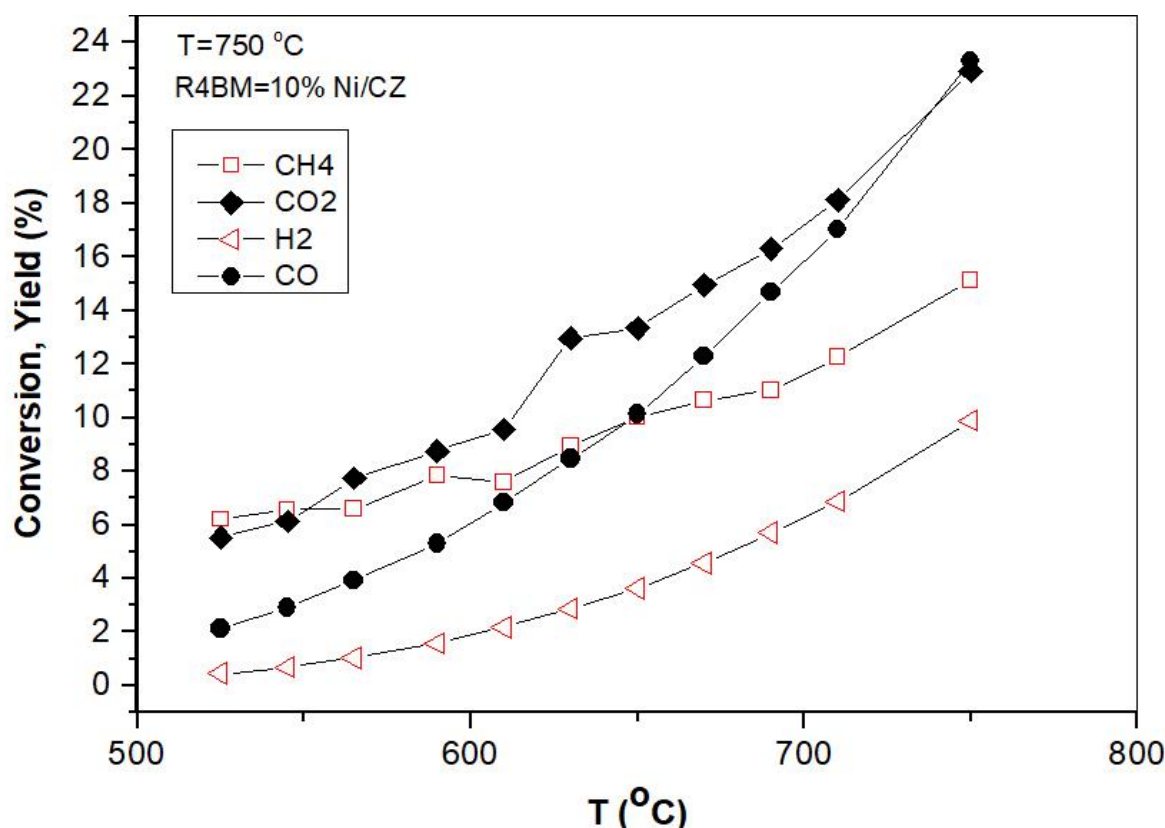
Συμπερασματικά ο καταλύτης  $Ni / \gamma - Al_2O_3$ , θεωρείται ένας πολύ καλός καταλύτης αφού μετά την επιβολή του στις διεργασίες αναγωγής και οξείδωσης παραμένει, όσο αφορά την απόδοσή του στις μετατροπές, εξαιρετικά σταθερός. Αν και σαν καταλύτης δεν δίνει υψηλές τιμές μετατροπών, εντούτοις παρουσιάζει σταθερότητα στις επιβολές των οξειδοαναγωγικών κύκλων που επιδέχεται, που αυτό σημαίνει ότι δεν έχει τάση εναπόθεσης άνθρακα. Παρατηρείται ότι ο καταλύτης ενεργοποιείται ελαφρώς με τις διαδοχικές οξειδώσεις.

### 6.2.2 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.

### 6.2.3 Καταλύτης Ni/CZ

➤ Light off

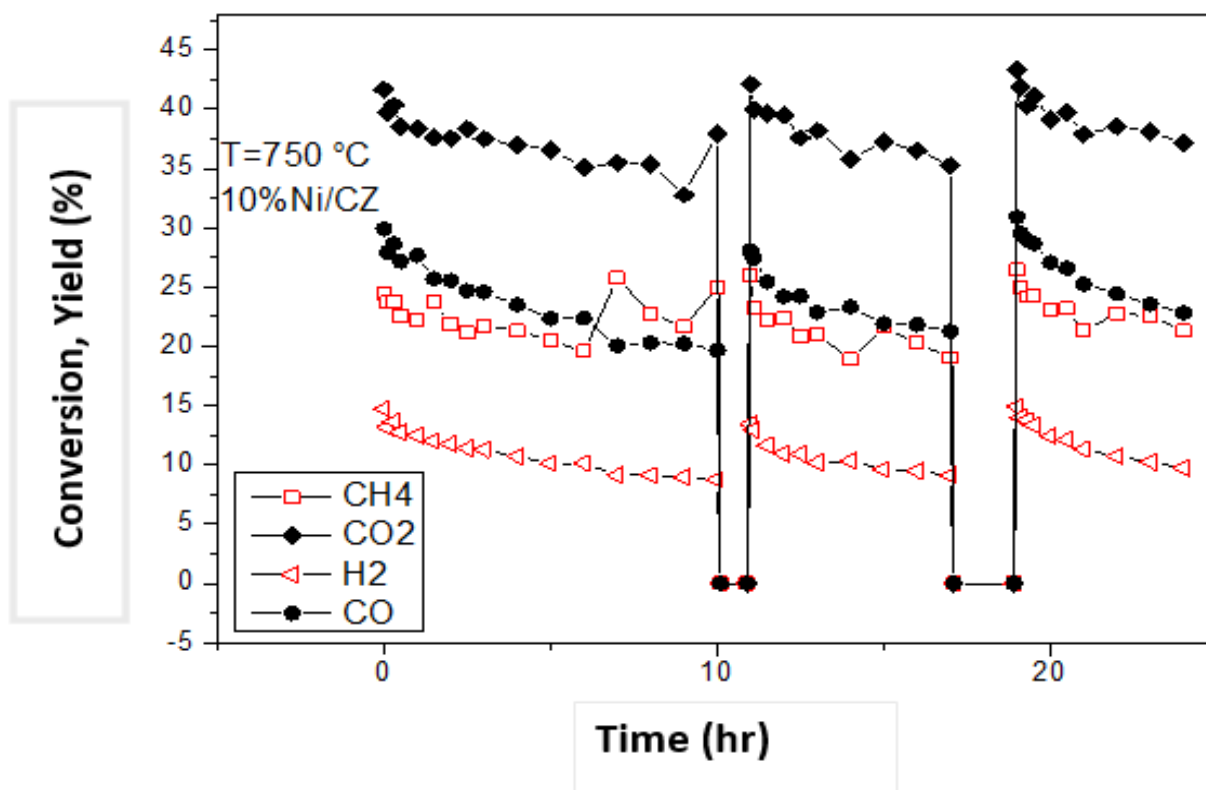


Σχήμα 6.2.3: Καταλυτική συμπεριφορά Ni στηριζόμενο σε φορέα σύριας-ζιρκόνιας (CZ) με την σχηματική απεικόνιση μετατροπής αερίων (Conversion, %)  $\text{CO}_2$  και  $\text{CH}_4$  και παραγωγής αερίων (Yield, %)  $\text{H}_2$  και  $\text{CO}$  ως προς την θερμοκρασία ( $T$ ). Συνθήκες που επικρατούν:  $T = 750^{\circ}\text{C} - 525^{\circ}\text{C}$ , φόρτιση καταλύτη 30 mg και ολική ροή τροφοδοσίας αντιδραστήρα  $F_{in} = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Στην περίπτωση του καταλύτη νικελίου στηριζόμενο σε φορέα σύριας-ζιρκόνια (Ni/CZ) παρατηρείται ότι κατά την διαδοχική πτώση της θερμοκρασίας από τους 750  $^{\circ}\text{C}$ , η απόδοση μειώνεται αισθητά. Εντούτοις, ο συγκεκριμένος καταλύτης δίνει πολύ χαμηλές μετατροπές σε υψηλές θερμοκρασίες, συγκριτικά με το καταλύτη Ni /  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Πιο συγκεκριμένα, ο καταλύτης για θερμοκρασία 750  $^{\circ}\text{C}$ , για τις μετατροπές των αντιδρώντων δίνει για το  $\text{CH}_4 = 15 \%$ , ενώ για το  $\text{CO}_2 = 23 \%$ . Ενώ η μετατροπή των αέριων προϊόντων είναι για το  $\text{H}_2 = 10 \%$  και για το  $\text{CO} = 24 \%$ . Από την άλλη, για τις θερμοκρασίες 565 – 525  $^{\circ}\text{C}$ , οι μετατροπές για τα αντιδρώντα και η παραγωγή προϊόντων, έχουν μειωθεί και σταθεροποιηθεί. Έτσι έχουμε για τα αντιδρώντα  $\text{CH}_4 \approx 6 \%$ , και το  $\text{CO}_2 \approx 7\%$  και για τα προϊόντα το  $\text{H}_2 \approx 0,7\%$  και το  $\text{CO} \approx 3 \%$ . Αυτό συνεπάγεται με 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 ( $H_2$ ,  $CO$ ) του μηδενίζεται.

