



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΚΡΗΤΗΣ**

Διπλωματική Εργασία με τίτλο:

**« Οξειδωτική σύζευξη μεθανίου σε στερεούς καταλύτες μικτών  
οξειδίων προωθημένων με αλκάλια (Li,Na) »**

Παναγιώτα Πόγκα

**Επιβλέπων Καθηγητής:** Γεντεκάκης Ιωάννης

**Τριμελής Επιτροπή:** Γεντεκάκης Ιωάννης

Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος

Παναγιωτοπούλου Παρασκευή

**Αναπληρωματικός:** Καλογεράκης Νικόλαος

Χανιά, 2021

## Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον διευθυντή του εργαστηρίου και επιβλέποντα Καθηγητή κ. Γεντεκάκη Ιωάννη για την ανάθεση της παρούσας διπλωματικής εργασίας και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση του σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της. Επίσης θέλω να ευχαριστήσω θερμά την διδακτορικό κ. Ροντογιάννη Ανατολή για την πολύτιμη βοήθεια της για την διεκπεραίωση του εργαστηριακού μέρους αλλά και για τις συμβουλές της για την σύνταξη της διπλωματικής εργασίας.

Τέλος ευχαριστώ την οικογένεια μου για την αμέριστη υποστήριξη της καθ' όλη τη διάρκεια φοίτησης μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

## Περίληψη

Η ατμοσφαιρική ρύπανση αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό πρόβλημα της σύγχρονης κοινωνίας, το οποίο έχει κλιμακωθεί αρκετά από την ανθρώπινη δραστηριότητα με αποτέλεσμα να παρατηρείται έντονα η παραγωγή αερίων εκπομπών και η υπερθέρμανση του πλανήτη. Κύριες πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης αποτελούν τα μέσα μεταφοράς, οι διεργασίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, οι βιομηχανικές καύσεις καυσίμων και γενικότερα οι υπόλοιπες βιομηχανικές εκπομπές.

Αποτέλεσμα αυτών είναι να ενταθεί το φαινόμενο του θερμοκηπίου και η παραγωγή αερίων, όπως το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), το μονοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ), οι υδρογονάνθρακες ( $\text{H/Cs}$ ) και τα παράγωγα. Ένα παράδειγμα υδρογονάνθρακα είναι το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ), ο οποίος χρήζει ιδιαίτερης σημασίας εφόσον έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη της καταλυτικής διεργασίας οξειδωτική σύζευξη μεθανίου σε στερεούς καταλύτες μικτών οξειδίων προωθημένων με αλκάλια ( $\text{Li, Na}$ ), με σκοπό τη παραγωγή αιθυλενίου ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) και τη χρήση του ως καύσιμο και ως κύρια ένωση για τη σύνθεση προϊόντων. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν οι εξής υποστηριγμένοι καταλύτες: 5%Li\_6% $\text{s}_{\text{Zr}}$ , 1,86%Na\_6% $\text{s}_{\text{CeZrTi}}$ , 1,86%Li\_6% $\text{s}_{\text{CeZrTi}}$ , 5%Li\_6% $\text{s}_{\text{CeZrTi}}$  και 5%Li\_6% $\text{s}_{\text{CeZr}}$ .

Προκειμένου να προσδιοριστεί η καταλυτική συμπεριφορά και απόδοση των εξεταζόμενων καταλυτών κατά την αντίδραση οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου προς αιθυλένιο πραγματοποιήθηκαν δυο σειρές πειραμάτων, τα πειράματα σταθερότητας (Stability) και τα πειράματα έναυσης (Light off). Τόσο τα πειράματα σταθερότητας όσο και τα πειράματα έναυσης διεξήχθησαν σε αντιδραστήρα στερεής κλίνης και η ποσότητα του εκάστοτε καταλύτη που τοποθετήθηκε στον αντιδραστήρα αντιστοιχούσε σε 50mg. Κατά τη πειραματική διαδικασία διοχετευόταν εντός του αντιδραστήρα τα αέρια αντιδρώντα:  $\text{Ar}$ ,  $\text{CH}_4$  και  $\text{O}_2$  σε πίεση 1atm και σε ροή  $15 \frac{\text{cc}}{\text{min}}$ . Μετά το πέρας της αντίδρασης τα αέρια προϊόντα διοχετεύονταν σε αέριο χρωματογράφο, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με υπολογιστή προκειμένου να πραγματοποιηθεί η περεταίρω ανάλυση των αποτελεσμάτων.

## Abstract

Air pollution is a particularly severe problem of modern society, which has escalated considerably because of human activity, resulting in strong emissions and global warming. The main sources of air pollution are means of transport, electricity generation processes, industrial fuel combustion and in general other industrial emissions.

As a result, the greenhouse effect and the production of gases such as carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ), carbon monoxide (CO), hydrocarbons (H / Cs) and their derivatives are intensified. An example of a hydrocarbon is methane ( $\text{CH}_4$ ), which is of particular importance since it has the highest concentration in the atmosphere.

In the present dissertation a study of the catalytic process of methane oxidation in solid alkali-promoted solid oxide catalysts (Li, Na), with the aim of producing ethylene ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) and using it as a fuel and as the main compound for product composition. Specifically, the following supported catalysts were studied and used: 5% Li\_6% s\_Zr, 1.86% Na\_6% s\_CeZrTi, 1.86% Li\_6% s\_CeZrTi, 5% Li\_6% s\_CeZrTi and 5% Li\_6% s\_CeZr.

In order to determine the catalytic behavior and the performance of the catalysts tested during the oxidative coupling reaction of methane to ethylene, two series of experiments were performed, the Stability experiments and the Light off experiments. Both stability and ignition experiments were performed on a solid bed reactor and the amount of catalyst placed in the reactor was 50 mg. During the experimental process, the reactant gases were introduced into the reactor: Ar,  $\text{CH}_4$  and  $\text{O}_2$  at a pressure of 1atm and a flow of 15 cc / min. After the end of the

reaction the gaseous products were fed to a gas chromatograph, which is connected to a computer, in order to carry out a further analysis of the results.

## Πίνακας Περιεχομένων

| <b>Περιεχόμενα</b>   |    |
|--|----|
| Κατάλογος Πινάκων .....  | 8  |
| Κατάλογος Διαγραμμάτων / Εικόνων.....                                | 9  |
| Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό Υπόβαθρο.....                                  | 11 |
| 1.1 Εισαγωγή .....   | 11 |
| 1.2 Φαινόμενο Θερμοκηπίου .....                                      | 12 |
| 1.3 Αέρια του θερμοκηπίου .....                                      | 14 |
| 1.4 Φυσικό Αέριο και Βιοαέριο .....                                  | 17 |
| 1.5 Μεθάνιο .....  | 25 |
| 1.5.1 Η σημασία του μεθανίου και οι εφαρμογές του στη κοινωνία ..... | 28 |
| 1.5.2 Το μεθάνιο ως αέριο του θερμοκηπίου .....                      | 31 |
| 1.5.3 Ελαχιστοποίηση του μεθανίου .....                              | 32 |
| Κεφάλαιο 2: Κατάλυση.....  | 34 |
| 2.1 Κατάλυση .....   | 34 |
| 2.1.1 Η Ιστορία Της Κατάλυσης.....                                   | 34 |
| 2.1.2 Εφαρμογές Της Κατάλυσης.....                                   | 38 |
| 2.2 Τύποι Της Κατάλυσης .....  | 39 |
| 2.2.1 Ομογενής Κατάλυση.....   | 40 |
| 2.2.2 Ετερογενής Κατάλυση .....                                      | 41 |
| 2.2.3 Η βιοκατάλυση .....  | 44 |
| 2.3 Καταλύτες.....   | 46 |
| 2.3.1 Ορισμός και Καταλυτική δράση .....                             | 46 |
| 2.3.2 Βασικά Χαρακτηριστικά Καταλυτών .....                          | 48 |
| 2.3.3 Τύποι Καταλυτών.....   | 50 |
| 2.3.4 Απενεργοποίηση Καταλυτών .....                                 | 51 |
| 2.3.5 Σύνθεση Καταλυτών .....  | 52 |
| 2.3.6 Χαρακτηρισμός Καταλυτών .....                                  | 55 |
| Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Μέρος.....                                   | 57 |

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| 3.1 Αιθυλένιο .....                   | 57 |
| 3.2 Οξειδωτική Σύζευξη Μεθανίου ..... | 57 |
| 3.3 Παρασκευή Καταλυτών .....         | 61 |
| 3.4 Πειραματική Διάταξη .....         | 66 |
| 3.5 Πειραματική Διαδικασία .....      | 68 |
| 3.6 Πειραματικά Αποτελέσματα .....    | 68 |
| Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα.....         | 82 |
| Βιβλιογραφία .....                    | 87 |

## Κατάλογος Πινάκων

| Α/Α | ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ  | ΣΕΛΙΔΑ        |
|-----|--|---------------|
| 1   | Πίνακας 1.1 - Αέρια του θερμοκηπίου και ο βαθμός συνεισφοράς τους  | σελ - 11<br>- |
| 2   | Πίνακας 1.2 - Συμμετοχή των αερίων του θερμοκηπίου στο φαινόμενο του θερμοκηπίου (Φ.Θ.) και μελλοντικές εκτιμήσεις | σελ - 11<br>- |
| 3   | Πίνακας 1.3: Οι κυριότερες ενώσεις που συμβάλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου                                     | σελ - 13<br>- |
| 4   | Πίνακας 1.4: Εύρος περιεκτικότητας συστατικών και σύσταση Φ.Α  | σελ - 16<br>- |
| 5   | Πίνακας 1.5: Ιδιότητες των αερίων συστατικών του Φ.Α σε Κ.Σ.   | σελ - 16<br>- |
| 6   | Πίνακας 1.6 : Σύσταση Βιοαερίου  | σελ - 18<br>- |
| 7   | Πίνακας 1.7: Πηγές και κατακρατητές μεθανίου στην ατμόσφαιρα   | σελ - 23<br>- |
| 8   | Πίνακας 2.1: Παραδείγματα καταλυτικών διεργασιών κλίμακας περιόδου 1939-1970                                       | σελ - 33<br>- |
| 9   | Πίνακας 2.2: Παραδείγματα καταλυτικών διεργασιών μετά το έτος 1970   | σελ - 34<br>- |
| 10  | Πίνακας 2.3: Παραδείγματα κύριων βιομηχανικών διαδικασιών που χρησιμοποιούν ετερογενή κατάλυση                     | σελ - 41<br>- |
| 11  | Πίνακας 2.4: Τα ένζυμα και οι λειτουργίες τους   | σελ - 43<br>- |



## Κατάλογος Διαγραμμάτων / Εικόνων

| A/A | ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ   | ΣΕΛΙΔΑ              |
|-----|---|---------------------|
| 1   | Εικόνα 1.1 - Απεικόνιση φαινομένου θερμοκηπίου  | σελ - 9 -           |
| 2   | Εικόνα 1.2 : Σχηματική απεικόνιση του μορίου του μεθανίου   | σελ - 23 -          |
| 3   | Εικόνα 1.3: Η συγκέντρωση του μεθανίου (CH <sub>4</sub> ) στην ατμόσφαιρα τα τελευταία 1000 χρόνια                                      | σελ - 24 -          |
| 4   | Εικόνα 2.1: Επίδραση του καταλύτη στη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης (E <sub>α</sub> ) και στην αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης | σελ - 44 -          |
| 5   | Εικόνα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση της δομής ενός καταλύτη  | σελ - 46 -          |
| 6   | Εικόνα 3.1: Μορφές Αιθυλενίου   | σελ - 55 -          |
| 7   | Εικόνα 3.2: Σχηματική απεικόνιση της οξειδωτικής επιφάνειας καταλύτη της αντίδρασης της οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου (OCM)         | σελ - 56 -          |
| 8   | Παρασκευή καταλυτών   | σελ - 60,61,62,63 - |
| 9   | Εικόνα 3.3: Πειραματική Διάταξη   | σελ - 64 -          |
| 10  | Εικόνα 3.4: Πειραματική Διάταξη   | σελ - 65 -          |
| 11  | <b>Διαγράμματα Έναυσης (Light off)</b>  |                     |

|      |  |            |
|------|--|------------|
| 11.1 | Διάγραμμα 1: Μετατροπή μεθανίου( $x_{(CH_4)}$ ) συναρτήσει θερμοκρασίας (T)  | σελ - 68 - |
| 11.2 | Διάγραμμα 2: Μετατροπή μεθανίου( $x_{(CH_4)}$ ) και οξυγόνου ( $x_{O_2}$ ) συναρτήσει θερμοκρασίας (T), Καταλύτες: 5% Li <sub>6</sub> S <sub>2</sub> CeZrTi & 5% Li <sub>6</sub> S <sub>2</sub> CeZr         | σελ - 69 - |
| 11.3 | Διάγραμμα 3: Μετατροπή μεθανίου( $x_{(CH_4)}$ ) και οξυγόνου ( $x_{O_2}$ ) συναρτήσει θερμοκρασίας (T), Καταλύτες: 1,86% Na <sub>6</sub> S <sub>2</sub> CeZrTi & 1,86% Li <sub>6</sub> S <sub>2</sub> CeZrTi | σελ - 70 - |
| 11.4 | Διάγραμμα 4: Απόδοση υδρογονανθράκων (Y <sub>C2s</sub> ) συναρτήσει θερμοκρασίας (T)   | σελ - 71 - |
| 11.5 | Διάγραμμα 5: Εκλεκτικότητα υδρογονανθράκων (S <sub>C2s</sub> ) συναρτήσει θερμοκρασίας (T)   | σελ - 72 - |
| 11.6 | Διάγραμμα 6: Απόδοση Οξειδίων του άνθρακα (Y <sub>COx</sub> ) συναρτήσει θερμοκρασίας (T)  | σελ - 73 - |
| 12   | <b>Διαγράμματα Σταθερότητας (Stability)</b>  |            |
| 12.1 | Διάγραμμα 7: Μετατροπή μεθανίου( $x_{(CH_4)}$ ) συναρτήσει θερμοκρασίας (T)  | σελ - 74 - |
| 12.2 | Διάγραμμα 8: Μετατροπή μεθανίου( $x_{(CH_4)}$ ) και οξυγόνου ( $x_{O_2}$ ) συναρτήσει θερμοκρασίας (T), Καταλύτες: 5% Li <sub>6</sub> S <sub>2</sub> CeZrTi & 5% Li <sub>6</sub> S <sub>2</sub> CeZr         | σελ - 75 - |
| 12.3 | Διάγραμμα 9: Μετατροπή μεθανίου( $x_{(CH_4)}$ ) και οξυγόνου ( $x_{O_2}$ ) συναρτήσει θερμοκρασίας (T), Καταλύτες: 1,86% Na <sub>6</sub> S <sub>2</sub> CeZrTi & 1,86% Li <sub>6</sub> S <sub>2</sub> CeZrTi | σελ - 76 - |
| 12.4 | Διάγραμμα 10: Εκλεκτικότητα υδρογονανθράκων (S <sub>C2s</sub> ) συναρτήσει θερμοκρασίας (T)  | σελ - 77 - |
| 12.5 | Διάγραμμα 11: Απόδοση υδρογονανθράκων (Y <sub>C2s</sub> ) συναρτήσει θερμοκρασίας (T)  | σελ - 78 - |
| 12.6 | Διάγραμμα 12: Απόδοση Οξειδίων του άνθρακα (Y <sub>COx</sub> ) συναρτήσει θερμοκρασίας (T)   | σελ - 79-  |

## Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό Υπόβαθρο

### 1.1 Εισαγωγή

Ως ατμοσφαιρική ρύπανση ορίζεται ως η παρουσία ρύπων στη ατμόσφαιρα, δηλαδή κάθε είδους ουσιών, θορύβου ή ακτινοβολίας, σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια τέτοια ώστε να είναι δυνατόν να προκληθούν αρνητικές συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα [2]. Οι πηγές της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι είτε φυσικές είτε ανθρωπογενείς, αλλά η αύξηση της παραγωγής των αερίων ρύπων οφείλεται ως επί το πλείστον στην ανεξέλεγκτη ανθρώπινη δραστηριότητα, κυρίως μετά την περίοδο της βιομηχανικής επανάστασης. Αναλυτικότερα οι κύριες πηγές ρύπανσης που οφείλονται σε ανθρώπινες δραστηριότητες είναι τα μέσα μεταφοράς, η οικιακή θέρμανση, οι διεργασίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, οι βιομηχανικές καύσεις καυσίμων και γενικότερα οι υπόλοιπες βιομηχανικές εκπομπές.

