

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ



Μελέτη των καταλυτών νικελίου και νικελίου-  
ρουθηνίου με φορέα το υλικό SBA-15 στη ξηρή  
αναμόρφωση του μεθανίου προς παραγωγή αερίου  
σύνθεσης

Διπλωματική Εργασία

Γεώργιος Α. Παπαχρήστου

Εξεταστική επιτροπή:

Πασαδάκης Νικόλαος, καθηγητής (επιβλέπων)

Γεντεκάκης Ιωάννης, καθηγητής

Κομνίτσας Κωνσταντίνος, καθηγητής

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2021

*Αφιερώνεται στην οικογένειά μου.*

**Σημείωση:** Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που αναπτύσσονται στη παρούσα εργασία αφορούν τον συγγραφέα, και δεν αντιπροσωπεύουν απαραίτητα τις επίσημες θέσεις των μελών της εξεταστικής επιτροπής και γενικότερα του Πολυτεχνείου Κρήτης.

# Ευχαριστίες

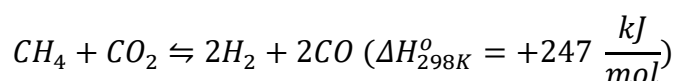
Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών της σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω τον κύριο καθηγητή Ιωάννη Γεντεκάκη για την ανάθεση του θέματος και για την ευκαιρία που μου έδωσε να εκπονήσω τη διπλωματική μου εργασία στο εργαστήριό του. Επίσης, ευχαριστώ τον κύριο Γιώργο Αρτεμάκη για τη βοήθεια που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της εκτέλεσης των πειραμάτων και για την άψογη συνεργασία που είχαμε. Επιπλέον ευχαριστώ τους κύριους καθηγητές Νικόλαο Πασαδάκη για την επίβλεψη της διπλωματικής εργασίας και Κωνσταντίνο Κομνίτσα για τη συμμετοχή στη τριμελή εξεταστική επιτροπή. Η εργασία αυτή σηματοδοτεί το τέλος των φοιτητικών μου χρόνων, συνεπώς δε θα μπορούσα να παραλείψω τις ευχαριστίες προς τους γονείς μου οι οποίοι με στήριζαν καθ' όλα αυτά τα χρόνια, και προς τους φίλους μου με τους οποίους ζήσαμε αξέχαστες στιγμές στα Χανιά.

Γεώργιος Α. Παπαχρήστου

# Περίληψη

Στη παρούσα διπλωματική εργασία, γίνεται μελέτη δύο καταλυτών ενός νικελίου και ενός νικελίου-ρουθηνίου υποστηριγμένων στο μεσοπορώδες υλικό SBA-15 στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, προκειμένου να προσδιοριστεί ποιος από τους δύο εμφανίζει καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά στην αντίδραση.

Η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου, είναι μία ενδόθερμη χημική αντίδραση, η οποία μετατρέπει δύο αέρια του θερμοκηπίου, δηλαδή το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα, σε αέριο σύνθεσης, δηλαδή υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα:



Η ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου αλλά και η συνεχής εξάντληση των συμβατικών μορφών ενέργειας, προσδίδουν ενδιαφέρον στην αντίδραση αυτή, μιας και από το παραγόμενο αέριο σύνθεσης μπορεί να απομονωθεί το υδρογόνο, το οποίο αποτελεί καθαρό καύσιμο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κυψέλες καυσίμου. Επίσης, η χρήση του αερίου σύνθεσης απευθείας σε κυψέλες καυσίμου μελετάται αρκετά. Η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου συνάδει με την ετερογενή κατάλυση, δηλαδή τη χρήση ορισμένων ουσιών που ονομάζονται καταλύτες (οι οποίες βρίσκονται σε διαφορετική φάση από τις ουσίες της αντίδρασης), με σκοπό να αυξήσουν το ρυθμό της αντίδρασης. Τα τελευταία χρόνια, χρησιμοποιούνται ευρέως μονομεταλλικοί καταλύτες νικελίου αλλά και διμεταλλικοί όπως νικελίου-ρουθηνίου στη συγκεκριμένη διεργασία, αφού τα ευγενή μέταλλα όπως το ρουθίνιο φαίνεται να λειτουργούν αποτελεσματικά ως προωθητές. Επίσης, το μεσοπορώδες υλικό SBA-15 σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, διαδραματίζει αποτελεσματικά το ρόλο του φορέα.

Οι δύο καταλύτες που μελετήθηκαν, είχαν σύσταση 5,87% wt Ni/SBA-15 και 3,0% wt Ru-4,13% wt Ni/SBA-15 και παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα χαρακτηρισμού των καταλυτών με τις μεθόδους BET

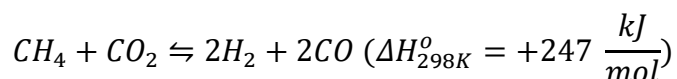
(Brunauer Emmet Teller), χημειορόφησης υδρογόνου και TPR (Temperature Programmed Reduction) υδρογόνου. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σταθερότητας προκειμένου να γίνει έλεγχος της καταλυτικής επίδοσης των δύο καταλυτών, υπό αναγωγικές αλλά και υπό οξειδωτικές συνθήκες. Η βασική αποδοτικότητα των καταλυτών εξετάστηκε μέσω των πειραμάτων κινητικής (light off), δηλαδή μέσω της μελέτης της εξάρτησης κάθε ποσοστού μετατροπής (των αντιδρώντων) και παραγωγής (των προϊόντων) από τη θερμοκρασία.

Μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, προέκυψε ότι ο μονομεταλλικός καταλύτης νικελίου σε SBA-15 παρουσίασε μεγαλύτερη σταθερότητα σε σχέση με τον διμεταλλικό καταλύτη νικελίου-ρουθηνίου σε SBA-15, και εμφάνισε μεγαλύτερη ενεργοποίηση μετά την οξείδωσή του. Η προωθητική δράση του ρουθηνίου φαίνεται μόνο στις πρώτες ώρες των πειραμάτων σταθερότητας.

# Abstract

In the present diploma thesis, two catalysts, one nickel-based and one nickel-ruthenium-based, both supported on the SBA-15 mesoporous silica in the dry reforming of methane are examined, in order to determine which one exhibits the best catalytic behavior.

The dry reforming of methane is an endothermic chemical reaction that converts two greenhouse gases, namely methane and carbon dioxide, into synthesis gas, namely hydrogen and carbon monoxide:



The aggravation of the greenhouse effect but also the continuous exhaustion of conventional forms of energy sources, add scientific interest to this reaction, since hydrogen, which is pure fuel and can be used in fuel cells, could be isolated from the synthesis gas produced. Also, the use of synthesis gas directly in fuel cells is continuously studied. The dry reforming of methane is consistent with heterogeneous catalysis, that is, the use of certain substances called catalysts (which are in a different phase from the reaction substances), in order to increase the rate of the reaction. In recent years, nickel monometallic catalysts as well as bimetallic ones such as nickel-ruthenium have been widely used in this process, since noble metals such as ruthenium appear to function effectively as promoters. Also, the SBA-15 mesoporous silica, according to the references, is really effective as a support.

The two catalysts examined here had a composition of 5,87% wt Ni/SBA-15 and 3,0% wt Ru-4,13% wt Ni/SBA-15 respectively and were constructed at the laboratory. Experiments were performed to characterize the catalysts using the BET (Brunauer Emmet Teller), hydrogen chemisorption and hydrogen TPR methods. Stability experiments were also performed to test the catalytic performance of the two catalysts, under both reducing and oxidizing conditions. The basic efficiency of the catalysts was

examined through kinetic experiments (light off), i.e. through the study of the dependence of each conversion percentage (of reactants) and yield percentage (of products) on temperature.

After execution of the experiments and processing of the results, it was found that the nickel monometallic catalyst supported on SBA-15 showed greater stability than the nickel-ruthenium bimetallic catalyst supported on SBA-15. The specific one also showed greater activation after oxidation. The promotional effect of ruthenium appears only in the first hours of the stability experiments.



# Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες .....	iii
Περίληψη.....	iv
Abstract .....	vi
Πίνακας περιεχομένων .....	viii
Κατάλογος εικόνων.....	x
Κατάλογος πινάκων.....	xi
Κατάλογος σχημάτων.....	xii
<b>Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή · Το ενεργειακό ζήτημα.....</b>	<b>1</b>
1.1 Σκοπός της εργασίας .....	1
1.2 Ο ορισμός της ενέργειας .....	2
1.3 Παραγωγή και κατανάλωση ενέργειας .....	3
1.4 Ορυκτά καύσιμα και ατμοσφαιρική ρύπανση.....	4
1.5 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ).....	5
<b>Κεφάλαιο 2: Το φαινόμενο του θερμοκηπίου.....</b>	<b>8</b>
2.1 Γενικά.....	8
2.2 Η συνεισφορά των αερίων του θερμοκηπίου στο φαινόμενο .....	11
2.3 Το διοξείδιο του άνθρακα .....	11
2.4 Το μεθάνιο.....	13
2.5 Αντιμετώπιση των εκπομπών μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα.....	14
<b>Κεφάλαιο 3: Το υδρογόνο ως εναλλακτικός φορέας ενέργειας.....</b>	<b>16</b>
3.1 Το υδρογόνο .....	16
3.2 Το αέριο σύνθεσης · Ένα ενδιαμέσο προϊόν παραγωγής υδρογόνου.....	17
3.3 Παραγωγή αερίου σύνθεσης-υδρογόνου.....	18
3.4 Κυψέλες καυσίμου .....	22

<b>Κεφάλαιο 4: Κατάλυση .....</b>	<b>25</b>
4.1 Βασικές αρχές και έννοιες της κατάλυσης.....	25
4.2 Ετερογενής κατάλυση .....	27
4.3 Κατάλυση και περιβάλλον .....	29
<b>Κεφάλαιο 5: Η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (DRM).....</b>	<b>30</b>
5.1 Γενικά.....	30
5.2 Η θερμοδυναμική της DRM.....	31
5.3 Οι μηχανισμοί και η κινητική της DRM .....	33
5.4 Το φαινόμενο της εναπόθεσης άνθρακα στη DRM .....	35
5.5 Το νικέλιο ως ενεργός φάση καταλύτη στη DRM .....	36
5.6 Τα ευγενή μέταλλα ως προωθητές καταλυτών στη DRM .....	38
5.7 Τα μεσοπορώδη υλικά ως φορείς καταλυτών στη DRM .....	39
<b>Κεφάλαιο 6: Πειραματικό μέρος .....</b>	<b>41</b>
6.1 Γενικά.....	41
6.2 Σύνθεση καταλυτών με βάση το υλικό SBA-15 .....	42
6.3 Χαρακτηρισμός καταλυτών με τις μεθόδους BET, χημειορόφησης υδρογόνου και TPR υδρογόνου .....	44
6.4 Πειραματική διάταξη .....	48
6.5 Πειραματική διαδικασία.....	53
<b>Κεφάλαιο 7: Αποτελέσματα και συζήτηση.....</b>	<b>55</b>
7.1 Υπολογισμός μετατροπής και παραγωγικότητας.....	55
7.2 Διαγράμματα πειραμάτων σταθερότητας.....	56
7.3 Συγκριτικά διαγράμματα πειραμάτων light off.....	57
7.4 Σύγκριση συμπερασμάτων σταθερότητας και light off .....	60
<b>Κεφάλαιο 8: Τελικά συμπεράσματα.....</b>	<b>61</b>
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>63</b>
<b>Παράρτημα.....</b>	<b>71</b>

# Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1.1 Λιγνιτική μονάδα ΔΕΗ (koutipandoras.gr) .....	4
Εικόνα 1.2 Γεωθερμικό πεδίο (koinignomi.gr).....	6
Εικόνα 5.1 Νικελίτης (195.134.76.37/quali/quali_C03_Ni.htm) .....	36
Εικόνα 5.2 Κρύσταλλοι ρουθηνίου (Wikipedia) .....	38
Εικόνα 6.1 Τμήματα μονάδας τροφοδοσίας (Τσίντζουρας (2020)) .....	48
Εικόνα 6.2 Αντιδραστήρας (Τσίντζουρας (2020)) .....	50
Εικόνα 6.3 Θερμοκρασία αντιδραστήρα (Τσίντζουρας (2020)).....	50
Εικόνα 6.4 Αριστερά: Μονάδα ανάλυσης, Δεξιά: Συνολική πειραματική διάταξη (Τσίντζουρας (2020)).....	52

# Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1.1 Ενεργειακά αποθέματα μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (Κατσαπρακάκης 2015) .....	4
Πίνακας 1.2 Ετήσια διαθέσιμα ποσά ΑΠΕ του πλανήτη (Κατσαπρακάκης (2015)).....	7
Πίνακας 2.1 Μέσος χρόνος ζωής αερίων, συμμετοχή στο φαινόμενο, μελλοντική συμμετοχή στο φαινόμενο (Γεντεκάκης (2010)) .....	9
Πίνακας 3.1 Σύγκριση αποτελεσματικότητας διαφόρων διεργασιών (Nikolaidis et. al (2016)).....	21
Πίνακας 6.1 Περιεκτικότητες καταλυτών.....	41
Πίνακας 6.2 Αποτελέσματα πειραμάτων BET .....	44
Πίνακας 6.3 Αποτελέσματα χημειορόφησης $H_2$ .....	45
Πίνακας 6.4 Αποτελέσματα πειραμάτων TPR $H_2$ .....	46
Πίνακας 6.5 Σύσταση και προέλευση αερίων.....	49

# Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 1.1 Παραγωγή έργου από άνθρωπο σε κίνηση (Κατσαπρακάκης (2015)).....	59
Σχήμα 2.1 Το φαινόμενο του θερμοκηπίου (kulturosupa.gr) .....	9
Σχήμα 2.2 Συγκεντρώσεις αερίων θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα από το 0 μέχρι το 2005 $\mu\text{X}$ (Κατσαφάδος et. al (2015)).....	10
Σχήμα 2.3 Μόριο διοξειδίου του άνθρακα (Wikipedia) .....	12
Σχήμα 2.4 Μόριο μεθανίου (Wikipedia) .....	13
Σχήμα 3.1 Άτομο υδρογόνου (Wikipedia).....	16
Σχήμα 3.2 Κατανομή αγοράς αερίου σύνθεσης (Chaouki et. al (2019)).....	18
Σχήμα 3.3 Διάταξη κυψέλης καυσίμου (Wikipedia) .....	23
Σχήμα 4.1 Πορεία αντιδράσεων με παρουσία καταλύτη και χωρίς (Ζουμπούλης et. al (2015)).....	26
Σχήμα 6.1 Διάγραμμα θερμοκρασίας συναρτήσει της κατανάλωσης $\text{H}_2$ .....	47
Σχήμα 6.2 Σχεδιάγραμμα συνολικής πειραματικής διάταξης (Χατζησυμεών (2016)) .....	52
Σχήμα 7.1 Σταθερότητα καταλύτη Ni/SBA-15 ως προς τον χρόνο και κατόπιν διαδοχικών αναγεννήσεων σε οξειδωτικές συνθήκες (παροχή 20%/O <sub>2</sub> /He στους 700 °C).....	56
Σχήμα 7.2 Σταθερότητα καταλύτη Ni-Ru/SBA-15 ως προς τον χρόνο και κατόπιν διαδοχικών αναγεννήσεων σε οξειδωτικές συνθήκες (παροχή 20%/O <sub>2</sub> /He στους 700 °C) .....	56
Σχήμα 7.3 Μετατροπή CH <sub>4</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Πειραματικές συνθήκες: ( $T_{\text{max}}=750\text{ }^\circ\text{C}$ , $W=30\text{ mg}$ , $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1/1$ , $F_t=60\text{ cc/min}$ ).....	58
Σχήμα 7.1 Μετατροπή CO <sub>2</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Πειραματικές συνθήκες: ( $T_{\text{max}}=750\text{ }^\circ\text{C}$ , $W=30\text{ mg}$ , $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1/1$ , $F_t=60\text{ cc/min}$ ).....	58
Σχήμα 7.5 Παραγωγικότητα του συστήματος σε $\text{H}_2$ ως προς την θερμοκρασία αντίδρασης. Πειραματικές συνθήκες: ( $T_{\text{max}}=750\text{ }^\circ\text{C}$ , $W=30\text{ mg}$ , $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1/1$ , $F_t=60\text{ cc/min}$ ) .....	59

Σχήμα 7.6 Παραγωγικότητα του συστήματος σε CO ως προς την θερμοκρασία αντίδρασης. Πειραματικές συνθήκες: ( $T_{\max}=750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $W=30\text{ mg}$ , $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1/1$ , $F_t=60\text{ cc/min}$ ).....	59
--	----

# Κεφάλαιο 1

## Εισαγωγή · Το ενεργειακό ζήτημα

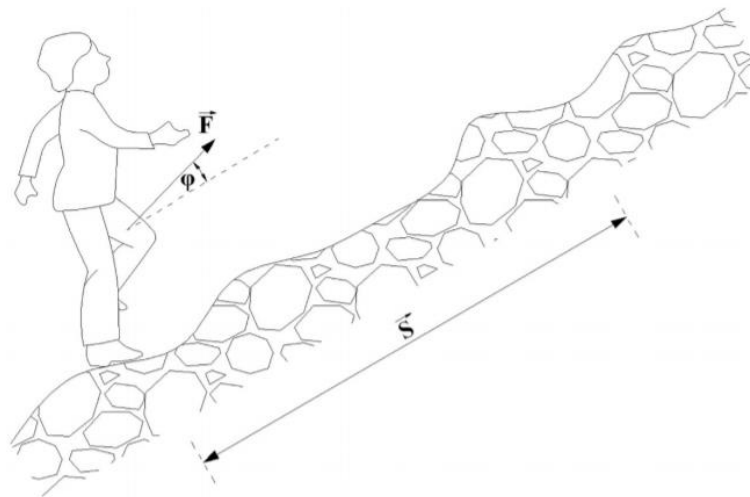
### 1.1 Σκοπός της εργασίας

Σκοπός της εργασίας αυτής, είναι να αναλύσει και να παρουσιάσει τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πειραματικό επίπεδο τη διεργασία «ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου» βασισμένη σε καταλύτες νικελίου (Ni) και νικελίου-ρουθηνίου (Ni-Ru) με φορέα το μεσοπορώδες υλικό SBA-15. Η ανάγκη της κοινωνίας για στροφή σε καθαρές μορφές ενέργειας σήμερα είναι μεγαλύτερη από ποτέ. Η διεργασία αυτή εμφανίζει μεγάλο βιομηχανικό αλλά και περιβαλλοντικό ενδιαφέρον μιας και μετατρέπει δύο αέριους ρύπους, το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) και το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) σε υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ) και μονοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ). Το παραγόμενο μίγμα αποτελούμενο από  $\text{H}_2$  και  $\text{CO}$  ονομάζεται αέριο σύνθεσης, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για τη παραγωγή χημικών προστιθέμενης αξίας και από το οποίο μπορεί επίσης να απομονωθεί το  $\text{H}_2$ . Το  $\text{H}_2$  αποτελεί καύσιμο πολλά υποσχόμενο για το μέλλον της ενέργειας μιας και είναι φιλικό προς το περιβάλλον και παράγεται εύκολα. Αξίζει να αναφερθεί ότι το  $\text{H}_2$  θεωρείται από πολλούς το καύσιμο του μέλλοντος και ήδη έχει αρχίσει να χρησιμοποιείται για τη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μία εισαγωγή στο ενεργειακό ζήτημα που αντιμετωπίζει η ανθρωπότητα, συγκεκριμένα δίνεται έμφαση στα προβλήματα που παρουσιάζουν τα συμβατικά καύσιμα και στη λύση που προσφέρουν οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

## 1.2 Ο ορισμός της ενέργειας

Η ενέργεια, μία θεμελιώδης έννοια της Φυσικής, και συγκεκριμένα ορίζεται ως η ικανότητα ενός σώματος ή συστήματος να παράγει έργο. Συνακόλουθα, έργο ορίζεται ως η ποσότητα ενέργειας που παράγεται ή καταναλώνεται από ένα σώμα κατά τη διάρκεια μιας μεταβολής στη κινητική του κατάσταση. Συνεπώς οι έννοιες ενέργεια και έργο είναι ισοδύναμες.

Αν και η ενέργεια είναι ένα φυσικό μέγεθος το οποίο είναι αρκετά απρόσιτο στις αισθήσεις και στην αντίληψη του ανθρώπου, με βάση αυτήν συνοδεύεται η κάθε μεταβολή στο φυσικό κόσμο. Για παράδειγμα, ένας άνθρωπος που περπατάει και διανύει μία συγκεκριμένη απόσταση, παράγει έργο, το οποίο σύμφωνα με τη κλασική μηχανική ισούται με το εσωτερικό γινόμενο της απόστασης που διανύει επί μία συνισταμένη δύναμη η οποία ασκείται πάνω στο ανθρώπινο σώμα. Η δύναμη αυτή παράγεται σαφώς από τον ίδιο τον άνθρωπο και το μυϊκό του σύστημα, και αντιστέκεται στη δύναμη του βάρους του και στις αντιστάσεις του εδάφους και του αέρα.



Σχήμα 1.1 Παραγωγή έργου από άνθρωπο σε κίνηση (Κατσαπρακάκης (2015))

Η αρχή διατήρησης της ενέργειας, βασική αρχή της Φυσικής, λέει ότι το αλγεβρικό άθροισμα όλων των μορφών ενέργειας που εμφανίζονται σε ένα απομονωμένο σύστημα διατηρείται σταθερό με τη πάροδο του χρόνου. Επομένως, η



ενέργεια δε παράγεται εκ του μηδενός ούτε μπορεί να χαθεί. Όμως, με την υλοποίηση διαφόρων αυθόρμητων, ή μη, φυσικοχημικών φαινομένων και μεταβολών, μπορεί να μετατραπεί από μία μορφή σε άλλη. Οι μορφές με τις οποίες μπορεί να εμφανιστεί η ενέργεια διακρίνονται σε μικροσκοπικές και μακροσκοπικές. Οι μικροσκοπικές, αφορούν τις μορφές ενέργειας τις οποίες εμπεριέχει η ύλη, όπως η ενέργεια μεταφοράς, δόνησης, περιστροφής αλλά και ενέργεια ηλεκτρονιακών σταθμών και ιδιοπεριστροφής, πυρηνική ενέργεια, ενέργεια χημικών δεσμών και λανθάνουσα ενέργεια. Όλες αυτές οι μορφές ενέργειας μαζί, χαρακτηρίζονται ως εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος. Από την άλλη, οι μακροσκοπικές μορφές ενέργειας, αφορούν τη κινητική ενέργεια, η οποία σχετίζεται με τη κίνηση του συνόλου του συστήματος ως προς ένα σημείο αναφοράς, και τη δυναμική ενέργεια πεδίων που σχετίζεται με τη θέση του συστήματος μέσα σε ένα πεδίο δυναμικού (βαρυτικό, μαγνητικό, ηλεκτρικό).