➤ Σταθερότητα (stability)



Σχήμα 6.2.4: Καταλυτική συμπεριφορά Ni στηριζόμενο σε φορέα σύριας-ζιρκόνια (CZ) με την σχηματική απεικόνιση μετατροπής αερίων (Conversion, %)  $CO_2$  και  $CH_4$  και παραγωγής αερίων (Yield, %)  $H_2$  και  $CO$ , ως προς τον χρόνο (hr), σε σταθερές συνθήκες μετά από αναγωγή 50 %  $H_2$  σε He και μετά από οξειδωση του καταλύτη (1 and 2 hr). Συνθήκες που επικρατούν:  $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$ , φόρτιση καταλύτη 30 mg και ολική ροή τροφοδοσίας αντιδραστήρα  $F_{in} = 100\text{ cm}^3/\text{min}$ .

Αρχικά, σύμφωνα με το σχήμα 6.2.4 για το χρονικό διάστημα  $t = 0 - 10\text{ hr}$ , ο καταλύτης Ni/Cz φαίνεται να παρουσιάζει μια μικρή αστάθεια όσο αφορά την σταθερότητά του, όπως και ο καταλύτης που μελετήθηκε προηγουμένως, ο  $Ni / \gamma - Al_2O_3$ . Παρόλα αυτά, συγκριτικά και με το καταλύτη  $Ni / \gamma - Al_2O_3$ , ο Ni/Cz δίνει πολύ χαμηλές μετατροπές στους  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . Πιο συγκεκριμένα για τις μετατροπές των αντιδρώντων, ισχύει για το  $CH_4 \approx 25\%$  ενώ το διοξείδιο του άνθρακα στο  $CO_2 \approx 35\%$ . Από την άλλη, τα προϊόντα δίνουν ποσοστά μετατροπής για το  $H_2 \approx 13\%$  και για το  $CO \approx 30\%$ . Στην συνέχεια, μελετήθηκαν οι σταθερότητες μετά από διαδοχικές οξειδώσεις 1 και 2hr στα χρονικά διαστήματα  $t = 11 - 16\text{ hr}$  και  $t = 18 - 23\text{ hr}$  αντίστοιχα. Παρατηρείται, ότι ο

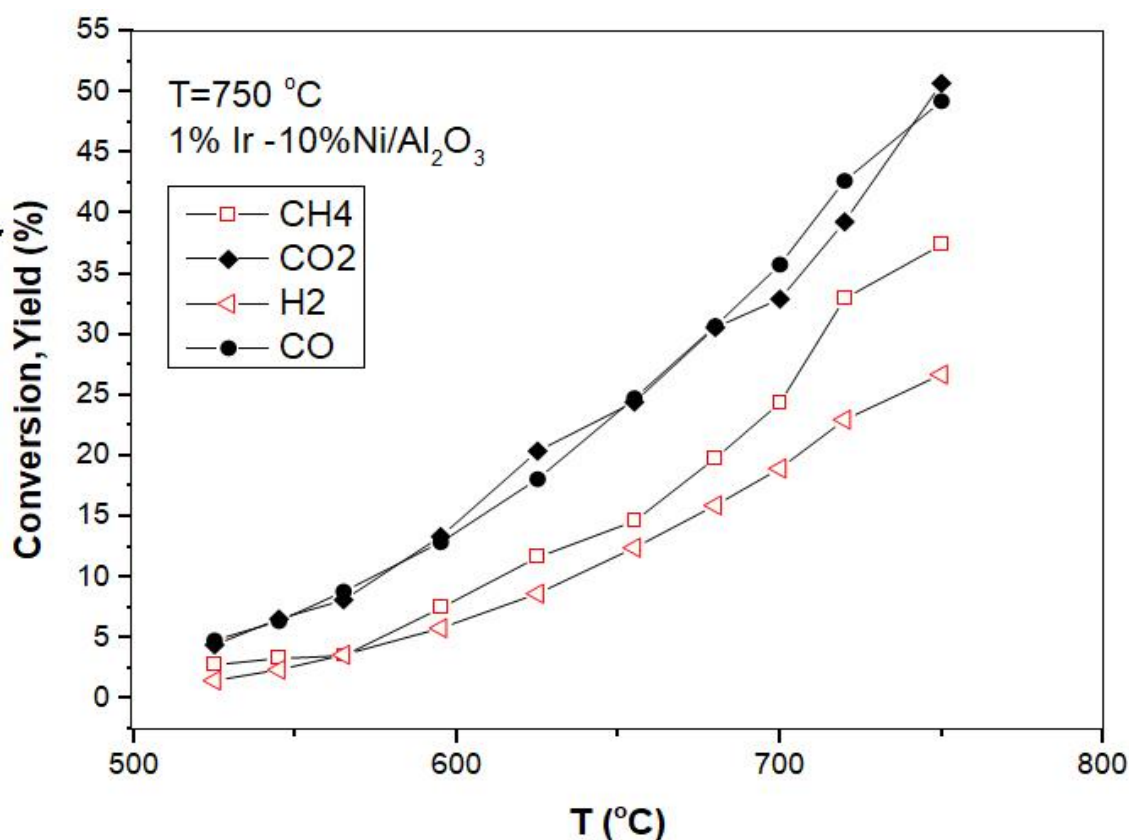


καταλύτης παραμένει σταθερός στα ποσοστά μετατροπών των αντιδρώντων του και παραγωγής των προϊόντων με πολύ μικρές διακυμάνσεις στις τιμές αυτές. Καταληκτικά, ο Ni/Cz θεωρείται ένας σχετικά σταθερός καταλύτης στις οξειδοαναγωγικές μεταβολές που δέχεται αλλά όχι τόσο καλός καταλύτης αφού δίνει πολύ χαμηλά ποσοστά μετατροπών.