Ενώ ως φυσικές πηγές θεωρούνται οι δράσεις των ηφαιστείων και των θερμών πηγών, οι οποίες παράγουν συνεχώς μεγάλες ποσότητες αερίων και σωματιδίων [1].

Η δράση λοιπόν των παραπάνω έχει ως αποτέλεσμα να κλιμακωθεί το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην σύγχρονη εποχή και να δημιουργηθούν προβλήματα τόσο στην ανθρώπινη υγεία και ευεξία, όσο και στην ευστάθεια του κλίματος με την εμφάνιση των φαινομένων της κλιματικής αλλαγής και του φαινομένου του θερμοκηπίου. Με βάση λοιπόν τα παραπάνω οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι το ανθρώπινο και το φυσικό περιβάλλον επηρεάζονται άμεσα από την εντεινόμενη ατμοσφαιρική ρύπανση και άρα είναι αναγκαία και απαραίτητη η ύπαρξη τεχνολογιών επεξεργασίας των αερίων ρύπων με σκοπό τον περιορισμό και τη διαχείριση τους.

## 1.2 Φαινόμενο Θερμοκηπίου

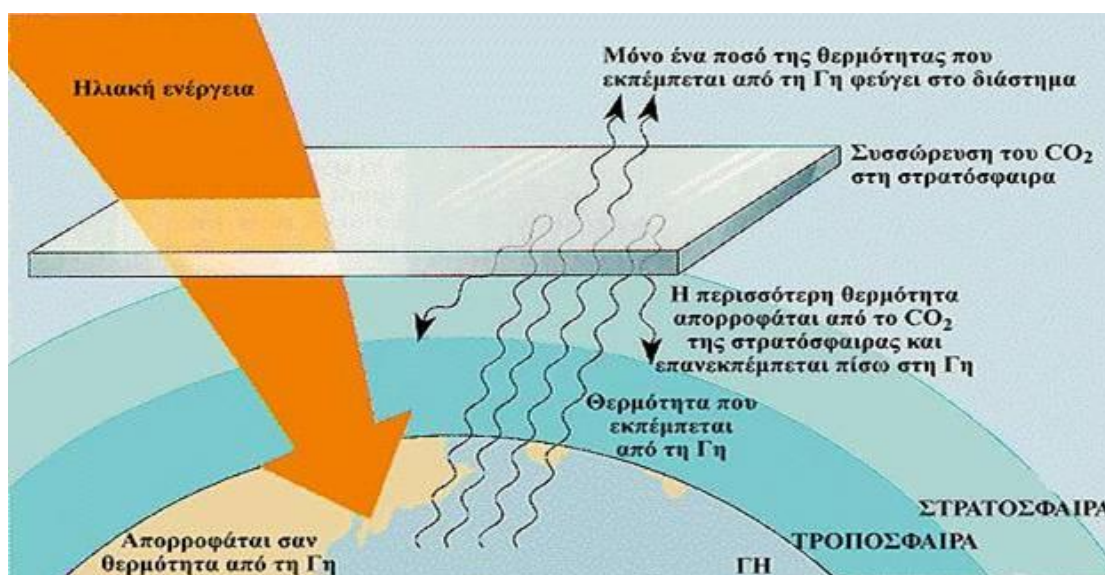
Το φαινόμενο του θερμοκηπίου αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον Joseph Fourier το 1824, αλλά διατυπώθηκε αναλυτικότερα μετέπειτα από τον Svante Arrhenius, το 1896. Το όνομά του προέκυψε από το γεγονός ότι ο τρόπος με τον οποίο λειτουργούν τα αέρια παρουσιάζει σημαντική ομοιότητα με την λειτουργία ενός θερμοκηπίου.

Ο Arrhenius περιέγραψε τον μηχανισμό με τον οποίο λειτουργεί το φαινόμενο καθώς και τις φυσικοχημικές αρχές οι οποίες το διέπουν ως εξής : 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.

Λόγω του συγκεκριμένου μηχανισμού η Γη είναι φιλόξενη και μπορεί να φιλοξενήσει τα έμβια όντα (και γενικότερα να διατηρηθεί η ζωή όπως τη γνωρίζουμε σήμερα), καθώς η μέση θερμοκρασία του πλανήτη κυμαίνεται περίπου στους  $+15^{\circ}\text{C}$ , ενώ χωρίς το φαινόμενο του θερμοκηπίου θα ήταν κατά  $35^{\circ}\text{C}$  χαμηλότερη, δηλαδή περίπου στους  $20^{\circ}\text{C}$ . Τα αέρια τα οποία προκαλούν το φαινόμενο ονομάζονται θερμοκηπικά αέρια και είναι κατά κύριο λόγο το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) με τη μεγαλύτερη επίδραση (η συγκέντρωση του στην ατμόσφαιρα σήμερα είναι κατά 40% υψηλότερη απ' ότι κατά την έναρξη της εκβιομηχάνισης) (7), το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), το υποξείδιο του αζώτου ( $\text{N}_2\text{O}$ ), το όζον ( $\text{O}_3$ ), οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs) ή υδρογονοχλωροφθοράνθρακες (HCFCs) και οι υδρατμοί ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Αναλυτικότερα το στρώμα των συγκεκριμένων αερίων είναι διαπερατό από την ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος και σχεδόν αδιαπέραστο από την ακτινοβολία μεγάλου μήκους κύματος (προς το ερυθρό) που επανεκπέμπεται από τη Γη [1].

Επιπροσθέτως, αξίζει να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία του πλανήτη επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από την ηλιακή ενέργεια, η οποία εισέρχεται σε αυτόν από το διάστημα. Αρχικά η Γη δέχεται συνολικά ηλιακή ακτινοβολία με πυκνότητα ροής περίπου  $\sim 1.367 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$  στο όριο της ατμόσφαιρας. Ένα μέρος αυτής απορροφάται από το σύστημα Γης- ατμόσφαιρας (70%) και πιο συγκεκριμένα κατά μεγαλύτερο ποσοστό (51%) από την επιφάνεια και τους ωκεανούς, 16% από την ατμόσφαιρα

και 3% από τα νέφη. Το υπόλοιπο(30%) της ακτινοβολίας διαφεύγει στο διάστημα με ποσοστό 20% να ανακλάται από τα σύννεφα, 6% να ανακλάται από την ατμόσφαιρα, και 4% από την επιφάνεια της Γης [10].



**Εικόνα 1.1 :** Απεικόνιση του φαινομένου του θερμοκηπίου

Εντούτοις, ενώ για περίπου χιλιάδες χρόνια , πριν την Βιομηχανική Επανάσταση , η ποσότητα των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα παρέμενε σταθερή, μετά την έναρξη της παρατηρήθηκε μια αύξηση στις συγκεντρώσεις των θερμοκηπικών αερίων στην ατμόσφαιρα ,λόγω της ανεξέλεγκτης ανθρώπινης δραστηριότητας. Η συγκεκριμένη αύξηση οδήγησε στην ενίσχυση της απορρόφησης και της εκπομπής της υπέρυθρης ακτινοβολίας και άρα στην ενίσχυση του ήδη υπάρχοντος του φαινομένου του θερμοκηπίου. Με άλλα λόγια , το φαινόμενο του θερμοκηπίου δεν είναι αυτό το οποίο είναι επιβλαβές για το περιβάλλον (αφού συμβάλει στην διατήρηση της ζωής και του κλίματος στη Γη), αλλά το ενισχυμένο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Παραδείγματος χάρη, λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας και συγκεκριμένα λόγω της καύσης των καυσίμων και της αποψίλωσης των δασών από τον άνθρωπο, έχει αυξηθεί κατά πολύ το διοξείδιο του άνθρακα (πάνω από 30%) σε σχέση με την προ-βιομηχανική περίοδο. Επίσης στο ενισχυμένο φαινόμενο του θερμοκηπίου συμβάλλουν, πέρα από τη βιομηχανία , η καύση της βιομάζας, οι αγροτικές δραστηριότητες, η εκτεταμένη οικιακή χρήση ,αλλά και η συνεχής αύξηση του ανθρώπινου πληθυσμού [6].

Ως επακόλουθο λοιπόν της αύξησης των θερμοκηπικών αερίων (πχ κατά 30% το  $\text{CO}_2$  και κατά 100% του  $\text{CH}_4$ ), είναι η επιδείνωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη κατά  $1^\circ\text{C}$  τα τελευταία 50 χρόνια και ίσως αυξηθεί έως  $2^\circ\text{C}$  μέχρι το 2050-2100. Το αποτέλεσμα της αύξησης της θερμοκρασίας είναι η υπερθέρμανση του πλανήτη με δυσμενείς συνέπειες για αυτόν. Παραδείγματος χάρη η τήξη των πάγων, η άνοδος της στάθμης των θαλασσών κατά 0,5 έως 1,5m, μετακίνηση των ζωνών βροχοπτώσεως και γενικότερα εμφάνιση ακραίων καιρικών φαινομένων (έντονες βροχοπτώσεις, διατάραξη του κύκλου των χιονοπτώσεων, ξηρασίες, χαλάζι και τυφώνες). Επίσης έχει παρατηρηθεί μείωση των υδάτινων αποδεκτών, λόγω της μεταβολής του υδρολογικού κύκλου (θα αυξηθούν οι ανάγκες για άρδευση και ύδρευση). Ακόμα αξιοσημείωτη είναι η περιοδική αύξηση της θερμοκρασίας των επιφανειακών υδάτων στον κεντρικό και ανατολικό Ειρηνικό ωκεανό (φαινόμενο Ελ Νίνιο), το οποίο φαίνεται να επηρεάζει σύμφωνα με πολλούς επιστήμονες και τις καιρικές συνθήκες της Μεσογείου (και συγκεκριμένα συνδέεται με τις χαμηλές βροχοπτώσεις στην περιοχή). Τέλος παρατηρείται η μετατόπιση των καλλιεργησίμων και δασικών ζωνών της Γης, με αποτέλεσμα να μετακινηθούν οι πληθυσμοί και να εμφανιστούν έντονες οικονομικές επιπτώσεις [1,12].

### 1.3 Αέρια του θερμοκηπίου

Τα αέρια του θερμοκηπίου, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου και είναι υπεύθυνα για την ενεργειακή ισορροπία της Γης και το κλίμα της. Πιο συγκεκριμένα παγιδεύουν τη θερμότητα της ατμόσφαιρας με τον εξής τρόπο: απορροφούν την υπέρυθη ακτινοβολία της Γης και επανεκπέμπουν ένα ποσοστό αυτής ξανά στο έδαφος. Τα πιο σημαντικά αέρια, τα οποία ευθύνονται για το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ), το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), το όζον ( $\text{O}_3$ ), το υποξείδιο του αζώτου ( $\text{N}_2\text{O}$ ), οι υδρατμοί ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs) ή υδρογονοχλωροφθοράνθρακες (HCFCs)[1].

Τα συγκεκριμένα αέρια, εκτός από τους χλωροφθοράνθρακες και τους υδρογονοχλωροφθοράνθρακες υπήρχαν ήδη στην ατμόσφαιρα για δισεκατομμύρια χρόνια ως τμήματα του φυσικού κύκλου του περιβάλλοντος, συνεισφέροντας έτσι στη διατήρηση της ζωής πάνω στη Γη, με αποτέλεσμα να επηρεάσουν σε σημαντικό βαθμό τη σύνθεση της ατμόσφαιρας. Με άλλα λόγια η σύνθεση της ατμόσφαιρας, η θερμοκρασία και το κλίμα στην επιφάνεια της Γης καθορίζονται από ορισμένα ατμοσφαιρικά αέρια, τα οποία απαντώνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα. Εντούτοις, ενώ τα ατμοσφαιρικά επίπεδα των αερίων αλλάζουν φυσικά με τον χρόνο, έχει παρατηρηθεί μια σημαντική αύξηση των συγκεντρώσεων των θερμοκηπικών αερίων, ήδη από τις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα και έχουν δημιουργηθεί νέες ενώσεις που δρουν ως θερμοκηπικά αέρια, εξαιτίας των διαφόρων ανθρωπογενών πηγών [4].

Αναλυτικότερα μετά την βιομηχανική επανάσταση κυριαρχεί μια ανεξέλεγκτη ανθρώπινη δραστηριότητα, η οποία σε συνδυασμό με την ταχεία τεχνολογική, οικονομική και κοινωνική ανάπτυξη, καθώς και με την αύξηση του πληθυσμού έχει οδηγήσει στη δημιουργία των νέων θερμοκηπικών αερίων , όπως οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs), οι υδρογονοχλωροφθοράνθρακες (HCFCs), οι υδροφθοράνθρακες (HFCs), οι υπερφθοράνθρακες (PFCs), εξαφθοριούχο θείο( $SF_6$ ) και το τριφθοριούχο άζωτο ( $NF_3$ ). Αξιοσημείωτες ανθρώπινες πηγές αποτελούν : οι μεταφορές με συνεισφορά περίπου κατά ~60% (από τη καύση ορυκτών καυσίμων για τα οχήματα, τα φορτηγά, τα πλοία και τα αεροπλάνα), η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με συνεισφορά περίπου κατά ~10-15%, η βιομηχανία με συνεισφορά περίπου κατά ~20% (από τη καύση ορυκτών καυσίμων για παραγωγή ενέργειας καθώς και τις εκπομπές αερίων από ορισμένες χημικές αντιδράσεις απαραίτητες για τη παραγωγή αγαθών από πρώτες ύλες), η οικιακή χρήση με συνεισφορά περίπου κατά ~10% ( για τη παραγωγή θερμότητας) και τέλος οι ανεπιθύμητες καύσεις με συνεισφορά περίπου κατά ~5%. [4,8,9,13]

Παρακάτω παρατίθεται ο **πίνακας 1.1** του βαθμού συνεισφοράς των αερίων του θερμοκηπίου σε ποσοστά καθώς και ο **πίνακας 1.2** με τις μελλοντικές εκτιμήσεις της συνεισφορά τους στο φαινόμενο του θερμοκηπίου στο μέλλον:

**Πίνακας 1.1 : Αέρια του θερμοκηπίου και ο βαθμός συνεισφοράς τους**

| Αέριο                                 | Συνεισφορά (%) |
|---------------------------------------|----------------|
| Διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ )      | 50-60          |
| Υδρογονοφθοράνθρακες( <b>H-CFCs</b> ) | 15-25          |
| Μεθάνιο ( $CH_4$ )                    | 12-20          |
| Υποξείδιο του αζώτου ( $N_2O$ )       | 5              |
| Όζον ( $O_3$ ) και άλλα αέρια         | 11             |

[2]

**Πίνακας 1.2 : Συμμετοχή των αερίων του θερμοκηπίου στο φαινόμενο του θερμοκηπίου (Φ.Θ.) και μελλοντικές εκτιμήσεις**

| Αέριο                         | Μέσος χρόνος ζωής | % συμμετοχή στο Φ.Θ. (βάσει στοιχείων του 1988) | % συμμετοχή στο Φ.Θ. (εκτίμηση για το 2040) |
|-------------------------------|-------------------|---|---|
| $CO_2$                        | 200 χρόνια        | 48  | 37  |
| $CH_4$                        | 11 χρόνια         | 17  | 12  |
| $N_2O$                        | 120 χρόνια        | 6   | 9   |
| Όζον ( $O_3$ ) και άλλα αέρια | ~ 3 μέρες         | 11  | 20  |
| <b>CFC -11</b>                | 65 χρόνια         | 18  | 22  |
| <b>CFC -12</b>                | 110 χρόνια        |   |   |

[1]

Αναλυτικότερα για τα αέρια του θερμοκηπίου του πίνακα 1.1 αξίζει να σημειωθεί ότι η αύξηση του μεθανίου και του υποξειδίου του αζώτου οφείλονται κυρίως σε αγροτικές και βιομηχανικές δραστηριότητες και ότι όπως αναφέρθηκε παραπάνω ,η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα έχει αυξηθεί κατά 30% μετά τη βιομηχανική επανάσταση. Επίσης η αύξηση του τροποσφαιρικού όζοντος οφείλεται ως επί το πλείστον στην αύξηση των συγκεντρώσεων των οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}$  και  $\text{NO}_2$ ) και του μονοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}$ ) , τα οποία αν και δεν αποτελούν αέρια του θερμοκηπίου , παίζουν καθοριστικό ρόλο στην χημεία της ατμόσφαιρας. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι λόγω των χλωροφθορανθράκων έχει δημιουργηθεί μια μείωση του στρώματος του όζοντος , το οποίο προκαλεί αρνητική επίδραση στο σύστημα τροπόσφαιρα-επιφάνεια [6].