### 1.3 Παραγωγή και κατανάλωση ενέργειας

Η παραγωγή και η κατανάλωση της ενέργειας στη καθημερινότητά μας ξεκινά από τις αρχικές πηγές ενέργειας όπως είναι ο άνθρακας (C), το αργό πετρέλαιο, ο άνεμος, η ηλιακή ακτινοβολία και το φυσικό αέριο. Από αυτές τις ενεργειακές πηγές, μπορούν να παραχθούν μορφές ενέργειας με βασικότερη την ηλεκτρική. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σήμερα βασίζεται κυρίως στη χρήση συμβατικών καυσίμων όπως οι γαιάνθρακες, το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο, καθώς και στη πυρηνική ενέργεια σχάσιμων υλικών. Αυτές οι πηγές ενέργειας, οι οποίες ονομάζονται μη ανανεώσιμες διότι δεν αναπληρώνονται από φυσικές διεργασίες, ή αναπληρώνονται αρκετά αργά για τα ανθρώπινα μέτρα, θεωρούνται περιορισμένων προοπτικών και επιλεξιμότητας. Η παγκόσμια ενεργειακή κατανάλωση αυξάνεται συνεχώς, και η επάρκεια των αποθεμάτων πετρελαίου και γαιανθράκων προβλέπεται για λιγότερο από 80-100 χρόνια. Στο παρακάτω πίνακα (1.1) παρουσιάζονται τα ενεργειακά αποθέματα των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.



Εικόνα 1.1 Λιγνιτική μονάδα ΔΕΗ (koutipandoras.gr)

Πίνακας 1.1 Ενεργειακά αποθέματα μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (Κατσαπρακάκης 2015)

Πηγή ενέργειας	Αρχικό απόθεμα (ισοδύναμα βαρέλια αργού πετρελαίου)	Απόθεμα 2007 (ισοδύναμα βαρέλια αργού πετρελαίου)	Ποσοστιαία μείωση αποθέματος (%)
Αργό πετρέλαιο	2.200	1.208	45,09
Φυσικό αέριο	1.831	1.141	37,68
Γαιάνθρακας	4.084	2.958	27,57
Ουράνιο	519	339	34,68

## 1.4 Ορυκτά καύσιμα και ατμοσφαιρική ρύπανση

Εκτός από τη ταχύτατη εξάντλησή τους, τα ορυκτά καύσιμα επιδεινώνουν διάφορα περιβαλλοντικά φαινόμενα τα οποία καταστρέφουν ολοένα και περισσότερο το πλανήτη μας. Τέτοια φαινόμενα είναι το φαινόμενο του θερμοκηπίου και η καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος (ασπίδα του πλανήτη από την ακτινοβολία UV<sup>1</sup>).

<sup>1</sup> Υπεριώδης ακτινοβολία (UV), ονομάζεται η περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας της οποίας το μήκος κύματος στο κενό κυμαίνεται περίπου μεταξύ 380 και 60 nm.

Βασικότερο φαινόμενο από όσα προαναφέρθηκαν, είναι το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Όπως αναφέρεται από τον Γεντεκάκη (2010) «Ορισμένα αέρια της ατμόσφαιρας έχουν την ιδιότητα να επιτρέπουν τη διέλευση της ηλιακής ακτινοβολίας προς τη Γη, ενώ ταυτόχρονα παρεμποδίζουν και αντανακλούν προς το έδαφος σημαντικό ποσοστό της υπέρυθρης ακτινοβολίας που ανακλάται από την επιφάνεια της Γης». Αποτέλεσμά του φαινομένου είναι η σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας στην επιφάνεια του πλανήτη.

Το φαινόμενο «καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος», γνωστό και ως «τρύπα του όζοντος», είναι φανερό από την ονομασία ότι πρόκειται για τη μεγάλη σε έκταση και έντονη μείωση του στρώματος του όζοντος της στρατόσφαιρας πάνω από την Ανταρκτική. Οι διαστάσεις που έχει πάρει το φαινόμενο τα τελευταία χρόνια είναι μεγάλες, καθώς παρατηρείται ότι το στρατοσφαιρικό όζον μειώνεται και πάνω από κατοικημένες περιοχές.

## 1.5 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ)

Ως ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ), έχουν οριστεί οι πηγές ενέργειας οι οποίες είναι άφθονες στο περιβάλλον και ανανεώνονται με ρυθμό μεγαλύτερο από την κατανάλωση του ανθρώπου. Αποτελούν τις πρώτες μορφές ενέργειας που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος, πριν στραφεί στα ορυκτά καύσιμα. Εκτός από την αφθονία τους, είναι φιλικές προς το περιβάλλον. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός για την Προστασία του Περιβάλλοντος έχει ήδη στρέψει το ενδιαφέρον του προς τις ΑΠΕ από πλευράς έρευνας. Το ενδιαφέρον για τις ΑΠΕ εμφανίστηκε μετά το 1974 και τη πρώτη πετρελαϊκή κρίση, ενώ με την συνειδητοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των ορυκτών καυσίμων, παγιώθηκε. Οι βασικότερες ΑΠΕ αναφέρονται παρακάτω.

- 1. Αιολική ενέργεια:** Η αξιοποιήσιμη κινητική ενέργεια των αέριων μαζών με τη χρήση ανεμογεννητριών.
- 2. Βιομάζα:** Συνδέεται με την εκμετάλλευση των φυτικών προϊόντων και οργανικών αστικών ή βιομηχανικών αποβλήτων.

3. **Γεωθερμική ενέργεια:** Αφορά την εκμετάλλευση της φυσικής θερμικής ενέργειας της Γης που διαρρέει από το εσωτερικό του πλανήτη.
4. **Ηλιακή ή φωτοβολταϊκή ενέργεια:** Είναι η ενέργεια που προέρχεται από την ακτινοβολούμενη ενέργεια του ήλιου, η οποία μέσω φωτοβολταϊκών μετατρέπεται σε ηλεκτρική.
5. **Ενέργεια των ωκεανών:** Συνδέεται με την εκμετάλλευση της κινητικής ενέργειας των κυμάτων, των ρευμάτων των θαλασσών, των παλιρροιών και των θερμικών επιπέδων των υδάτων.
6. **Υδροηλεκτρική ενέργεια:** Πρόκειται για την εκμετάλλευση του τρεχούμενου νερού με σκοπό τη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.



Εικόνα 1.2 Γεωθερμικό πεδίο (koinignomi.gr)

Στο παρακάτω πίνακα (1.2) παρουσιάζονται τα ετήσια διαθέσιμα ποσά ΑΠΕ στο πλανήτη.

Πίνακας 1.2 Ετήσια διαθέσιμα ποσά ΑΠΕ του πλανήτη (Κατσαπρακάκης (2015))

Μορφή ενέργειας	Ετήσια διαθέσιμη ποσότητα (kWh)
Ηλιακή ενέργεια	$580.000 \cdot 10^{12}$
Ενέργεια ωκεανών	$70.000 \cdot 10^{12}$
Αιολική ενέργεια	$1.700 \cdot 10^{12}$
Υδροηλεκτρική ενέργεια	$18 \cdot 10^{12}$

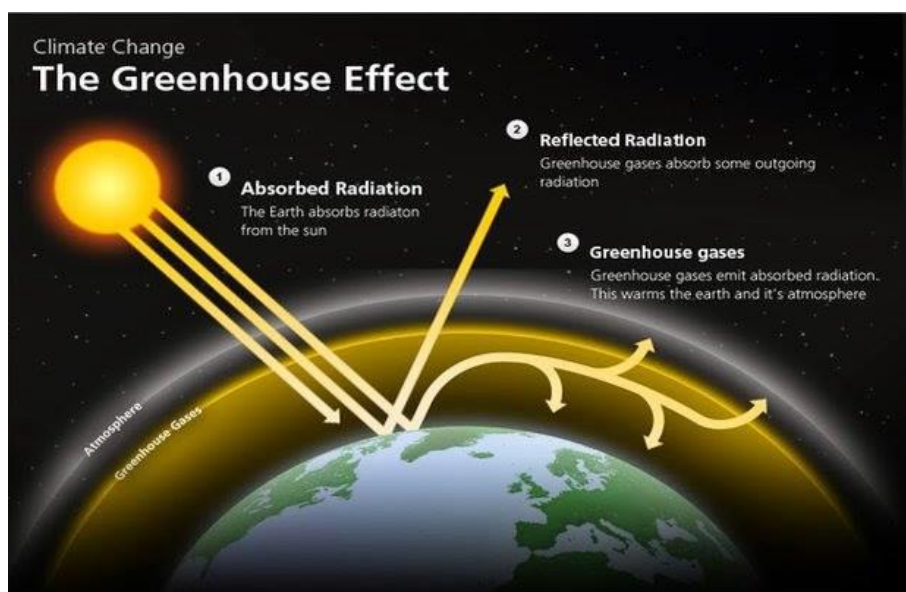
# Κεφάλαιο 2

## Το φαινόμενο του θερμοκηπίου

### 2.1 Γενικά

Η φράση «φαινόμενο του θερμοκηπίου» αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον Γάλλο μαθηματικό και φυσικό Joseph Fourier το 1824. Το 1896, ο Σουηδός χημικός Svante August Arrhenius έδωσε μία συνοπτική αλλά πλήρη περιγραφή του φαινομένου, όπως προαναφέρθηκε στο κεφάλαιο 1: «Ορισμένα αέρια της ατμόσφαιρας έχουν τη δυνατότητα να επιτρέπουν τη διέλευση της ηλιακής ακτινοβολίας προς τη Γη, ενώ ταυτόχρονα παρεμποδίζουν και αντανακλούν προς το έδαφος σημαντικό ποσοστό της υπέρυθρης ακτινοβολίας που ανακλάται από την επιφάνεια της Γης». Το αποτέλεσμα αυτού του φαινομένου, είναι η υπερθέρμανση του πλανήτη κοντά στην επιφάνειά του. Τα αέρια αυτά της ατμόσφαιρας, συντελούν ένα στρώμα το οποίο είναι διαπερατό από την ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος, και σχεδόν αδιαπέραστο από την ακτινοβολία μεγάλου μήκους κύματος που επανεκπέμπεται από την επιφάνεια της Γης. Αυτός ο μηχανισμός, διατηρεί τη θερμοκρασία της Γης σε επίπεδα ευόωνα για την ύπαρξη ζωής. Συγκεκριμένα η θερμοκρασία διατηρείται περίπου στους 15 °C, διαφορετικά θα ήταν κατά 35 °C χαμηλότερη.

Τα αέρια που συμμετέχουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, τα λεγόμενα «αέρια του θερμοκηπίου», είναι το CO<sub>2</sub> με ποσοστό συνεισφοράς 48%, οι υδρογονο-χλωροφθοράνθρακες ((H-)CFCs) με ποσοστό συνεισφοράς 18%, το CH<sub>4</sub> με ποσοστό συνεισφοράς 17%, το υποξείδιο του αζώτου (N<sub>2</sub>O) με ποσοστό συνεισφοράς 6% και τέλος το όζον (O<sub>3</sub>) και κάποια άλλα αέρια με ποσοστό συνεισφοράς 11%. Στο παρακάτω πίνακα προβάλλεται ο μέσος χρόνος ζωής του κάθε αερίου, η συμμετοχή του στο φαινόμενο, και μελλοντικές εκτιμήσεις.



Σχήμα 2.1 Το φαινόμενο του θερμοκηπίου (kulturosupa.gr)

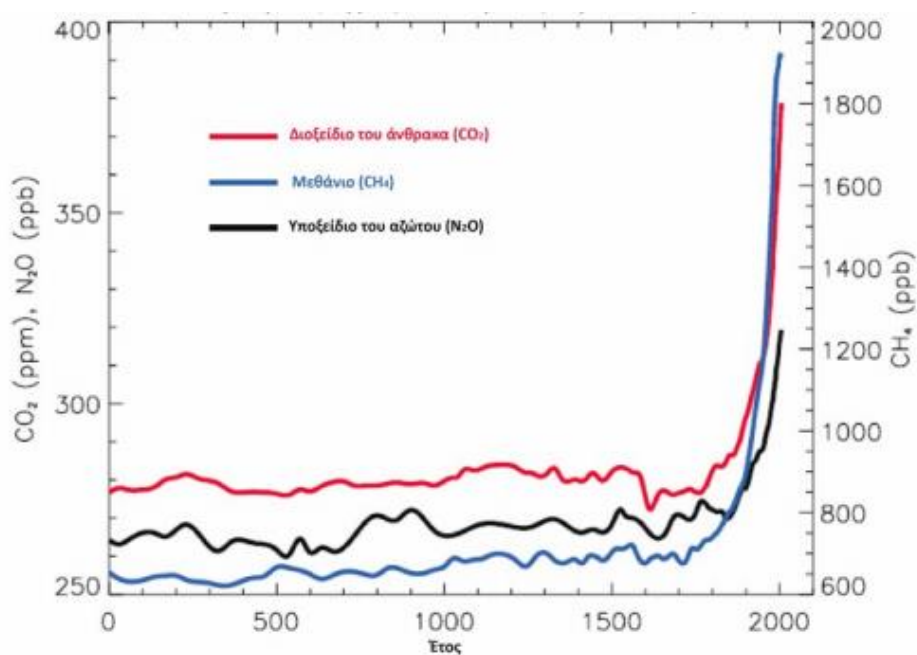
Πίνακας 2.1 Μέσος χρόνος ζωής αερίων, συμμετοχή στο φαινόμενο, μελλοντική συμμετοχή στο φαινόμενο (Γεντεκάκης (2010))

Αέριο	Μέσος χρόνος ζωής	% συμμετοχή στο Φ.Θ. (1998)	% συμμετοχή στο Φ.Θ. (εκτίμηση για το 2040)
CO <sub>2</sub>	200 χρόνια	48	37
CH <sub>4</sub>	11 χρόνια	17	12
N <sub>2</sub> O	120 χρόνια	6	9
O <sub>3</sub> και άλλα	3 ημέρες	11	20
CFC-11	65 χρόνια	18	22
CFC-12	110 χρόνια	-	-

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου υπήρχε πάντοτε και από μόνο του δεν είναι επιβλαβές. Το πρόβλημα είναι η συνεχής ενίσχυσή του λόγω της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Τα αέρια που αναφέρθηκαν παραπάνω, πλέον εμφανίζονται σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα. Συγκεκριμένα η συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> έχει αυξηθεί κατά 30% και του CH<sub>4</sub> σχεδόν κατά 100%. Μάλιστα, αν δεν παρθούν έγκαιρα κατάλληλα μέτρα για τη μείωση των εκπομπών των αερίων αυτών, το φαινόμενο θα πάρει πολύ μεγαλύτερες διαστάσεις σε λιγότερο από 50 χρόνια, και τα αποτελέσματά του θα είναι καταστροφικά για τον πλανήτη. Για παράδειγμα, αν συνεχιστούν οι



εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, η θερμοκρασία της Γης αναμένεται να αυξηθεί κατά 1,5 έως 6 °C! Αυτό θα επιφέρει την τήξη των πάγων της Αρκτικής και της Ανταρκτικής, άνοδο της στάθμης της θάλασσας κατά 0,5 m έως 1,5 m, σημαντικές αλλαγές στους κύκλους βροχοπτώσεων και χιονοπτώσεων, ακραία καιρικά φαινόμενα, ακόμα και μετακινήσεις πληθυσμών και φυσικά πολλά προβλήματα στη παγκόσμια οικονομία. Στο σχήμα 2.2 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα από το 0 μέχρι το 2005  $\mu\text{X}$ .



Σχήμα 2.2 Συγκεντρώσεις αερίων θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα από το 0 μέχρι το 2005  $\mu\text{X}$  (Κατσαφάδος *et. al* (2015))

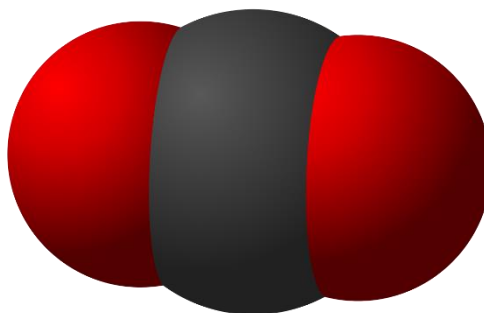


## 2.2 Η συνεισφορά των αερίων του θερμοκηπίου στο φαινόμενο

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο υποκεφάλαιο, τα βασικότερα αέρια του θερμοκηπίου είναι το  $\text{CO}_2$ , το  $\text{CH}_4$ , οι (H)CFCs και το  $\text{N}_2\text{O}$ . Τα αέρια αυτά, απορροφούν την υπέρυθρη ακτινοβολία της Γης και επανεκπέμπουν ένα ποσοστό αυτής πίσω στην επιφάνεια του πλανήτη (Σχήμα 2.1). Το φάσμα απορρόφησης των αερίων αυτών, εξαιτίας της δομής των μορίων τους, είναι τέτοιο, που τα καθιστά απορροφητικά. Σύμφωνα με τον Γεντεκάκη (2010) «την ανά μόριο απορροφητική ικανότητα του κάθε αερίου σε σύγκριση με αυτή του  $\text{CO}_2$  την ονομάζουμε απόδοση θερμοκηπίου του αερίου στο φαινόμενο». Σημειώνεται ότι η εξαιρετικά μικρή συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα ορισμένων από τα αέρια αυτά σε συνδυασμό με την εξαιρετικά υψηλή απόδοση θερμοκηπίου που παρουσιάζουν, προκαλεί την ίδια συνεισφορά όλων των αερίων στο φαινόμενο. Στη συνέχεια γίνεται λεπτομερής ανάλυση των αερίων  $\text{CO}_2$  και  $\text{CH}_4$ , δηλαδή των αερίων του θερμοκηπίου που μελετώνται στην παρούσα εργασία.

## 2.3 Το διοξείδιο του άνθρακα

Το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), είναι μία χημική ένωση αποτελούμενη από δύο άτομα οξυγόνου ( $\text{O}_2$ ) τα οποία ενώνονται με ομοιοπολικό δεσμό με ένα άτομο C. Η περιεκτικότητά του σε C είναι 27,3% w/w και σε  $\text{O}_2$  72,7% w/w. Είναι μία από τις βασικότερες ενώσεις που υπάρχουν στη γήινη ατμόσφαιρα. Σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είναι άχρωμο, άγευστο και άοσμο.



Σχήμα 2.3 Μόριο διοξειδίου του άνθρακα (Wikipedia)

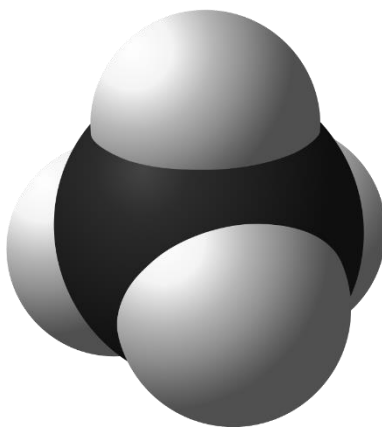
Το  $\text{CO}_2$  αποτελεί το σημαντικότερο αέριο του θερμοκηπίου. Τα άτομα του  $\text{CO}_2$  συνδέονται με σχετικά χαλαρούς δεσμούς. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη ταλάντωση του μορίου λόγω της απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας. Τελικά, η ακτινοβολία αυτή επανεκπέμπεται από το ταλαντευόμενο μόριο και απορροφάται από κάποιο άλλο μόριο αερίου του θερμοκηπίου. Όπως αναφέρουν οι Κατσαφάδος et. al (2015), «αυτός ο κύκλος απορρόφησης-εκπομπής-απορρόφησης συμβάλλει στο να διατηρείται η θερμότητα, μονώνοντας αποτελεσματικά τη γήινη επιφάνεια από το ψύχος του διαστήματος».

Η καύση ορυκτών καυσίμων, κυρίως από τη τσιμεντοβιομηχανία, έχει προκαλέσει περίπου το 75% της αύξησης του  $\text{CO}_2$  στην ατμόσφαιρα από τη προβιομηχανική εποχή. Επίσης, η αποψίλωση των δασών συνδεδεμένη με τη καύση της βιομάζας και η μεταβολή των αγροτογεωργικών μεθόδων καλλιέργειας, συμβάλλουν στο γεγονός αυτό. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων 25 ετών, το  $\text{CO}_2$  της ατμόσφαιρας έχει αυξηθεί από 3,2 σε 4,1 Gt C. Σημειώνεται ότι 1 Gt C ισοδυναμεί με 3,27 Gt  $\text{CO}_2$ . Η αναλογία των βαρέων με τα ελαφριά άτομα C, η οποία έχει μεταβληθεί με τέτοιο τρόπο που οφείλεται αποκλειστικά στα ορυκτά καύσιμα, δείχνει ότι η αύξηση του αερίου στην ατμόσφαιρα προέρχεται αποκλειστικά από ανθρωπογενείς παράγοντες. Επιπρόσθετα, επειδή το  $\text{O}_2$  καταναλώνεται με την αύξηση της ατελούς καύσης των ορυκτών καυσίμων, η αναλογία του  $\text{O}_2$  με το άζωτο ( $\text{N}_2$ ) στην ατμόσφαιρα έχει ελαττωθεί, λόγω της αύξησης του  $\text{CO}_2$ . Τέλος, η σχετική συγκέντρωση μιας βαριάς δομής C, του άνθρακα-13 ( $\text{C-13}$ ) ο οποίος βρίσκεται σε αφθονία στους ωκεανούς και στις ηφαιστειακές-γεωθερμικές εκπομπές, έχει πρόσφατα μειωθεί. Αυτό το γεγονός δείχνει ότι ο επιπλέον C προέρχεται κυρίως από τα ορυκτά καύσιμα.