### 6.3 Παρουσίαση αποτελεσμάτων διμεταλλικού καταλύτη Ni – Ir

#### 6.3.1 Καταλύτης Ni – Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

➤ Light off

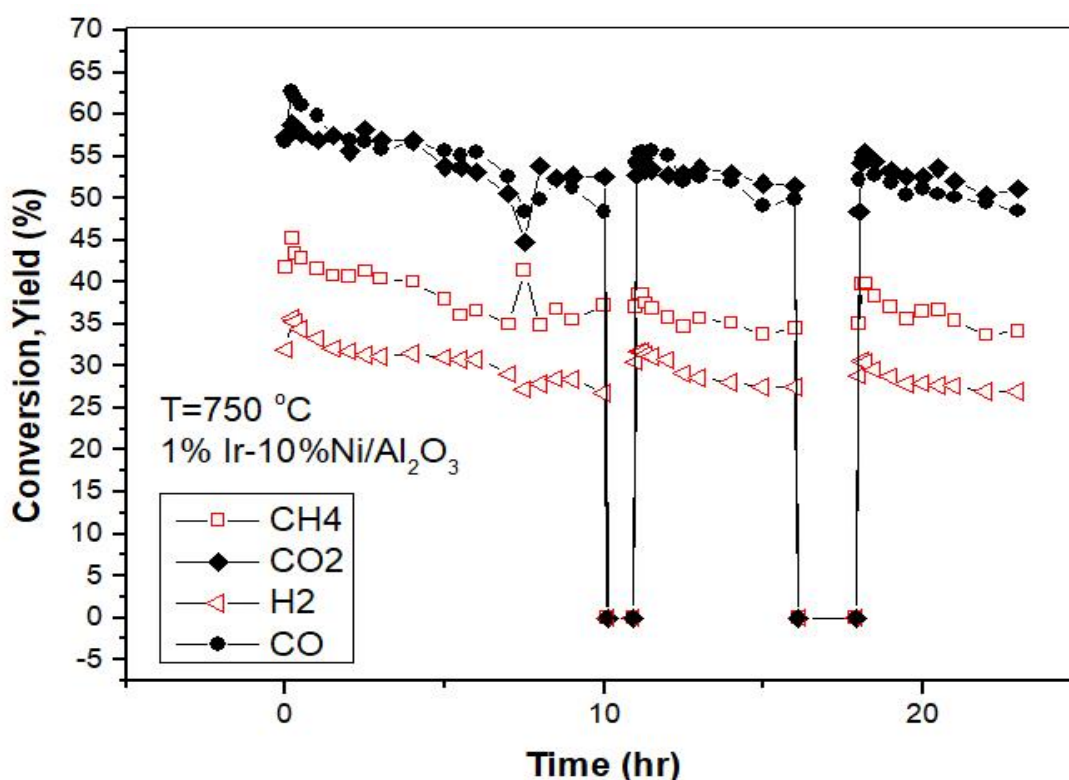


Σχήμα 6.3.1: Καταλυτική συμπεριφορά Ni-Ir στηριζόμενο σε φορέα αλούμινας ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) με την σχηματική απεικόνιση μετατροπής αερίων (Conversion, %)  $\text{CO}_2$  και  $\text{CH}_4$  και παραγωγής αερίων (Yield, %)  $\text{H}_2$  και  $\text{CO}$  ως προς την θερμοκρασία (T). Συνθήκες που επικρατούν:  $T = 750^\circ\text{C} - 525^\circ\text{C}$ , φόρτιση καταλύτη 30 mg και ολική ροή τροφοδοσίας αντιδραστήρα  $F_{in} = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Στη περίπτωση του διμεταλλικού καταλύτη Ni – Ir στηριζόμενο σε φορέα αλούμινας ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), τα αποτελέσματα που αφορούν τα πειράματα του light off παρουσιάζονται στο σχήμα 6.2.4. Πιο συγκεκριμένα, ο καταλύτης φαίνεται στις υψηλές θερμοκρασίες, δηλαδή στους 750 °C, να δίνει για τις μετατροπές των αντιδρώντων του για

το  $\text{CH}_4 = 37\%$  και για το  $\text{CO}_2 = 50\%$ , ενώ για τα ποσοστά παραγωγής των προϊόντων του προκύπτει για το  $\text{H}_2 = 26\%$  και για το  $\text{CO} = 49\%$ . Όπως είναι αναμενόμενο, στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες ο καταλύτης δίνει πιο χαμηλά ποσοστά μετατροπών που αυτό δείχνει ότι ο καταλύτης μας όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις του μονομεταλλικού καταλύτη Ni δεν ενεργοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες όμως, δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένας καλός καταλύτης αφού δεν δίνει υψηλά ποσοστά μετατροπών.

➤ Σταθερότητα (stability)



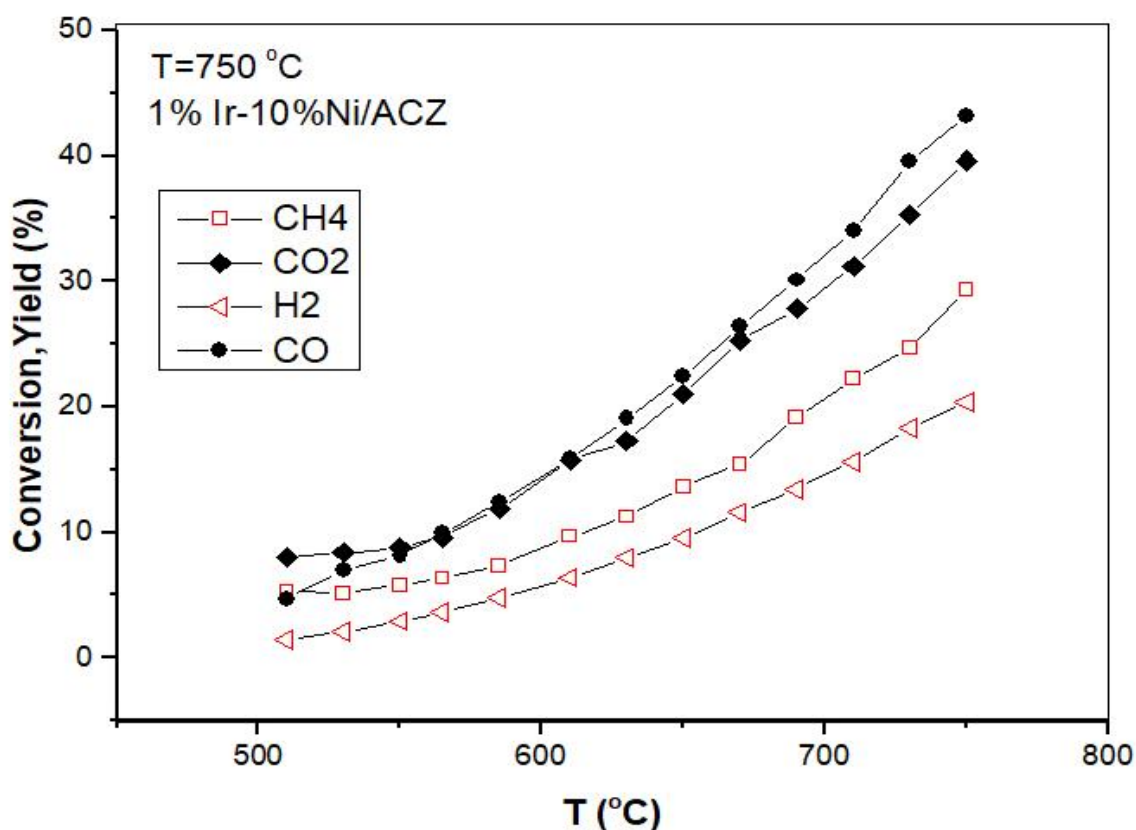
Σχήμα 6.3.2: Καταλυτική συμπεριφορά Ni-Ir στηριζόμενο σε φορέα αλούμινας ( $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) με την σχηματική απεικόνιση μετατροπής αερίων (Conversion, %)  $\text{CO}_2$  και  $\text{CH}_4$  και παραγωγής αερίων (Yield, %)  $\text{H}_2$  και  $\text{CO}$ , ως προς τον χρόνο (hr), σε σταθερές συνθήκες μετά από αναγωγή  $50\% \text{H}_2$  σε He και μετά από οξείδωση του καταλύτη (1 and 2 hr). Συνθήκες που επικρατούν:  $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , φόρτιση καταλύτη 30 mg και ολική ροή τροφοδοσίας αντιδραστήρα  $F_{\text{in}} = 100\text{ cm}^3/\text{min}$ .

Στην περίπτωση αυτή εξετάζεται ο καταλύτης για την σταθερότητά του έπειτα από αναγωγή και οξείδωση για σταθερή θερμοκρασία στους  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Παρατηρείται ότι σαν καταλύτης είναι αρκετά σταθερός και στις τρεις περιπτώσεις των οξειδοαναγωγικών

επιβολών που δέχεται. Ειδικότερα, όσον αφορά τις μετατροπές του προκύπτουν για το  $\text{CH}_4 \approx 35\%$  και για το  $\text{CO}_2 \approx 55\%$ , ενώ για τα προϊόντα ισχύει για το  $\text{H}_2 \approx 30\%$  και για το  $\text{CO} \approx 30\%$ . Δεν θεωρείται πολύ καλό καταλύτης λόγω των χαμηλών ποσοστών μετατροπών που δίνει, κάτι που παρατηρήθηκε και στη προηγούμενη περίπτωση, αλλά είναι ένας πολύ σταθερός καταλύτης χωρίς να απενεργοποιείται σε καμία από αυτές τις τρεις περιπτώσεις.