Η ανάγκη λοιπόν για την κατανόηση της συμπεριφοράς των αερίων του θερμοκηπίου αλλά και η κατάταξη τους σε λιγότερο ή περισσότερο επικίνδυνα, οδήγησε στην δημιουργία του δείκτη GWP (Global warming potential/δυναμικό υπερθέρμανσης του πλανήτη). Πρόκειται για τη σωρευτική δύναμη ακτινοβολίας (τόσο άμεσες όσο και έμμεσες επιδράσεις - ενσωματωμένες σε μια χρονική περίοδο) από την εκπομπή μίας μάζας αερίου σε σχέση με κάποιο αέριο αναφοράς (βάση:  $\text{GWP}=1$ ) το οποίο επιλέχθηκε να είναι το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), από τον IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change/ Διακυβερνητική Επιτροπή για την Αλλαγή του Κλίματος). Οι τρεις βασικές παράμετροι που καθορίζουν τον παραπάνω δείκτη είναι: η απορροφητικότητα του ως προς την υπέρυθη (IR) ακτινοβολία (ένα αέριο απορροφά την υπέρυθη ακτινοβολία σε συγκεκριμένες ενεργειακές ζώνες ανάλογα με τις φυσικές ή φωτοχημικές του ιδιότητες), η συγκέντρωση και ο χρόνος ζωής του εκάστοτε ρύπου στην ατμόσφαιρα [4,14].

Παρακάτω παρατίθενται αναλυτικά στον **πίνακα 1.3** τα χαρακτηριστικά των ενώσεων των αερίων του θερμοκηπίου:



**ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3: Οι κυριότερες ενώσεις που συμβάλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου** (Απόδοση θερμοκηπίου, Α.Θ., **Greenhouse Efficiency**: Η σε σύγκριση με το CO<sub>2</sub> ανά μόριο απορροφητική ικανότητα μιας ουσίας στο υπέρυθρο):

| Ένωση   | Μέση συγκέντρωση (ppb), 1992 | Χρόνος ζωής (χρόνια) | Α.Θ.   | Κύρια πηγή * | Κύριοι τρόποι καταστροφής (απομάκρυνσης) |
|---|------------------------------|----------------------|--------|--------------|--|
| CO <sub>2</sub>   | 356,000                      | ~200                 | 1      | Α, Φ         | Ωκεανοί-φωτοσύνθεση                      |
| CH <sub>4</sub>   | 1714                         | 11                   | 21     | Α, Φ         | OH-τροπόσφαιρα                           |
| O <sub>3</sub>  | 10-200                       | #                    | 2000   | Α, Φ         | Διάφοροι                                 |
| N <sub>2</sub> O  | 310                          | 120                  | 206    | Α, Φ         | ην-στρατόσφαιρα                          |
| CFCI <sub>3</sub> (CFC-11)                              | 0.268                        | 50±5                 | 12,400 | Α            | ην-στρατόσφαιρα                          |
| CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (CFC-12)                | 0.503                        | 102                  | 15,800 | Α            | ην-στρατόσφαιρα                          |
| CF <sub>2</sub> HCl (HCFC-22)                           | 0.105                        | 13.3                 | 10,660 | Α            | OH- τροπόσφαιρα                          |
| CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>                        | 0.160                        | 5.4±0.6              | 2730   | Α            | OH- τροπόσφαιρα                          |
| CF <sub>3</sub> Br (H-1301)                             | 0.002                        | 65                   | 16,000 | Α            | ην-στρατόσφαιρα                          |
| C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> (CFC-113) | 0.082                        | 85                   | -      | Α            | ην-στρατόσφαιρα                          |
| CF <sub>2</sub> ClCF <sub>2</sub> Cl (CFC-114)          | 0.02                         | 300                  | -      | Α            | ην-στρατόσφαιρα                          |
| C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> Cl (CFC-115)              | <0.01                        | 1700                 | -      | Α            | O( <sup>1</sup> D)-στρατόσφ.             |
| CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub> (HCFC-141b)           | -                            | 9.4                  | -      | Α            | OH-τροπόσφαιρα                           |
| CH <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> Cl (HCFC-142b)          | 0.0035                       | 19.5                 | -      | Α            | OH-τροπόσφαιρα                           |
| CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F (HFC-134a)            | -                            | 14                   | -      | Α            | OH-τροπόσφαιρα                           |
| CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (HFC-32)                 | -                            | 6                    | -      | Α            | OH-τροπόσφαιρα                           |
| CCl <sub>4</sub>  | 0.132                        | 42                   | -      | Α            | OH-τροπόσφαιρα                           |

\* Α: ανθρωπογενής πηγή, Φ: Φυσική πηγή.

# Εξαρτάται από την θέση του. Λίγες ώρες στην τροπόσφαιρα, περίπου 1 ώρα στην άνω στρατόσφαιρα και μήνες στην κάτω στρατόσφαιρα.

Γενική παρατήρηση: Όλες οι ενώσεις του πίνακα απορροφούν στο υπέρυθρο (IR), και είναι καταστροφικές για το στρατοσφαιρικό όζον. Το όζον απορροφά στην υπέρυθρη (IR) και στην υπεριώδη (UV) περιοχή του φάσματος.

[1]

#### 1.4 Φυσικό Αέριο και Βιοαέριο

Το φυσικό αέριο είναι ένα αέριο μίγμα υδρογονανθράκων που βρίσκεται σε υπόγεια κοιτάσματα της Γης και συνήθως συνυπάρχει με άλλα ορυκτά καύσιμα (πχ με πετρέλαιο). Προέρχεται από την αποσύνθεση οργανικής ύλης (νεκροί ζωικοί και φυτικοί οργανισμοί), η οποία καταβυθίστηκε σε αρχαίες λίμνες και ωκεανούς και επιχωματώθηκε υπό πολύ υψηλή πίεση στη διάρκεια εκατομμυρίων ετών.

Πρόκειται δηλαδή για ένα αέριο, το οποίο υπάρχει στη φύση και είναι άχρωμο, άοσμο και αποτελείται κυρίως από μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ), αλλά και ανώτερους υδρογονάνθρακες από 2 έως 7 άτομα άνθρακα ( $\text{C}_2\text{-C}_7$ ). Αναλυτικότερα εμπεριέχει το μεθάνιο σε αναλογία περίπου κατά (80-90)% και σε μικρότερες αναλογίες και άλλα αέρια, όπως το αιθάνιο ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), το προπάνιο ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), το βουτάνιο ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) και βαρύτερους υδρογονάνθρακες (όπως το πεντάνιο ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ), το εξάνιο ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ), το επτάνιο ( $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ), οκτάνιο ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ) κλπ.). Επίσης μπορεί να περιλαμβάνει και πολύ μικρότερες ποσότητες από αρωματικούς υδρογονάνθρακες, όπως βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλιο και μη-καύσιμα αέρια, όπως το άζωτο ( $\text{N}_2$ ), το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), το ήλιο, το υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ), θειούχες ενώσεις (όπως καρβονυλικά σουλφίδια,  $\text{COS}$  ή μερκαπτάνες) και υδρατμούς. Ακόμα αξίζει να σημειωθεί ότι η περιεκτικότητα του φυσικού αερίου στους διάφορους υδρογονάνθρακες καθώς και οι αναλογίες των συστατικών του παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές ανάλογα με την τοποθεσία της προέλευσης του (αν προέρχεται δηλαδή από αμιγώς κοιτάσματα φυσικού αερίου ή από κοιτάσματα πετρελαίου) [3,11,15,16].

Ιστορικά το φυσικό αέριο ήταν ήδη γνωστό από τη αρχαιότητα, με την αρχική του χρήση να τοποθετείται περίπου 2.500 χρόνια πριν στην Κίνα (500 π.Χ.), όπου το φυσικό αέριο που εκλυόταν από το έδαφος μεταφερόταν με συστήματα συλλογής καθώς και με «αγωγούς» από μπαμπού και χρησιμοποιούνταν για την ανάκτηση αλατιού με εξάτμιση θαλασσινού νερού. Επίσης ο Πλούταρχος έχει αναφερθεί στις «αιώνιες φωτιές» στην περιοχή του σημερινού Ιράκ, όπου αφορούσαν στη φυσική διαρροή καθώς και καύση του φυσικού αερίου. Ακόμη αναφέρεται ότι και ο Ιούλιος Καίσαρας έχει δει από κοντά την «καιόμενη πηγή» κοντά στη Γκρενόμπλ της Γαλλίας. Παρόλα αυτά το φυσικό αέριο ήταν άγνωστο στην Ευρώπη μέχρι και την ανακάλυψη του στην Αγγλία, περί το 1659, αλλά η χρήση του δεν ήταν ευρέως διαδεδομένη, καθώς ήταν ήδη διαθέσιμη η εμπορική διεργασία παραγωγής ανθρακαερίου (coal gas).

Στην Αμερική η πρώτη εμπορική χρήση του φυσικού αερίου ξεκίνησε στη Β. Αμερική και συγκεκριμένα στην Νέα Υόρκη, το 1821 από τον William Hart, ο οποίος διάνοιξε το πρώτο φρεάτιο που προοριζόταν ειδικά για την ανάκτηση φυσικού αερίου, μετά από την παρατήρηση φυσαλίδων αερίου που αναδυόταν στην επιφάνεια ενός κολπίσκου. Όμως κατά το μεγαλύτερο μέρος του 19<sup>ου</sup> αιώνα το φυσικό αέριο αξιοποιούνταν σχεδόν αποκλειστικά ως πηγή φωτός, διότι δεν υπήρχε η δυνατότητα υποδομής αγωγών και άρα η μεταφορά και η διανομή του φυσικού αερίου σε μακρινές αποστάσεις ή σε σπίτια (για τη χρήση του για θέρμανση ή μαγείρεμα) ήταν εξαιρετικά δύσκολη. Μετέπειτα στα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα ξεκίνησε η χρήση του ηλεκτρικού ρεύματος για παραγωγή φωτισμού και επομένως η χρήση του φυσικού αερίου για φωτισμό εγκαταλείφθηκε και δημιουργήθηκε έντονα η ανάγκη αξιοποίησης του για νέες χρήσεις. Η λύση δόθηκε

το 1885 από τον Robert Bunsen, ο οποίος επινόησε τον γνωστό λύχνο Bunsen. Δημιούργησε δηλαδή μια συσκευή στην οποία αναμειγνύοντας φυσικό αέριο με αέρα σε σωστή αναλογία, δημιουργείται μια φλόγα κατάλληλη να χρησιμοποιηθεί για θέρμανση και μαγείρεμα με ασφάλεια. Η εφεύρεση του έδωσε νέες δυνατότητες τόσο στην Αμερική όσο και σε όλο τον κόσμο.

Ακόμα περισσότερες δυνατότητες και ευκαιρίες προστέθηκαν με την κατασκευή των πρώτων αγωγών μεταφοράς φυσικού αερίου το 1891, αλλά ουσιαστικά η μεταφορά του με ασφάλεια ξεκίνησε το 1920 και τελειοποιήθηκε μετά το Β' Παγκόσμιο Πόλεμο με την κατασκευή αξιόπιστων αγωγών μεταφοράς του. Επίσης όπως προαναφέρθηκε παρά πάνω καθώς το φυσικό αέριο είναι από τη φύση του ένα αέριο άοσμο και άχρωμο δημιουργήθηκε έντονα η ανάγκη της προσθήκης σε αυτό ειδικών ουσιών με οσμή (μερκαπτάνες), ώστε να ανιχνεύεται σε περίπτωση διαφυγής. Έτσι μόλις η μεταφορά του φυσικού αερίου κατέστη δυνατή, αξιοποιήθηκε επιπροσθέτως σε νέες χρήσεις, όπως στη θέρμανση των σπιτιών, σε οικιακούς θερμοσίφωνες, σε φούρνους, στη βιομηχανία κτλ [15,16].

Στη φύση βρίσκεται σε μεγάλα αποθέματα (της τάξεως των 140.000 τρισεκατομμυρίων  $m^3$ ) σε ποσοστά : 40% στην Πρώην Σοβιετική Ένωση & Ανατολική Ευρώπη, 4% στην Δυτική Ευρώπη, 7% στην Ασία, 7% η Αφρική, 10% στο Δυτικό ημισφαίριο και 32% στη Μέση ανατολή [1].

Όσον αφορά την Ελλάδα το φυσικό αέριο παρέχεται από τρεις διαφορετικές πηγές : από τη Ρωσία (μέσω Βουλγαρίας), από το Αζερμπαϊτζάν (μέσω Τουρκίας) μέσω αγωγών σε αέρια μορφή και από την Αλγερία με δεξαμενόπλοια σε υγροποιημένη μορφή (στις εγκαταστάσεις της νήσου Ρεβυθούσας, στον κόλπο των Μεγάρων). [11]

Τελικά το φυσικό αέριο που διατίθεται προς κατανάλωση, είναι σχεδόν καθαρό μεθάνιο, αφού όλα τα υπόλοιπα συστατικά (κυρίως τα όξινα αέρια) έχουν απομακρυνθεί. Στον παρακάτω **πίνακα 1.4** παρατίθενται αναλυτικά το εύρος της περιεκτικότητας των συστατικών και η σύσταση του φυσικού αερίου (Φ.Α) και στον πίνακα 1.5 οι ιδιότητες των αερίων συστατικών του φυσικού αερίου σε κανονικές συνθήκες (Κ.Σ), με θερμοκρασία :273K και πίεση: 1 atm.