Οι πηγές και οι απορροφητές του CO<sub>2</sub> είναι διάφορες φυσικές διεργασίες, όπως η φωτοσύνθεση, η αναπνοή και οι ανταλλαγές με την επιφάνεια της θάλασσας. Οι ανταλλαγές μεταξύ ξηράς και ατμόσφαιρας, ετησίως, είναι περίπου 120 Gt C ενώ οι ανταλλαγές μεταξύ θάλασσας και ατμόσφαιρας, ετησίως, είναι περίπου 90 Gt C. Αυτοί οι φυσικοί απορροφητές, αποδίδουν μία μικρή απορρόφηση ποσότητας CO<sub>2</sub> περίπου 3,3 Gt C τα τελευταία 15 χρόνια, και απορροφούν σχεδόν τη μισή από τη ποσότητα του CO<sub>2</sub> που παράγεται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες.

## 2.4 Το μεθάνιο

Το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>), είναι δυαδική οργανική χημική ένωση. Το μόριό του συντελείται από ένα άτομο C και τέσσερα άτομα H. Ανήκει στα αλκάνια, δηλαδή στους άκυκλους κορεσμένους υδρογονάνθρακες (CH<sub>s</sub>) και είναι η απλούστερη (σταθερή) οργανική ένωση. Σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, είναι άχρωμο και άοσμο αέριο με κρίσιμη θερμοκρασία -82,6 °C. Χρησιμοποιείται ως καύσιμο για τη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και για την οικιακή θέρμανση.



Σχήμα 2.4 Μόριο μεθανίου (Wikipedia)

Το CH<sub>4</sub> είναι 21 φορές πιο δραστικό από το CO<sub>2</sub> στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Όμως, οι εκπομπές CH<sub>4</sub> από φυσικές πηγές υπερνικούν τις εκπομπές από την ανθρώπινη δραστηριότητα. Οι ανθρωπογενείς εκπομπές CH<sub>4</sub>, προέρχονται από γεωργικές δραστηριότητες καθώς και από την εξόρυξη και διανομή του φυσικού αερίου. Μεταξύ 1960 και 1999, παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης του CH<sub>4</sub>

κατά μέσο όρο 6 φορές γρηγορότερα από οποιαδήποτε άλλη τεσσαρακονταετία για τα τελευταία 2.000 χρόνια. Όπως αναφέρουν οι Κατσαφάδος et. al (2015), «από το 1750 τα επίπεδα του CH<sub>4</sub> αυξήθηκαν σχεδόν εκθετικά με τον χρόνο, αγγίζοντας τα 1650 ppb στα μέσα του 1980 και τα 1803 ppb το 2011». Τη περίοδο 1980-2000 η αύξηση του CH<sub>4</sub> στην ατμόσφαιρα έπεσε σχεδόν στο μηδέν. Πρόσφατα, το 2006, παρατηρήθηκε μία αύξηση του CH<sub>4</sub>.

Οι φυσικές πηγές CH<sub>4</sub> είναι οι υγρότοποι, οι τερμίτες, οι ωκεανοί, η χλωρίδα και οι υδρίτες του CH<sub>4</sub>. Θεωρούνται υπαίτιες για το 30% των συνολικών εκπομπών. Οι υγρότοποι, οι οποίοι αποτελούν και τη κυριότερη πηγή, εκπέμπουν κατ' εκτίμηση περίπου 100 με 200 Tg/year CH<sub>4</sub>. Το υπόλοιπο 70% των εκπομπών αποδίδεται στον ανθρώπινο παράγοντα. Ένας απορροφητής του ατμοσφαιρικού CH<sub>4</sub> είναι τα μεθανοτροφικά βακτήρια που υπάρχουν στο έδαφος.

## 2.5 Αντιμετώπιση των εκπομπών μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα

Σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν, η ανάγκη για περιορισμό της ενίσχυσης του φαινομένου του θερμοκηπίου κρίνεται αναγκαία. Στο υποκεφάλαιο αυτό, γίνεται μία συνοπτική αναφορά στα μέτρα που πρέπει να ληφθούν προκειμένου να αντιμετωπιστούν οι εκπομπές των αερίων CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>.

Το CO<sub>2</sub>, εμφανίζει το μεγαλύτερο πρόβλημα όσον αφορά τον περιορισμό των εκπομπών του, μιας και συνδέεται με πολλές ανθρώπινες δραστηριότητες με κυριότερες τις τεχνολογίες παραγωγής προϊόντων και τη παραγωγή ενέργειας. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με την αποψίλωση δασών (τα οποία αποτελούν απορροφητές CO<sub>2</sub>) και την αύξηση του γήινου πληθυσμού, προσδίδει μεγάλες διαστάσεις στο ζήτημα. Οι ΑΠΕ έρχονται να δώσουν λύση, και κατόπιν η ελάττωση της καύσης CHs για τη παραγωγή ενέργειας έχει αρχίσει ήδη να πραγματοποιείται. Τα κράτη-μέλη του Ο.Η.Ε. προσπαθούν με κάθε τρόπο να περιορίσουν τις εκπομπές CO<sub>2</sub>, ενώ η επιστημονική κοινότητα αναζητεί μεθόδους και τεχνολογίες αντιμετώπισής τους.

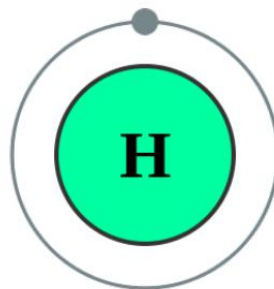
Το  $\text{CH}_4$ , όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο υποκεφάλαιο, εμφανίζει δραστικότητα 21 φορές μεγαλύτερη από αυτή του  $\text{CO}_2$  στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Όμως, η χρήση του ως καύσιμο είναι η λιγότερο περιβαλλοντικά επιβλαβής αφού η παραγωγή  $\text{CO}_2$  κατά τη καύση του είναι η μικρότερη σε σχέση με τα άλλα ορυκτά καύσιμα. Συνεπώς, για να περιοριστεί η ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου όσον αφορά το  $\text{CH}_4$ , είναι θεμιτό να ελαττωθούν οι μη ελεγχόμενες πηγές έκλυσης  $\text{CH}_4$ , δηλαδή οι αναερόβιες ζυμώσεις, αλλά και η προώθηση του φυσικού αερίου ως καύσιμο.

# Κεφάλαιο 3

## Το υδρογόνο ως εναλλακτικός φορέας ενέργειας

### 3.1 Το υδρογόνο

Το υδρογόνο ( $H_2$ ) είναι αμέταλλο χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 1. Αποτελεί το ελαφρύτερο στοιχείο του περιοδικού πίνακα. Η μονοατομική αλλομορφή του ( $H_1$ ) είναι η αφθονότερη χημική ουσία στο σύμπαν. Σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, το χημικώς καθαρό  $H_2$  είναι άχρωμο, άοσμο, άγευστο, μη τοξικό, και εύφλεκτο διατομικό αέριο. Αν και υπάρχει σε αφθονία στη φύση, συνήθως εμφανίζεται σε χημικές ενώσεις. Τέτοιες ενώσεις είναι φυσικά το νερό ( $H_2O$ ), η αμμωνία ( $NH_3$ ), τα οξέα, τα υδροξείδια και οι CHs.



Σχήμα 3.1 Άτομο υδρογόνου (Wikipedia)

Το  $H_2$  αποτελεί ένα οικονομικά αποδοτικό και καθαρό καύσιμο για τη μελλοντική οικονομία, αφού είναι άφθονο, ελαφρύ, βιώσιμο, μη τοξικό και φιλικό προς το περιβάλλον (η καύση του αποδίδει μόνο  $H_2O$ ). Μπορεί να αποθηκευτεί και να

χρησιμοποιηθεί στα μέσα μεταφοράς, σε συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με κυψέλες καυσίμου, καθώς και σε μηχανές εσωτερικής καύσεως. Τα ποσά της ενέργειας που είναι αποθηκευμένα στο  $H_2$  είναι εκπληκτικά, μιας και 1 kg  $H_2$  αντιστοιχεί σε περίπου 120 MJ (~33,33 kWh) ενέργειας.

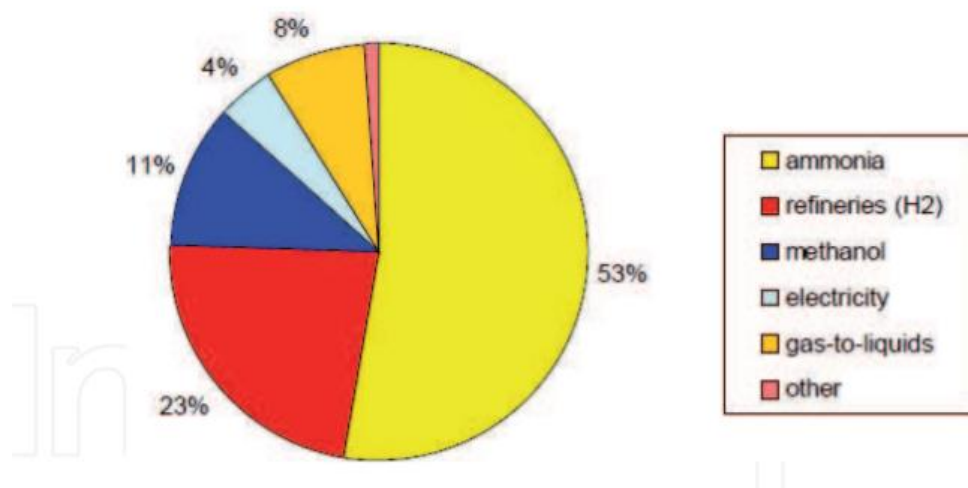
Το όραμα για έναν κόσμο καθαρής ενέργειας, καθιστά το  $H_2$  πρωτοπόρο φορέα αυτής. Σύμφωνα με τους Abe et. al (2019), «η χρήση του  $H_2$  θα επιφέρει μεγαλύτερη ασφάλεια, βιωσιμότητα, μείωση της ρύπανσης, βελτίωση της ποιότητας του αέρα καθώς και ώθηση στην ανάπτυξη της παγκόσμιας οικονομίας». Για τους παραπάνω λόγους, έχει αναπτυχθεί μία ιδέα, η λεγόμενη «οικονομία υδρογόνου», όπου το  $H_2$  θα αποτελεί το πρωταρχικό πυλώνα της ενέργειας. Ο κύριος σκοπός της οικονομίας υδρογόνου είναι η αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων από το  $H_2$  και η παραγωγή του από άμεσα διαθέσιμες ενεργειακές πηγές. Αν και τα κόστη παραγωγής, αποθήκευσης και μεταφοράς του  $H_2$  είναι υψηλά, τα πλεονεκτήματα μίας ενδεχόμενης οικονομίας υδρογόνου έχουν στρέψει πολλές κυβερνήσεις χωρών στη διερεύνηση αυτού του ενεργειακού συστήματος.

### 3.2 Το αέριο σύνθεσης · Ένα ενδιάμεσο προϊόν παραγωγής υδρογόνου

Το αέριο σύνθεσης, είναι ένα αέριο μίγμα αποτελούμενο κυρίως από  $H_2$ , CO αλλά και από  $CO_2$ . Το όνομά του οφείλεται στη χρήση του ως ενδιάμεση πηγή για την παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου. Συνήθως, παράγεται μέσω αεριοποίησης του C και χρησιμοποιείται για τη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Στο παρελθόν, έχει χρησιμοποιηθεί για την αντικατάσταση της βενζίνης, όταν τα αποθέματά της ήταν περιορισμένα. Επίσης, το αέριο σύνθεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ενδιάμεση πηγή παραγωγής  $H_2$ .

Το αέριο σύνθεσης, αποτελεί ένα ουσιώδες ενδιάμεσο προϊόν. Όπως αναφέρουν οι Chaouki et. al (2019), «κάθε χρόνο παρασκευάζονται περίπου 6 EJ αερίου σύνθεσης στο κόσμο, τα οποία είναι περίπου το 2% της παγκόσμιας ενεργειακής κατανάλωσης». Η βιομηχανία  $NH_3$  έχει κατακυριεύσει τη παγκόσμια αγορά όσον αφορά τη χρήση του αερίου σύνθεσης. Στο σχήμα 3.2 παρουσιάζεται η κατανομή της αγοράς του αερίου

σύνθεσης, όπου φαίνεται ότι και η παραγωγή μεθανόλης ( $\text{CH}_4\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) κατέχει σημαντικό ποσοστό.



Σχήμα 3.2 Κατανομή αγοράς αερίου σύνθεσης (Chaouki et. al (2019))

Η παραγωγή του  $\text{H}_2$  από το αέριο σύνθεσης ώστε να χρησιμοποιηθεί σε κυψέλες καυσίμου, γίνεται μέσω μίας διεργασίας η οποία ονομάζεται μετατόπιση υδραερίου (WGS,  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) και μπορεί να μειώσει το ποσοστό του CO μέχρι και στο 1%. Άλλες διεργασίες απομάκρυνσης του CO είναι η μεθανοποίηση, η επιλεκτική διασπορά  $\text{H}_2$  μέσω μεμβρανών και η εκλεκτική οξείδωση του CO.

### 3.3 Παραγωγή αερίου σύνθεσης-υδρογόνου

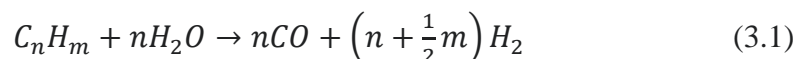
Η χημική βιομηχανία σήμερα χρησιμοποιεί κυρίως το  $\text{H}_2$  για τη παραγωγή  $\text{NH}_3$  και  $\text{CH}_4\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Η συνεχής ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου, έχει οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι το  $\text{H}_2$  θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο στο άμεσο μέλλον λόγω της φιλικότητάς του προς το περιβάλλον. Μπορεί να παραχθεί από διάφορες διεργασίες, από πηγές ανανεώσιμες αλλά και μη ανανεώσιμες. Τα ορυκτά καύσιμα, αποτελούν τη βασικότερη πηγή παραγωγής  $\text{H}_2$  στις μέρες μας. Διεργασίες όπως η αναμόρφωση φυσικού αερίου με ατμό μελετώνται αρκετά από την



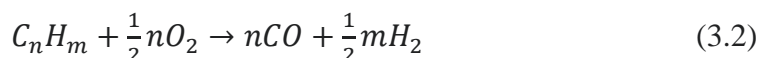
επιστημονική κοινότητα και πρόκειται να αξιοποιηθούν περισσότερο. Μία ακόμη διεργασία παραγωγής  $H_2$  είναι η ηλεκτρόλυση του  $H_2O$ , η οποία όμως απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας για να υλοποιηθεί. Παρακάτω αναλύονται ορισμένες από τις διεργασίες παραγωγής  $H_2$  (πέραν της ξηρής αναμόρφωσης του  $CH_4$  η οποία αναλύεται εκτενώς στο κεφάλαιο 5) όσο από ανανεώσιμες πηγές τόσο και από μη ανανεώσιμες.

### Παραγωγή από ορυκτά καύσιμα:

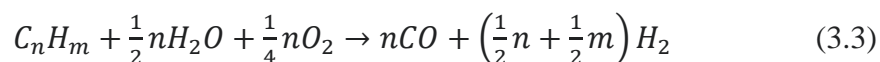
1. **Αναμόρφωση CHs με ατμό (steam reforming, SR):** Μετατρέπει CHs και ατμό σε  $H_2$  και  $CO$ .



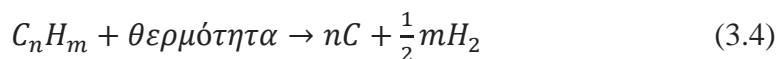
2. **Μερική οξείδωση CHs (partial oxidation, POX):** Μετατρέπει  $O_2$  και CHs σε  $H_2$  και  $CO$ .



3. **Αυτοθερμική αναμόρφωση CHs (autothermal reforming, ATR):** Προσθέτει ατμό στην μερική οξείδωση CHs.

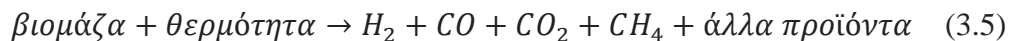


4. **Πυρόλυση CHs:** Αποτελεί μία διεργασία κατά την οποία το  $H_2$  παράγεται από τον ίδιο τον CH και μόνο, μετά από θερμική διάσπαση.

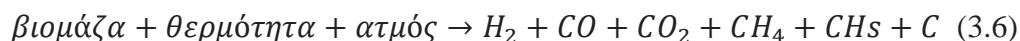


### Παραγωγή από ανανεώσιμες πηγές:

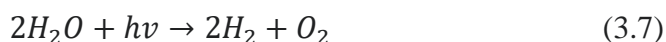
1. **Πυρόλυση βιομάζας:** Είναι μία θερμοχημική διεργασία κατά την οποία η βιομάζα καίγεται σε θερμοκρασίες της τάξεως των 650-800 K και πιέσεις 0,1-0,5 MPa απουσία O<sub>2</sub> για τη παραγωγή H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> και άλλων προϊόντων.



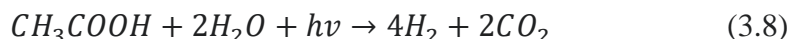
2. **Αεριοποίηση βιομάζας:** Η βιομάζα αντιδρά σε υψηλή θερμοκρασία (>1000 K) με ατμό, παράγοντας H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> και άλλους CHs.



3. **Βιο-φωτόλυση:** Είναι μία βιολογική διεργασία κατά την οποία πράσινα φύκια διαχωρίζουν τα μόρια του H<sub>2</sub>O σε ιόντα H<sub>2</sub> και O<sub>2</sub> μέσω της φωτοσύνθεσης.



4. **Φώτο-ζύμωση:** Είναι μία ακόμα βιολογική διεργασία η οποία πραγματοποιείται υπό συνθήκες N<sub>2</sub> χρησιμοποιώντας ηλιακή ενέργεια και οργανικά οξέα.



5. **Σκοτεινή ζύμωση:** Χρησιμοποιεί αναερόβια βακτήρια σε συνδυασμό με υποστρώματα πλούσια σε υδατάνθρακες όπως η γλυκόζη (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) υπό σκοτεινές συνθήκες και απουσίας O<sub>2</sub>.



- 6. Ηλεκτρόλυση του H<sub>2</sub>O:** Αποτελεί τη πιο γνωστή μέθοδο παραγωγής H<sub>2</sub>, και βασίζεται στη διάσπαση του H<sub>2</sub>O μέσω ηλεκτρικού ρεύματος. Άλλες μέθοδοι διάσπασης του H<sub>2</sub>O αποτελούν η θερμόλυση και η φώτο-ηλεκτρόλυση.



Από όλες τις παραπάνω μεθόδους, η πιο αποδοτική από οικονομικής άποψης είναι η SR. Επίσης, απαιτεί τη χαμηλότερη θερμοκρασία για να πραγματοποιηθεί χωρίς τη παρουσία O<sub>2</sub>, ακολουθούμενη από τις ATR και POX. Η πυρόλυση CH<sub>4</sub>, είναι εύκολα διαχειρίσιμη όσον αφορά την επεξεργασία των προϊόντων της, αφού ο C είναι το μόνο προϊόν της που απαιτεί επεξεργασία. Αυτές οι διεργασίες παρουσιάζουν τα περισσότερα πλεονεκτήματα αν αναλογιστεί κανείς ότι παράγουν H<sub>2</sub> από ήδη υπάρχουσες υποδομές μελετημένες ευρέως από την επιστημονική κοινότητα. Επιπροσθέτως, όπως αναφέρουν οι Nikolaidis et. al (2016), «παρουσιάζουν μία πιο αποτελεσματική μετατροπή ενέργειας (μέχρι 85%) σε σχέση με τις διεργασίες παραγωγής H<sub>2</sub> από ανανεώσιμες πηγές, γεγονός που τις καθιστά πιο βιώσιμες». Στο παρακάτω πίνακα (3.1) προβάλλεται μία σύγκριση της αποτελεσματικότητας των διαφόρων διεργασιών.

Πίνακας 3.1 Σύγκριση αποτελεσματικότητας διαφόρων διεργασιών (Nikolaidis et. al (2016))

Διεργασία	Αποτελεσματικότητα (%)
SR	74-85
POX	60-75
ATR	60-75
Πυρόλυση CH <sub>4</sub>	-
Πυρόλυση βιομάζας	35-50
Αεριοποίηση βιομάζας	-
Βιο-φωτόλυση	10
Σκοτεινή ζύμωση	60-80
Φώτο-ζύμωση	0,1
Ηλεκτρόλυση	40-60
Θερμόλυση	20-45
Φώτο-ηλεκτρόλυση	0,06

### 3.4 Κυψέλες καυσίμου

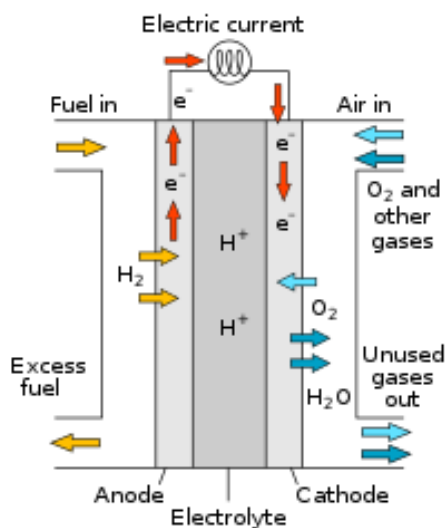
Οι κυψέλες καυσίμου, γνωστές και ως κελιά ή κυψελίδες καυσίμου, θεσπίστηκαν ως ιδέα από τον sir William Grove το 1839. Αποτελούν ηλεκτροχημικές διατάξεις οι οποίες έχουν τη δυνατότητα μετατροπής της χημικής ενέργειας εξώθερμων αντιδράσεων σε ηλεκτρική, αλλά και ένα μικρό ποσοστό αυτής σε θερμότητα. Η μετατροπή αυτή γίνεται χωρίς τη κλασσική στοιχειοθεσία σύμφωνα με την οποία υπάρχει στάδιο μετάβασης από θερμική και μηχανική ενέργεια. Οι κυψέλες καυσίμου λειτουργούν με τρόπο φιλικό προς το περιβάλλον, και επιτυγχάνουν αποδόσεις >70%.