### 6.3.2 Καταλύτης Ni – Ir/ACZ

➤ Light off

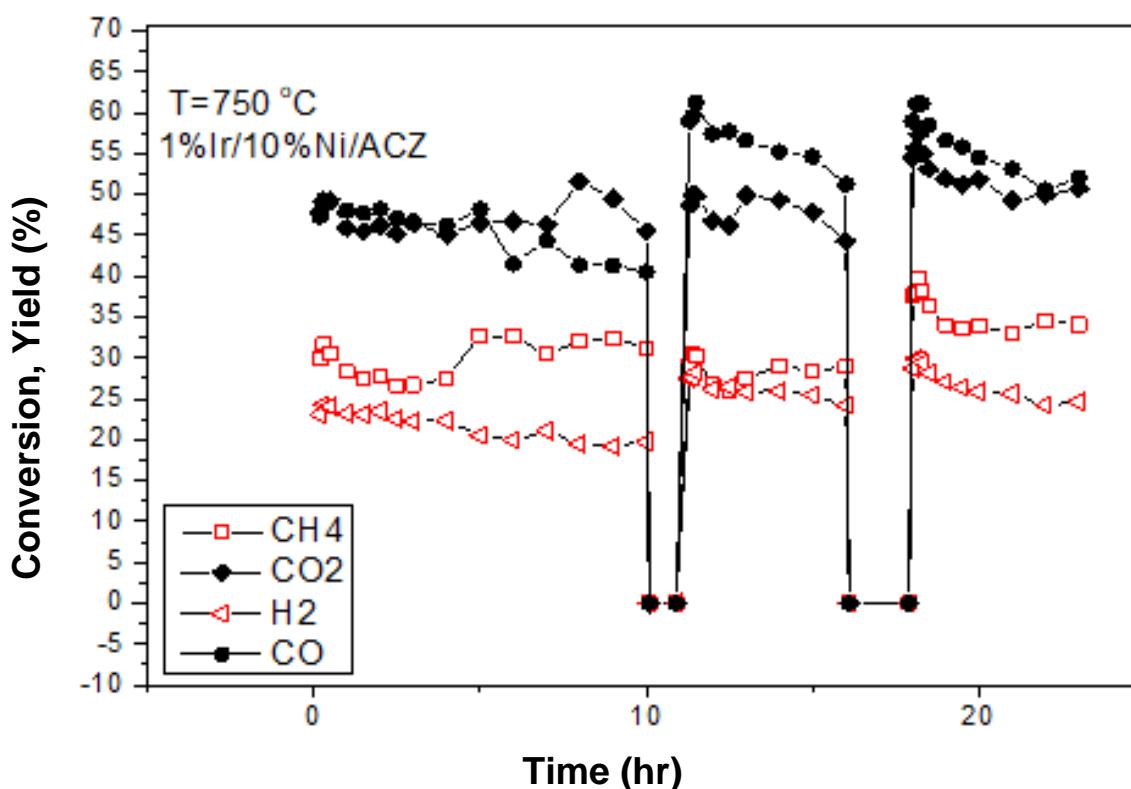


Σχήμα 6.3.3: Καταλυτική συμπεριφορά Ni-Ir στηριζόμενο σε φορέα αλούμινας-σύριας-ζιρκόνιας (ACZ) με την σχηματική απεικόνιση μετατροπής αερίων (Conversion, %) CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> και παραγωγής αερίων (Yield, %) H<sub>2</sub> και CO ως προς την θερμοκρασία (T). Συνθήκες που επικρατούν: T = 750°C – 510°C, φόρτιση καταλύτη 30 mg και ολική ροή τροφοδοσίας αντιδραστήρα  $F_{in} = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Στη περίπτωση του διμεταλλικού καταλύτη Ni – Ir στηριζόμενο σε φορέα αλούμινας-σύριας-ζιρκόνιας (ACZ) παρατηρείται ότι για θερμοκρασία 750 °C δεν ενεργοποιείται όσο θα ήταν αναμενόμενο και δίνει χαμηλότερα ποσοστά μετατροπών από

ότι ο Ni – Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Πιο αναλυτικά, όπως παρατηρείται και από το σχήμα 6.3.3, τα αποτελέσματα που προκύπτουν για θερμοκρασία 750 °C είναι για το CH<sub>4</sub> = 30 % ενώ για το CO<sub>2</sub> = 40 %. Τα ποσοστά για τη παραγωγή είναι για το H<sub>2</sub> = 20 % και για το CO = 43 %. Επίσης, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες φαίνεται ο καταλύτης αποδίδει και χαμηλότερες μετατροπές. Εντούτοις, σαν καταλύτης δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένας αποδοτικός καταλύτης, αφού στις υψηλές θερμοκρασίες δεν δίνει ικανοποιητικά ποσοστά μετατροπών και παραγωγής.

➤ Σταθερότητα (Stability)



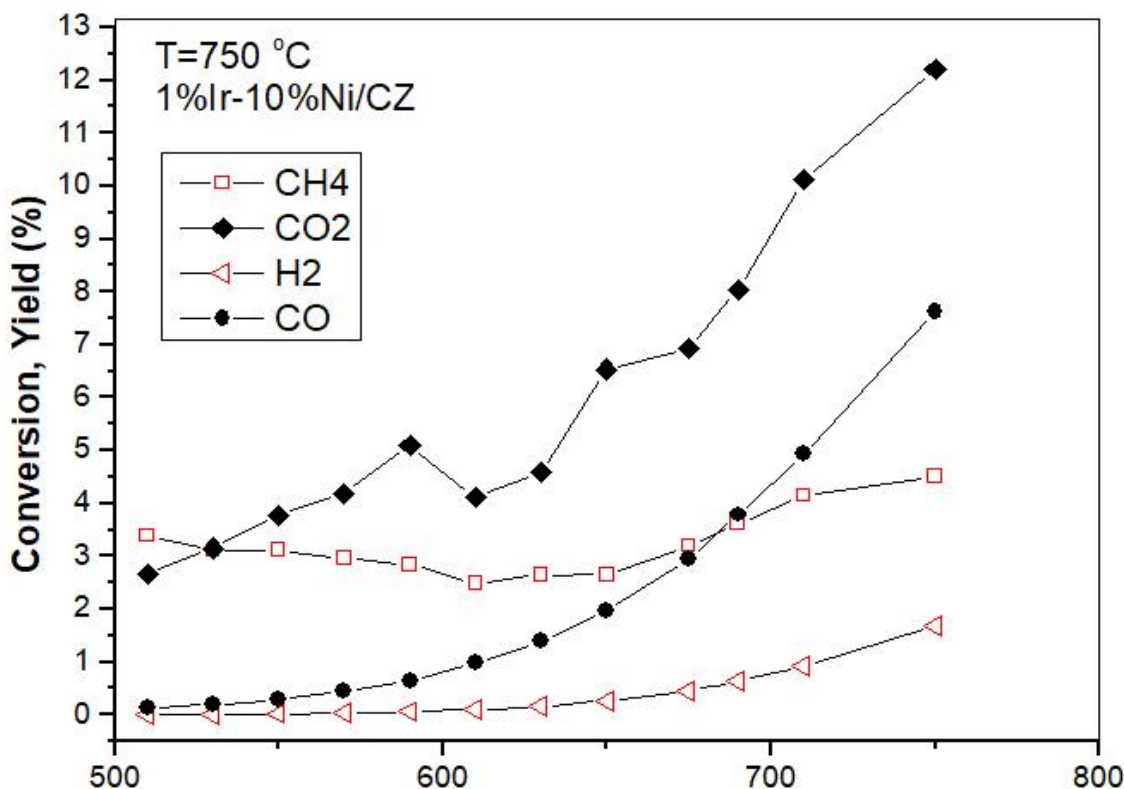
Σχήμα 6.3.4: Καταλυτική συμπεριφορά Ni-Ir στηριζόμενο σε φορέα αλούμινας-σύριας-ζιρκονίας (ACZ) με την σχηματική απεικόνιση μετατροπής αερίων (Conversion, %) CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> και παραγωγής αερίων (Yield, %) H<sub>2</sub> και CO, ως προς τον χρόνο (hr), σε σταθερές συνθήκες μετά από αναγωγή 50 %H<sub>2</sub> σε He και μετά από οξείδωση του καταλύτη (1 and 2 hr). Συνθήκες που επικρατούν: T = 750 °C, φόρτιση καταλύτη 30 mg και ολική ροή τροφοδοσίας αντιδραστήρα F<sub>in</sub> = 100 cm<sup>3</sup>/min.