**Πίνακας 1.4: Εύρος περιεκτικότητας συστατικών και σύσταση Φ.Α**

| Συστατικό   | Αλγερία | Ρωσία | ΗΠΑ(Salt lake) | Εύρος περιεκτικότητας (%) |
|---|---------|-------|----------------|---------------------------|
| Μεθάνιο (CH <sub>4</sub> )                              | 83,0    | 85,0  | 95             | 70-95                     |
| Αιθάνιο (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )                | 7,2     | 7,0   | 0,8            | 0,5-10                    |
| Προπάνιο (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )               | 2,3     | 3,0   | 0,2            | 0-10                      |
| Βουτάνιο (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )              | 1,0     | 2,0   | -              | 0-10                      |
| Πεντάνιο και βαρύτερα (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ) | 0,3     | 1,0   | -              | 0-10                      |
| Άζωτο (N <sub>2</sub> )                                 | 5,8     | 1,5   | 0,4            | 0-6                       |
| Διοξείδιο του άνθρακα (CO <sub>2</sub> )                | 0,2     | 0,5   | 3,6            | 0-8                       |
| Ευγενή αέρια (He, Ne, Xe)                               | 0,2     | -     | -              | Ίχνη                      |
| Υδροθείο (H <sub>2</sub> S)                             | -       | -     | -              | 0-5                       |

[16]

**Πίνακας 1.5: Ιδιότητες των αερίων συστατικών του Φ.Α σε Κ.Σ.**

| Συστατικό             | Σημείο Βρασμού (°C) σε Κ.Σ. | Πυκνότητα σε Κ.Σ. ( $\frac{kg}{m^3}$ ) | Σχετική Πυκνότητα ως προς τον αέρα | Α.Θ.Δ ( $\frac{kcal}{m^3}$ ) σε Κ.Σ. | Θεωρητική Απαιτήση σε αέρα καύσης |
|-----------------------|-----------------------------|--|------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| Μεθάνιο               | -162                        | 0,716                                  | 0,554                              | 9497,0                               | 9,5                               |
| Αιθάνιο               | -88                         | 1,34                                   | 1,038                              | 16513                                | 16,7                              |
| Προπάνιο              | -42                         | 1,97                                   | 1,521                              | 23672                                | 23,8                              |
| Βουτάνιο              | -0,5                        | 2,59                                   | 2,006                              | 30688                                | 30,9                              |
| Πεντάνιο              | 36                          | 3,45                                   | 2,670                              |                                      |                                   |
| Άζωτο                 | -196                        | 1,25                                   | 0,967                              | -                                    | -                                 |
| Διοξείδιο του άνθρακα | -78,5                       | 1,96                                   | 1,519                              | -                                    | -                                 |
| Αέρας                 |                             | 1,29                                   | 1,000                              | -                                    | -                                 |

[16]

Επιπροσθέτως για τις ιδιότητες του φυσικού αερίου είναι γνωστό ότι η πυκνότητα του σε κανονικές συνθήκες (Κ.Σ.) ισούται με  $\rho_n = 0,74 \frac{kg}{m^3}$ , η σχετική του πυκνότητα ισούται με  $\gamma=0,59$  (σχετική πυκνότητα =  $\frac{\text{πυκνότητα του αερίου}}{\text{πυκνότητα του ατμοσφαιρικού αέρα}}$  στην ίδια θερμοκρασία και πίεση και σε περίπτωση διαρροής, το φυσικό αέριο διαφεύγει προς την ατμόσφαιρα), η ανώτερος θερμογόνος δύναμη του (ΑΘΔ) ισούται με

$(9000-11000) \frac{kcal}{m^3}$  , ενώ τα όρια ανάφλεξης του είναι: ( 4,5-15)% (που σημαίνει ότι η καύση δεν συντηρείται για περιεκτικότητες σε αέρα εκτός των ορίων αυτών). Ακόμη το μεθάνιο έχει αρκετά χαμηλό σημείο βρασμού και αποτελεί το μόνο αέριο συστατικό του φυσικού αερίου το οποίο έχει σχετικά μικρότερη πυκνότητα σε σχέση με τον αέρα και μικρή σχετικά θερμογόνο δύναμη (ΑΘΔ) καύσης (και άρα απαιτεί τη μικρότερη ποσότητα αέρα για καύση). [15,16]

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω το φυσικό αέριο απαντάται σε αφθονία στη φύση, γεγονός που το καθιστά μια φθηνή πρώτη ύλη. Επιπροσθέτως παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα συγκριτικά με το πετρέλαιο, καθώς έχει μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη και διπλάσια επάρκεια αποθεμάτων από αυτό. Επομένως παρέχει κάλλιστα τη δυνατότητα κάλυψης τόσο πρωτογενών όσο και δευτερογενών αναγκών. Επίσης έχουν αναπτυχθεί οι απαραίτητες τεχνολογίες και υπάρχει η απαραίτητη τεχνογνωσία με αποτέλεσμα να είναι εφικτό να πραγματοποιηθεί εύκολα η μεταφορά και η αποθήκευση του φυσικού αερίου σε κάθε τύπο καταναλωτή με σταθερή παροχή. Συγκεκριμένα η παροχή του γίνεται με αγωγούς τροφοδοσίας και όχι με βυτία και τις δεξαμενές αποθήκευσης , όπως στο πετρέλαιο και άρα το καθιστά άμεσα διαθέσιμο σε μεγάλες ποσότητες στα αστικά και βιομηχανικά κέντρα. Ακόμη μπορεί να μεταφερθεί και χωρίς αγωγούς σε υγροποιημένη μορφή (LNG).

Επίσης αξίζει να αναφερθεί ότι είναι ένα οικολογικό (καθαρό) καύσιμο, επειδή είναι 700 φορές λιγότερο ρυπογόνο σε διοξείδιο του θείου ( $SO_2$ ) συγκριτικά με τα πετρελαιοειδή και άρα ιδανικό για βιομηχανικές διεργασίες που απαιτούν καθαρό καύσιμο και επίσης έχει μικρότερες εκπομπές ρύπων, πληρώντας με αυτόν τον τρόπο τους περιβαλλοντικούς όρους (συμβάλλοντας στην ελάττωση του φαινομένου του θερμοκηπίου). Εφόσον λοιπόν δεν εμπεριέχει θείο (S) και στα καυσάεiria του δεν υπάρχουν κατάλοιπα άνθρακα (αιθάλης) μειώνει τις ανάγκες συντήρησης των συσκευών αερίου και των εγκαταστάσεων χρήσης προσδίδοντας τους μεγαλύτερη διάρκεια ζωής.

Με βάση λοιπόν τα παραπάνω οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι το φυσικό αέριο διακρίνεται για την υψηλή του ενεργειακή απόδοση και οικονομία με ελάχιστες εκπομπές ρύπων και αποτελεί το φιλικότερο συμβατικό καύσιμο για το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Αξιοποιείται κυρίως στον οικιακό τομέα (για τη θέρμανση χώρων, για τη παραγωγή ζεστού νερού και στο μαγείρεμα), στον εμπορικό τομέα (ξενοδοχεία, νοσοκομεία, εστιατόρια και θερμοκήπια) και στον βιομηχανικό τομέα (για την συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και ατμού καθώς και ως πρώτη ύλη στη βιομηχανία για τη παραγωγή χημικών προϊόντων). Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά και στη πετροχημική βιομηχανία είτε άμεσα με την αναβάθμιση του , τη μετατροπή του δηλαδή σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας (όπως ανωτέρων υδρογονανθράκων, μεθανόλης, φορμαλδεΰδης, κλπ), είτε έμμεσα με την μετατροπή του σε αέριο σύνθεσης ( $CO+H_2$ ). [1,3,5,17]

Το βιοαέριο είναι ένα μείγμα διαφορετικών αερίων που παράγονται από την αποσύνθεση οργανικής ύλης απουσία οξυγόνου. Αποτελεί δηλαδή προϊόν αποδόμησης της βιομάζας και παράγεται ως επί το πλείστον από τη βιολογική επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων από τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, από ακατέργαστες πρώτες ύλες όπως τα αγροτικά και τα κτηνοτροφικά απόβλητα (μονάδες βουστασίων, χοιροστασίων, πτηνοτροφείων), από οργανικά κλάσματα των στερεών αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (ΧΥΤΑ) και από ενεργειακές καλλιέργειες για τη παραγωγή ενέργειας. [1,3,5,10]

Η σύσταση του αποτελείται κυρίως από μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) με συνεισφορά κατά (50-70)% και από διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) με συνεισφορά κατά (25-50)% .Επίσης εμπεριέχει και μικρές προσμίξεις υδρογόνου ( $\text{H}_2$ ) με συνεισφορά κατά (1-5)%, αζώτου ( $\text{N}_2$ ) με συνεισφορά κατά (0.3-3)%, αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ) (80-40ppm), υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ) (1000-3000ppm) και αλογονιδίων. Ωστόσο οι ιδιότητες και η σύσταση του βιοαερίου μεταβάλλονται ανάλογα με τον τύπο και τη δομή της πρώτης ύλης, το σύστημα μονάδας και από μονάδα σε μονάδα, τη θερμοκρασία, τον χρόνο παραμονής και την εποχή. Θεωρώντας λοιπόν ότι το βιοαέριο περιέχει κατά 50% μεθάνιο, η μέση θερμαντική τιμή του είναι περίπου  $\sim 21 \frac{\text{MJ}}{\text{Nm}^3}$ , η μέση πυκνότητα του  $1,22 \frac{\text{kg}}{\text{Nm}^3}$  και η μάζα του είναι παρόμοια με αυτή του αέρα ( $1,29 \frac{\text{kg}}{\text{Nm}^3}$ ). [1,3,18]

Στον παρακάτω **πίνακα 1.6** παρατίθενται τα κύρια συστατικά του βιοαερίου καθώς και η περιεκτικότητά τους (κατ' όγκο-%) :

**Πίνακας 1.6 : Σύσταση Βιοαερίου**

| Συστατικό             | Χημικός Τύπος        | Περιεκτικότητα (κατ'όγκο-%) |
|-----------------------|----------------------|-----------------------------|
| Μεθάνιο               | $\text{CH}_4$        | 50-75                       |
| Διοξείδιο του άνθρακα | $\text{CO}_2$        | 25-45                       |
| Υδρατμοί              | $\text{H}_2\text{O}$ | 2(20° C)-7(40° C)           |
| Οξυγόνο               | $\text{O}_2$         | <2                          |
| Άζωτο                 | $\text{N}_2$         | <2                          |
| Αμμωνία               | $\text{NH}_3$        | <1                          |
| Υδρογόνο              | $\text{H}_2$         | <1                          |
| Υδρόθειο              | $\text{H}_2\text{S}$ | <1                          |

[18]

Το βιοαέριο χρήζει ιδιαίτερης σημασίας, διότι μπορεί να καλύψει σημαντικές ενεργειακές ανάγκες ως καύσιμο σε μηχανές εσωτερικής καύσης για τη παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας. Αποτελεί δηλαδή μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και ακόμη μπορεί να αξιοποιηθεί αποτελεσματικά ως εδαφοβελτιωτικό λιπασμάτων, ενώ με την επεξεργασία και την αναβάθμιση του μπορεί να διοχετευθεί στο δίκτυο του φυσικού αερίου και να χρησιμοποιηθεί ακόμα και για την κίνηση των αυτοκινήτων [10,19].

Ένα ακόμα πλεονέκτημα του βιοαερίου είναι ότι επειδή παράγεται κυρίως από τα απορρίμματα και τη βιομάζα υπάρχει σε αφθονία σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα (ακατέργαστο πετρέλαιο, λιγνίτης, λιθάνθρακας, φυσικό αέριο), τα οποία είναι περιορισμένα και συγκεντρώνονται σε πολύ λίγες περιοχές του πλανήτη. Άρα η ανάπτυξη και η υλοποίηση των συστημάτων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως είναι το βιοαέριο, θα αυξήσει την αειφορία και την ασφάλεια του εθνικού ενεργειακού εφοδιασμού της εκάστοτε χώρας και θα μειώσει την εξάρτηση του από τις εισαγόμενες πηγές ενέργειας. Επίσης το βιοαέριο αποτελεί μια “καθαρή” μορφή ενέργειας λόγω του ότι το συνολικό ισοζύγιο των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου που παράγεται κατά τη καύση του είναι ισοδύναμο αυτού που απορροφάται κατά τη παραγωγή του.

Επομένως τα οφέλη του βιοαερίου για την κοινωνία είναι πολλά εφόσον μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και άρα να συμβάλλει στη μείωση της εξάρτησης της κοινωνίας από τα ορυκτά καύσιμα καθώς και στη μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου και της παγκόσμιας αύξησης της θερμοκρασίας. Ως επακόλουθο αυτών είναι να μειωθεί η περιβαλλοντική ρύπανση και συγκεκριμένα να μειωθούν οι αέριες εκπομπές των  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$ .

Εφόσον το βιοαέριο είναι αρκετά ωφέλιμο για τη κοινωνία μπορεί να αξιοποιηθεί για τη παραγωγή θερμότητας, ηλεκτρικής ενέργειας αλλά και για τη συμπαραγωγή αυτών.

Όσον αφορά τη παραγωγή θερμότητας πραγματοποιείται άμεση καύση του βιοαερίου (το οποίο έχει παραχθεί από μικρούς οικογενειακούς καυστήρες) σε λέβητες ή καυστήρες. Για τη συγκεκριμένη διαδικασία το βιοαέριο είτε καίγεται επί τόπου είτε μεταφέρεται διαμέσου σωληνώσεων στους τελικούς αποδέκτες, ενώ δεν απαιτείται αναβάθμιση του πριν καεί. Παρόλο αυτά πρέπει να υποβληθεί σε συμπύκνωση και αφαίρεση σωματιδίων, συμπίεση, ψύξη και ξήρανση. Εντούτοις, ενώ δεν απαιτείται ιδιαίτερη προ επεξεργασία του βιοαερίου για τη παραγωγή θερμότητας, η αξιοποίησή του με το συγκεκριμένο τρόπο δεν ενδείκνυται καθώς αποδίδει χαμηλής ποιότητας ενέργεια (θερμότητα), αξιοποιήσιμη με πολύ χαμηλό συντελεστή απόδοσης (<30%). Επίσης η καύση του βιοαερίου σε συμβατικούς καυστήρες δεν είναι αποδοτική όταν το βιοαέριο είναι χαμηλής ποιότητας (φτωχό δηλαδή σε μεθάνιο). Για αυτό το λόγο το βιοαέριο απορρίπτεται στην ατμόσφαιρα δημιουργώντας επιπρόσθετα προβλήματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Φτωχό ή

αλλιώς οξειδωτικό βιοαέριο και άρα χαμηλής ποιότητας, θεωρείται το βιοαέριο το οποίο έχει χαμηλά επίπεδα μεθανίου(<50%), ενώ πλούσιο ή αναγωγικό βιοαέριο και άρα υψηλής ποιότητας, θεωρείται το βιοαέριο το οποίο έχει υψηλά επίπεδα μεθανίου (>50%). Επομένως το θερμαντικό δυναμικό του μεθανίου εξαρτάται ασφαλώς από την περιεκτικότητα του σε μεθάνιο , όπου αναφορικά το βιοαέριο με περιεκτικότητα σε μεθάνιο κατά 70% έχει θερμαντικό δυναμικό  $24 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}$  , λιγότερο από εκείνο του φυσικού αερίου ( $34 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}$ ) και πολύ κατώτερο από αυτό του προπανίου ( $85 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}$ ) ή του βουτανίου ( $110 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}$ ).

Εν αντιθέσει με την παραγωγή θερμότητας, η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας κοστίζει περισσότερο οικονομικά , διότι υπάρχουν τα έξοδα επένδυσης και συντήρησης των ηλεκτρονικών ζευγών. Αναλυτικότερα τα “ζεύγη” αποτελούνται από ένα παραδοσιακό κινητήρα με έμβολα που θέτει σε λειτουργία μια ηλεκτρική γεννήτρια και είναι σχεδόν πανομοιότυπα με τις μονάδες που λειτουργούν με μαζούτ. Ακόμα αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ενώ το μαζούτ αυτοαναφλέγεται, το βιοαέριο δεν αυτοαναφλέγεται με την συμπίεση των κυλίνδρων του κινητήρα και άρα προκειμένου να δημιουργηθεί η ανάφλεξη αναμειγνύονται μαζί (με μικρή ποσότητα μαζούτ).