Ανακαλύφθηκαν στα μέσα της βιομηχανικής επανάστασης, όμως, ευρύτερες μελέτες άρχισαν να πραγματοποιούνται 150 χρόνια αργότερα. Σήμερα, σύμφωνα με προβλέψεις, οι κυψέλες καυσίμου συνιστούν μετατροπείς ενέργειας που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν αρκετά στο μέλλον. Οι κατηγορίες κυψελών καυσίμου που βρίσκονται σε συνεχή παραγωγική διαδικασία είναι οι εξής:

1. Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFCs)
2. Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFCs)
3. Κυψέλες μεμβρανών ανταλλαγής πρωτονίων (PEM-FCs)
4. Κυψέλες τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFCs)
5. Κυψέλες στερεών οξειδίων (SOFCs)

Μία κυψέλη καυσίμου απαρτίζεται από τρία μέρη: την κάθοδο, τροφοδοτούμενη με οξειδωτικό, τον ηλεκτρολύτη και την άνοδο, τροφοδοτούμενη από

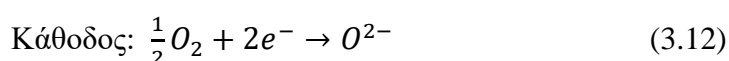
το καύσιμο. Η διάταξη αυτή επιφέρει μία χημική αντίδραση, η οποία συντελείται μέσω δύο άλλων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, οι οποίες ονομάζονται ημιαντιδράσεις. Με το τρόπο αυτό παράγεται ηλεκτρική ενέργεια. Η συνολική χημική αντίδραση που πραγματοποιείται από τη κυψέλη καυσίμου του σχήματος 3.3 είναι η καύση του  $H_2$ .



Σχήμα 3.3 Διάταξη κυψέλης καυσίμου (Wikipedia)



Η παραπάνω αντίδραση (3.11), πραγματοποιείται, όπως αναφέρει ο Γεντεκάκης (2010), «κατά το ήμισυ στο καθοδικό μέρος του κελιού και κατά το ήμισυ στο ανοδικό, υπό μορφή ημιαντιδράσεων ηλεκτροχημικής φύσης (αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου)». Το άθροισμα των δύο παρακάτω χημικών εξισώσεων, 3.12 και 3.13 (ημιαντιδράσεων), δίνει τη χημική εξίσωση 3.11.



Ως ηλεκτρολύτης, ορίζεται οποιαδήποτε ουσία η οποία σε ένα υδατικό διάλυμα παρέχει ελεύθερα κινούμενα ιόντα και έτσι το καθιστά ηλεκτρικά αγωγίμο. Μπορεί να έχει μορφή αέρια ή υγρή, λειτουργεί ως διαχωριστής των αντιδρώντων στα δύο μέρη της κυψέλης και ως ηλεκτρονιακός μονωτής της ανόδου και της καθόδου.

Η μεταφορά ιόντων  $O^{2-}$  γίνεται αυθόρμητα, λόγω του διαφορετικού ηλεκτροχημικού δυναμικού του  $O^{2-}$  στις διεπιφάνειες της καθόδου και της ανόδου. Δηλαδή, πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο με δυναμικό  $V_{cell}$ . Το δυναμικό αυτό αντικατοπτρίζει τη διαφορά δυναμικού που δημιουργείται στα δύο ηλεκτρόδια. Το ηλεκτρικό έργο που παράγεται δίνεται από τη σχέση 3.14.

$$W = -n \cdot F \cdot V_{cell} \quad (3.14)$$

Όπου  $n$  είναι το φορτίο του ιόντος,  $F$  η σταθερά του Faraday ( $=96,484 \text{ Cb/mol}$ ) και  $V_{cell}$  το δυναμικό του ηλεκτρικού πεδίου (Volt).

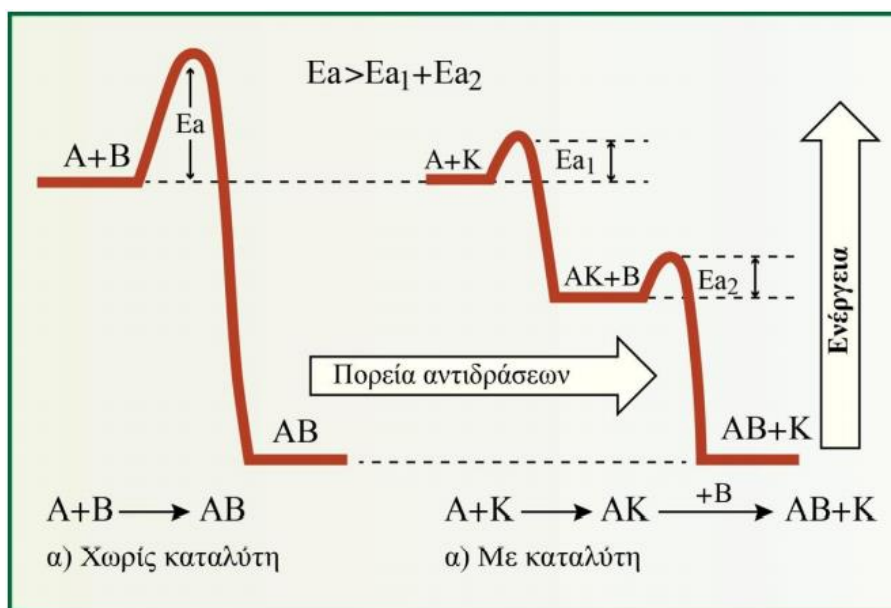
# Κεφάλαιο 4

## Κατάλυση

### 4.1 Βασικές αρχές και έννοιες της κατάλυσης

Σύμφωνα με τους Ζουμπούλη et. al (2015), «κατάλυση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένες ουσίες, που ονομάζονται καταλύτες, αυξάνουν το ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης χωρίς οι ίδιες να καταναλίσκονται και χωρίς να μεταβάλλουν το σημείο της χημικής ισορροπίας που προβλέπεται από τη χημική θερμοδυναμική κάτω από ορισμένες συνθήκες».

Για να πραγματοποιηθεί μία χημική αντίδραση, πρέπει να σπάσουν οι δεσμοί που ενώνουν τα αντιδρώντα σώματα, δηλαδή απαιτείται δαπάνη ενέργειας. Η δημιουργία νέων δεσμών στη συνέχεια για το σχηματισμό των προϊόντων, συνοδεύεται από απελευθέρωση ενέργειας. Ως «ενέργεια ενεργοποίησης» μιας χημικής αντίδρασης, ορίζεται η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την έναρξή της και συμβολίζεται με  $E_a$ . Οι καταλύτες με τη σειρά τους, έχουν την ιδιότητα να μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης, μιας και όσο μικρότερη είναι αυτή, τόσο πιο γρήγορα επιτελείται η αντίδραση. Συγκεκριμένα, οι καταλύτες τροποποιούν το μηχανισμό της αντίδρασης μέσω διαφόρων μεταβατικών σταδίων, όπου το καθένα από αυτά απαιτεί μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης για την επιτέλεσή του. Το άθροισμα των ενεργειών των επιμέρους σταδίων είναι μικρότερο από τη συνολική ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης χωρίς καταλύτη.



Σχήμα 4.1 Πορεία αντιδράσεων με παρουσία καταλύτη και χωρίς (Ζουμπούλης et. al (2015))

Η καταλυτική δράση, δηλαδή η μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης στηρίζεται σε δύο θεωρίες. Οι θεωρίες αυτές ονομάζονται «θεωρία ενδιάμεσων προϊόντων» και «θεωρία προσρόφησης». Σύμφωνα με τη πρώτη, όπως αναφέρουν οι Ζουμπούλης et. al (2015), «ένα μόριο αντιδρώντος αναπτύσσει χημικό δεσμό με την επιφάνεια (δραστική θέση) του καταλύτη σχηματίζοντας ένα ενδιάμεσο προϊόν, το οποίο με τη σειρά του αντιδρά με ένα δεύτερο μόριο αντιδρώντος οδηγώντας στο σχηματισμό του τελικού προϊόντος και την αναγέννηση του καταλύτη». Η δεύτερη θεωρία, σχετίζεται με την ετερογενή κατάλυση, και μέσω αυτής, τα μόρια των αερίων αντιδρώντων προσροφώνται από την επιφάνεια του στερεού καταλύτη, και στη συνέχεια αντιδρούν μεταξύ τους για να σχηματιστεί το μόριο του προϊόντος πάνω στο καταλύτη.

Το χαρακτηριστικό που εκφράζει την ικανότητα ενός καταλύτη να αυξάνει τη ταχύτητα μιας αντίδρασης ονομάζεται καταλυτική δραστηριότητα, και μετριέται μέσω ενός μεγέθους, της μετατροπής  $X_A$ , η οποία δίνεται από τη σχέση 4.1.

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (4.1)$$



Όπου  $n_{A0}$  ο αριθμός των mol της ουσίας A αρχικά, και  $n_A$  ο αριθμός των mol της ουσίας A σε μία οποιαδήποτε χρονική στιγμή. Αν η αντίδραση γίνεται υπό σταθερό όγκο, τότε η σχέση 4.1 μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad (4.2)$$

Όπου  $C_{A0}$  η συγκέντρωση της ουσίας A αρχικά, και  $C_A$  η συγκέντρωση της ουσίας A σε μία οποιαδήποτε χρονική στιγμή.

Ένα ακόμα σημαντικό χαρακτηριστικό των καταλυτών, είναι η εκλεκτικότητα. Ορίζεται ως η ικανότητα ενός καταλύτη «να επιλέγει» να επιταχύνει τη παραγωγή κάποιου προϊόντος. Δίνεται από τη σχέση 4.3.

$$S_B = \frac{C_B}{C_{A0} - C_A} \quad (4.3)$$

Όπου  $C_B$  η συγκέντρωση του προϊόντος B μία οποιαδήποτε χρονική στιγμή.

## 4.2 Ετερογενής κατάλυση

Η κατάλυση, διαιρείται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, σύμφωνα με τη φάση στην οποία βρίσκεται ο καταλύτης, αλλά και τη φάση διεξαγωγής της αντίδρασης. Οι κατηγορίες αυτές είναι η ομογενής και η ετερογενής κατάλυση. Στην πρώτη, η καταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με αυτή της διεξαγωγής της αντίδρασης, ενώ στη δεύτερη σε διαφορετική. Η παρούσα εργασία αφορά την ετερογενή κατάλυση, γι' αυτό και θα αναλυθεί περαιτέρω.

Κατά τη διαδικασία της ετερογενούς κατάλυσης, ο καταλύτης συνήθως είναι στερεό σώμα, ενώ τα αντιδρώντα βρίσκονται σε υγρή ή αέρια φάση. Όπως προαναφέρθηκε, τα μόρια των αντιδρώντων υφίστανται προσρόφιση από την

επιφάνεια του στερεού καταλύτη, και μετά από αντίδραση μεταξύ δύο «γειτονικών» μορίων, σχηματίζονται τα μόρια των προϊόντων στην επιφάνεια του καταλύτη. Οι θέσεις τις οποίες καταλαμβάνουν τα μόρια των αντιδρώντων πάνω στον καταλύτη, ονομάζονται ενεργές θέσεις. Αφού σχηματιστούν τα μόρια των προϊόντων, αυτά εκροφώνται και οι ενεργές θέσεις απελευθερώνονται για να δεχθούν νέα μόρια αντιδρώντων.

Οι καταλύτες της ετερογενούς κατάλυσης, είναι συνήθως απλά ή σύμπλοκα ιόντα, μεγάλα μόρια όπως π.χ. ένζυμα ή ανόργανα στερεά όπως μέταλλα, οξείδια ή σουλφίδια. Ένας στερεός καταλύτης απαρτίζεται από τα εξής μέρη:

- 1. Ο φορέας:** Αποτελεί υλικό με μεγάλη ολική ειδική επιφάνεια, πάνω στο οποίο διασπείρεται η ενεργός φάση. Μπορεί να είναι κάποιο οξείδιο μετάλλου όπως π.χ. αλούμινα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ζιρκόνια ( $\text{ZrO}_2$ ), σύρια ( $\text{CeO}_2$ ), ενεργός C, ή κάποιο μεσοπορώδες υλικό π.χ. SBA-15 και MCM-41.
- 2. Η ενεργός φάση:** Εμπεριέχει τις ενεργές θέσεις στις οποίες προσροφώνται τα μόρια των αντιδρώντων. Μπορεί να είναι κάποιο μέταλλο π.χ. ιρίδιο (Ir), ρόδιο (Rh), Ni, Ru και χαλκός (Cu).
- 3. Ο προωθητής:** Χρησιμοποιείται σε συγκεντρώσεις της τάξεως του ppm και ο ρόλος του είναι να διατηρεί τη φυσική υπόσταση του καταλύτη, να αυξάνει το ρυθμό της αντίδρασης αλλά και την εκλεκτικότητα του καταλύτη. Συνηθισμένοι προωθητές είναι τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες. Ρόλο προωθητή μπορούν να διαδραματίσουν και τα ευγενή μέταλλα (π.χ. Ir, Rh, Ru), παρόλο που είναι πιο σπάνια στη φύση άρα και ακριβότερα.

## 4.3 Κατάλυση και περιβάλλον

Τα τελευταία χρόνια, ένας νέος επιστημονικός κλάδος έχει αναπτυχθεί, με το όνομα «περιβαλλοντική κατάλυση». Η περιβαλλοντική κατάλυση αφορά τις εφαρμογές της τεχνολογίας της κατάλυσης στη διαχείριση και μείωση των αέριων ρύπων. Αέριοι ρύποι όπως τα οξείδια και τα υποοξείδια του  $N_2$  ( $NO_x$ ,  $N_2O$ ), το  $CO$ , οι πτητικές οργανικές ενώσεις ( $VOCs$ ), και τα οξείδια του θείου ( $SO_x$ ), οι οποίοι προέρχονται από τη βιομηχανία και τα μέσα μεταφοράς εγκυμονούν σημαντικούς κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία. Η αποδοτικότητα και η οικονομικότητα της κατάλυσης, την αναδεικνύουν ως μία ζωτικής σημασίας τεχνολογία για τον έλεγχο της ρύπανσης από τους εν λόγω αέριους ρύπους.

Οι εκπομπές  $NO_x$  οφείλονται στη καύση του  $C$  από σταθμούς παραγωγής ενέργειας, στις χημικές βιομηχανίες αλλά και στη χρήση των μέσων μεταφοράς. Η βασική μέθοδος απομάκρυνσης των  $NO_x$  είναι η επιλεκτική καταλυτική αναγωγή ( $SCR$ ), με χρήση υλικών όπως η  $NH_3$ , η ουρία ( $CO(NH_2)_2$ ), το  $H_2$ , το  $CO$  και οι ελαφροί  $CHs$ . Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται περισσότερο για την  $SCR$  είναι ο  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ .

Το  $CO$  είναι ένα δηλητηριώδες αέριο. Η καταλυτική οξείδωση αποτελεί μία τεχνολογία εξάλειψης του  $CO$  από την ατμόσφαιρα. Πολλά είδη καταλυτών έχουν μελετηθεί πάνω σε αυτή τη τεχνολογία, όπως υποστηριγμένα ευγενή μέταλλα, οξείδια μετάλλων και οξείδια περοβσκήτη. Τα τελευταία «παρουσιάζουν σημαντική χωρητικότητα αποθήκευσης  $O^{2-}$  και χαρακτηριστικά κινητικότητας», όπως αναφέρουν οι Yentekakis et al. (2020). Γενικά, έχει εξαχθεί το συμπέρασμα ότι οι πιο αποδοτικοί καταλύτες είναι οι καταλύτες παλλαδίου ( $Pd$ ) και λευκόχρυσου ( $Pt$ ) υποστηριγμένοι σε φορείς υψηλής ειδικής επιφάνειας.

Όπως αναφέρει ο Dai (2015) «οι περισσότερες  $VOCs$  (ελαφροί  $CHs$ , αρωματικοί  $CHs$ , αλκοόλες, αλδεΐδες, καρβοξυλικά οξέα, ακετόνες, εστέρες, αμίνες και οργανικά αλογονίδια) είναι τοξικές». Η ανάγκη για τον περιορισμό τους στην ατμόσφαιρα κρίνεται επιτακτική. Η καταλυτική οξείδωση θεωρείται ως η πιο αποτελεσματική μέθοδος περιορισμού των ατμοσφαιρικών  $VOCs$ . Οι πορώδεις καταλύτες εμφανίζουν τη καλύτερη επίδοση για αυτή τη διαδικασία. Ένα παράδειγμα τέτοιου καταλύτη είναι ο  $Pd/Co_3O_4$ .

# Κεφάλαιο 5

## Η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (DRM)

### 5.1 Γενικά

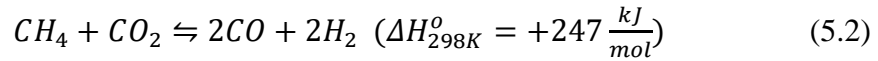
Η ξηρή αναμόρφωση του  $\text{CH}_4$  (DRM) λειτουργεί ως μία διεργασία με επιστημονική αλλά και βιομηχανική σημασία. Όπως και οι άλλες διεργασίες παραγωγής  $\text{H}_2$  από ορυκτά καύσιμα που αναφέρθηκαν στο υποκεφάλαιο 3.3, η DRM παράγει αέριο σύνθεσης, το οποίο αποτελεί ενδιαμέσο για τη παραγωγή  $\text{H}_2$ , μέσω δύο αερίων του θερμοκηπίου, του  $\text{CO}_2$  και του  $\text{CH}_4$ . Είναι μία ενδόθερμη διεργασία (απορροφά ενέργεια με τη μορφή θερμότητας από το περιβάλλον) και επιτυγχάνεται πολύ αποδοτικά υπό θερμοκρασίες της τάξεως των 800-1000 °C και παράγει αέριο σύνθεσης με ιδανική αναλογία  $\text{CO}/\text{H}_2=1/1$ , όπως αναφέρουν οι Goula et al. (2017). Ωστόσο, η DRM συνοδεύεται από το φαινόμενο της εναπόθεσης C, κατά το οποίο στερεός C πληρεί τους πόρους του καταλύτη εμποδίζοντας τη διεξαγωγή της διεργασίας. Οι περισσότεροι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στη διεργασία είναι βασισμένοι στο Ni. Ωστόσο, ευγενή μέταλλα όπως το Ru, το Ir, το Rh, ο Pt και το Pd έχουν μελετηθεί αρκετά και φαίνεται να είναι πιο αποδοτικά όσον αφορά τη μειωμένη εναπόθεση C, όμως λόγω της υψηλής τους τιμής, αξιοποιούνται ως προωθητές σε μικρές ποσότητες. «Οι τελευταίες μελέτες έχουν δείξει ότι το Ir αποτελεί το πιο αποδοτικό ευγενές μέταλλο για τη DRM» σύμφωνα με τους Yentekakis et al. (2017). Αξίζει να αναφερθεί ότι η αναλογία των αντιδρώντων ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ ) είναι αυτή που καθορίζει και την αναλογία των προϊόντων ( $\text{CO}/\text{H}_2$ ), διαδραματίζοντας σημαντικό ρόλο μιας και επηρεάζει τη μετέπειτα χρήση του αερίου σύνθεσης σε βιομηχανικές εφαρμογές.

Η DRM μελετήθηκε για πρώτη φορά το 1928 από τους Fisher και Tropsch. Τα πειράματα έγιναν παρουσία καταλυτών Ni και Co. Παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη απενεργοποίηση των καταλυτών λόγω εναπόθεσης C. Όμως, με περαιτέρω μελέτη της αντίδρασης, αντλήθηκαν πληροφορίες σχετικά με τη φύση των αντιδρώντων και την εναπόθεση C, με τη βοήθεια των οποίων το φαινόμενο περιορίστηκε. Το 1949, ο Lewis χρησιμοποίησε έναν καταλύτη υποστηριγμένο σε οξειδίο του χαλκού ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Σκοπός ήταν να οξειδωθεί επιλεκτικά ο CH σε CO και  $\text{H}_2$ . Ωστόσο, παρατηρήθηκε χαμηλός ρυθμός αντίδρασης και σημαντική εναπόθεση C. Το 1964, οι Rostrup και Nielsen εισήγαγαν για πρώτη φορά την έννοια της «σύνθεσης καταλυτών», στις διεργασίες αναμόρφωσης CHs. Οι Pakhare et. al (2014) αναφέρουν ότι «η σύνθεση έγινε μέσω καταβύθισης λάσπης αποτελούμενης από ένα μίγμα υδροξειδίου του αργίλου ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), οξειδίου του μαγνησίου ( $\text{MgO}$ ) και υδροξειδίου του Ni ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ )». Μεταξύ των θερμοκρασιών 800 °C και 1100 °C, σχηματίστηκε σπινέλιος ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), και μερική ποσότητα μαγνησίου (Mg) έδρασε ως προωθητής παραμένοντας στην επιφάνεια του καταλύτη. Τέλος, το 1979 ο Sodesawa μελέτησε καταλύτες Ni/SiO<sub>2</sub> και διαπίστωσε ότι αυτοί αποτελούσαν τους αποδοτικότερους από όσους είχαν μελετηθεί μέχρι το έτος αυτό.

Σήμερα, η DRM είναι μια διεργασία πολυμελετημένη και χρήσιμη αν αναλογιστεί κανείς την ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου και την ανάγκη για στροφή στις εναλλακτικές μορφές ενέργειας. Το αέριο σύνθεσης, όπως προαναφέρθηκε αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν για τη παραγωγή  $\text{CH}_4\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2$  αλλά και καυσίμων Fisher Tropsch. Επίσης, η χρήση του απευθείας σε κυψέλες καυσίμου μελετάται εκτενώς και κερδίζει έδαφος.