Στη περίπτωση του καταλύτη Ni – Ir/ACZ υπάρχουν κάποιες αυξομειώσεις όσο αφορά τις τιμές των μετατροπών, στις τρεις διαφορετικές περιπτώσεις σταθερότητας μετά

από αναγωγή και οξείδωση όπου εξετάζεται. Αρχικά, στην πρώτη φάση σταθερότητας μετά από αναγωγή, οι τιμές των μετατροπών κυμαίνονται για το  $\text{CH}_4 \approx 35\%$  και για το  $\text{CO}_2 \approx 50\%$  ενώ για τα προϊόντα έχουμε για το  $\text{H}_2 \approx 25\%$  και για το  $\text{CO} \approx 45\%$ . Στην συνέχεια, όσον αφορά την οξείδωση για μια ώρα παρατηρείται μια μικρή αύξηση στα ποσοστά παραγωγής των προϊόντων, ενώ από την άλλη τα ποσοστά μετατροπής των αντιδρώντων είναι αρκετά σταθερά. Τέλος, η τελευταία περίπτωση που εξετάζεται, δηλαδή μετά την οξείδωση δύο ωρών, φαίνεται ότι συμβαίνει το αντίθετο. Πιο συγκεκριμένα, υπάρχει μια μικρή αύξηση στις τιμές των μετατροπών των αντιδρώντων, ενώ από την άλλη τα προϊόντα παραμένουν σχετικά σταθερά. Συμπερασματικά, μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένας σταθερός καταλύτης, παρόλο τις μικρές αστάθειες στις τιμές των μετατροπών του, αφού δεν φαίνεται να απενεργοποιείται μετά τις επιβολές που επιδέχεται. Αντιθέτως φαίνεται να ενεργοποιείται με τις διαδοχικές οξειδώσεις.

### 6.3.3 Καταλύτης Ni – Ir/CZ

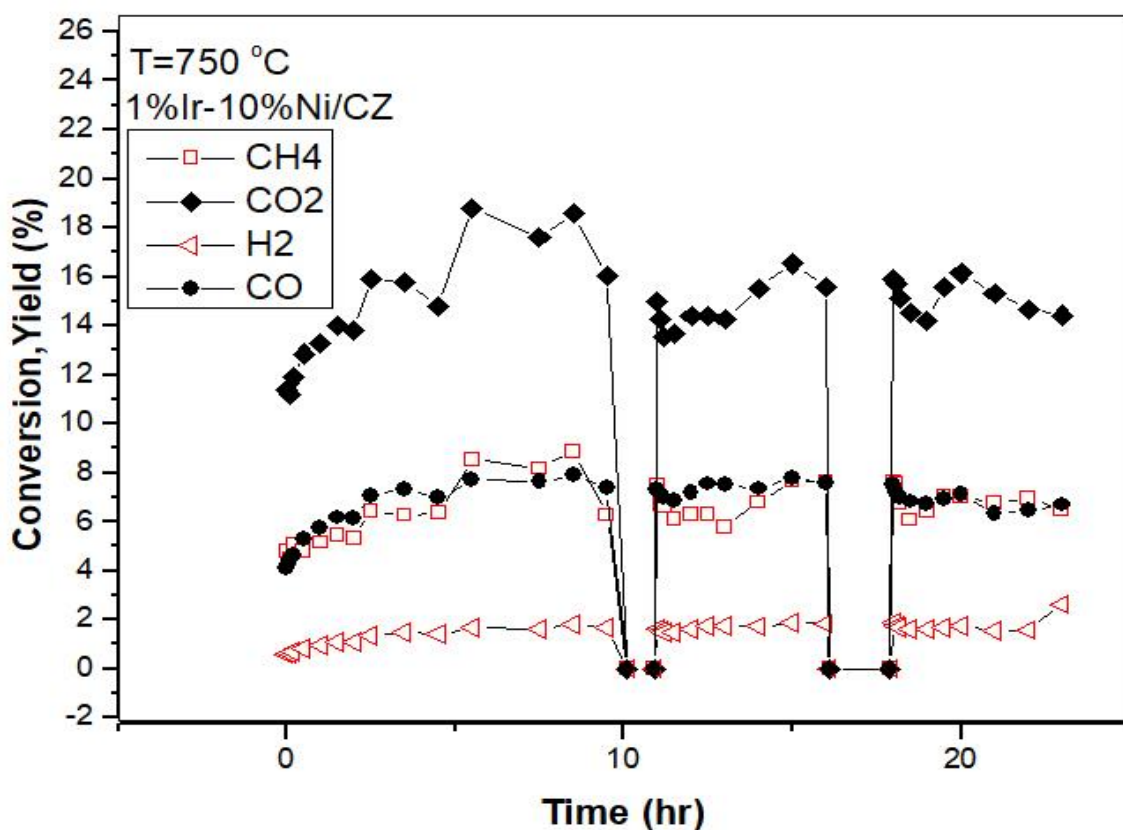
➤ Light off



Σχήμα 6.3.5: Καταλυτική συμπεριφορά Ni-Ir στηριζόμενο σε φορέα σύριας-ζρικόνιας (CZ) με την σχηματική απεικόνιση μετατροπής αερίων (Conversion, %)  $\text{CO}_2$  και  $\text{CH}_4$  και παραγωγής αερίων (Yield, %)  $\text{H}_2$  και  $\text{CO}$  ως προς την θερμοκρασία (T). Συνθήκες που επικρατούν:  $T = 750^\circ\text{C} - 510^\circ\text{C}$ , φόρτιση καταλύτη 30 mg και ολική ροή τροφοδοσίας αντιδραστήρα  $F_{in} = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Ο καταλύτης Ni – Ir/CZ δυστυχώς δεν απέδωσε πολύ αποτελεσματικά, κάτι που διαφαίνεται και από το παραπάνω σχήμα. Συγκριτικά και με τους άλλους μελετώμενους καταλύτες που παρουσιάστηκαν πιο πάνω, είναι ο χειρότερος καταλύτης αφού όπως φαίνεται δεν ενεργοποιείται καθόλου στις ψηλές θερμοκρασίες. Αυτό πιθανόν να προέκυψε κατά την διάρκεια επιβολής του πειράματος, όπου κατά την αλλαγή των αερίων ο καταλύτης να μετακινήθηκε από την θέση του μέσα στο αντιδραστήρα, κάτι που όμως που δεν παρατηρήθηκε από εμάς και για αυτό να προέκυψαν τα μη λογικά αποτελέσματα. Όμως, η ποσότητα του καταλύτη για 30 mg δεν επαρκεί για να ξανά επαναληφθεί η πειραματική διαδικασία.

➤ Σταθερότητα (Stability)

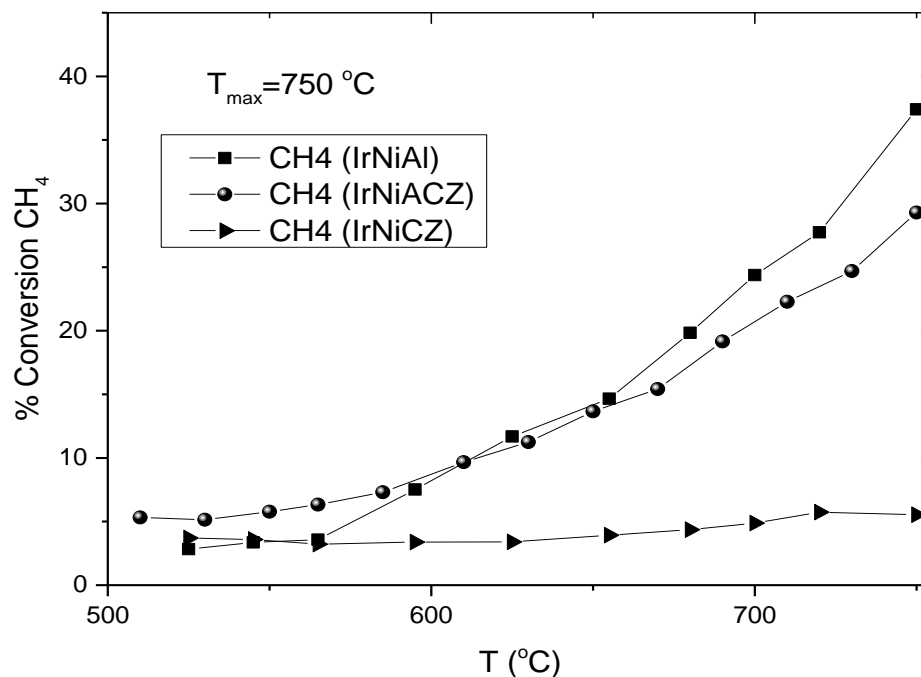


Σχήμα 6.3.6: Καταλυτική συμπεριφορά Ni-Ir στηριζόμενο σε φορέα σύριας-ζιρκονίας (CZ) με την σχηματική απεικόνιση μετατροπής αερίων (Conversion, %) CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> και παραγωγής αερίων (Yield, %) H<sub>2</sub> και CO, ως προς τον χρόνο (hr), σε σταθερές συνθήκες μετά από αναγωγή 50 %H<sub>2</sub> σε He και μετά από οξείδωση του καταλύτη (1 and 2 hr). Συνθήκες που επικρατούν: T = 750 °C, φόρτιση καταλύτη 30 mg και ολική ροή τροφοδοσίας αντιδραστήρα  $F_{in} = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Οι ίδιες παρατηρήσεις όπως και προηγουμένως ισχύουν για αυτόν τον καταλύτη, αφού προκύπτουν και σε αυτή την περίπτωση πολύ χαμηλές μετατροπές σε σχέση με όλους του υπόλοιπους καταλύτες που εξετάστηκαν. Εντούτοις, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα ο καταλύτης Ni – Ir/CZ παρουσιάζει σταθερότητα σε σχέση με τη μεταβολή του χρόνου καθώς δεν απενεργοποιείται. Δεν μπορεί όμως ούτε σε αυτή την περίπτωση να χαρακτηριστεί ένας αποδοτικός καταλύτης, κάτι που όμως θα ήταν αναμενόμενο.