Μια λοιπόν λύση για τη παραγωγή του ηλεκτρισμού είναι η συνδυασμένη παραγωγή του ηλεκτρισμού με την θερμότητα (ΣΗΘ), μια μέθοδος που είναι ευρέως διαδεδομένη σε πολλές χώρες και αποτελεί μια τυπική εφαρμογή του βιοαερίου από τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης (ΑΧ). Πιο συγκεκριμένα το βιοαέριο στραγγίζεται, ξηραίνεται και μετέπειτα προστίθεται στις μηχανές εσωτερικής καύσης που χρησιμοποιούνται από τη μονάδα της ΣΗΘ για τη μετατροπή του σε ηλεκτρική και θερμική ενέργεια. Οι συγκεκριμένες μηχανές εσωτερικής καύσης που αξιοποιούνται από τη ΣΗΘ έχουν αρκετά καλή απόδοση, της τάξεως του 90% και παράγουν κατά 35% ηλεκτρική ενέργεια και κατά 65% θερμότητα. Ένα τυπικό παράδειγμα των μονάδων των ΣΗΘ αποτελούν οι θερμικές εγκαταστάσεις ηλεκτροπαραγωγής τύπου συστοιχίας (BTTP), με κινητήρες καύσης που συνδέονται με μια γεννήτρια, όπου οι κινητήρες μπορεί να είναι είτε μηχανές έγχυσης Otto, Ντίζελ ή πιλοτικές.

Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι το βιοαέριο εμφανίζει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με το φυσικό αέριο , καθώς είναι φθηνό και ευρέως διαθέσιμο και δεν εμπεριέχει άλλους υδρογονάνθρακες , εκτός του μεθανίου. Αποτελείται δηλαδή σε μεγάλο μέρος από διοξείδιο του άνθρακα που είναι χρήσιμο για την αναμόρφωση του. Με τη διεργασία της αναμόρφωσης του βιοαερίου παράγεται ένα αέριο, το οποίο ονομάζεται αέριο σύνθεσης( $\text{CO}+\text{H}_2$ ), όπως και στη περίπτωση του φυσικού αερίου [3,18,19].



## 1.5 Μεθάνιο

Το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) είναι μια οργανική χημική ένωση, όπου το μόριο του αποτελείται από ένα άτομο άνθρακα και τέσσερα άτομα υδρογόνου (Εικόνα 1.2). Ανήκει στη κατηγορία των κεκορεσμένων υδρογονανθράκων και ειδικότερα των αλκανίων και αποτελεί τον απλούστερο και ελαφρύτερο υδρογονάνθρακα. Είναι το αέριο με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα και η ποσότητα του σε αυτή είναι το αποτέλεσμα μιας ισορροπίας μεταξύ της παραγωγής του στην επιφάνεια της Γής και της καταστροφής του στην ατμόσφαιρα. Αποτελεί σημαντικό αέριο της Γής, καθώς παγιδεύει μια σημαντική ποσότητα θερμότητας, βοηθώντας στη διατήρηση της απαραίτητης θερμοκρασίας στο πλανήτη για την επιβίωση των διαφόρων έμβιων όντων και της ζωής σε αυτόν όπως τη γνωρίζουμε σήμερα. Ιστορικά το μεθάνιο ήταν γνωστό ως το “αέριο των ελών” ή “ελειογενές αέριο” (marsh gas). Μελετήθηκε αρχικά από τον φυσικό Alessandro Volta (1745-1827), ο οποίος το απομόνωσε από έλη της Ιταλίας βασισμένος σε παρατηρήσεις που είχαν πραγματοποιηθεί και καταγραφεί παλαιότερα από τον Benjamin Franklin (1706-1790).

Όσον αφορά τις πηγές του μεθανίου είναι είτε φυσικές είτε ανθρωπογενείς και ποικίλουν όπως και οι δεξαμενές δέσμευσης τους (κατακρατητές).

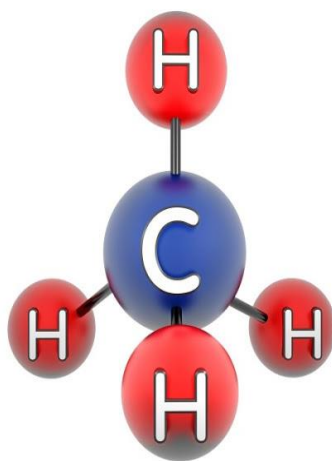
Ως φυσικές πηγές θεωρούνται τα ζώα, οι ωκεανοί, οι υδροβιότοποι κλπ, με τους υδροβιότοπους να θεωρούνται η μεγαλύτερη φυσική πηγή μεθανίου στην ατμόσφαιρα με τις εκπομπές τους να υπολογίζονται σε περίπου  $100 \frac{Tg}{yr}$ . Ενώ όμως τα χαρακτηριστικά της εκπομπής μεθανίου στους μεγαλύτερους υδροβιότοπους έχουν ήδη μελετηθεί, οι μετρήσεις εξακολουθούν να είναι ελάχιστες για τους υδροβιότοπους της Ρωσίας, που καταλαμβάνουν περίπου το 25% του παγκοσμίου συνόλου. Το ίδιο ισχύει και για τους μη ποτάμιους τροπικούς λειμώνες όπως το Pantanal στη Βραζιλία. Επίσης τα μεθανογενικά βακτήρια παράγουν μεθάνιο με αναερόβια αποσύνθεση των οργανικών υλικών και το μεθάνιο μεταφέρεται στην επιφάνεια είτε διαμέσου της στήλης ύδατος (διάχυση), είτε μέσω φυσαλίδων αερίου που ανεβαίνουν από τα ιζήματα (εξώθηση), είτε μέσω της μεταφοράς μέσω των ίδιων των φυτών.

Οι ανθρώπινες πηγές διαχωρίζονται σε τρεις βασικούς τομείς, τον αγροτικό τομέα, τον ενεργειακό τομέα και τις βιομηχανικές διεργασίες, και την διαχείριση των αποβλήτων. Στον αγροτικό τομέα εμπεριέχονται οι τομείς της κτηνοτροφίας σε συστήματα ζωικής παραγωγής συμπεριλαμβανομένων της ζωικής ζύμωσης και των ζωικών αποβλήτων (κυρίως ευθύνονται τα μηρυκαστικά ζώα και κατά κύριο λόγο τα παχυνόμενα βοοειδή) και η παγκόσμια διεύρυνση της καλλιέργειας ρυζιού. Στον βιομηχανικό και ενεργειακό τομέα οι μεγαλύτερες εκπομπές

μεθανίου προέρχονται από τις εγκαταστάσεις του φυσικού αερίου και πετρελαίου, όπου το μεθάνιο όντας, το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα κατά τα στάδια της παραγωγής, επεξεργασίας, αποθήκευσης, διακίνησης και μεταφοράς του καυσίμου. Ενώ είναι επίσης γνωστό ότι το φυσικό αέριο συναντάται συχνά και σε κοιτάσματα πετρελαίου και άρα η παραγωγή, διύλιση, μεταφορά και αποθήκευση του αργού πετρελαίου συμμετέχει επίσης στις εκπομπές του μεθανίου. Παράλληλα με τη καύση του φυσικού αερίου και του πετρελαίου, υπάρχουν και άλλα καύσιμα τα οποία με τη καύση τους συνεισφέρουν στις εκπομπές του μεθανίου, όπως οι γαιάνθρακες και οι άνθρακες. Τέλος λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας στην βιόσφαιρα έχουμε επίσης πηγές από τις εντερικές ζυμώσεις, άλλα είδη καλλιεργειών και τη παραγωγή και διαχείριση των οργανικών αποβλήτων κατά την διαδικασία της αναερόβιας αποσύνθεσης σε χώρους υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ).

Επιπροσθέτως αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι σήμερα σε ποσοστό περίπου κατά 60% ο συνολικός αριθμός των εκπομπών του μεθανίου προέρχεται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες.

Ακόμη σημαντικό είναι να αναφερθούν οι φυσικές ιδιότητες του μεθανίου. Το μεθάνιο σε κανονικές συνθήκες και σε χαμηλές συγκεντρώσεις (θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm) είναι ένα άχρωμο και άοσμο αέριο. Θεωρείται μη τοξικό, ελάχιστα διαλυτό στο νερό, αλλά διαλύεται ευκολότερα σε οργανικούς καταλύτες. Εντούτοις η ύπαρξη του δεν είναι εύκολα ανιχνεύσιμη και για αυτό αναμιγνύεται με μικρές ποσότητες ισχυρών οσμών με θειικές ενώσεις, όπως η μερκαπτάνη του αιθυλίου για να καταστεί δυνατή η ανίχνευση τυχόν διαρροών. Επίσης όσον αφορά τη καύση του όταν καίγεται, καίγεται με χαρακτηριστική φλόγα κυανού χρώματος, με ανώτερο και κατώτερο θερμογόνο δύναμη: 55,530  $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$  και 50,050  $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$  αντίστοιχα, ενώ είναι εύφλεκτο αέριο με χαρακτηριστική θερμοκρασία αυτό ανάφλεξης :595 °C (άρα ενέχει κίνδυνο έκρηξης).



### Εικόνα 1.2 : Σχηματική απεικόνιση του μορίου του μεθανίου

Στον ακόλουθο **πίνακα 1.7** παρατίθενται οι πηγές και οι δεξαμενές δέσμευσης (κατακρατητές) του μεθανίου, που παρέχονται από την IPCC (1995):

**Πίνακας 1.7: Πηγές και κατακρατητές μεθανίου στην ατμόσφαιρα**

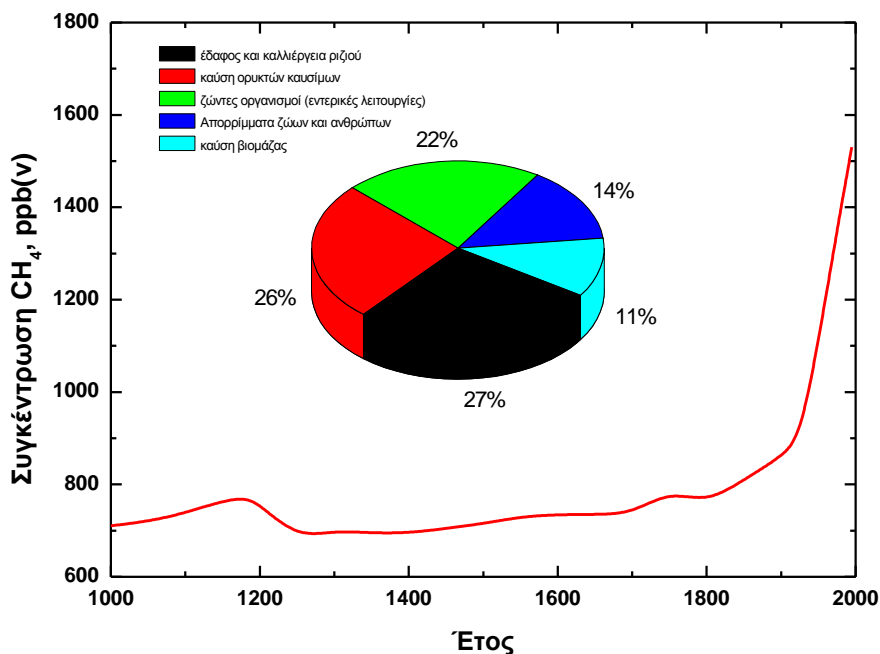
| Πηγές ή Κατακρατητές $CH_4$   | Εκτίμηση ρυθμού $Tg(CH_4)/yr$ |
|---|-------------------------------|
| <b>(α) ΠΗΓΕΣ (SOURCES)</b>  |                               |
| 1.Φυσικές πηγές (υδροβιότοποι, ζώα, ωκεανοί, κλπ)   | 160                           |
| 2.Ανθρώπινες πηγές:<br>(α) Ορυκτά καύσιμα και διαχείρισή τους (πετρέλαιο, φυσικό αέριο, γαιάνθρακες και άνθρακες) | 100                           |
| (β) Βιόσφαιρα : εντερικές ζυμώσεις, καλλιέργειες, καύση βιομάζας, απόβλητα ζώων, αστικά απόβλητα, κλπ)            | 275                           |
| <b>ΠΗΓΕΣ : Ολικός Ρυθμός</b>  | 535                           |
| <b>(β) ΚΑΤΑΚΡΑΤΗΤΕΣ (SINKS)</b>   |                               |
| Τροπόσφαιρα (οξειδωση από OH)   | 445                           |
| Στρατόσφαιρα  | 40                            |
| Έδαφος  | 30                            |
| <b>ΚΑΤΑΚΡΑΤΗΤΕΣ : Ολικός Ρυθμός</b>   | 515                           |
| <b>ΙΣΟΖΥΓΙΟ : Ετήσιος ρυθμός συσσώρευσης</b>  | 20                            |

[1]

Παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα 1.3 οδηγούμαστε εύλογα στο συμπέρασμα ότι οι ανθρωπογενείς πηγές (~375  $Tg/(yr)$ ) συνεισφέρουν περισσότερο στις εκπομπές του μεθανίου (~160  $Tg/(yr)$ ). Η συγκεκριμένη διαφορά είναι αναμενόμενη και οφείλεται στην ανεξέλεγκτη ανθρώπινη δραστηριότητα με την συνεχή καύση των ορυκτών καυσίμων σε αστικά και βιομηχανικά κέντρα, αλλά και στην συνεχή δημιουργία και λανθασμένη διαχείριση των παραγόμενων αποβλήτων (τόσο των στερεών όσο και των υγρών). Επίσης η κατάσταση εντείνεται λόγω του ότι ο συνολικός ρυθμός εκπομπής του μεθανίου στην ατμόσφαιρα, όπως φαίνεται στον πίνακα 1.3, εκτιμάται περίπου κατά ~535  $Tg/yr$ , ενώ ο ρυθμός απομάκρυνσης/κατακράτησης του είναι μικρότερος, της τάξεως ~515  $Tg/yr$ , που σημαίνει ότι η συσσωρευτική τάση επιβάρυνσης της ατμόσφαιρας εκτιμάται περίπου κατά ~20  $Tg/yr$ . Ως επακόλουθο των παραπάνω είναι να αυξηθεί

σημαντικά η αύξηση του μεθανίου στην ατμόσφαιρα σε τέτοιο βαθμό ώστε έχει παρατηρηθεί ότι τα επίπεδα του από ~0,7ppm που ήταν στη προβιομηχανική περίοδο αυξήθηκαν στα επίπεδα του ~1,7ppm σε μη αστικές περιοχές (στις αστικές πιθανόν να έχουμε υψηλότερες τιμές). [1,3,13,20]

Η συγκεκριμένη αύξηση φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



**Εικόνα**

**1.3:** Η συγκέντρωση του μεθανίου (CH<sub>4</sub>) στην ατμόσφαιρα τα τελευταία 1000 χρόνια. Στοιχεία από IPCC (1995). Το ένθετο ιστόγραμμα δείχνει την ποσοστιαία συνεισφορά των διαφόρων πηγών στο μεθάνιο της ατμόσφαιρας. [13]

#### 1.5.1 Η σημασία του μεθανίου και οι εφαρμογές του στη κοινωνία

Το μεθάνιο χρήζει ιδιαίτερης σημασίας, διότι όπως προαναφέρθηκε αποτελεί το κύριο συστατικό τόσο του φυσικού αερίου όσο και του βιοαερίου, τα οποία αξιοποιούνται από τη κοινωνία για παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας σε αστικό αλλά και βιομηχανικό επίπεδο. Επίσης έχει αυξηθεί η χρήση τους, επειδή τα τελευταία χρόνια έχουν δημιουργηθεί έντονα ενεργειακά και περιβαλλοντικά ζητήματα από την ανεξέλεγκτη χρήση του πετρελαίου και του άνθρακα. Ακόμη όταν το μεθάνιο δεσμευτεί από το φυσικό αέριο ή το βιοαέριο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο και θεωρείται το καθαρότερο καύσιμο, διότι κατά τη καύση του δεν εκπέμπονται ρυπαντές, όπως ο υδράργυρος, το διοξείδιο του θείου ή στερεά σωματίδια και εκπέμπει κατά μέσο όρο περίπου το ήμισυ του διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με τη καύση του άνθρακα. Ένα ακόμα

πλεονέκτημα του συγκριτικά με το πετρέλαιο είναι ότι όταν χρησιμοποιείται σε μια τυπική μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας εκπέμπει κατά το ένα τέταρτο λιγότερες εκπομπές σε σχέση με την αντίστοιχη καύση του πετρελαίου σε παρόμοια μονάδα. Επίσης πλεονεκτεί συγκριτικά με άλλους υδρογονάνθρακες καθώς όταν υγροποιηθεί μπορεί να διακινείται εύκολα και εξάγεται καλύπτοντας τις ενεργειακές ανάγκες σε απόσταση από το χώρο προελεύσεώς του. Επιπροσθέτως μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως χημική πρώτη ύλη στη βιομηχανία και πετροχημική βιομηχανία για τη παραγωγή ποικίλων προϊόντων στον οικιακό και βιομηχανικό τομέα, όπως τα πλαστικά, τα αντιψυκτικά, τα λιπάσματα και τα υφάσματα.