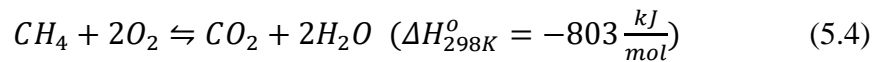
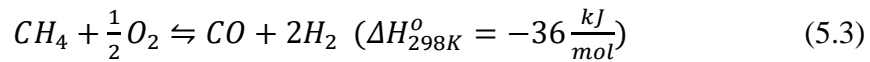
## 5.2 Η θερμοδυναμική της DRM

Από τη θερμοδυναμική της DRM, εξάγονται σημαντικές πληροφορίες για τη κατάλληλη θερμοκρασία, πίεση και αναλογία τροφοδοσίας της αντίδρασης. Όπως προαναφέρθηκε, η DRM είναι μία εξαιρετικά ενδόθερμη αντίδραση:



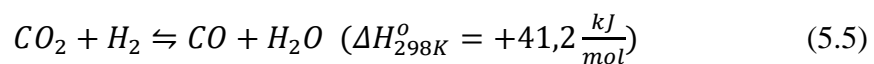
$$\Delta G^o = 61.770 - 67,32 \cdot T$$

Οι υψηλής ισορροπίας μετατροπές σε αέριο σύνθεσης απαιτούν πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία, τόσο μεγαλύτερη μετατροπή επιτυγχάνεται. Ένας τρόπος να μεταβιβαστεί η απαιτούμενη θερμότητα στην αντίδραση είναι η μερική ή και η πλήρης οξείδωση του CH<sub>4</sub> (εξώθερμες αντιδράσεις):



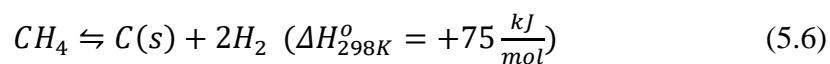
Από την χημική εξίσωση 5.4, είναι φανερό ότι η πλήρης οξείδωση του CH<sub>4</sub> παράγει CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O. Τα προϊόντα αυτά δρουν ως συν-αντιδρώντα στη DRM. Έχει προταθεί η χρήση αντιδραστήρων ρευστοποιημένης κλίνης, οι οποίοι σύμφωνα με τους Pakhare et. al (2014) «βελτιώνουν τη μεταφορά θερμότητας και τη σταθερότητα του καταλύτη». Ο συνδυασμός αυτός, (καύσης και αναμόρφωσης), απελευθερώνει σημαντικά ποσά θερμότητας και συμβάλλει στο περιορισμό του σχηματισμού στερεού C.

Η DRM παράγει αέριο σύνθεσης με αναλογία H<sub>2</sub>/CO κοντά στη μονάδα. Όμως, παράλληλα, λαμβάνει χώρα και η διεργασία της αντιστρεπτής μετατόπισης υδραερίου (RWGS, χημική εξίσωση 5.5), η οποία μειώνει την αναλογία.

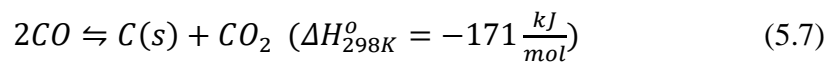


$$\Delta G^o = -8.545 - 7,84 \cdot T$$

Άλλες διεργασίες που πραγματοποιούνται παράλληλα με τη DRM, είναι η αποσύνθεση του CH<sub>4</sub> (MD, χημική εξίσωση 5.6), και η αντίδραση Boudouard (BR, χημική εξίσωση 5.7).



$$\Delta G^o = 2.190 - 26,45 \cdot T$$



$$\Delta G^o = -39.810 + 40,87 \cdot T$$

Οι πρότυπες ελεύθερες ενέργειες Gibbs ( $\Delta G^o$ ), σύμφωνα με τους Pakhare et. al (2014), «χρησιμοποιούνται για να υποδείξουν την κινητήριο δύναμη των αντιδράσεων για διάφορες θερμοκρασίες». Για παράδειγμα, η DRM πραγματοποιείται προς τα εμπρός σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 640 °C, η RWGS σε μικρότερες των 820 °C, η MD σε μεγαλύτερες των 557 °C και η BR σε μικρότερες των 700 °C.

Τέλος, έχει παρατηρηθεί ότι οι μετατροπές των  $CH_4$  και  $CO_2$  επιτυγχάνονται αποτελεσματικότερα σε χαμηλές πιέσεις. Αυτή η παραδοχή, βασίζεται στο γεγονός, ότι «ο παράγοντας της θερμοκρασίας καταστέλλεται από υψηλές πιέσεις» όπως αναφέρουν οι Abdullah et. al (2017).

### 5.3 Οι μηχανισμοί και η κινητική της DRM

Η DRM, σύμφωνα με ερευνητικές διαδικασίες, στηρίζεται σε δύο βασικούς μηχανισμούς. Ο πρώτος, ορίζει ότι το  $CH_4$  αρχικά προσροφάται και διασπάται πάνω στο μέταλλο, με συνεπακόλουθη παραγωγή ροφημένου C και  $H_2$ . Στη συνέχεια, ο ροφημένος C αντιδρά με το  $CO_2$  και παράγει CO. Σύμφωνα με το δεύτερο μηχανισμό, το  $CH_4$  διασπάται πάνω στο μέταλλο, παράγοντας  $CH_x$  και  $H_2$ . Το  $CO_2$ , διασπάται μέσω διαφόρων ενδιάμεσων αντιδράσεων σε  $H_2$  και CO. Σημειώνεται ότι για τον συγκεκριμένο μηχανισμό έχουν εκφραστεί διάφορες παραδοχές.

Όσον αφορά τη κινητική της αντίδρασης, έχουν διατυπωθεί διάφορες εκφράσεις, μερικές από τις οποίες είναι:

1. Κινητικό μοντέλο σε καταλύτη Cu/SiO<sub>2</sub> από τους Lewis et. al (1949):

$$r = \frac{k \cdot P_{CH_4} \cdot (P_{CO_2} + P_{H_2O})}{[1 + 24 \cdot (P_{CO_2} + P_{H_2O}) + 8 \cdot P_{H_2}]^2} \quad (5.8)$$

2. Κινητικό μοντέλο σε καταλύτες Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/CaO, Ni/CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> από τους Zhang et. al (2007):

$$r = \frac{\alpha \cdot P_{CH_4} \cdot P_{CO_2}^2}{(P_{CO_2} + b \cdot P_{CO_2}^2 + c \cdot P_{CH_4})^2} \quad (5.9)$$

3. Κινητικό μοντέλο κατανάλωσης του CH<sub>4</sub> σε καταλύτες Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/CaO από τους Verykios et. al (2001):

$$r_{CH_4} = \frac{\alpha \cdot P_{CH_4} \cdot P_{CO_2}}{b \cdot P_{CH_4} \cdot P_{CO_2} + c \cdot P_{CH_4} + d \cdot P_{CO}} \quad (5.10)$$

Όπου α, b, c και d οι κινητικές σταθερές και οι σταθερές ισορροπίας.



## 5.4 Το φαινόμενο της εναπόθεσης άνθρακα στη DRM

Οι ανθρακικές εναποθέσεις στη DRM, σύμφωνα με τους Muraza et. al (2015) «συνδέονται με την υψηλή θερμοκρασία, τις σχετικές συγκεντρώσεις  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , και με τη φύση του καταλυτικού συστήματος». Ο C, εναποτίθεται στις μεταλλικές θέσεις, τις όξινες/βασικές θέσεις, και γενικότερα στις θέσεις που διαδραματίζουν ριζικό ρόλο στην εξέλιξη της αντίδρασης, τόσο στην επιφάνεια του καταλύτη όσο και στον συνολικό όγκο του (όγκος πόρων+όγκος του στερεού σώματος). Με το τρόπο αυτό ο καταλύτης απενεργοποιείται. Τα σωματίδια C τα οποία περιέχουν τις μικρότερες ποσότητες  $\text{H}_2$ , εναποτίθενται στους πόρους του καταλύτη και τους μπλοκάρουν. Οι εναποθέσεις αυτές μειώνουν την πιθανότητα της αλληλεπίδρασης καταλύτη-μορίων αντιδρώντων. Το αποτέλεσμα είναι ο περιορισμός της διάχυσης των προϊόντων. Το φαινόμενο, συνήθως συμβαίνει όταν η αναλογία  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  είναι ακατάλληλη, σε συνδυασμό με θερμοκρασίες άνω των  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Ο εναποτιθέμενος C δείχνει συνοχή όσο φθείρεται η αποδοτικότητα του καταλύτη, και είναι δύσκολο να αφαιρεθεί από τις μεταλλικές επιφάνειες. Η λύση στο πρόβλημα είναι οι νέες δοκιμές διαφόρων καταλυτών, οι δοκιμές σε διάφορες θερμοκρασίες, πιέσεις, αναλογίες αντιδρώντων και ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα. Οι συνθήκες παρασκευής των καταλυτών επίσης επηρεάζουν το φαινόμενο.

Ο προωθητής του καταλύτη διαδραματίζει σημαντικότατο ρόλο όσον αφορά τις εναποθέσεις C. Ο αριθμός των προωθητών που έχει μελετηθεί όσον αφορά το πρόβλημα είναι μεγάλος. «Οι προωθητές ενισχύουν τη διασπορά του μετάλλου και μειώνουν την απαιτούμενη θερμοκρασία επίτευξης της αντίδρασης» όπως αναφέρουν οι Muraza et al. (2015), εκτός από το περιορισμό του σχηματισμού στερεού C. Προωθητές όπως ο Pt, το Pd και το Ru έχουν δείξει ως τώρα την αποδοτικότερη συμπεριφορά.

Οι δομημένοι καταλύτες παρουσιάζουν μεγάλη αποτελεσματικότητα σε σχέση με άλλα υλικά. Δεν απαιτούν μεγάλες ποσότητες υλικού, τα προβλήματα πτώσης πίεσης μετριάζονται, ενισχύεται η χημειορόφηση του  $\text{CO}_2$  και γενικότερα η αντίδραση πραγματοποιείται σε εξαιρετικά επίπεδα χωρίς εναπόθεση C.

Οι παραγωγικότεροι αντιδραστήρες, είναι αυτοί της μεταλλικής μεμβράνης σε σχέση με αυτούς της σταθερής κλίνης. Αυτό διότι οι σταθερής κλίνης συνοδεύονται

από ασθενή θερμοχημική και θερμομηχανική αντοχή, δυσκολία στη διάχυση των προϊόντων, μεγάλη ποσότητα υλικού στο καταλύτη και γενικότερα υψηλό κόστος διεργασίας. Στους αντιδραστήρες μεταλλικής μεμβράνης, τα καταλυτικά συστήματα βασισμένα στο Ni εμφανίζουν εκπληκτική αποδοτικότητα, λόγω σημαντικής επιφανειακής αλληλεπίδρασης μεταξύ Ni και H<sub>2</sub> και σταθερότητας σε υψηλές θερμοκρασίες.

## 5.5 Το νικέλιο ως ενεργός φάση καταλύτη στη DRM

Το Ni αποτελεί μέταλλο, ατομικού αριθμού 28, ατομικού βάρους 58,71, ειδικού βάρους 8,9 και θερμοκρασίας τήξεως 1453 °C. Ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης του περιοδικού πίνακα. Κάτω από τους 385 °C είναι ένα ελαφρώς μαγνητικό μέταλλο. Το χρώμα του είναι αργυρόλευκο. Επίσης, είναι ένα εξαιρετικά ανθεκτικό μέταλλο (ανθεκτικότερο του σιδήρου (Fe)), και αμετάβλητο στον αέρα. Διαλύεται στο νιτρικό οξύ (HNO<sub>3</sub>) και στο υδροχλωρικό οξύ (HCl) αλλά με αργότερο ρυθμό. Τα σημαντικότερα ορυκτά Ni είναι ο νικελίτης (NiAs), ο νικελιοπυρίτης (NiS) και ο πετλανδίτης ((Ni,Fe)S).



Εικόνα 5.1 Νικελίτης  
(195.134.76.37/quali/quali\_C03\_Ni.htm)

Οι πλέον μελετημένοι καταλύτες στη DRM είναι οι καταλύτες Ni υποστηριγμένοι σε οξείδια μετάλλων, αλλά και σε διάφορα μεσοπορώδη υλικά, λόγω της χαμηλής τους τιμής. Ωστόσο, «παρουσιάζουν σημαντική εναπόθεση C και

φαινόμενα σύντηξης των νανοσωματιδίων» όπως αναφέρουν οι Yentekakis et al. (2019).

Ο μηχανισμός της DRM σε υποστηριγμένους καταλύτες Ni συντελείται σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο αφορά τη διάσπαση του  $\text{CH}_4$  και έχει σημαντική επίδραση στην διεργασία. Διαχωρισμένα μόρια  $\text{CH}_3$  προσροφώνται από άτομα Ni, ενώ τα μόρια  $\text{CH}_2$  προσροφώνται από δύο γειτονικά άτομα Ni στο μεταξύ τους κενό. Τα μικρά νανοσωματίδια Ni εμφανίζουν καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά σε σχέση με μεγαλύτερα σωματίδια. Η διάσπαση ενός μορίου  $\text{CH}_4$  αποθέτει άτομα C στην επιφάνεια του Ni, τα οποία πρέπει να οξειδωθούν και να μετατραπούν σε CO. Η οξείδωση αυτή συμβαίνει με την αντίδραση του C με ατομικό οξυγόνο (O) είτε στην επιφάνεια του καταλύτη είτε σε αυτή του φορέα. Ο διαχωρισμός του  $\text{CO}_2$  αποτελεί μία γρήγορη διεργασία, και σε αυτήν οφείλεται η δημιουργία O. «Σε περιπτώσεις που τα νανοσωματίδια Ni είναι υποστηριγμένα σε αδρανή οξείδια μετάλλων όπως το  $\text{SiO}_2$  (Si: πυρίτιο), ο διαχωρισμός του  $\text{CO}_2$  λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του Ni» όπως αναφέρει ο Seo (2018). Σε άλλα οξείδια μετάλλων που λειτουργούν ως φορείς όπως το  $\text{MgO}$  (οξείδιο του μαγνησίου), το  $\text{La}_2\text{O}_3$  (οξείδιο του λανθανίου), το  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (οξείδιο του γαλλίου) ο διαχωρισμός του  $\text{CO}_2$  γίνεται στην επιφάνεια του φορέα.

Η βασικότητα ή η οξύτητα του φορέα αποτελούν σημαντικούς παράγοντες για το μηχανισμό της DRM σε καταλύτες Ni. Έχει παρατηρηθεί ότι οι όξινοι φορείς ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), προκαλούν το φαινόμενο της εναπόθεσης C. Αντίθετα, οξείδια μετάλλων όπως το  $\text{MgO}$  και το  $\text{La}_2\text{O}_3$ , τα οποία είναι βασικοί φορείς, συμβάλλουν στη δημιουργία περισσότερων ατόμων O, με τα οποία ο C αντιδρά δημιουργώντας CO. Συνεπώς ο σχηματισμός στερεού C περιορίζεται. Επιπρόσθετα, σημειώνεται ότι «τα οξείδια μετάλλων ως φορείς, δεν επηρεάζουν μόνο τη καταλυτική συμπεριφορά των νανοσωματιδίων Ni, αλλά και τη θερμική τους σταθερότητα, μειώνοντας τις πιθανότητες σύντηξής (συσσωμάτωσής) τους», όπως αναφέρουν οι Charisiou et al. (2018).

Το φαινόμενο της εναπόθεσης C στη DRM με καταλύτες Ni εξαρτάται από το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Η επίδραση αυτή μπορεί να εξετασθεί διά θερμοδυναμικής ανάλυσης, μέσω της μεθόδου ελαχιστοποίησης της ενέργειας Gibbs λαμβάνοντας υπόψη την απόκλιση της ενέργειας Gibbs του σχηματισμού στερεού C στην επιφάνεια του μετάλλου για διάφορα μεγέθη νανοσωματιδίων Ni. Έχει

διαπιστωθεί ότι τα μεγαλύτερα νανοσωματίδια Ni τείνουν να αποδίδουν μεγαλύτερα ποσά στερεού C σε σχέση με μικρότερα νανοσωματίδια, με το ιδανικό μέγεθος να είναι της τάξεως των 5 nm ή και πολύ μικρότερο.

## 5.6 Τα ευγενή μέταλλα ως προωθητές καταλυτών στη DRM

Ευγενή, ονομάζονται τα μέταλλα τα οποία είναι ανθεκτικά στη διάβρωση και την οξείδωση. Αυτή η ιδιότητά τους τα διαφοροποιεί από τα υπόλοιπα μέταλλα. Αρκετά από τα ευγενή μέταλλα θεωρούνται και πολύτιμα, καθώς είναι σπάνια στο φλοιό της Γης. Τέτοια μέταλλα είναι το Ru, το Rh, το Pd, το ασήμι (Ag), το όσμιο (Os), το Ir, ο Pt και ο χρυσός (Au).



Εικόνα 5.2 Κρύσταλλοι ρουθηνίου (Wikipedia)

Τα μέταλλα αυτά, και κυρίως ο Pt, το Rh και το Ru δρουν πολύ αποτελεσματικά ως προωθητές στη DRM. Εμφανίζουν σημαντική ισχύ όσον αφορά την εναπόθεση C, όμως, είναι ακριβά. «Διμεταλλικοί καταλύτες όπως ο Ni-Pt/ZrO<sub>2</sub> έχουν δείξει αισθητή αποδοτικότητα για μεγάλα χρονικά διαστήματα σε σχέση με μονομεταλλικούς όπως ο Ni/ZrO<sub>2</sub>» αναφέρουν οι Pakhare et al. (2014). Επίσης, το Rh έχει την ικανότητα να διατηρεί το Ni σε μεταλλική μορφή, εμποδίζοντας το σχηματισμό οξειδίων. Οι διμεταλλικοί καταλύτες Ni-Ru στη DRM είναι επίσης αποδοτικοί. Διαθέτουν

σημαντική μικτή αγωγιμότητα καθώς και τις ιδιότητες ενός καλού ηλεκτροδίου. Για παράδειγμα, οι Andraos et al. (2019) προσέθεσαν Ru σε καταλύτες Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Ni/YSZ και παρατήρησαν ότι αυτοί έδειξαν υψηλότερη σταθερότητα και απόδοση μετά τη προσθήκη του Ru. Επιπλέον, αξίζει να αναφερθεί ότι «το Ru έχει τη χαμηλότερη τιμή σε σχέση με τα υπόλοιπα ευγενή μέταλλα, γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται αρκετά στη DRM», όπως αναφέρουν οι Yentekakis et al. (2021).

Τα ευγενή μέταλλα πολλές φορές χρησιμοποιούνται και ως ενεργές φάσεις, φανερώνοντας υψηλότερη αντίσταση στο σχηματισμό και εναπόθεση C. Επιπρόσθετα, παρουσιάζουν εξαιρετική δραστηριότητα στη μετατροπή του CH<sub>4</sub>, επιτυγχάνοντας μετατροπές μέχρι και 90%. Όμως, υστερούν σε σχέση με το Ni όσον αφορά την τιμή τους.

## 5.7 Τα μεσοπορώδη υλικά ως φορείς καταλυτών στη DRM

Τα μεσοπορώδη υλικά, αποτελούν υλικά με μέγεθος πόρων μερικών nm, με διάφορες εφαρμογές κυρίως στα πεδία της προσρόφησης, της κατάλυσης, της αποδέσμευσης φαρμάκων, και των νανοδιατάξεων. Τα υλικά αυτά, ανάλογα με την εμπορική τους εφαρμογή χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, τα M41S, το SBA-15 και τα HMS. Παρακάτω, αναλύεται το υλικό SBA-15 δηλαδή το υλικό που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα μελέτη.

Το SBA-15, όπως αναφέρει η Μακρίδου (2011), «είναι ένα μεσοπορώδες πυριτικό υλικό με δισδιάστατο εξαγωνικό σύστημα ομοιόμορφων πόρων». Χρησιμοποιείται στη κατάλυση, καθώς έχει ικανοποιητική διάμετρο πόρων και ειδική επιφάνεια. Συγκεκριμένα, οι πόροι του έχουν διάμετρο της τάξεως των 50-100 Å, και τοιχώματα της τάξεως των 30-65 Å. Επίσης, διαθέτει μικροπόρους στα τοιχώματά του, οι οποίοι επικοινωνούν με τους μεσοπόρους του υλικού, συνθέτοντας ένα «δίκτυο» πόρων. Υπεύθυνο για την ύπαρξη των μικροπόρων είναι το συμπολυμερές υλικό πολυαιθυλενοξείδιο-πολυπρεπυλενοξείδιο-πολυαιθυλενοξείδιο (PEO-PPO-PEO), το οποίο χρησιμοποιείται ως επιφανειοδραστικό μόριο για τη σύνθεση του SBA-15.



Σχήμα 5.1 Δομή SBA-15 (*metal-organic-frameworks.eu*)

Οι καταλύτες Ni/SBA-15 κερδίζουν ενδιαφέρον, μιας και πετυχαίνουν αξιοσημείωτη διασπορά των νανοσωματιδίων Ni στο φορέα, μειώνοντας το φαινόμενο της εναπόθεσης C και το φαινόμενο της σύντηξης (συσσωμάτωσης) των νανοσωματιδίων Ni. Για παράδειγμα, οι Karam et. al (2018) μελέτησαν τους καταλύτες Ni/SBA-15 και Ir-Ni/SBA-15 και παρατήρησαν ότι συγκρινόμενοι μεταξύ τους έδειξαν ίδια καταλυτική επίδοση, η οποία όμως ήταν πολύ καλύτερη από καταλύτες Ni υποστηριγμένοι σε μη-μεσοπορώδη υλικά.

# Κεφάλαιο 6

## Πειραματικό μέρος

### 6.1 Γενικά

Στη παρούσα διπλωματική εργασία, μελετήθηκαν ένας μονομεταλλικός καταλύτης Ni υποστηριγμένος στο μεσοπορώδες υλικό SBA-15 καθώς και ένας διμεταλλικός καταλύτης Ni-Ru επίσης υποστηριγμένος στο μεσοπορώδες υλικό SBA-15, στη DRM. Ο παρακάτω πίνακας (6.1) προβάλλει αναλυτικά τις περιεκτικότητες των μελετώμενων καταλυτών.