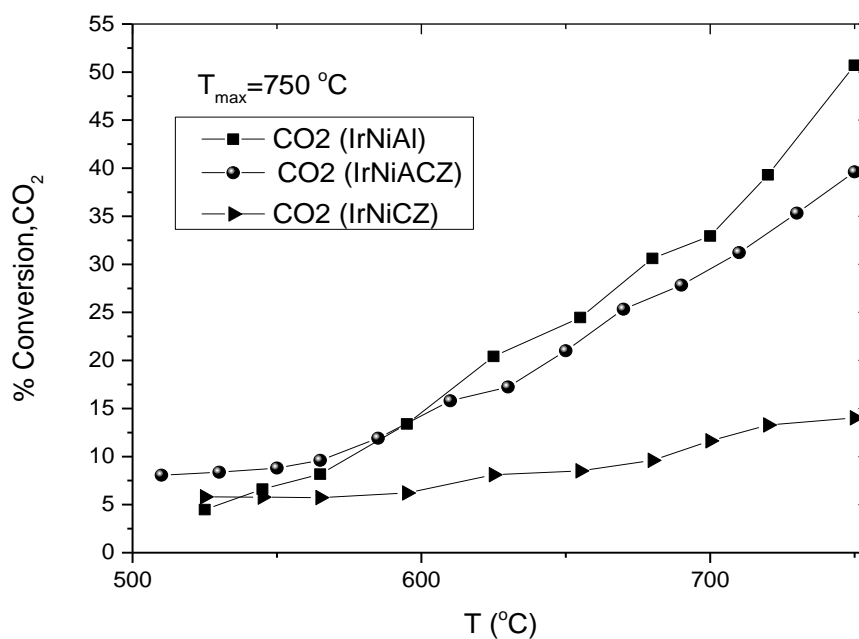
## 6.4 Συγκριτικά διαγράμματα light off

### 6.4.1 Διαγράμματα καταλυτών Ir-Ni

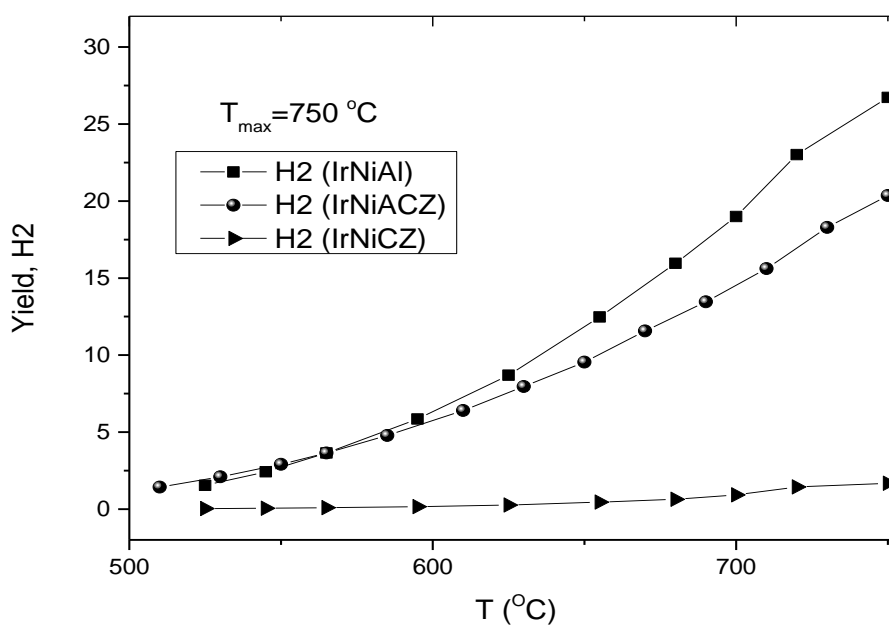


Διάγραμμα 6.4.1.1: Συγκριτικά διάγραμμα light off ως προς την απόδοση των καταλυτών 1% w.t Ir-10% w.t Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% w.t Ir/10% w.t Ni/CZ και 1% w.t Ir/10% w.t Ni/ACZ, στη μετατροπή τους (%) σε μεθάνιο CH<sub>4</sub>



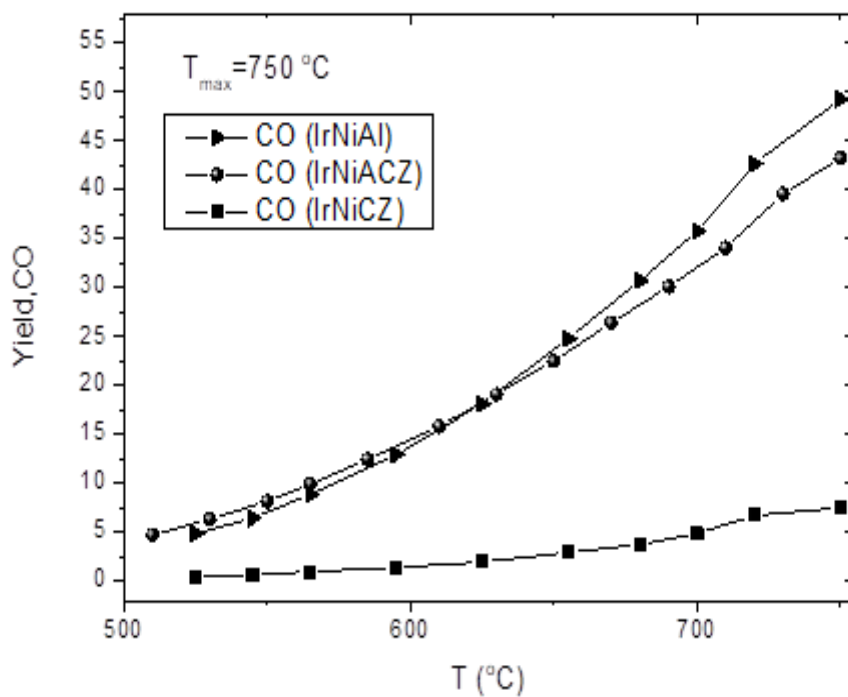


Διάγραμμα 6.4.1.2: Συγκριτικά διάγραμμα *light off* ως προς την απόδοση των καταλύτων 1% w.t Ir-10% w.t Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , 1% w.t Ir/10% w.t Ni/CZ και 1% w.t Ir/10% w.t Ni/ACZ, στη μετατροπή τους (%) σε διοξείδιο του άνθρακα, CO<sub>2</sub>.



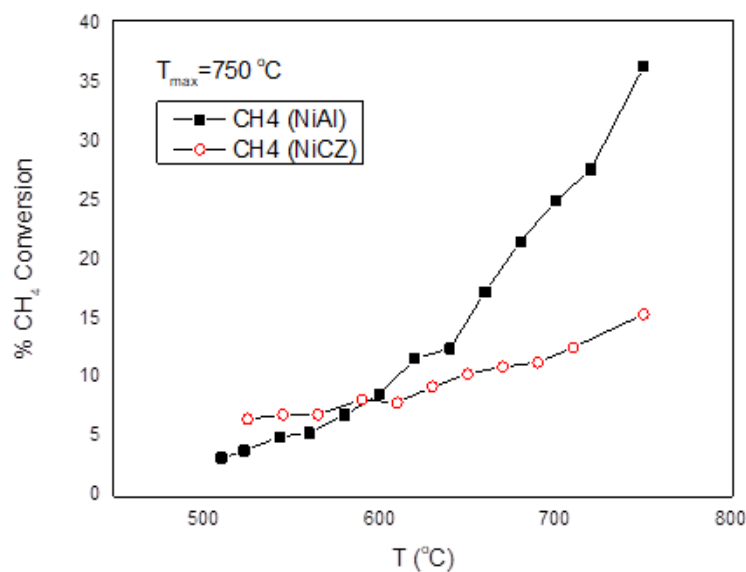
Διάγραμμα 6.4.1.3: Συγκριτικά διάγραμμα *light off* ως προς την απόδοση των καταλύτων 1% w.t Ir-10% w.t Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , 1% w.t Ir/10% w.t Ni/CZ και 1% w.t Ir/10% w.t Ni/ACZ, στη παραγωγή τους (%) σε υδρογόνο H<sub>2</sub>.