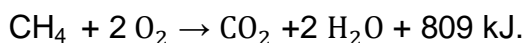
Με βάση λοιπόν τα παραπάνω οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι το μεθάνιο μπορεί να εφαρμοστεί αποτελεσματικά σε τομείς, όπως η χημική βιομηχανία, ο ενεργειακός τομέας, οι μεταφορές και η μεταλλουργία.

Αναλυτικότερα στη χημική βιομηχανία εφαρμόζεται στις εξής διεργασίες, στη παραγωγή υδρογόνου με αναμόρφωση φυσικού αερίου, στη παραγωγή υδρογόνου με μερική οξειδωση υδρογονανθράκων και στη οξειδωτική σύζευξη του μεθανίου, η οποία αποτελεί και το κύριο αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Ειδικότερα στη παραγωγή του υδρογόνου με αναμόρφωση φυσικού αερίου χρησιμοποιείται ροή φυσικού αερίου, όπου το μεθάνιο θερμαίνεται με ατμό σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις παρουσία συνήθως κάποιου καταλύτη, όπως το νικέλιο (Ni). Έπειτα κατά το τελικό στάδιο της προσρόφησης υπό πίεση απομακρύνεται το διοξείδιο του άνθρακα καθώς και άλλες ακαθαρσίες διατηρώντας ως τελικό προϊόν το καθαρό υδρογόνο. Για την επόμενη διαδικασία της χημικής βιομηχανίας, τη παραγωγή του υδρογόνου ( $H_2$ ) με μερική οξειδωση υδρογονανθράκων, το μεθάνιο και άλλοι υδρογονάνθρακες που εμπεριέχονται στη ροή του φυσικού αερίου αντιδρούν με περιορισμένη ποσότητα οξυγόνου που δεν επαρκεί για να οξειδώσει πλήρως τους υδρογονάνθρακες και μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ) και νερό ( $H_2O$ ). Λόγω της μικρότερης από την απαιτούμενη στοιχειομετρική ποσότητα διαθέσιμου οξυγόνου, τα προϊόντα της αντίδρασης περιέχουν κυρίως υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Στη συνέχεια το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με το νερό και σχηματίζει κυρίως υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Ακόμη το αιθυλένιο, μια από τις βασικότερες πρώτες ύλες της πετροχημικής βιομηχανίας για τη παραγωγή μεγάλου αριθμού ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων, παράγεται από τη διαδικασία της οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου με τη μετατροπή του μεθανίου απευθείας σε  $C_2^-$  υδρογονάνθρακες (αιθυλένιο :  $C_2H_4$  και αιθάνιο:  $C_2H_6$  ). Τέλος η μεθανόλη ( $CH_3OH$ ), γνωστή και ως μεθυλική αλκοόλη, παράγεται από το μεθάνιο μέσω της διεργασίας πολλαπλών σταδίων: αναμόρφωση ροών μεθανίου με χρήση υδρατμών και στη συνέχεια καταλυτικής μετατροπής σε υψηλές πιέσεις προϊόντων αερίου σύνθεσης (syngas), μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου. Παρόλα αυτά αποτελεί μια δαπανηρή μέθοδο κυρίως λόγω της υψηλής κατανάλωσης σε

ενέργεια. Η μεθανόλη αξιοποιείται κυρίως ως καύσιμο αυτοκινήτων και ως πρώτη ύλη στη χημική βιομηχανία για τη παραγωγή της φορμαλδεΐδης ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) κατά 36% ,μεθυλικού τριοτογενή βουτυλαιθέρα  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$ ) κατά 13% και του οξικού οξέος ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) κατά 9% .

Όσον αφορά τον ενεργειακό τομέα, το μεθάνιο χρησιμοποιείται κυρίως για τη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με τη χρήση του ως καύσιμο σε αεροστροβίλους ή γεννήτριες ατμού, με σημαντικό πλεονέκτημα έναντι των άλλων ορυκτών καυσίμων (δηλαδή του γαιάνθρακα και ανωτέρων υδρογονανθράκων όπως πετρέλαιο, βενζίνες) καθώς παράγει μικρότερες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα για κάθε μονάδα θερμικής ενέργειας που απελευθερώνεται. Έτσι χρησιμοποιείται σε αρκετές πόλεις με τη διοχέτευση του ως βασικό συστατικό του φυσικού αερίου για τη θέρμανση εσωτερικών χώρων και την εστίαση. Επίσης είναι εύφλεκτο και με μεγάλη ενεργειακή απόδοση, διότι καίγεται σύμφωνα με την παρακάτω εξώθερμη αντίδραση:



Εφόσον λοιπόν με τη καύση του αποδίδει ενέργεια, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο υλικό, π.χ. στην αυτοκίνηση.

Για να αξιοποιηθεί λοιπόν ως καύσιμο στην αυτοκίνηση και στις μεταφορές είναι στην μορφή συμπιεσμένου φυσικού αερίου (CNG) ή συμπιεσμένο βιομεθάνιο (CBM) και θεωρείται φιλικότερο για το περιβάλλον από τα άλλα ορυκτά καύσιμα, όπως η βενζίνη, η βενζίνη μαζί με το ντίζελ και το πετρέλαιο. Ωστόσο έχουν χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο με μεγαλύτερα ρεζερβουάρ και χαμηλότερη ιπποδύναμη, υψηλό κόστος κατασκευής και περιορισμένο αριθμό σταθμών ανεφοδιασμού των οχημάτων με CNG και CBM σε παγκόσμιο επίπεδο.

Τέλος το μεθάνιο χρησιμοποιείται στις βιομηχανικές πυρομεταλλουργικές διεργασίες στη σιδηρούχα μεταλλουργία βασιζόμενες στη καρβοθερμική μείωση των μεταλλικών οξειδίων. Ειδικότερα αξιοποιείται ως μέσο ψύξης σε δοχεία σε μονάδες υψικαμίνου και Direct Reduced Iron (DRI)/ Απευθείας μείωση σιδήρου. Η καρβοθερμική μείωση των σταθερών οξειδίων απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες και η μείωση της χαμηλής θερμοκρασίας μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση αερίου πλουσίου σε μεθάνιο με υψηλό περιεχόμενο σε ενεργό άνθρακα. [1,3,20,23]

### 1.5.2 Το μεθάνιο ως αέριο του θερμοκηπίου

Πρωτίστως αξίζει να αναφερθεί ότι το μεθάνιο δεν είναι άμεσα τοξικό και σε κανονικές περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις δεν προκαλεί περιβαλλοντικές επιπτώσεις και προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία. Εντούτοις, όπως προαναφέρθηκε παραπάνω, τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί αύξηση της συγκέντρωσης του στην ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα να συμμετέχει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου ως αέριο του θερμοκηπίου και άρα να εντείνει και το πρόβλημα της κλιματικής αλλαγής.

Αναλυτικότερα ενώ το μεθάνιο αποτελεί μια πολύ σημαντική πηγή ενέργειας και αξιοποιείται ποικιλοτρόπως από τη κοινωνία σε πολλούς τομείς, είναι επίσης ένα πολύ δραστικό αέριο του θερμοκηπίου, με το δυναμικό υπερθέρμανσης του (GWP) να εκτιμάται 28 με 36 φορές μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του διοξειδίου του άνθρακα σε εύρος 100 χρόνων. Με άλλα λόγια ενώ η διάρκεια ζωής του στην ατμόσφαιρα είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή του διοξειδίου του άνθρακα και ισούται με 12 χρόνια, έχει εκτιμηθεί ότι ο αντίκτυπος του μεθανίου στην κλιματική αλλαγή είναι 86 φορές μεγαλύτερος από του διοξειδίου του άνθρακα σε διάρκεια 20 ετών.

Ενώ δηλαδή προ υπήρχε στην ατμόσφαιρα, η αύξηση της συγκέντρωσης του στην ατμόσφαιρα άρχισε να παρατηρείται μετά την έναρξη της βιομηχανικής επανάστασης, κυρίως λόγω της ανεξέλεγκτης ανθρώπινης δραστηριότητας με αποτέλεσμα οι εκπομπές του από τον άνθρωπο να αυξηθούν και να υπερβούν κατά πολύ τις φυσικές πηγές. Ιστορικά είναι γνωστό ότι το 1750 τα επίπεδα του μεθανίου αυξήθηκαν σχεδόν εκθετικά με τον χρόνο, αγγίζοντας τα 1650ppb στα μέσα του 1980 και τα 1830ppb το 2011, ενώ κατά τη περίοδο 1960-1999 οι συγκεντρώσεις του μεθανίου αυξήθηκαν κατά μέσο όρο 6 φορές πιο γρήγορα από οποιαδήποτε άλλη περίοδο 40 ετών των τελευταίων δυο χιλιετιών πριν το 1800. Επίσης μεταξύ των ετών 1980 και 2000 η ατμοσφαιρική αύξηση του μεθανίου έπεσε σχεδόν στο μηδέν, αλλά από το έτος 2006, παρατηρείται μια αύξηση, η οποία όμως δεν είναι ξεκάθαρο εάν πρόκειται για μια μικρή διακύμανση ή ένα νέο καθεστώς για τον κύκλο του μεθανίου.

Ως αέριο του θερμοκηπίου λοιπόν, το μεθάνιο είναι υπεύθυνο για το 20% περίπου του δυναμικού υπερθέρμανσης του πλανήτη που οφείλεται στο σύνολο των αερίων του θερμοκηπίου. Παρόλα αυτά η συνεισφορά του στο φαινόμενο είναι περισσότερο έμμεση παρά άμεση καθώς συμμετέχει σε αντιδράσεις της ατμόσφαιρας για τη παραγωγή δευτερογενών ρύπων και μάλιστα σε πολύ μικρότερο βαθμό συγκριτικά με τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες. Πιο συγκεκριμένα δρα απορροφώντας την υπέρυθη ακτινοβολία και μέσω της αντίδρασης του με τις ρίζες του OH επιδρά στην συγκέντρωση του τροποσφαιρικού όζοντος και στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας με αρνητικές συνέπειες τόσο στην ανθρώπινη υγεία όσο και στα οικοσυστήματα και το περιβάλλον γενικότερα. Μάλιστα οι επιπτώσεις του μεθανίου μπορούν να

χαρακτηριστούν αρκετά δυσμενείς για τον άνθρωπο (μετατοπίζει τη παροχή του οξυγόνου που απαιτείται για την αναπνοή του ανθρώπου προκαλώντας ζάλη, ασφυξία, ακόμα και απώλεια συνείδησης), σε τέτοιο βαθμό ώστε η υπηρεσία για την ασφάλεια και την υγεία στις ΗΠΑ να κατατάσσει το μεθάνιο ως ασφυκτικό και εκρηκτικό αέριο. Επίσης η παρουσία του στην ατμόσφαιρα μπορεί να επηρεάσει και τις συγκεντρώσεις και άλλων αερίων, όπως του διοξειδίου του άνθρακα και των υδρατμών.

Με βάση λοιπόν τα παραπάνω οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι η ανάγκη εύρεσης νέων τεχνολογιών με υψηλές αποδόσεις μετατροπής ενέργειας είναι έντονη και αναγκαία, προκειμένου να μειωθούν όσο γίνεται περισσότερο οι εκπομπές του μεθανίου και κατά συνέπεια και οι αρνητικές επιπτώσεις του για το περιβάλλον και τον άνθρωπο. [1,20,21,22]

### 1.5.3 Ελαχιστοποίηση του μεθανίου

Ενώ λοιπόν το μεθάνιο συνεισφέρει σημαντικά στη κοινωνία σε πολλούς τομείς, προκαλεί επίσης ποικίλα προβλήματα τόσο στα οικοσυστήματα και το περιβάλλον όσο και στην ανθρώπινη υγεία με αποτέλεσμα η Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε) να προβεί στην θέσπιση μέτρων προκειμένου να μειωθούν όσο το δυνατόν οι εκπομπές του. Ειδικότερα η Ευρωπαϊκή Επιτροπή τον Οκτώβρη του 2020 διατύπωσε τη στρατηγική του μεθανίου ,στην οποία θα συμμετάσχουν όλα τα κράτη μέλη της, η οποία εμπεριέχει τα ακόλουθα:

- 1) Πρόταση ύπαρξης Ευρωπαϊκής Νομοθεσίας για υποχρεωτικά μέτρα, γνωστοποιήσεις και εξακριβώσεις για όλες τις ενεργειακές πηγές, οι οποίες παράγουν εκπομπές μεθανίου.
- 2) Βελτίωση των μέτρων και των γνωστοποιήσεων των εκπομπών μεθανίου από τις εταιρείες από συγκεκριμένους τομείς με δική τους πρωτοβουλία.
- 3) Εντοπισμός των υψηλών εκπομπών από δορυφόρους μέσω του προγράμματος : Copernicus της Ε.Ε.
- 4) Υποστήριξη της δημιουργίας ενός διεθνούς παρατηρητηρίου των εκπομπών του μεθανίου με τον οργανισμό των Ηνωμένων Εθνών (UN), το οποίο θα εμπεριέχει και ένα πίνακα περιεχομένων για τη διασφάλιση της διεθνούς διαφάνειας.