Πίνακας 6.1 Περιεκτικότητες καταλυτών

Καταλύτης	Περιεκτικότητα
Ni/SBA-15	5,87% wt Ni/SBA-15
Ni-Ru/SBA-15	3,0% wt Ru-4,13% wt Ni/SBA-15

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα μελέτης της κινητικής και της σταθερότητας των παραπάνω καταλυτών, καθώς και πειράματα χαρακτηρισμού αυτών μέσω των μεθόδων BET (Brunauer Emmet Teller), χημειορόφησης H<sub>2</sub> και TPR (Temperature Programmed Reduction) H<sub>2</sub>. Η σταθερότητα ενός καταλύτη, εκφράζει την αντοχή του υπό «επίπονες» οξειδωτικές συνθήκες, ενώ η κινητική εκφράζει την επίδραση του καταλύτη στη ταχύτητα της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Με βάση τα προηγούμενα, μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την αξιοπιστία των

καταλυτών για μετέπειτα χρήση. Η στοιχειομετρική τροφοδοσία του αέριου μίγματος  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , ήταν 1/1 και η φόρτιση του καταλύτη στον αντιδραστήρα ήταν 30 mg, ο οποίος ήταν αυλωτός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης συνεχούς ροής, κατασκευασμένος από χαλαζία διαμέτρου 3 mm. Τα προϊόντα αναλύθηκαν μέσω αέριου χρωματογράφου (SHIMADZU GC-14B) ο οποίος ήταν συνδεδεμένος με την υπόλοιπη πειραματική διάταξη. Η αέρια χρωματογραφία είναι μία τεχνική διαχωρισμού αέριων μιγμάτων στα επιμέρους συστατικά του, μέσω μίας αέριας κινητής φάσης και μίας στατικής στερεής φάσης. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται δια προσρόφησης των συστατικών του μίγματος στη στερεή φάση και έκλυσής τους από την αέρια κινητή φάση μέσω αδρανούς αερίου. Τέλος, τα συστατικά καταλήγουν σε ανιχνευτή TCD (Thermal Conductivity Detector) και τα αποτελέσματα καταγράφονται σε πρόγραμμα υπολογιστή (Shimadzu VP-class).

## 6.2 Σύνθεση καταλυτών με βάση το υλικό SBA-15

Για τη σύνθεση των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν, παραλήφθηκαν το μεσοπορώδες υπόστρωμα SBA-15, καθώς και ο καταλύτης 4,13%wt Ni/ SBA-15 από το συνεργαζόμενο εργαστήριο του καθηγητή κυρίου Γουρνή Δ., το οποίο ανήκει στο τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η διαδικασία σύνθεσης της μεσοπορώδους μήτρας SBA-15 δεν έχει δοθεί. Βάσει της υπάρχουσας βιβλιογραφίας, τέτοια υλικά παρασκευάζονται με τη μέθοδο sol-gel, παρουσία πυριτικού αλκοξειδίου (π.χ. TEOS) και μιας επιφανειοδραστικής οργανομεταλλικής ουσίας (π.χ. CTAB).

### 1. Παρασκευή καταλύτη 4,13%wt Ni/SBA-15: Εφαρμόστηκε η μέθοδος sol gel.

Με βάση τη μέθοδο αυτή, το μέγεθος και το σχήμα του καταλύτη ορίζεται από αυτό του φορέα και χρησιμοποιείται συνήθως στη σύνθεση καταλυτών ευγενών μετάλλων, έτσι ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητική διασπορά του μετάλλου. Συγκεκριμένα, 0,128 g νιτρικού νικελίου ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) διαλύθηκαν σε 40 mL  $\text{CH}_4\text{O}$  και αφέθηκαν υπό μαγνητική ανάδευση για 15 min. Στη συνέχεια έγινε η προσθήκη του παραπάνω διαλύματος σε 1 g της μεσοπορώδους μήτρας SBA-15 και πραγματοποιήθηκε μαγνητική ανάδευση για 30 min. Το σύστημα



διατηρήθηκε στους 50 °C έως την πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη. Το υλικό που προέκυψε συλλέχθηκε και πυρώθηκε στους 500 °C για 4 στον αέρα με ρυθμό μεταβολής θερμοκρασίας 0,5 °C/min, προκειμένου να απομακρυνθούν τα νιτρικά ιόντα. Η αλλαγή του χρώματος του υλικού το οποίο έχει υποστεί έψηση, είναι ενδεικτικό της δημιουργίας οξειδίου του Ni. Από τα παραπάνω υλικά παρασκευάστηκαν οι ισομοριακοί σε ενεργό φάση καταλύτες: 5,87%wt Ni/SBA-15 και 3,0%wt Ru-4,13%wt Ni/SBA-15, επίσης με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού.

- 2. Παρασκευή καταλύτη 3,0%wt Ru-4,13%wt Ni/SBA-15:** Διαλύθηκαν 0,485 g 4,13%wt Ni/SBA-15 σε περίπου 8 mL απιονισμένου νερού με τη βοήθεια μαγνητικής ανάδευσης. Στη συνέχεια έγινε η στάγδην προσθήκη σε αυτό το υπό ανάδευση διάλυμα 7,5 mL υδατικού διαλύματος τριχλωριούχου ρουθηνίου ( $\text{RuCl}_3$ ) συγκέντρωσης σε Ru 2 mg/mL. Το σύστημα διατηρήθηκε στους 70 °C έως την πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη. Το υλικό που προέκυψε συλλέχθηκε και αφέθηκε για ξήρανση όλη νύχτα στους 110 °C. Τέλος, πραγματοποιήθηκε αναγωγή του υλικού στους 400 °C για 3 ώρες με αέριο μείγμα 22%  $\text{H}_2$  σε He, προκειμένου να απομακρυνθούν τα χλωριούχα ιόντα.
- 3. Παρασκευή καταλύτη 5,87%wt Ni/SBA-15:** Διαλύθηκαν 0,5 g SBA-15 σε περίπου 6 mL απιονισμένου νερού με τη βοήθεια μαγνητικής ανάδευσης. Στη συνέχεια έγινε η στάγδην προσθήκη σε αυτό το υπό ανάδευση διάλυμα 3,12 mL υδατικού διαλύματος  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  συγκέντρωσης σε Ni 10 mg/mL. Το σύστημα διατηρήθηκε στους 70 °C έως την πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη. Το υλικό που προέκυψε συλλέχθηκε και αφέθηκε για ξήρανση όλη νύχτα στους 110 °C. Τέλος, πραγματοποιήθηκε πύρωση στους 500 °C για 4 ώρες στον αέρα με ρυθμό μεταβολής θερμοκρασίας 1 °C/min, προκειμένου να απομακρυνθούν τα νιτρικά ιόντα ( $\text{NO}_3^-$ ).

## 6.3 Χαρακτηρισμός καταλυτών με τις μεθόδους BET, χημειορόφησης υδρογόνου και TPR υδρογόνου

Στόχος της μεθόδου BET είναι ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας, του πορώδους και της διαμέτρου των πόρων διάφορων πορωδών στερεών. Πραγματοποιείται με τη προσρόφηση αερίου N<sub>2</sub> πάνω στην επιφάνειά των στερεών σε θερμοκρασία -196 °C (θερμοκρασία υγρού N<sub>2</sub>). Το εμβαδόν που καλύπτει κάθε προσροφημένο μόριο N<sub>2</sub> στην επιφάνεια του στερεού είναι ίσο με τη διατομή του. Η προσρόφηση αυτή γίνεται υπό σταθερή θερμοκρασία και περιγράφεται από την αντίστοιχη ισόθερμη προσρόφησης. Οι ισόθερμες προσρόφησης αποτελούν διαγράμματα τα οποία παριστάνουν τη ποσότητα του αερίου που προσροφάται σε κατάσταση ισορροπίας συναρτήσει της σχετικής του πίεσης ( $P/P_0$ ). Η ποσότητα αυτή του αερίου συνήθως εκφράζεται σε μονάδες μάζας ή όγκου ανηγμένου σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.

Στη παρούσα μελέτη, η μέθοδος BET εφαρμόστηκε για τους δύο καταλύτες 3,0%wt Ru-4,13%wt Ni/SBA-15 και 5,87%wt Ni/SBA-15. Το πείραμα έγινε με τη συσκευή 2200eNova (Quanta chrome) με σχετική πίεση 0,05-0,30. Το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν 150 mg και πριν τη πραγματοποίηση του πειράματος απαερώθηκε για 12 ώρες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο πίνακα 6.2.

Πίνακας 6.2 Αποτελέσματα πειραμάτων BET

Καταλύτης	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Pore Volume (cc/g)	Pore Size Diameter (nm)
Ni/SBA-15	901,4	1,225	5,44
Ni-Ru/SBA-15	820,4	1,091	5,32

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα, ο διμεταλλικός καταλύτης μειονεκτεί σε ειδική επιφάνεια, καθώς οι πόροι του καταλαμβάνονται από κρυσταλλίτες δύο μετάλλων. Για το λόγο αυτό παρουσιάζει και ελαφρώς μικρότερο όγκο πόρων. Επίσης,

η μέση διάμετρος των πόρων των δυο καταλυτών είναι παρόμοια, υποδεικνύοντας πιθανώς και παρόμοια διασπορά της ενεργούς φάσης κάθε καταλύτη στο μεσοπορώδες υπόστρωμα.

Η χημειορόφηση  $H_2$  σε επιφάνειες μετάλλων αποτελεί ένα είδος προσρόφησης η οποία περιλαμβάνει μία χημική αντίδραση μεταξύ της επιφάνειας και του  $H_2$ . Σχηματίζονται νέοι χημικοί δεσμοί στην επιφάνεια, εξ αιτίας διεργασιών όπως η διάβρωση. Σκοπός της διαδικασίας είναι η μελέτη της τάσης του μετάλλου να προσλαμβάνει  $H_2$  στην επιφάνειά του, η οποία δίνει πληροφορίες σχετικά με τη συνεκτική του ενέργεια, τη κρυσταλλογραφία της επιφάνειάς του και τη τάση του να αναγεννιέται. Για την επίτευξη της χημειορόφησης, αρχικά απαιτείται ο διαχωρισμός του μορίου  $H_2$ . Η διεργασία αυτή περιγράφεται μέσω πολυδιάστατων διαγραμμάτων δυναμικής ενέργειας. Η προσρόφηση του  $H_2$  συχνά συνοδεύεται από μετατοπίσεις των ατόμων του μετάλλου. Οι μετατοπίσεις αυτές προκαλούν φαινόμενα όπως την χαλάρωση του στρώματος η και την αναγέννησή του, η οποία οδηγεί συχνά σε σχηματισμό ένωσης υδριδίου.

Αρχικά έγινε προκατεργασία in situ των καταλυτών με 5%  $H_2$  σε He για 60 min και έπειτα με 100%  $N_2$  για 30 min στους 550 °C, προκειμένου να αναχθούν και οι μη ανηγμένοι καταλύτες (εδώ ο μονομεταλλικός) και όλοι να ξεκινούν τη ρόφηση σε παρόμοιες συνθήκες. Η χημειορόφηση πραγματοποιήθηκε με 100%  $H_2$  σε θερμοκρασία δωματίου. Το περιεχόμενο  $H_2$  στο αέριο έκλουσης προσδιορίστηκε απευθείας από τη συσκευή TPR με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD). Τα αποτελέσματα φαίνονται στο πίνακα 6.3.

Πίνακας 6.3 Αποτελέσματα χημειορόφησης  $H_2$

Καταλύτης	Μάζα (g)	$H_2$ uptake (cc/g)	Ni & Ru particle size (nm)	Ni dispersion (%)
Ni/SBA-15	0,150	0,810	15,2	6,6
Ni-Ru/SBA-15	0,100	0,849	10,2	9,9

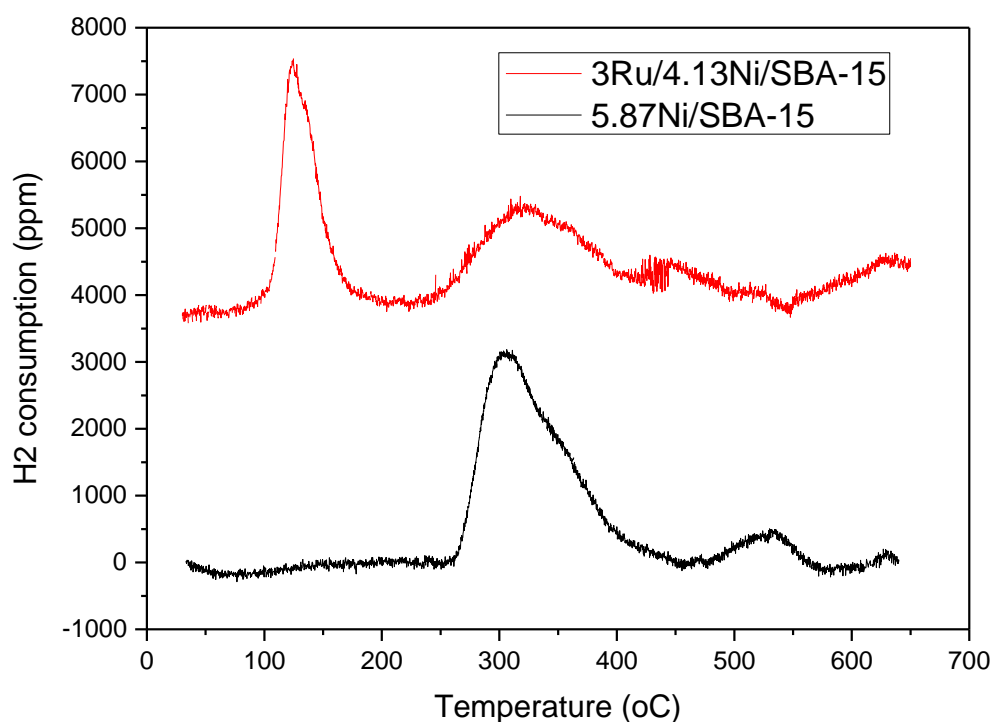
Η ποσότητα  $H_2$  που ροφάται από την ενεργό φάση στους δυο ισομοριακούς καταλύτες είναι περίπου η ίδια, όπως αναμένεται. Παρουσία του Ru παρατηρείται ότι η διάμετρος του Ni ελαττώνεται, ενώ η διασπορά των κρυσταλλιτών του αυξάνεται, γεγονότα που θεωρητικά ευνοούν την καταλυτική συμπεριφορά του στην μελετώμενη αντίδραση.

Η μέθοδος TPR (Temperature Programmed Reduction) με  $H_2$  είναι μία τεχνική ευρέως χρησιμοποιημένη στο χαρακτηρισμό καταλυτών. Κατά τη μέθοδο αυτή, ένας αναγωγίμος καταλύτης εκτίθεται σε κάποιο αναγωγικό αέριο μίγμα. Το μίγμα αυτό μπορεί να είναι  $H_2$  αναμιγμένο με κάποιο αδρανές αέριο. Ταυτόχρονα γίνεται γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας. Ο ρυθμός της αναγωγής του αερίου μίγματος συνοδεύεται από μέτρηση της σύστασής του σε  $H_2$  στην έξοδο του αντιδραστήρα. Τελικά, γίνεται υπολογισμός της μέσης οξειδωτικής κατάστασης του καταλύτη μετά την αναγωγή.

Τα πειράματα αυτά έπονται των πειραμάτων της χημειορόφησης με  $H_2$ . Αρχικά έγινε προκατεργασία *in situ* των καταλυτών (φόρτισης 150 mg) με οξείδωση, παρουσία 20%  $O_2$  σε He (ήλιο) στους 450 °C για 2 ώρες, για να είναι σίγουρη η πλήρης οξείδωσή τους και η ετοιμότητά τους για αναγωγή με 5%  $H_2$  σε He στο θερμοκρασιακό εύρος 30 °C έως 650 °C με ένα ρυθμό αύξησης 10 °C ανά λεπτό θέρμανσης. Το περιεχόμενο  $H_2$  στο αέριο έκλουσης προσδιορίστηκε από συνδεδεμένο στη συσκευή TPR φασματογράφο μάζας (MS). Στο πίνακα 6.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων TPR  $H_2$ .

Πίνακας 6.4 Αποτελέσματα πειραμάτων TPR  $H_2$

Καταλύτης	Ροή $H_2$ (cc/min)	Εμβαδόν κορυφής	Κατανάλωση $H_2$ (mol/g)	Κατανάλωση $H_2$ (μmol/g)
Ni/SBA-15	17,10	302.137	$3,075 \cdot 10^{-4}$	307,5
Ni-Ru/SBA-15	18,39	298.541	$3,268 \cdot 10^{-4}$	326,8



Σχήμα 6.1 Διάγραμμα θερμοκρασίας συναρτήσει της κατανάλωσης H<sub>2</sub>

Η κατανάλωση H<sub>2</sub> κατά την αναγωγή των δυο ισομοριακών καταλυτών είναι περίπου η ίδια, όπως αναμένεται. Ωστόσο, ελαφρώς μεγαλύτερη κατανάλωση φαίνεται να απαιτείται κατά την αναγωγή του διμεταλλικού καταλύτη, πιθανώς λόγω του μεγαλύτερου αριθμού διαφορετικών οξειδίων που ίσως περιέχει (εξού και οι περισσότερες κορυφές στο αντίστοιχο διάγραμμα). Η κορυφή του Ru (περίπου στους 140 °C) εμφανίζεται πρώτη υποδηλώνοντας ότι το Ru ανάγεται πριν το Ni και μπορεί καταλυτικά να διευκολύνει την αναγωγή του Ni. Στο διμεταλλικό καταλύτη, η βασική κορυφή του Ni (περίπου στους 320 °C) είναι μειωμένη σε ένταση, βεβαιώνοντας τη μικρότερη ποσότητα Ni στον καταλύτη αυτόν και πιθανώς υποδηλώνοντας ότι διευκολύνεται η αναγωγή του (παρουσία του Ru).

## 6.4 Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα κινητικής και σταθερότητας των καταλυτών εκτελέσθηκαν στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών της σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης με τη χρήση ενός συστήματος οργάνων και συσκευών το οποίο αποτελείται από τρία κύρια μέρη τα οποία περιγράφονται παρακάτω.

- 1. Μονάδα τροφοδοσίας:** Η μονάδα αυτή περιλαμβάνει τις φιάλες υψηλής πίεσης (200 bar) οι οποίες περιέχουν τα κατάλληλα αέρια ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  και  $\text{He}$ ) τα οποία είναι απαραίτητα για τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Ο έλεγχος και η επίβλεψη των αερίων τροφοδοσίας πραγματοποιείται μέσω εκτονωτών πίεσης, μανομέτρων. Η παροχή του κάθε αερίου ελέγχεται με μετρητές ροής μάζας (MSK-247) και τέσσερις βαλβίδες. Τα στοιχεία αυτά συνδέονται με τις φιάλες των αερίων. Τα ροόμετρα μάζας ρυθμίζονται ανάλογα με την επιθυμητή σύσταση των αερίων. Το μίγμα  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  σχηματίζεται σε ειδικό θάλαμο ο οποίος τροφοδοτεί τον αντιδραστήρα. Στο πίνακα 6.5 αναγράφονται η σύσταση και η προέλευση των αερίων που περιέχονται στις φιάλες υψηλής πίεσης.



Εικόνα 6.1 Τμήματα μονάδας τροφοδοσίας (Τσίντζουρας (2020))

Πίνακας 6.5 Σύσταση και προέλευση αερίων

Αέριο	Σύσταση	Εταιρεία
<b>CH<sub>4</sub></b>	100 %	Air Liquid Hellas (AEBA)
<b>CO<sub>2</sub></b>	99,99 %=100 %	Αεριοσκόπιο Ελλάς (ΑΕ)
<b>O<sub>2</sub></b>	20,29 % O <sub>2</sub> rest He	Linde Gas (ΕΠΕ)
<b>H<sub>2</sub></b>	100 %	Sol Hellas
<b>He</b>	99,99 %=100 %	Linde Gas (ΕΠΕ)

**2. Μονάδα αντιδραστήρα:** Η μονάδα αυτή αποτελεί το βασικότερο στοιχείο του συνολικού συστήματος, διότι περιέχει τον καταλύτη. Ο καταλύτης περιέχεται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα ο οποίος είναι τύπου αυλωτού στερεάς κλίνης, συνεχούς ροής, κατασκευασμένος από χαλαζία εσωτερικής διαμέτρου 3 mm και συγκρατούμενος μεταξύ δύο φραγμάτων υαλοβάμβακα. Επειδή η DRM απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες, ο αντιδραστήρας βρίσκεται εντός φούρνου ποικίλων θερμοκρασιών (μέχρι και 1000 °C). Η επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα πραγματοποιείται μέσω τροφοδοτικού του οποίου η τάση μπορεί να αυξάνεται και σε συνδυασμό με τις αντιστάσεις του φούρνου προκαλείται αύξηση της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του. Στο κέντρο της καταλυτικής επιφάνειας, βρίσκεται ένα θερμοστοιχείο τύπου K, το οποίο χρησιμεύει στον έλεγχο της θερμοκρασίας του καταλύτη αλλά και του φούρνου. Επίσης, στο θάλαμο τροφοδοσίας πριν τον αντιδραστήρα, βρίσκεται βαλβίδα τεσσάρων θέσεων (4 PV) η οποία αποτελεί βασικό στοιχείο της πειραματικής διάταξης. Ο ρόλος της βαλβίδας αυτής είναι να ελέγχει το αν η διέλευση του μίγματος CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> θα σταλεί στον αντιδραστήρα για πραγματοποίηση της αντίδρασης και έπειτα τα προϊόντα στο χρωματογράφο για ανάλυση (through reactor), ή το αν θα σταλεί απευθείας στο χρωματογράφο για ανάλυση των αντιδρώντων (bypass).