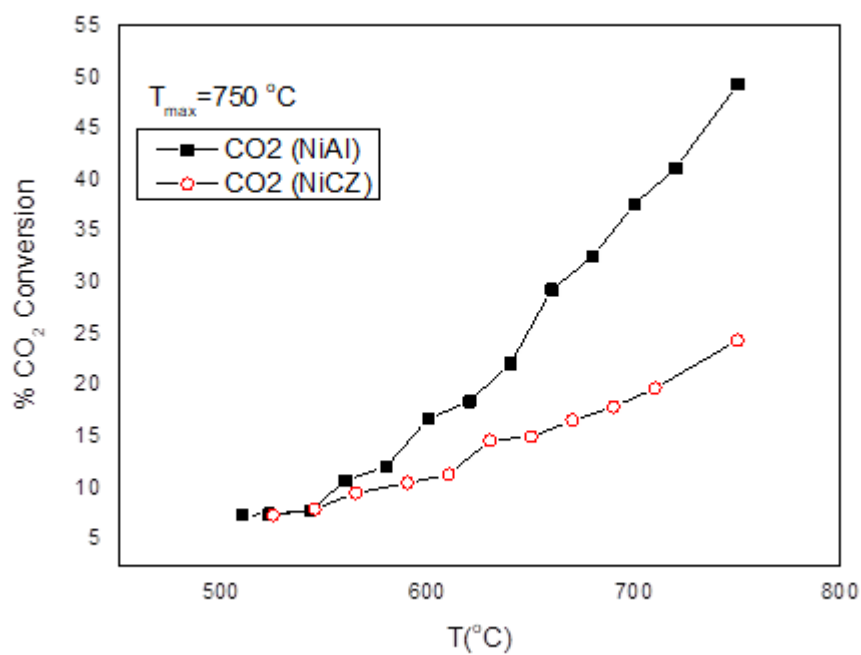


Διάγραμμα 6.4.1.4: Συγκριτικά διάγραμμα light off ως προς την απόδοση των καταλύτων 1% w.t Ir-10% w.t Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1% w.t Ir/10% w.t Ni/CZ και 1% w.t Ir/10% w.t Ni/ACZ, στη παραγωγή τους (%) σε μονοξείδιο του άνθρακα CO.

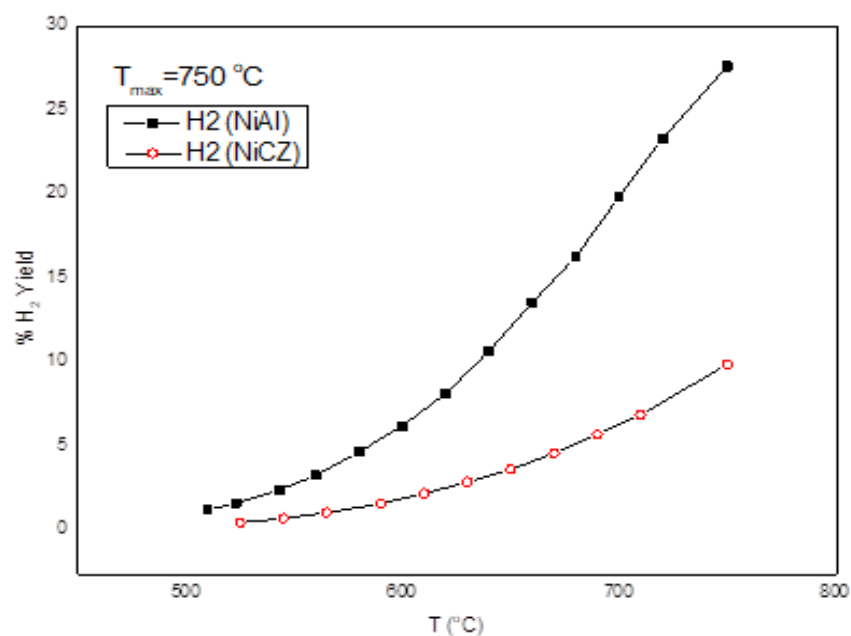
#### 6.4.2 Διαγράμματα καταλυτών Ni



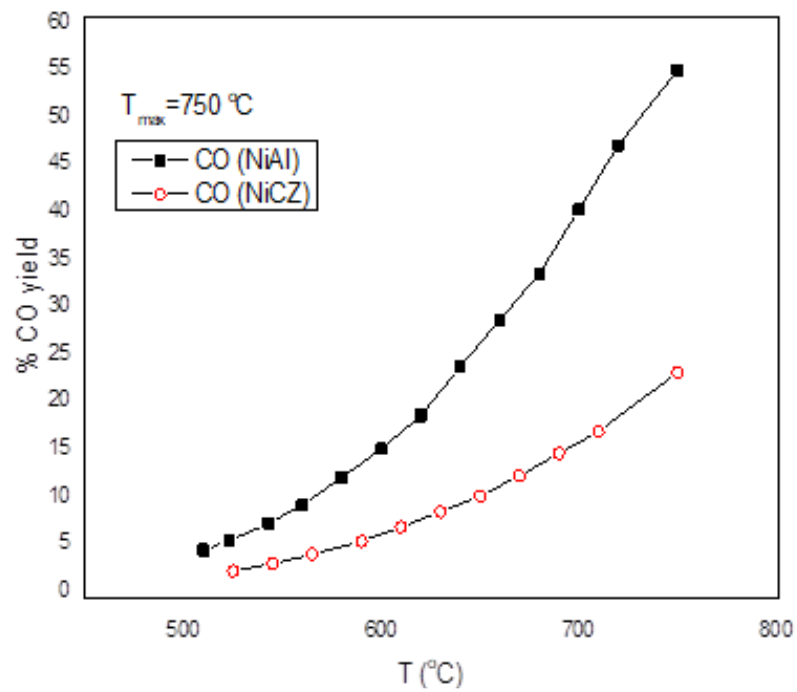
Διάγραμμα 6.4.2.1: Συγκριτικά διάγραμμα light off ως προς την απόδοση των καταλυτών 10% w.t Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  και 10% w.t Ni/CZ στη μετατροπή τους (%) σε μεθάνιο  $\text{CH}_4$ .



Διάγραμμα 6.4.2.2: Συγκριτικά διάγραμμα *light off* ως προς την απόδοση των καταλύτων 10% w.t Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 10% w.t Ni/CZ στη μετατροπή τους (%) σε διοξείδιο του άνθρακα CO<sub>2</sub>.



Διάγραμμα 6.4.2.3: Συγκριτικά διάγραμμα *light off* ως προς την απόδοση των καταλύτων 10% w.t Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 10% w.t Ni/CZ στη παραγωγή τους (%) σε υδρογόνο H<sub>2</sub>.



Διάγραμμα 6.4.2.4: Συγκριτικά διάγραμμα *light off* ως προς την απόδοση των καταλύτων 10% w.t  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  και 10% w.t  $\text{Ni}/\text{CZ}$  στη παραγωγή τους (%) σε μονοξείδιου του άνθρακα CO.

## Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα

Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν τα συμπεράσματα που διεξάγονται για την συμπεριφορά του μονομεταλλικού καταλύτη Ni και του διμεταλλικού καταλύτη Ni – Ir στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου και στηριζόμενοι σε τρεις διαφορετικούς φορείς ( $\gamma$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ACZ, CZ ) 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 οι οποίοι μελετήθηκαν ( $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $F_{\text{in}} = 100\text{ cc/min}$ ). Εκτός από το καταλύτη Ni στηριζόμενο σε φορέα αλούμινας-σύριας-ζirkόνιας (ACZ) ο οποίος δεν απέδωσε αποτελέσματα, οι άλλοι δύο εξεταζόμενοι καταλύτες Ni στηριζόμενοι σε αλούμινα ( $\gamma$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) και σύρια-ζirkόνια (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 ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}/\text{CZ}$  ) δεν έχουν ψηλά ποσοστά μετατροπών και παραγωγής, αλλά λίγο καλύτερος ως προς την απόδοσή του παρουσιάζεται ο  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Για τους διμεταλλικούς καταλύτες Ni – Ir όσο 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. Παρόλαυτά, ούτε σε αυτές τις περιπτώσεις καταλυτών υπάρχουν υψηλά ποσοστά μετατροπής και παραγωγής με τους καταλύτες Ni – Ir στηριζόμενους σε φορείς αλούμινας ( $\gamma$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) και αλούμινας-σύριας-ζirkόνιας (ACZ) αντίστοιχα, να παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Τέλος, ο καταλύτης Ni – Ir/CZ δεν έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προς τα ποσοστά μετατροπής και παραγωγής λόγω μη σωστής διαχείρισης.
- Όσον αφορά την 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 – Ir στηριζόμενος σε αλούμινα ( $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ακολουθεί με σχεδόν μικρή διαφορά ο καταλύτης Ni και αυτός σε στηριζόμενος σε αλούμινα ( $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Από την άλλη, οι καταλύτες Ni – Ir 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.
- Από τους καταλύτες που μελετήθηκαν φαίνεται ότι μετά την οξείδωση ενεργοποιούνται μόνο οι καταλύτες Ir-Ni/ACZ και Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Το γεγονός αποδεικνύει την ευκολία αναγέννησής τους.

## Κεφάλαιο 8: Βιβλιογραφία-Αναφορές

- [1] P.C.Jain. Greenhouse effect and climate change: Scientific basis and overview. Renewable energy 1993; 1481:93
- [2] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Detection of the Greenhouse Effect in the Observations
- [3] Η χημική ένωση του μήνα: Μεθάνιο, Ανακτήθηκε από: [http://chemicals/chem\\_CH4.htm](http://chemicals/chem_CH4.htm) (πρόσβαση: 16/07/2018)
- [4] What is the methane's contribution to global warming, Ανακτήθηκε από: <https://www.skepticalscience.com/methane-and-global-warming.htm> (πρόσβαση: 16/07/2018)
- [5] Χατζησυμεών Μ., 2006. Καταλυτική συμπεριφορά Ιριδίου και Ροδίου στη ξηρή αναμόρφωση του Μεθανίου: Επίδραση των φορέων Αλούμινας, Αλούμινας-Σύριας-Ζιρκόνιας και Σύριας-Ζιρκόνιας. Διπλωματική Εργασία. Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.
- [6] Φανουργιάκης Σ., 2016. Αναμόρφωση βιοαερίου σε προηγμένα καταλυτικά συστήματα. Μεταπτυχιακή Διατριβή. Πολυτεχνείο Κρήτης, Γενικό Τμήμα, Χανιά.
- [7] Κέντρο Εκπαίδευσης Έρευνας (ΚΚΕ), Το φαινόμενο του θερμοκηπίου, Ανακτήθηκε από: [http://www.kee.gr/perivallontiki/teacher6\\_4.html](http://www.kee.gr/perivallontiki/teacher6_4.html) (πρόσβαση: 17/07/2018)
- [8] Ιωάννης Β. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική Ρύπανση: επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες», Εκδόσεις Κλειδάριθμος. 2010, Αθήνα.
- [9] Jacob R.Ludwig, Corinna S.Schindler., 2017. Catalyst: Sustainable Catalysis. Chem 2,313-316
- [10] Ομογενής και ετερογενής κατάλυση Ανακτήθηκε από: <http://repository.kallipos.gr/bitstream/pdf> πρόσβαση: 24/07/2018)
- [11] Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, Ειδικά θέματα Καταλυτικών Επιφανειών και Καταλυτικών Διεργασιών για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές.

[12] Γενικά στοιχεία για το νικέλιο, Ανακτήθηκε από: [www.geo.auth.gr/courses/gmo/pdf/theory](http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/pdf/theory) (πρόσβαση: 06/09/2018)

[13] Y.Yentekakis, G.Goula, P.Panagiotopoulou, A.Katsoni, E.Diamantopoulos, D.Mantzavinos, A.Delimitris, 2015. Dry Reforming of Methane: Catalytic Performance and Stability of Ir Catalysis Supported on  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{2-\delta}$  (YSZ) or  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC) Supports. Top Catal (2015) 58:1228-1241

[14] Χημικό στοιχείο Ιρίδιο, Ανακτήθηκε από: <https://www.agora-xrysou.com/ιρίδιο/> (πρόσβαση: 06/09/2018)

[15] Monica Trueba, Stefano P.Trasatti, 2005 . $\gamma$ -Alumina as a Support of Catalyst: A review of Fundamental Aspects. Eur.J.Inorg. Chem, 3393-3403.

[16] Louise Samain, Aleksandr Jaworski, Mattias Eden, Danielle M.Ladd, Dong-Kyun Seo, F.Javier Garcia-Carcia, Ulrich Haussermann. Structural analysis of highly porous  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Journal of Solid State Chemistry 217 (2014), 1-8.

[17] Tiziano Montini, Michele Melchionna, Matteo Monai, Paolo Fornasiero. Fundamentals and Catalytic Applications of  $\text{CeO}_2$ -Based Materials. Chem.Rev.2016, 116, 5987-6041.

[18] P.Platta, P.Frankela, M.Gassb, R.Howellsb, M.Preuss. Finite element analysis of the tetragonal to monoclinic phase transformation during oxidation of zirconium. Journal of Nuclear Materials 454 (2014), 290-297

[19] Manoj B.Gawande, Rajesh K.Pandey and Randha V.Jayaram. Role of mixed metal oxides in catalysis science organic synthesis. Catal.Sci.Technol.2 (2012), 1113-1125

[20] Hongrui Liua, Lu Yaoa,b, Haithem Bel Hadj Taief a,c, Mourad Benzinaa,c, Patrick Da Costaa,, Maria Elena Gálvez. Natural clay-based Ni-catalysts for dry reforming of methane at moderate temperatures. Catalyst Today 306 (2018), 51-57

[21] Jianjun Guo, Hui Lou, Hong Zhao, Dingfeng Chai, Xiaoming Zheng. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinel. Applied Catalysis A: General 273 (2004), 75-82

[22] 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, Χανιά.

[23] Hyun Ook Seo. Recent Scientific Progress on Developing Supported Ni Catalysts for Dry ( $\text{CO}_2$ ) Reforming of Methane. Department of Chemistry and Energy Engineering, Sangmyung University, Seoul (2018)

- [24] Nor Fazila Khairudin, Mohd Farid Fahmi Sukri, Mehrnoush Khavarian , Abdul Rahman Mohamed. Understanding the performance and mechanism of Mg-containing oxides as support catalysts in the thermal dry reforming of methane. Beilstein J.Nanotechnol. 9 (2018), 1162-1183
- [25] Antonio C. D. Freitas, Reginaldo Guirardello. Thermodynamic analysis of methane reforming with CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> for hydrogen and synthesis gas production. School of Chemical Engineering, University of Campinas (UNICAMP)
- [26] S.C.Tsang, J.B.Claridge, M.L.H.Green. Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas. ELSEVIER Catalysis Today 23 (1995), 3-15
- [27] Zhoufeng B., Sonali D., Ming Hui W., Plaifa H., Prof. Dr. Sibudjing K. A Review on Bimetallic Nickel-Based Catalysts for CO<sub>2</sub> Reforming of Methane (2017)
- [28] Χημεία: Υδρογόνο, Ανακτήθηκε από: <https://scientificallytalking.com/hydrogen> (πρόσβαση: 23/09/2018)
- [29] Biofuel.ORG: What is Syngas, Ανακτήθηκε από: <http://biofuel.org.uk/what-is-syngas.html> (πρόσβαση:24/09/2018)
- [30] Joshua D. Mackaluso. The use of syngas derived from biomass and waste products to produce ethanol and hydrogen. Basic Biotechnology eJournal (2007)
- [31] Ana Paula. G. Peres, Betania H. Lunellia, Rubens Maciel Filho. Application of Biomass to Hydrogen and Syngas Production. AIDIC.32 (2013), 1974-9791
- [32]Κυψέλη καυσίμου (Fuel Cells), Ανακτήθηκε από: [www.garyfallidou.org/elc\\_prod/gr\\_fuel\\_cell.html](http://www.garyfallidou.org/elc_prod/gr_fuel_cell.html) (πρόσβαση:30/09/2019)
- [33]Δρ. Ματίνα Γούλα, Καθαρές τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας: Βιολογικές διεργασίες παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα.
- [34] Κ.Σ. Τριανταφυλλίδης, Προσρόφηση αερίων-Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας πορώδων υλικών με την μέθοδο BET