Επίσης μπορούν να ληφθούν περισσότερα αποτελεσματικά μέτρα, όπως:



- 1) Παροχή στοχευόμενης υποστήριξης προκειμένου να επιταχυνθεί η ανάπτυξη της αγοράς του βιοαερίου από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ), συμπεριλαμβανομένων των πιλοτικών προγραμμάτων για τις αγροτικές κοινότητες.
- 2) Προώθηση των βέλτιστων πρακτικών και τεχνολογιών, αλλαγές στις διαδικασίες αναπαραγωγής και παροχής τροφής και καλλιέργεια του άνθρακα προκειμένου να μειωθούν οι αγροτικές εκπομπές.
- 3) Δέσμευση για βελτίωση της ανίχνευσης των διαρροών και της επιδιόρθωσης τους (LDAR) σ' όλα τα έργα υποδομής, παραγωγής και μεταφοράς των αερίων ορυκτών καυσίμων.
- 4) Έλεγχος των ΧΥΤΑ (χώρος υγειονομικής ταφής αποβλήτων), της επεξεργασίας των υγρών αστικών αποβλήτων και της ιλύος που παράγεται από τα υγρά απόβλητα. [23, 24]

Με άλλα λόγια η ελαχιστοποίηση των εκπομπών του μεθανίου προκύπτει ως επί το πλείστον από την ελάττωση και τον έλεγχο των ανθρωπίνων δραστηριοτήτων, οι οποίες παράγουν τις εκπομπές του μεθανίου και κυρίως από τις αναερόβιες ζυμώσεις (ορυζώνες, καύση βιομάζας, απορρίμματα, απώλειες κατά τη παραγωγή του Φυσικού Αερίου κλπ). Επιπροσθέτως στη γεωργία προτείνεται η βελτίωση της διαχείρισης του λιπάσματος και της ποιότητας των ζωοτροφών καθώς και η προώθηση της αναερόβιας χώνευσης σε κλίμακα φάρμας προκειμένου να ελεγχθούν οι εκπομπές του μεθανίου στην κτηνοτροφία. Επίσης όσον αφορά τα ορυκτά καύσιμα ως βέλτιστο για τη παραγωγή ενέργειας θεωρείται το φυσικό αέριο και άρα προτείνεται όλο και περισσότερο η χρήση του ως καύσιμο, αλλά και η λήψη περισσότερων μέτρων για τη μείωση των διαρροών στην ατμόσφαιρα κατά τη μεταφορά και διανομή του σε μεγάλες αποστάσεις. Τέλος στη διαχείριση των αποβλήτων προτείνεται ο διαχωρισμός και η επεξεργασία των βιοαποικοδομήσιμων αστικών αποβλήτων και μετατροπή τους σε κομπόστ ή βιοενέργεια. [1, 23]

## Κεφάλαιο 2: Κατάλυση

### 2.1 Κατάλυση

Κατάλυση ορίζεται το φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένες ουσίες, που ονομάζονται καταλύτες, μεταβάλλουν το ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης, κατά κανόνα τον αυξάνουν, χωρίς οι ίδιες να καταναλώνονται και χωρίς να μεταβάλλουν το σημείο της χημικής ισορροπίας που προβλέπεται από τη χημική θερμοδυναμική κάτω από ορισμένες συνθήκες. Οι περισσότεροι καταλύτες είναι είτε στερεοί είτε υγροί, αλλά υπάρχει πιθανότητα να είναι και αέριοι.

Ως διεργασία η κατάλυση είναι μια κυκλική διαδικασία. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με ένα απλοποιημένο μοντέλο, το αντιδρών ή τα αντιδρώντα μπορούν και σχηματίζουν ένα σύμπλοκο με τον καταλύτη, οδηγώντας με αυτό τον τρόπο στη μετατροπή τους σε προϊόν ή προϊόντα. Μετέπειτα ο καταλύτης απελευθερώνεται και ο επόμενος κύκλος μπορεί να λάβει μέρος.

Εντούτοις, οι καταλύτες δεν έχουν τη δυνατότητα να διαρκούν για πάντα. Συνήθως τα προϊόντα των αντιδράσεων ή ορισμένες αλλαγές στη δομή του καταλύτη οδηγούν στην απενεργοποίησή του, με αποτέλεσμα στη πραγματικότητα για τους ήδη χρησιμοποιημένους καταλύτες να ενδείκνυται η απενεργοποίησή τους είτε η αντικατάστασή τους. [26,28, 30]

#### 2.1.1 Η Ιστορία Της Κατάλυσης

Ιστορικά, ενώ ο όρος της κατάλυσης χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1835 από τον Σουηδό χημικό, Γιενς Γιάκομπ Μπερζέλιους (Jöns Jacob Berzelius) ορισμένες καταλυτικές αντιδράσεις είχαν ήδη πραγματοποιηθεί από την ανθρωπότητα πολλούς αιώνες πριν. Παραδείγματος χάρη η διεργασία της ζύμωσης ή η παραγωγή ξυδιού από την οξείδωση της αιθανόλης. Άλλα παραδείγματα είναι η παραγωγή του σαπουνιού με την υδρόλυση του λίπους και η παραγωγή διαιθυλαιθέρα με αφυδάτωση της αιθανόλης κατά το 16<sup>ο</sup> και 17<sup>ο</sup> αιώνα.

Εκτός όμως από τον Μπερζέλιους, συμμετείχε και ένας ακόμη επιστήμονας στη μελέτη της κατάλυσης, την ίδια περίοδο. Ήταν ο Γερμανός Αλεξάντερ Μιτσέρλιχ (Mitscherlich), ο οποίος μελέτησε την επιτάχυνση των καταλυτικών χημικών αντιδράσεων από στερεά και εισήγαγε με αυτό τον τρόπο τον όρο : Κατάλυση Επαφής. Ο συγκεκριμένος όρος χρησιμοποιήθηκε για πάνω από 100 χρόνια για την έννοια της ετερογενούς κατάλυσης. Μετέπειτα, το έτος 1895, ο Βίλχελμ Όστβαλντ (Ostwald) έδωσε ένα νέο ορισμό για τη κατάλυση, την οποία την όρισε ως την επιτάχυνση των χημικών αντιδράσεων λόγω της παρουσίας ορισμένων ουσιών, οι οποίες δεν καταναλώνονται. Για τη συνεισφορά του αυτή καθώς και για το αξιοσημείωτο έργο του, του απονεμήθηκε το Νόμπελ Χημείας το 1909. [26]

Αξίζει όμως να σημειωθεί ότι η πρώτη σημαντική ανακάλυψη για τη βιομηχανική κατάλυση ήταν η σύνθεση της αμμωνίας το 1908 από το Γερμανό χημικό Fritz Haber, μέσω της τροφοδοσίας αζώτου ( $N_2$ ) και υδρογόνου ( $H_2$ ) πάνω σε καταλύτη οσμίου. Τη συγκεκριμένη ανακάλυψη τη χρησιμοποίησαν οι Carl Bosch και Alwin Mittasch στην εταιρεία BASF, όπου δοκίμασαν πάνω από 2500 διαφορετικά υλικά μέχρι να ανακαλύψουν το συστατικό το οποίο είχε ως βάση το σίδηρο και ήταν αρκετά ενεργό και φθηνό για να εξυπηρετήσει έναν εμπορικό καταλύτη. Το αποτέλεσμα λοιπόν ήταν η σύνθεση της αμμωνίας από τους Haber-Bosch να γίνει μια από τις σημαντικότερες χημικές διαδικασίες παγκοσμίως, δίνοντας στον Haber το βραβείο Nobel χημείας το 1918.

Επίσης η σταθεροποίηση του αζώτου παρείχε στην ανθρωπότητα με πολύ περισσότερο λίπασμα, βελτιώνοντας κατά πολύ την απόδοση της σοδειάς και άρα αύξησε κατά πολύ τον πληθυσμό παγκοσμίως. Το αξιοπερίεργο είναι ότι αργότερα η ίδια αυτή διαδικασία παρείχε τις πρώτες ύλες για τη κατασκευή εκρηκτικών, ενδυναμώνοντας τη δύναμη της Γερμανίας στο Α' Παγκόσμιο Πόλεμο. Παράλληλα ο καταλύτης από μαγνήτη του Mittasch χρησιμοποιείται ακόμα σήμερα (με κάποιες τροποποιήσεις) σε γιγάντια κλίμακα, με χαρακτηριστικό παράδειγμα τη παραγωγή αμμωνίας το 2005 με αριθμό: 110 εκατομμύρια τόνους, το οποίο εκτιμάται σε ποσοστό 1% σε παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας.

Επίσης το έτος 1930 παρατηρήθηκαν τρεις σημαντικοί τύποι καταλυτών για τη διύλιση, οι οποίοι είναι: η ρωγμή των υδρογονανθράκων, η αλκυλίωση και η αφυδρογόνωση. Για άλλη μια φορά όμως η ετερογενής κατάλυση κατείχε σημαντικό ρόλο στο πόλεμο και συγκεκριμένα στο Β' Παγκόσμιο Πόλεμο. Οι συμμαχικές δυνάμεις χρησιμοποιώντας τη νέα μέθοδο της ρωγμής και καταλύτες αλκυλίωσης παρήγαγαν καύσιμα αεροπορίας με υψηλότερα οκτάνια, τα οποία έδωσαν στα αεροσκάφη των Spitfires μεγαλύτερη απόδοση έναντι των αεροσκαφών Messerschmitts στη διάσημη μάχη της Βρετανίας. Παρομοίως, η καταλυτική αφυδρογόνωση του μεθυλοκυκλοεξανίου προμήθευσε και τις δυο πλευρές με το απαραίτητο τολουένιο για τη παρασκευή ναυωσολώνων τιτανίου (TNT: titanate nanotubes).

Άλλη μια σημαντική ανακάλυψη για τη κατάλυση ήταν η ανακάλυψη της σύνθεσης Fischer-Tropsch. Η συγκεκριμένη καταλυτική διαδικασία δημιούργησε πολιτική διαμάχη μεταξύ της Γερμανίας και της Ιαπωνίας, διότι ενώ και οι δυο χώρες είχαν αφθονία σε άνθρακα, δεν είχαν κάποια σχετική πηγή για πετρέλαιο. Αναλυτικότερα η διαδικασία Fischer-Tropsch με τη χρήση καταλυτών σιδήρου ( $Fe$ ) και μονοξειδίου του άνθρακα ( $CO$ ) μετατρέπει τον άνθρακα σε αέριο σύνθεσης, του οποίου η περαιτέρω διεργασία οδηγεί σε ένα υγρό μίγμα πλούσιο σε ολεφίνες του τύπου: ( $C_5 - C_{11}$ ) και παραφίνες. Μετέπειτα η νότια Αφρική χρησιμοποίησε επίσης την ίδια διαδικασία για τη μετατροπή άνθρακα κατά τη διάρκεια του καθεστώτος του απαρτχάιντ, προκειμένου να εξισορροπήσει την έλλειψη εφοδιασμού της σε πετρέλαιο. [32]

Μετέπειτα κατά τη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου και μετά (μέχρι το 1970) πραγματοποιήθηκαν πολυάριθμες καταλυτικές αντιδράσεις υπό βιομηχανική κλίμακα, ορισμένες από τις οποίες παρουσιάζονται ακολούθως στο Πίνακα 2.1. Τέλος ο Πίνακας 2.2 συνοψίζει παραδείγματα καταλυτικών αντιδράσεων αναπαριστώντας τη κατάσταση της χημικής, πετροχημικής και βιομηχανικής βιομηχανίας από το 1970 και μετά. [26]

**Πίνακας 2.1: Παραδείγματα καταλυτικών διεργασιών κλίμακας περιόδου 1939-1970**

| Έτος εμπορευματοποίησης | Διαδικασία                       | Καταλύτης                               | Προϊόντα   |
|-------------------------|----------------------------------|---|--|
| <b>1939-1945</b>        | Αφυδρογόνωση                     | Pt- $Al_2O_3$                           | Τολουένιο από μεθυλοκυκλοεξάνιο                        |
|                         | Αφυδρογόνωση                     | $Cr_2O_3$ - $Al_2O_3$                   | Βουταδένιο από η-βουτάνιο                              |
|                         | Ισομερισμός Αλκανίου             | $AlCl_3$                                | i- $C_7$ - $C_8$ από η-αλκάνια                         |
| <b>1946-1960</b>        | Οξειδωση αρωματικών              | $V_2O_5$                                | Φθαλικός ανυδρίτης από ναφθαλίνη και ο-ξυλόλιο         |
|                         | Υδροπυρόλυση                     | Ni- αργυλοπυριτικό                      | Καύσιμα από κλάσματα πετρελαίου υψηλού σημείου βρασμού |
|                         | Πολυμερισμός (Ziegler- Natta)    | $TiCl_4$ – $Al(C_2H_5)_3$               | Πολυαιθυλένιο από αιθυλένιο                            |
|                         | Αφυδρογόνωση                     | $Fe_2O_3$ - $Cr_2O_3$ - KOH             | Στυρόλιο από αιθυλοβενζόλιο                            |
|                         | Οξειδωση (Διαδικασία Wacker)     | $PdCl_2$ - $CuCl_2$                     | Ακεταλδεΐδη από αιθυλένιο                              |
| <b>1961-1970</b>        | Αναμόρφωση με ατμό               | Ni-α- $Al_2O_3$                         | Co, ( $CO_2$ ) και $H_2$ από μεθάνιο                   |
|                         | Αμμοξείδωση                      | Bi φωσφομολυβδαίνιο                     | Ακρυλονιτρίλιο από προπένιο                            |
|                         | Υγρή καταλυτική πυρόλυση         | Ζεόλιθο H + αργιλοπυριτικά              | Καύσιμα από κλάσματα βενζίνης υψηλού σημείου βρασμού   |
|                         | Αναμόρφωση                       | Διμεταλλικοί καταλύτες (Pt, Sn, Re, Ir) | Βενζίνη  |
|                         | Σύνθεση μεθανόλης χαμηλής πίεσης | Cu- ZnO- $Al_2O_3$                      | Μεθανόλη από CO, $H_2$ , $CO_2$                        |
|                         | Ισομερισμός                      | Ένζυμα ακινητοποιημένα από $SiO_2$      | Φρουκτόζη από γλυκόζη (παραγωγή αναψυκτικών)           |

|  |                      |  |   |
|--|----------------------|--|---|
|  | Απόσταγμα αποκήρωσης | ZSM-5 , μορτενίτες                     | Απομάκρυνση η-αλκανίων από βενζίνη          |
|  | Υδροδιύλιση          | Ni <sup>-</sup> , CO <sup>-</sup> MoSx | Υδροαποθείωση, υδροηλεκτρική απονιτροποίηση |

[26]

**Πίνακας 2.2: Παραδείγματα καταλυτικών διεργασιών μετά το έτος 1970**

| Έτος εμπορευματοποίησης | Διαδικασία                                       | Καταλύτης   | Προϊόντα   |
|-------------------------|--|---|--|
| <b>1971-1980</b>        | Έλεγχος εκπομπών αυτοκινήτων                     | Pt-Rh-CeO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Τριοδικός καταλύτης) | Απομάκρυνση των NO <sub>x</sub> , CO, CH <sub>x</sub>              |
|                         | Καρβονυλίωση (Διαδικασία Monsanto)               | Οργανικό σύμπλοκο Rh  | Οξικό οξύ από μεθανόλη   |
|                         | MTG (Διαδικασία Mobil)                           | Ζεόλιθος (ZSM-5)  | Βενζίνη από μεθανόλη   |
| <b>1981-1985</b>        | Αλκυλίωση (Mobile-Bafger)                        | Τροποποιημένος ζεόλιθος (ZSM-5)   | Αιθυλοβενζόλιο από αιθυλένιο                                       |
|                         | Εκλεκτική καταλυτική μείωση(SCR: στάσιμες πηγές) | V, Ti (Mo,W) οξειδία (μονόλιθοι)  | Μείωση των NO <sub>x</sub> , με NH <sub>3</sub> στο N <sub>2</sub> |
|                         | Εστεροποίηση (σύνθεση MTBE)                      | Ανταλλαγή ιόντων ρητίνης  | Μεθυλ-τρίτ-βουτυλαιθέρας από ισοβουτάνιο και μεθανόλη              |
|                         | Οξειδωση (Διαδικασία 2 βημάτων: Sutimo Chem., )  | 1) Οξειδία Mo, Bi<br>2) Mo, V, PO (ετεροπολυοξεία)                            | Ακρυλικό οξύ από προπάνιο  |
|                         | Οξειδωση (Monstanto)                             | Φωσφορικό άλας βανιδυλίου   | Μηλεϊνικός ανυδρίτης από η-βουτάνιο                                |
|                         | Πολυμερισμός ρευστής κλίνης (Unipol)             | Τύπος Ziegler- Natta  | Πολυαιθυλένιο και πολυπροπυλένιο                                   |
|                         | Σύνθεση υδρογονάνθρακα (Κυψέλη)                  | 1) Co-(Zr,Ti)-SiO <sub>2</sub><br>2)  | Μεσαίο απόσταγμα από CO + H <sub>2</sub>                           |
|                         | Περιβαλλοντικός έλεγχος (Διαδικασία καύσης)      | Pt- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (μονόλιθοι)                                | Απόσμηση   |

|       |   |   |                                     |
|-------|---|---|-------------------------------------|
| 1986- | Οξείδωση με $H_2O_2$ (Enichem)                          | Ti  | Υδροκινόνη και κατεχόλη από φαινόλη |
|       | Ενυδάτωση   | Ένζυμα  | Ακρυλαμίδιο από ακρυλονιτρίλιο      |
|       | Αφυδρογόνωση των αλκαλιών (Διαδικασία Star και Oleflex) | Pt(Sn)- zinc αργιλικό άλας ,<br>Pt- $Al_2O_3$ | Ολεφίνες : $C_3$ , $C_4$            |

[26]

### 2.1.2 Εφαρμογές Της Κατάλυσης

Το φαινόμενο της κατάλυσης εφαρμόζεται και υπάρχει σε τομείς όπου υπάρχουν χημικές και βιομηχανικές αντιδράσεις, με αποτέλεσμα το φάσμα στο οποίο εφαρμόζεται να είναι αρκετά ευρύ. Αρχικά απαντάται στη φύση με τη μορφή βιολογικών καταλυτών (πχ: ενζύμων) προκειμένου να προωθηθούν διάφορες βιολογικές διεργασίες και ακολούθως χρησιμοποιήθηκε εκτενώς από τον άνθρωπο σε αρκετούς βιομηχανικούς κλάδους της χημικής και πετροχημικής βιομηχανίας.