Εικόνα 6.2 Αντιδραστήρας (Τσίντζουρας (2020))



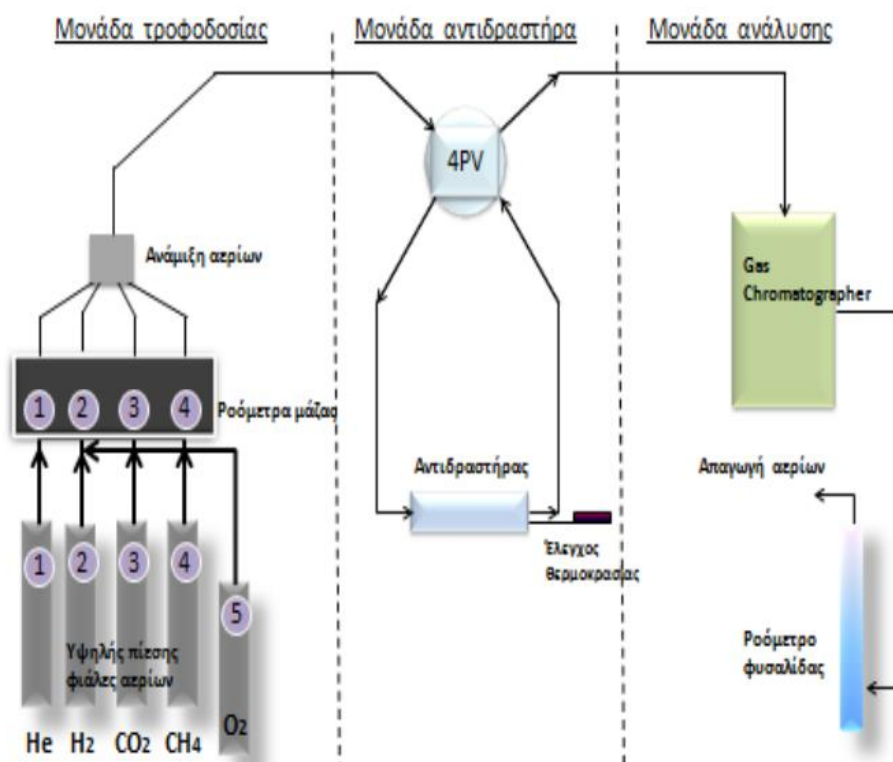
Εικόνα 6.3 Θερμοκρασία αντιδραστήρα (Τσίντζουρας (2020))



**3. Μονάδα ανάλυσης:** Η μονάδα ανάλυσης είναι αυτή που αναλύει τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της αντίδρασης που πραγματοποιείται. Αποτελείται από αέριο χρωματογράφο (GC) ο οποίος δίνει τις συστάσεις των ενώσεων που συμμετέχουν στη DRM με τη μορφή μερικών πιέσεων ( $P_{CH_4}^{in}$ ,  $P_{CO_2}^{in}$ ,  $P_{CH_4}^{out}$ ,  $P_{CO_2}^{out}$ ,  $P_{H_2}^{out}$ ,  $P_{CO}^{out}$ ). Ο χρωματογράφος είναι ο SHIMADJU GC 14-B, εξοπλισμένος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας TCD και δύο χρωματογραφικές στήλες, την MolecularSieve 5A και την Porapak N (PN) οι οποίες λειτουργούν στους 40 °C. Στο παρόν πείραμα, χρησιμοποιήθηκε η χρωματογραφική στήλη Porapak N (PN) με φέρον αέριο το αργό (Ar). Τα αποτελέσματα εμφανίζονται σε κατάλληλο πρόγραμμα ηλεκτρονικού υπολογιστή ο οποίος είναι συνδεδεμένος με το χρωματογράφο. Η συνολική ογκομετρική παροχή μετριέται με τη βοήθεια ροόμετρου φυσαλίδας. Το ροόμετρο αυτό αποτελεί έναν μικρό κυλινδρικό σωλήνα μέσα στον οποίο βρίσκεται μία φυσαλίδα που μπορεί να μετακινείται προς τα πάνω λόγω της ροής. Χρονομετρώντας τη διαδρομή της φυσαλίδας μεταξύ δύο ορίων του σωλήνα (με γνωστό όγκο,  $V=10$  cc), υπολογίζεται η ογκομετρική παροχή σε κυβικά εκατοστά ανά λεπτό (cc/min).



Εικόνα 6.4 Αριστερά: Μονάδα ανάλυσης, Δεξιά: Συνολική πειραματική διάταξη (Τσίντζουρας (2020))



Σχήμα 6.2 Σχεδιάγραμμα συνολικής πειραματικής διάταξης (Χατζησμεών (2016))

## 6.5 Πειραματική διαδικασία

Όπως έχει προαναφερθεί, στη παρούσα μελέτη η DRM πραγματοποιήθηκε με μίγμα  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  ισομοριακής σύστασης, προκειμένου να μελετηθεί ο απόδοση ενός μονομεταλλικού καταλύτη Ni και ενός διμεταλλικού Ni-Ru με φορέα το υλικό SBA-15.

Αρχικά, έγινε αναγωγή κάθε καταλύτη με 50%  $\text{H}_2$  σε He για δυο ώρες στους 650 °C, προκειμένου από τη μια να υπάρχει σιγουρία ότι έχει ληφθεί στοιχειακό Ni στην περίπτωση του μονομεταλλικού καταλύτη που έχει παρασκευαστεί με ψήσιμο στον αέρα (όπου εκεί το Ni εμφανίζεται ως NiO) και από την άλλη όλα τα πειράματα να ξεκινούν με την ίδια βάση, ακόμα και αυτά που αφορούν το διμεταλλικό καταλύτη που έχει παρασκευαστεί με αναγωγή. Πρώτο βήμα, ήταν το άνοιγμα των φιαλών Ar, He και  $\text{H}_2$  και η αύξηση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα παρουσία He. Στη συνέχεια, ενεργοποιήθηκε ο χρωματογράφος και ρυθμίστηκε η θερμοκρασία της στήλης στους 160 °C. Όμως, η απαιτούμενη θερμοκρασία του χρωματογράφου για να διεξαχθεί το πείραμα είναι 30 °C. Όταν η θερμοκρασία του αντιδραστήρα φτάσει τους 650 °C, η βαλβίδα 4 PV γυρνάει στο bypass. Στη συνέχεια άνοιξε η ροή του He και του  $\text{H}_2$  και η βαλβίδα γυρίστηκε στο through reactor προκειμένου να γίνει η αναγωγή του καταλύτη για δύο ώρες.

Ακολούθησε μελέτη της σταθερότητας του καταλύτη (καταλυτικής επίδοσης) για δώδεκα συνεχόμενες ώρες με μέτρηση της επίδοσης ανά μία ώρα στους 700 °C. Αρχικά άνοιξαν οι φιάλες του  $\text{CH}_4$  και του  $\text{CO}_2$ . Πριν τα αέρια αυτά διοχετευτούν στον αντιδραστήρα με παροχή 60 cc/min, για τη πραγματοποίηση της DRM, καθώς η βαλβίδα ήταν γυρισμένη στο bypass, έγινε λήψη δύο χρωματογραφημάτων για τη μέτρηση των εισερχόμενων συγκεντρώσεων τους ( $P_{\text{CH}_4}^{\text{in}}$ ,  $P_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$ ) και ταυτόχρονα μετρήθηκε η ροή τους ( $F_{\text{CH}_4}^{\text{in}}$ ,  $F_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$ ). Έπειτα, η βαλβίδα γύρισε στο through reactor και τα αντιδρώντα πέρασαν στον αντιδραστήρα, του οποίου η θερμοκρασία ήταν σταθεροποιημένη στους 700 °C. Ανά μία ώρα, γινόταν μέτρηση των εξερχόμενων συγκεντρώσεων ( $P_{\text{CH}_4}^{\text{out}}$ ,  $P_{\text{CO}_2}^{\text{out}}$ ,  $P_{\text{H}_2}^{\text{out}}$ ,  $P_{\text{CO}}^{\text{out}}$ ) και των εξερχόμενων ροών ( $F_{\text{CH}_4}^{\text{out}}$ ,  $F_{\text{CO}_2}^{\text{out}}$ ,  $F_{\text{H}_2}^{\text{out}}$ ,  $F_{\text{CO}}^{\text{out}}$ ). Τα δεδομένα εισάγονταν στο Microsoft Excel.

Μετά το πείραμα της μελέτης της σταθερότητας, έγινε μελέτη της εξάρτησης κάθε ποσοστού μετατροπής ή παραγωγής από τη θερμοκρασία, το λεγόμενο light off.

Με διαδοχικές μειώσεις της θερμοκρασίας από τους 750 °C στους 500 °C γινόταν μέτρηση της καταλυτικής επίδοσης ανά 20 °C.

Τέλος, μελετήθηκε ξανά η σταθερότητα του καταλύτη για τέσσερις ώρες, με μέτρηση της επίδοσης ανά μισή ώρα στους 700 °C. Έπειτα, ο καταλύτης οξειδώθηκε με 20% O<sub>2</sub> σε He για μια ώρα στους 700 °C και μελετήθηκε η καταλυτική του επίδοση (σταθερότητα) για άλλες τέσσερις ώρες, με μέτρηση της επίδοσης ανά μισή ώρα στους 700 °C επίσης.

# Κεφάλαιο 7

## Αποτελέσματα και συζήτηση

### 7.1 Υπολογισμός μετατροπής και παραγωγικότητας

Αφού τα πειραματικά αποτελέσματα εισήχθησαν στο πρόγραμμα Microsoft Excel, ακολούθησε ο υπολογισμός της μετατροπής των CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> (σχέσεις 7.1, 7.2) και της παραγωγικότητας των H<sub>2</sub>, CO (σχέσεις 7.3, 7.4).

$$X_{CH_4}(\%) = \frac{F_t^{in, P_{CH_4}^{in}} - F_t^{out, P_{CH_4}^{out}}}{F_t^{in, P_{CH_4}^{in}}} \cdot 100\% \quad (7.1)$$

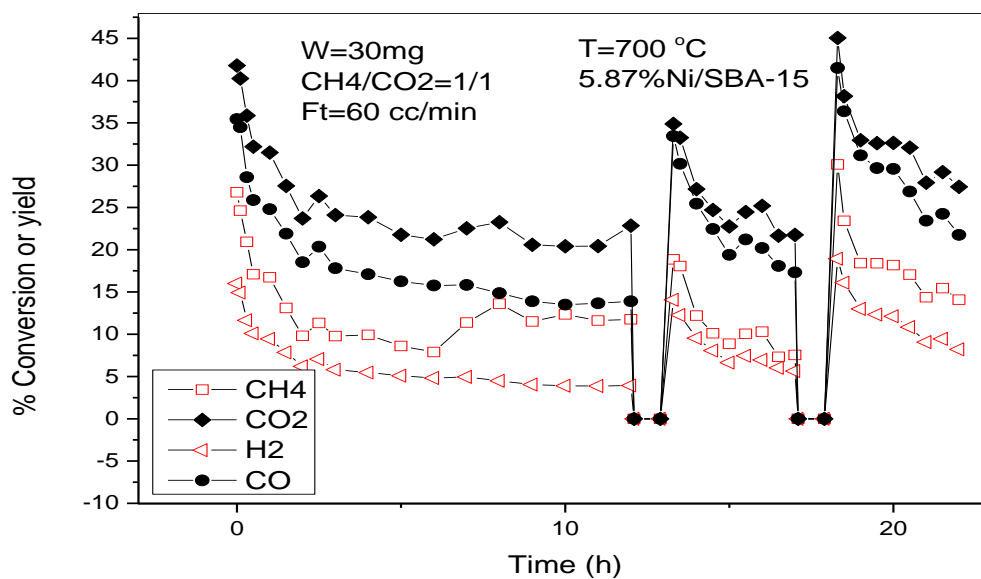
$$X_{CO_2}(\%) = \frac{F_t^{in, P_{CO_2}^{in}} - F_t^{out, P_{CO_2}^{out}}}{F_t^{in, P_{CO_2}^{in}}} \cdot 100\% \quad (7.2)$$

$$Y_{H_2}(\%) = \frac{F_t^{out, P_{H_2}^{out}}}{2 \cdot F_t^{in, P_{CH_4}^{in}}} \cdot 100\% \quad (7.3)$$

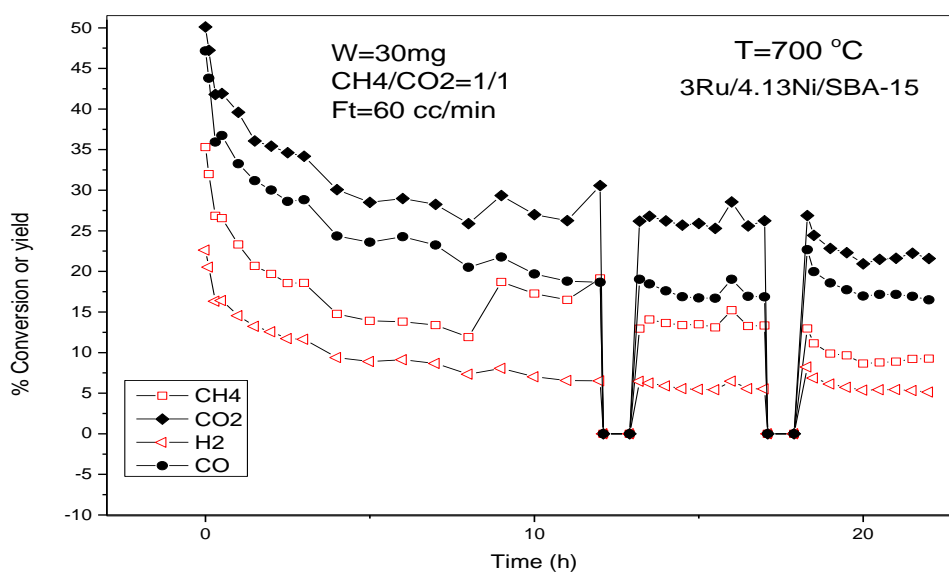
$$Y_{CO}(\%) = \frac{F_t^{out, P_{CO}^{out}}}{F_t^{in, P_{CH_4}^{in}} + F_t^{in, P_{CO_2}^{in}}} \cdot 100\% \quad (7.4)$$

## 7.2 Αποτελέσματα πειραμάτων σταθερότητας

Παρακάτω, παρουσιάζεται η σταθερότητα κάθε καταλύτη στους 700 °C υπό συνθήκες αρχικά δωδεκάωρης και έπειτα τετράωρης λειτουργίας, όσο και μετά από οξειδωτικές συνθήκες μετά από 1h οξείδωσης.



Σχήμα 7.1 Σταθερότητα καταλύτη Ni/SBA-15 ως προς τον χρόνο και κατόπιν διαδοχικών αναγεννήσεων σε οξειδωτικές συνθήκες (παροχή 20%/O<sub>2</sub>/He στους 700 °C)

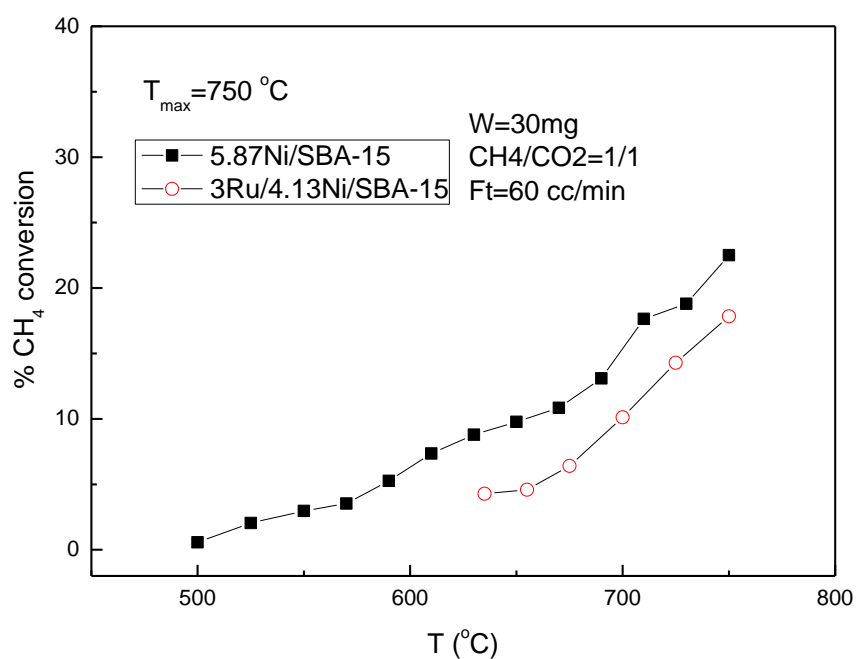


Σχήμα 7.2 Σταθερότητα καταλύτη Ni-Ru/SBA-15 ως προς τον χρόνο και κατόπιν διαδοχικών αναγεννήσεων σε οξειδωτικές συνθήκες (παροχή 20%/O<sub>2</sub>/He στους 700 °C)

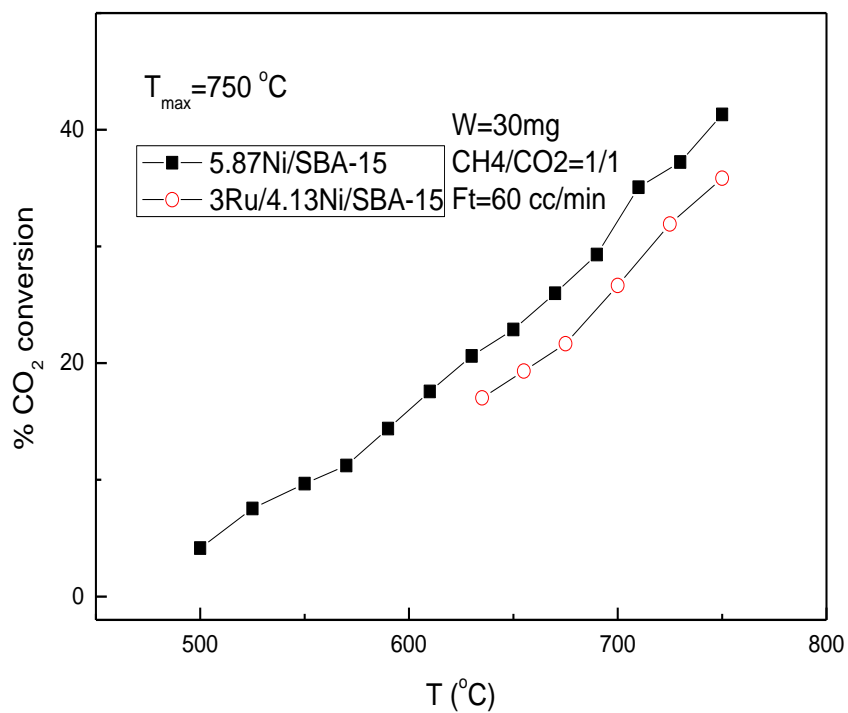
Από τα διαγράμματα των πειραμάτων σταθερότητας, εξάγονται επίσης ορισμένα συμπεράσματα σχετικά με την αποτελεσματικότητα των δύο καταλυτών. Πρώτον, και οι δύο καταλύτες αρχικά εμφανίζουν μια πτωτική τάση μετατροπών και παραγωγών. Το χρονικό διάστημα αυτού του φαινομένου είναι μικρότερο για τον μονομεταλλικό καταλύτη, ο οποίος δίνει και τη μεγαλύτερη περίοδο σταθερότητας στη διάρκεια του πρώτου δωδεκάωρου, άρα γενικά είναι πιο σταθερός. Δεύτερον, ο μονομεταλλικός καταλύτης φαίνεται να ενεργοποιείται περισσότερο μετά την οξείδωσή του, γεγονός που τον κάνει αποτελεσματικό στις διαδικασίες αναγέννησης των καταλυτών που πραγματοποιείται (και με οξείδωση) στη βιομηχανία για οικονομικούς λόγους. Ο διμεταλλικός καταλύτης αντιθέτως, φαίνεται να απενεργοποιείται ελαφρώς. Τρίτον, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα μετατροπών και παραγωγών των δυο καταλυτών στο πρώτο δωδεκάωρο, φαίνεται ότι ο διμεταλλικός καταλύτης εμφανίζει ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα, αναδεικνύοντας την προωθητική δράση του Ru.

### 7.3 Συγκριτικά διαγράμματα πειραμάτων light off

Παρακάτω, παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα για τους δύο καταλύτες των μεγεθών που υπολογίστηκαν από τις σχέσεις 7.1, 7.2, 7.3, 7.4 συναρτήσει της θερμοκρασίας.

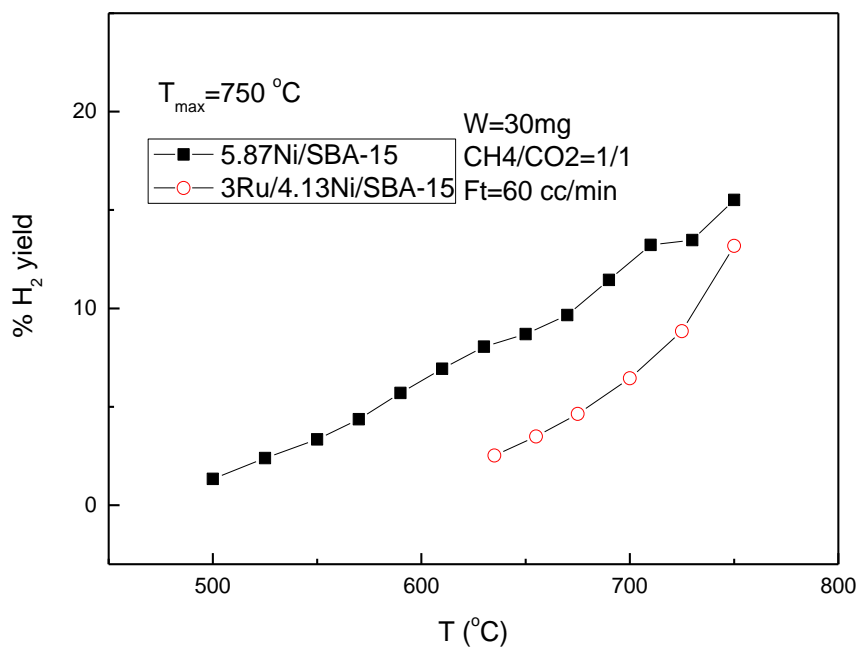


Σχήμα 7.3 Μετατροπή CH<sub>4</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Πειραματικές συνθήκες: (T<sub>max</sub>=750 °C, W=30 mg, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1/1, F<sub>t</sub>=60 cc/min )

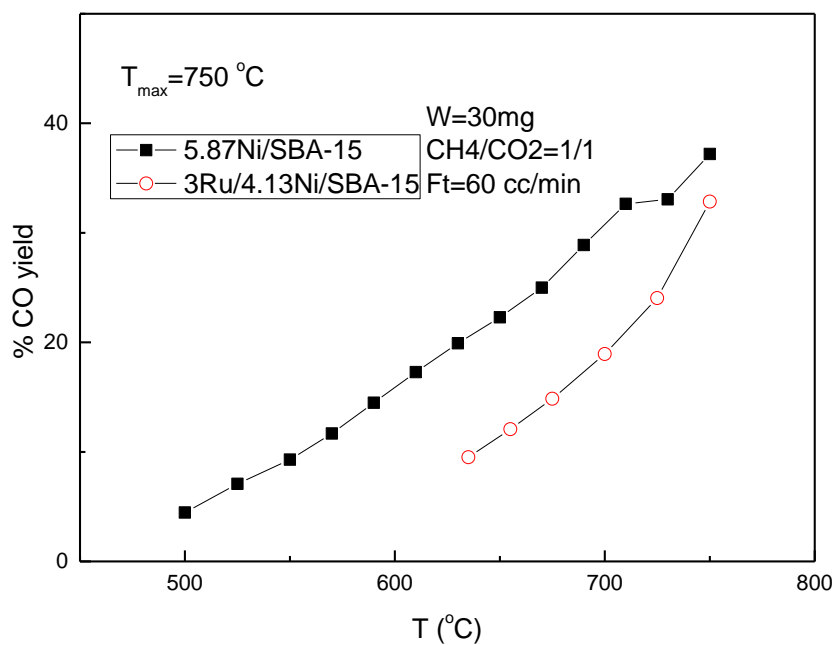


Σχήμα 7.4 Μετατροπή CO<sub>2</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Πειραματικές συνθήκες: (T<sub>max</sub>=750 °C, W=30 mg, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1/1, F<sub>t</sub>=60 cc/min )





Σχήμα 7.5 Παραγωγικότητα του συστήματος σε H<sub>2</sub> ως προς την θερμοκρασία αντίδρασης. Πειραματικές συνθήκες: (T<sub>max</sub>=750 °C, W=30 mg, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1/1, F<sub>t</sub>=60 cc/min )



Σχήμα 7.6 Παραγωγικότητα του συστήματος σε CO ως προς την θερμοκρασία αντίδρασης. Πειραματικές συνθήκες: (T<sub>max</sub>=750 °C, W=30 mg, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1/1, F<sub>t</sub>=60 cc/min )

Από τα παραπάνω διαγράμματα, εξάγονται ορισμένα συμπεράσματα σχετικά με την αποτελεσματικότητα της DRM με αυτούς τους καταλύτες. Κανένας από τους δυο μελετώμενους καταλύτες δε δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα μετατροπών και παραγωγών, ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που δεν τους καθιστά ικανοποιητικούς καταλύτες για τη συγκεκριμένη αντίδραση. Επίσης, και στους δύο καταλύτες παρατηρείται ότι τα ποσοστά που αφορούν το  $\text{CO}_2$  και  $\text{CO}$  είναι σαφώς μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα ποσοστά  $\text{CH}_4$  και  $\text{H}_2$ , γεγονός που υποδηλώνει την έντονη παρουσία της παράπλευρης αντίδρασης RWGS ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ). Επιπλέον, ο μονομεταλλικός καταλύτης Ni δίνει καλύτερα αποτελέσματα από τον αντίστοιχο διμεταλλικό. Το γεγονός αυτό δεν είναι ικανοποιητικό, καθώς στόχος ήταν η παρασκευή ενός αποδοτικού διμεταλλικού καταλύτη για την αντίδραση. Τέλος, ο διμεταλλικός καταλύτης φαίνεται να ενεργοποιείται σε αρκετά υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με το μονομεταλλικό, γεγονός το οποίο επίσης δεν είναι ικανοποιητικό για αυτόν.

## 7.4 Σύγκριση συμπερασμάτων σταθερότητας και light off

Η διαφορετική εικόνα που λήφθηκε για τους δυο καταλύτες από τα πειράματα κινητικής και σταθερότητάς τους, πιθανώς να οφείλεται στο ότι μετά τα πειράματα δωδεκάωρης σταθερότητας που πραγματοποιούνται πρώτα και μάλλον δείχνουν την αρχική τάση της συμπεριφοράς τους, ο διμεταλλικός καταλύτης αρχίζει να απενεργοποιείται και να χάνει την ικανοποιητική του επίδοση, δίνοντας μη ικανοποιητικά αποτελέσματα στα κινητικά πειράματα (light-off) που ακολουθούν.

# Κεφάλαιο 8

## Τελικά συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό αναλύονται τα τελικά συμπεράσματα των πειραματικών αποτελεσμάτων σχετικά με τους δύο καταλύτες. Ο διμεταλλικός καταλύτης του Ni φαίνεται να παρουσιάζει μικρότερη ειδική επιφάνεια και μικρότερο όγκο πόρων σε σχέση με τον αντίστοιχο ισομοριακό μονομεταλλικό καταλύτη, ενώ παρουσιάζει παρόμοια μέση διάμετρο πόρων με αυτόν. Επιπλέον, στο διμεταλλικό καταλύτη η διάμετρος του Ni ελαττώνεται, ενώ η διασπορά των κρυσταλλιτών του αυξάνεται παρουσία του Ru. Τέλος, το Ru μπορεί επίσης καταλυτικά να διευκολύνει την αναγωγή του Ni καθώς και να οδηγήσει σε μεγαλύτερη κατανάλωση  $H_2$  (αναγωγιμότητα) κατά την αναγωγή του διμεταλλικού καταλύτη.

Τα περισσότερα από αυτά τα φαινόμενα θεωρητικά οδηγούν και σε καλύτερα αποτελέσματα στα πειράματα κινητικής και σταθερότητας του διμεταλλικού καταλύτη στη μελετώμενη αντίδραση, αφού εύκολα ανηγμένο Ni μικρότερων σωματιδίων καλά διεσπαρμένων σε μεγάλη ειδική επιφάνεια, μπορεί να αποτρέπει φαινόμενα θερμικής σύντηξης, αλλά και εναπόθεσης διάφορων μορφών C κατά την αντίδραση της DRM.

Ωστόσο, διαφορετική εικόνα λήφθηκε για τον διμεταλλικό καταλύτη από τα πειράματα κινητικής και σταθερότητάς του. Συγκεκριμένα, το πείραμα δωδεκάωρης σταθερότητας που πραγματοποιήθηκε πρώτο φαίνεται να ικανοποιεί τις καλύτερες προσδοκίες για τα ποσοστά μετατροπών που παρουσιάζει (σε σχέση με τον μονομεταλλικό καταλύτη), ενώ έπειτα φαίνεται ότι αρχίζει να απενεργοποιείται και να χάνει από την καλή του επίδοση, δίνοντας μη ικανοποιητικά αποτελέσματα (σε σχέση με τον μονομεταλλικό καταλύτη) στα κινητικά πειράματα που ακολούθησαν.

Επιπλέον, ο μονομεταλλικός καταλύτης δείχνει και μεγαλύτερη περίοδο σταθερότητας στη διάρκεια του πρώτου δωδεκαώρου, άρα είναι πιο σταθερός, ενώ φαίνεται να ενεργοποιείται περισσότερο μετά την οξείδωσή του, γεγονός που επίσης τον κάνει πιο αποτελεσματικό σε πιθανή σχετική διαδικασία αναγέννησής του.

Τα αποτελέσματα αυτά από τα πειράματα κινητικής και σταθερότητας, αντικρούονται τελικά στην προωθητική δράση του Ru που έπρεπε να αναδειχθεί κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της DRM και που αναφέρεται στη βιβλιογραφία. Ενδεχόμενα δεν έχει επιτευχθεί κατά την παρασκευή των καταλυτών ιδιαίτερη επαφή και άρα αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταλλικών φάσεων Ni και Ru που θα μπορούσε να οδηγήσει σε προωθητικά φαινόμενα. Χρειάζονται ειδικοί χαρακτηρισμοί με τεχνικές κατάλληλες και υψηλής ευαισθησίας ώστε να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των καταλυτών και πως αυτά συνδέονται με την τελική επίδοση που παρουσιάζουν στην αντίδραση της DRM.

# Βιβλιογραφία

## Ελληνική:

1. Γεντεκάκης, Ι.Β. (2010). *Ατμοσφαιρική Ρύπανση: επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες*, Εκδόσεις Κλειδάριθμος, Αθήνα.
2. Ζουμπούλης, Α.Ε., Ε.Ν. Πελέκα και Κ.Σ. Τριανταφυλλίδης (2015). *Πράσινη Χημεία και Τεχνολογία στη Βιώσιμη Ανάπτυξη*, Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών, Αθήνα.
3. Κατσαπρακάκης, Δ.Α. (2015). *Σύνθεση Ενεργειακών Συστημάτων*, Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών, Αθήνα.
4. Γκίκα, Ε., Α. Ιωαννίδου, Α. Κάτσαρης και Γ. Λαζαρίδης (2008). *Ενεργειακό Ζήτημα*, Ερευνητική Εργασία, Αθήνα.
5. Αγιουτάντης, Ζ.Γ. και Σ.Π. Μερτίκας (2003). *Ένας πρακτικός οδηγός για τη Συγγραφή Τεχνικών Κειμένων*, Εκδοτικός Όμιλος Ίων, Αθήνα.
6. Ρηγίζος, Ν. και Μ. Χόνδρος (2005). *Μέθοδοι Ανίχνευσης Μεθανίου*, Διπλωματική Εργασία, Μυτιλήνη.
7. 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, Χανιά.
8. Μακρίδου, Ο.Γ. (2011). *Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη της προσροφητικής ικανότητας νέων υβριδικών οργανικών – ανόργανων πορωδών πυριτικών υλικών*, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Θεσσαλονίκη.

9. Λυκουργιώτης, Α. και Χ. Κορδούλης (2010). *Κατάλυση*, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.
10. Κατσαφάδος, Π. και Χ. Μαυροματίδης (2015). *Εισαγωγή στη Φυσική της Ατμόσφαιρας και τη Κλιματική Αλλαγή*, Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών, Αθήνα.
11. Χατζησυμεών, Μ. (2016). *Καταλυτική συμπεριφορά Ιριδίου και Ροδίου στην ξηρή αναμόρφωση του Μεθανίου: Επίδραση των φορέων Αλούμινας , Αλούμινας-Σύριας Ζιρκόνιας και Σύριας-Ζιρκόνιας*, Διπλωματική Εργασία, Χανιά.
12. Τσίντζουρας, Α. (2020). *Μελέτη της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου σε διμεταλλικούς καταλύτες με βάση το Ru-Ni*, Διπλωματική Εργασία, Χανιά.
13. Σιακαβέλας, Γ. (2014). *Παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas) μέσω ξηρής αναμόρφωσης βιοαερίου παρουσία καταλυτών Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Επίδραση της ενίσχυσης με CeO<sub>2</sub> και της μεθόδου παρασκευής*, Πτυχιακή Εργασία, Κοζάνη.

#### Ξενόγλωσση:

1. Christmann, K. (1995). Some General Aspects of Hydrogen Chemisorption on Metal Surfaces, *Progress in Surface Science*, Vol. 48, pp. 15-26, retrieved June 23, 2021 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/007968169593412Z>
2. Armor, J.N. (1992). Environmental catalysis, *Applied Catalysis B Environmental*, Vol. 1, pp. 221-256, retrieved March 12, 2021 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/092633739280051Z>

3. Zhang, Z.L. and X.E. Verykios (1994). Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts, *Catalysis Today*, Vol. 21, pp. 589-595, retrieved March 16, 2021 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0926860X95002383>
  
4. Verykios, X.E. (2003). Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 28, pp. 1045-1063, retrieved March 16, 2021 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S036031990200215X>
  
5. Abe, J.O., A.P.I. Popoola, E. Ajenifuja and O.M. Popoola (2019). Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 44, pp. 15072-15086, retrieved March 9, 2021 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S036031991931465X>
  
6. Andraos, S., R. Abbas-Ghaleb, D. Chlala, A. Vita, C. Italiano, M. Lagana, L. Pino, M. Nakhl and S. Specchia (2019). Production of hydrogen by methane dry reforming over ruthenium-nickel based catalysts deposited on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and YSZ, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 44, pp. 25706-25716, retrieved March 18, 2021 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S036031991933054X>
  
7. Cheng, H., S. Feng, W. Tao, X. Lu, W. Yao, G. Li and Z. Zhou (2014). Effects of noble metal-doping on Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for dry reforming of coke oven gas, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, pp. 12604-12612, retrieved March 19, 2021 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319914017996>
  
8. Farrauto, R.J. and R.M. Heck (2000). Environmental catalysis into the 21st century, *Catalysis Today*, Vol. 55, pp. 179-187, retrieved March 12, 2021 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586199002370>

9. Chaouki, G. and I. Abrar (2019). *Sustainable Alternative Syngas Fuel*, IntechOpen, Sharjah.
10. Seo H.O. (2018). Recent Scientific Progress on Developing Supported Ni Catalysts for Dry (CO<sub>2</sub>) Reforming of Methane, *Catalysts*, Vol. 8, pp. 110-118, retrieved March 15, 2021 from <https://www.mdpi.com/2073-4344/8/3/110>
11. Tabanelli, T., D. Cespi and R. Cucciniello (2021). Sustainable and Environmental Catalysis, *Catalysts*, Vol. 11, pp. 225-227, retrieved March 12, 2021 from <https://www.mdpi.com/2073-4344/11/2/225>
12. Dai, H.X. (2015). Environmental catalysis: a solution for the removal of atmospheric pollutants, *Science Bulletin*, Vol. 60, pp. 1708-1710, retrieved March 12, 2021 from <https://link.springer.com/article/10.1007/s11434-015-0887-8>
13. Reiche, M.A., M. Maciejewski and A. Baiker (2000). Characterization by temperature programmed reduction, *Catalysis Today*, Vol. 56, pp. 347-355, retrieved December 25, 2020 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586199002941>
14. Karam, L. and N. El Hassan (2018). Advantages of mesoporous silica based catalysts in methane reforming by CO<sub>2</sub> from kinetic perspective, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 6, pp. 4289-4297, retrieved April 2, 2020 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343718303397>
15. Muraza, O. and A. Galadima (2015). A review on coke management during dry reforming of methane, *International Journal of Energy Research*, Vol. 39, pp. 1196-1216, retrieved April 1, 2020 from <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/er.3295>



16. Jabbour, K., N. El Hassan, S. Casale, J. Estephane and H. El Zakrem (2014). Promotional effect of Ru on the activity and stability of Co/SBA-15 catalysts in dry reforming of methane, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, pp. 7780-7787 retrieved April 1, 2020 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319914006946>
17. Abdullah, B., N.A.A. Ghani and D.V.N. Vo (2017). Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 162, pp. 170-185 retrieved February 29, 2020 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652617311289>
18. Pakhare, D. and J. Spivey (2014). A review of dry (CO<sub>2</sub>) reforming of methane over noble metal catalysts, *Chem Soc Rev*, Vol. 43, pp. 7813-7837, retrieved February 15, 2020 from <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/cs/c3cs60395d#!divAbstract>
19. Nikolaidis, P. and A. Poullikkas (2016). A comparative overview of hydrogen production technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 67, pp. 597-611, retrieved February 18, 2020 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032116305366>
20. Kalamaras, C.M. and A.M. Efstathiou (2013). Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments, *Conference Papers in Energy*, Vol. 2013, pp. 1-9, retrieved February 2, 2020 from <https://www.hindawi.com/journals/cpis/2013/690627/#copyright>
21. Tsipourari, V.A. and X.E. Verykios (2001). Kinetic study of the catalytic reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Catalysis Today*, Vol. 64, pp. 83-90, retrieved March 6, 2021 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586100005113>

22. Bradford, M.C.J. and M.A. Vannice (1996). Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II Reaction kinetics, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 142, pp. 97-122, retrieved March 6, 2021 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0926860X9600066X>
  
23. Lewis, W.K., E.R. Gilliland and W.A. Reed (1949). Reaction of Methane with Copper Oxide in a Fluidized Bed, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 41, pp. 1227-1237, retrieved July 26, 2021 from <https://pubs.acs.org/toc/iechad/41/6>
  
24. Yentekakis, I.V., P. Panagiotopoulou and G. Artemakis (2021). A review of recent efforts to promote dry reforming of methane (DRM) to syngas production via bimetallic catalyst formulations, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 296, pp. 120210, retrieved September 9, 2021 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337321003362>
  
25. Yentekakis, I.V., G. Goula, M. Hatzisymeon, I. Betsi-Argyropoulou, G. Botzolaki, K. Kousi, D.I. Kondarides, M.J. Taylor, C.M.A. Parlett, A. Osatiashtiani, G. Kyriakou, J.P. Holgado and R.M. Lambert (2019). Effect of support oxygen storage capacity on the catalytic performance of Rh nanoparticles for CO<sub>2</sub> reforming of methane, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol 243, pp. 490-501, retrieved September 9, 2021 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633731831004X>
  
26. Yentekakis, I.V. and F. Dong (2020). Grand challenges for Catalytic Remediation in environmental and energy applications towards a cleaner and sustainable future, *Frontiers in Environmental Chemistry 1*, Vol 1, pp. 5, retrieved September 9, 2021 from <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenvc.2020.00005/full>

27. Charisiou, N.D., G. Siakavelas, L. Tzounis, V. Sebastian, A. Monzon, M.A. Baker, S.J. Hinder, K. Polychronopoulou, I.V. Yentekakis and M.A. Goula (2018). An in depth investigation of deactivation through carbon formation during the biogas dry reforming reaction for Ni supported on modified with CeO<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zirconia catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol 43, pp. 18955-18976, retrieved September 9, 2021 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319918325862>
28. Yentekakis, I.V. and G. Goula (2017). Biogas Management: Advanced Utilization for Production of renewable energy and Added-Value Chemicals (Review), *Frontiers in Environmental Science*, Vol. 5, pp. 7, retrieved September 9, 2021 from <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenvs.2017.00007/full>
29. Goula, M.A., N.D. Charisiou, G. Siakavelas, L. Tzounis, I. Tsiaoussis, P. Panagiotopoulou, G. Goula and I.V. Yentekakis (2017). Syngas production via the biogas dry reforming reaction over Ni supported on zirconia modified with CeO<sub>2</sub> or La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, pp. 13724-13740, retrieved September 9, 2021 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319916335297>
30. Yentekakis, I.V., G. Goula, P. Panagiotopoulou, A. Katsoni, E. Diamadopoulos, D. Mantzavinos and A. Delimitis (2015). Dry reforming of methane: Catalytic performance and stability of Ir catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.08</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  (YSZ) or Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  (GDC) supports, *Topics in Catalysis*, Vol. 58, pp. 1228-1241, retrieved September 9, 2021 from <https://link.springer.com/article/10.1007/s11244-015-0490-x>

### **Ιστοσελίδες:**

<http://www.allaboutenergy.gr/>

<https://el.wikipedia.org/>

<http://195.134.76.37/>

<https://www.tandfonline.com/>

<http://www.kulturosupa.gr/>

<https://www.koinignomi.gr/>

<http://www.metal-organic-frameworks.eu/>

<http://chemistry.about.com/>

### Περιοδικός πίνακας των στοιχείων:

http://chemistry.about.com									
© 2012 Todd Helmenstine									
About Chemistry									
8A									
2									
He									
Helium									
4.002602									
10									
Ne									
Neon									
20.1797									
18									
Ar									
Argon									
39.948									
35									
Cl									
Chlorine									
35.453									
17									
F									
Fluorine									
18.9984032									
7A									
9									
O									
Oxygen									
15.9994									
7									
N									
Nitrogen									
14.0067									
6A									
8									
O									
Oxygen									
15.9994									
5A									
7									
N									
Nitrogen									
14.0067									
4A									
6									
C									
Carbon									
12.0107									
3A									
5									
B									
Boron									
10.811									
13									
Al									
Aluminum									
26.9815386									
15									
P									
Phosphorus									
30.973762									
16									
S									
Sulfur									
32.065									
34									
Se									
Selenium									
78.96									
33									
As									
Arsenic									
74.92160									
51									
Sb									
Antimony									
121.760									
52									
Te									
Tellurium									
127.60									
84									
Po									
Polonium									
209									
85									
I									
Iodine									
126.90447									
53									
I									
Iodine									
126.90447									
54									
Xe									
Xenon									
131.293									
86									
Rn									
Radon									
222									
118									
Uuo									
Ununoctium									
294									
Lv									
Livermorium									
293									
Uus									
Ununseptium									
294									
Uup									
Ununpentium									
293									
Uut									
Ununtrium									
294									
Fl									
Flerovium									
289									
Cn									
Copernicium									
285									
Rg									
Roentgenium									
280									
Ds									
Darmstadtium									
281									
Mt									
Meitnerium									
278									
Hs									
Hassium									
270									
Bh									
Bohrium									
269									
Sg									
Seaborgium									
271									
Db									
Dubnium									
268									
Rf									
Rutherfordium									
267									
Ra									
Radium									
226									
Fr									
Francium									
223									
Cs									
Cesium									
132.9054519									
56									
Ba									
Barium									
137.327									
87									
Rb									
Rubidium									
85.4678									
37									
Sr									
Strontium									
87.62									
38									
Y									
Yttrium									
88.90585									
39									
Sc									
Scandium									
44.955912									
21									
Ti									
Titanium									
47.867									
22									
V									
Vanadium									
50.9415									
23									
Cr									
Chromium									
51.9961									
24									
Mn									
Manganese									
54.938045									
25									
Fe									
Iron									
55.845									
26									
Co									
Cobalt									
58.933195									
27									
Ni									
Nickel									
58.933195									
28									
Cu									
Copper									
63.546									
29									
Zn									
Zinc									
65.38									
30									
Ga									
Gallium									
69.723									
31									
Ge									
Germanium									
72.64									
32									
As									
Arsenic									
74.92160									
33									
Se									
Selenium									
78.96									
34									
Br									
Bromine									
79.904									
35									
Kr									
Krypton									
83.798									
36									
Xe									
Xenon									
131.293									
54									
I									
Iodine									
126.90447									
85									
Po									
Polonium									
209									
86									
At									
Astatine									
210									
Rn									
Radon									
222									
118									

## Actinides

Alkali Metals	Alkaline Earth	Transition Metal	Basic Metal	Semi Metal	Non Metal	Halogen	Noble Gas	Lanthanides	Actinides
---------------	----------------	------------------	-------------	------------	-----------	---------	-----------	-------------	-----------