Μερικά από τα παραδείγματα εφαρμογής της κατάλυσης στο τομέα της βιομηχανίας είναι η παραγωγή βιομηχανικών χημικών ουσιών μεγάλης κλίμακας (bulk chemicals), εξειδικευμένων χημικών ουσιών (specialty chemicals), χημικών υψηλής προστιθέμενης αξίας (ultra-fine chemicals), φαρμακευτικών υλών (pharmaceuticals) καθώς και νέων υλών της πληροφορικής, βιοϊατρικής, βιοτεχνολογίας κτλ. Εκτιμάται επίσης ότι σε ποσοστό περισσότερο από 75% όλα τα χημικά προϊόντα παράγονται με τη βοήθεια καταλυτών και ότι ένας μεγάλος αριθμός οργανικών ενδιάμεσων, τα οποία χρησιμοποιούνται για τη παραγωγή πλαστικών, συνθετικών ινών, βαφών, χρωστικών και ρητινών, παράγονται μέσω των καταλυτικών διεργασιών. Αξιοσημείωτες είναι επίσης και οι διεργασίες της σύνθεσης του θειικού οξέος, η σύνθεση της αμμωνίας και η παραγωγή του νιτρικού οξέος.

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στις παραπάνω διεργασίες δρουν ως επί το πλείστον σε συνδυασμό με τη φωτεινή ακτινοβολία ή το ηλεκτρικό ρεύμα και μπορεί να είναι είτε απλά ιόντα, σύμπλοκα ιόντα, μεγάλα μόρια (πχ : ένζυμα) είτε ανόργανα στερεά (μέταλλα, οξείδια, σουλφίδια κτλ) με πολύ ειδική σύσταση και δομή. Τα είδη τους μπορεί να είναι επίσης πολλά, ενώ ορισμένοι είναι τόσο εξειδικευμένοι που είναι σε θέση να επιταχύνουν το ρυθμό μιας και μόνο συγκεκριμένης αντίδρασης εν αντιθέσει με άλλους που επιταχύνουν ένα μεγάλο αριθμό αντιδράσεων.

Ακόμα αξίζει να σημειωθεί ότι η κατάλυση κατέχει σημαντικό ρόλο τόσο στο τομέα της ενέργειας όσο και στη προστασία του περιβάλλοντος. Όσον αφορά το τομέα

της ενέργειας οι περισσότερες διεργασίες που αφορούν την επεξεργασία του αργού πετρελαίου, αλλά και την παραγωγή υγρών καυσίμων και πετροχημικών προϊόντων πραγματοποιούνται μέσω της κατάλυσης, όπου στη παραγωγή καυσίμων μεταφοράς έχουν καταγραφεί παγκοσμίως περίπου 440 διυλιστήρια πετρελαίου. Επίσης σύμφωνα με την έκθεση του Οργανισμού Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (ΟΟΣΑ) περίπου το 30-40% του Ακαθάριστο Εγχώριου Προϊόντος (ΑΕΠ) των αναπτυσσόμενων χωρών παράγεται με τη βοήθεια καταλυτικών συστημάτων.

Για τη προστασία του περιβάλλοντος οι κύριοι στόχοι είναι η μείωση της ρύπανσης του από τα απόβλητα βιομηχανικά ρεύματα με τη καταστροφή των υγρών ή αέριων ρύπων που παράγονται από αυτά (μη επιθυμητά υποπροϊόντα) και η μείωση της ρύπανσης που δημιουργείται από την εξάτμιση των αυτοκινήτων και των υπολοίπων μέσων μεταφοράς καθώς και από τις εξατμίσεις των βιομηχανιών. Ειδικά για τη μείωση των εκπομπών από τα αυτοκίνητα έχουν κατασκευαστεί ειδικοί καταλυτικοί μετατροπείς, οι οποίοι καταστρέφουν ρύπους όπως το CO, το NO και τους υδρογονάνθρακες, πράγμα το οποίο βελτιώνει σημαντικά στη ποιότητα των παραδοσιακών καυσίμων και συμβάλλει στην αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης των μεγάλων αστικών κέντρων. Άλλος ένας τρόπος για να μειωθεί η ατμοσφαιρική ρύπανση αποτελεί και η παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων.

Με βάση λοιπόν τα παραπάνω οδηγούμαστε στο εύλογο συμπέρασμα ότι η κατάλυση είναι απαραίτητη τόσο για τη φύση όσο και για την ανθρωπότητα, όχι μόνο για τη παραγωγή χρήσιμων βιοχημικών προϊόντων και ενέργειας, αλλά και για τη προστασία του περιβάλλοντος. Επομένως η ανάγκη για έρευνα στο τομέα της κατάλυσης είναι επιτακτική τόσο σε επίπεδο βιομηχανικών εφαρμογών όσο και σε διεπιστημονικό επίπεδο με την προϋπόθεση ότι θα λαμβάνεται ισχυρά υπόψη και η προστασία του περιβάλλοντος.[26,27,28,29, 31]

## 2.2 Τύποι Της Κατάλυσης

Οι κύριοι τύποι της κατάλυσης είναι η ομογενής και η ετερογενής κατάλυση, αλλά παρατηρείται επίσης και ο τύπος της βιοκατάλυσης. Όσον αφορά τους δύο πρώτους τύπους, ο διαχωρισμός τους γίνεται με βάση τη φάση του καταλύτη καθώς και τη φάση που διεξάγεται η καταλυτική αντίδραση, με την ομογενή κατάλυση να διεξάγεται σε συνθήκες όπου τόσο ο καταλύτης όσο και τα αντιδρώντα (ή αλλιώς το υπόστρωμα) να βρίσκονται στην ίδια φάση (σε αέρια είτε

πιο συχνά σε υγρή), ενώ η ετερογενής κατάλυση να διεξάγεται σε συνθήκες όπου ο καταλύτης και τα αντιδρώντα να βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις (ο καταλύτης είναι συνήθως στερεός, ενώ τα αντιδρώντα είναι σε υγρή ή αέρια φάση). Ακολούθως αναφέρονται μερικά παραδείγματα και στοιχεία για κάθε κατάλυση ξεχωριστά. [28]

### 2.2.1 Ομογενής Κατάλυση

Όπως προαναφέρθηκε η διαδικασία της ομογενούς κατάλυσης καλύπτει όλα τα συστήματα στα οποία ο καταλύτης και το αντιδρών ή/και τα αντιδρώντα (συχνά αναφέρονται και ως υποστρώματα) βρίσκονται στην ίδια φάση. Αν και υπάρχουν μερικά παραδείγματα ομογενών καταλυτικών αντιδράσεων, οι οποίες διεξάγονται σε αέρια φάση (πχ η αποσύνθεση του ατμοσφαιρικού όζοντος με καταλύτη το χλώριο), η πλειοψηφία των αντιδράσεων του συγκεκριμένου είδους πραγματοποιείται στην υγρή φάση.

Ένα τυπικό παράδειγμα ομογενούς κατάλυσης αποτελούν οι αντιδράσεις υδρογόνωσης, στις οποίες ενώ το υδρογόνο είναι σε αέρια μορφή, ένα μέρος αυτού διαλύεται στο υγρό με αποτέλεσμα να συμμετέχει επιτυχώς στην καταλυτική αντίδραση. Ένα ακόμα παράδειγμα είναι οι αντιδράσεις της υδρομορφιλύωσης, μια εξαιρετικά σημαντική βιομηχανική διαδικασία στην οποία ένα μόριο υδρογόνου και μια ομάδα  $C\equiv O$  προστίθενται σε ένα αλκένιο. Το συγκεκριμένο σύστημα συχνά εμπεριέχει και μια υγρή ολεφίνη, ένα διαλυμένο οργανομεταλλικό σύμπλοκο, αέριο  $H_2$  (υδρογόνο) και αέριο  $CO$  (μονοξείδιο του άνθρακα). Εντούτοις, επειδή η πραγματική αντίδραση πραγματοποιείται με διαλυμένο υδρογόνο και διαλυμένο μονοξείδιο του άνθρακα, θεωρείται μια υγρή καταλυτική ομογενή αντίδραση, με τη παραδοχή ότι δεν υπάρχουν προβλήματα μεταφοράς μάζας και ότι πάντα υπάρχει αρκετό διαλυμένο αέριο για να επιτευχθεί η αντίδραση.

Αξιοσημείωτες επίσης καταλυτικές αντιδράσεις του συγκεκριμένου είδους αποτελούν οι εξής: η διεργασία Shell υψηλότερης ολεφίνης (The Shell Higher Olefins Process: SHOP), η διαδικασία της οξειδωσης του Walker (The Wacker Oxidation Process) και η διαδικασία Du Pont για τη σύνθεση του αδιπονιτριλίου (The Duo Pont Synthesis of Adiponitrile). Αναλυτικότερα στη διεργασία Shell υψηλότερης ολεφίνης πραγματοποιείται ο ολιγομερισμός του αιθενίου σε μέτριες έως και μεγάλες αλυσίδες α-ολεφινών, οι οποίες χρησιμοποιούνται παγκοσμίως ως μονομερή ( $C_4 - C_{10}$ ) και πλαστικοποιητές ( $C_6 - C_{10}$ ), ακόμα και για τη κατασκευή βιοαποικοδομήσιμων απορρυπαντικών. Όσον αφορά τη δεύτερη διεργασία, τη διαδικασία της οξειδωσης του Walker, ανακαλύφθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1950 και μέσω αυτής οξειδώνονται οι ολεφίνες σε ενώσεις καρβονυλίων διαμέσου μιας διαδικασίας που εμπεριέχει δυο καταλυτικούς κύκλους και δυο ομογενείς καταλύτες. Τέλος η διαδικασία Du Pont με τη σύνθεση του αδιπονιτριλίου βοηθά στη παραγωγή του μονομερούς νάιλον εξαμεθυλενοδιαμίνης



με τον εξής τρόπο: το δινιτρίλιο του εξανίου ( αδιπονιτρίλιο :AND, NC- (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>) – CN) κατασκευάζεται μέσω της διπλής υδροκυάνωσης του βουταδιενίου και εν συνέχεια το προϊόν υδρογονώνεται στο επιθυμητό μονομερές νάιλον εξαμεθυλενοδιαμίνης.

Επιπροσθέτως το γεγονός ότι η ομογενής κατάλυση διεξάγεται σε συνθήκες όπου παρατηρείται μόνο μια φάση αποτελεί πλεονέκτημα καθώς διευκολύνει σε μεγάλο βαθμό τη μελέτη της καταλυτικής αντίδρασης και ευνοεί την καλύτερη επαφή μεταξύ του καταλύτη και των αντιδρώντων, με αποτέλεσμα να απαιτείται μικρή στοιχειομετρική ποσότητα καταλύτη για να διεξαχθεί η αντίδραση και να επιτυγχάνονται υψηλοί βαθμοί μετατροπής σε χαμηλές θερμοκρασίες. Εφόσον λοιπόν οι θερμοκρασίες είναι χαμηλές, αποφεύγονται οι δευτερογενείς αντιδράσεις με υψηλές θερμοκρασίες και τα επιθυμητά προϊόντα της αντίδρασης έχουν πολύ υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα (οι οποίες ρυθμίζονται αλλάζοντας τις μοριακές ιδιότητες του καταλύτη). Η μελέτη της αντίδρασης γίνεται ευκολότερα, διότι το γεγονός ότι η αντίδραση πραγματοποιείται σε μια φάση καθιστά το καταλύτη ένα καλά καθορισμένο χημικό είδος (μόριο, ιόν ή σύμπλοκο) και άρα μπορεί να μελετηθεί με τις συνηθισμένες φυσικοχημικές τεχνικές, για παράδειγμα τις φασματοσκοπικές.

Ένα όμως σημαντικό μειονέκτημα της ομογενούς κατάλυσης είναι ο δύσκολος διαχωρισμός του καταλύτη από τα αντιδρώντα καθώς η ανάκτηση του, με αποτέλεσμα σε πολλές περιπτώσεις ο καταλύτης να καταστρέφεται. Το συγκεκριμένο μειονέκτημα εμποδίζει την εμπορευματοποίηση των ομογενών καταλυτών και άρα δεν παρατηρείται μια εκτενής χρήση τους στη βιομηχανία, εν αντιθέσει με τους ετερογενείς καταλύτες, οι οποίοι εφόσον βρίσκονται σε διαφορετική φάση από τα αντιδρώντα της αντίδρασης μπορούν εύκολα να διαχωριστούν και να επαναχρησιμοποιηθούν. [28, 32]

### 2.2.2 Ετερογενής Κατάλυση

Η ετερογενής κατάλυση κατέχει ζωτική σημασία για τη παγκόσμια οικονομία, εφόσον βοηθά σημαντικά στη μετατροπή της πρώτης ύλης σε χρήσιμα χημικά υλικά και καύσιμα με οικονομικό, αποδοτικό και περιβαλλοντικά φιλικό τρόπο. Για παράδειγμα οι ετερογενείς καταλύτες έχουν πολυάριθμες εφαρμογές στη βιομηχανία, όπως στη χημική βιομηχανία, στο φαγητό, στη φαρμακοβιομηχανία, τη παραγωγή αυτοκινήτων και τις πετροχημικές βιομηχανίες και έχει εκτιμηθεί ότι σε ποσοστό κατά 90% όλες οι χημικές διαδικασίες χρησιμοποιούν ετερογενείς καταλύτες. Επίσης συνεισφέρει σε νέες εφαρμογές σε αναπτυσσόμενα πεδία, όπως στις κυψελίδες καυσίμου, στη πράσινη χημεία, στη νανοτεχνολογία, στα

βιοδιυλιστήρια και στη βιοτεχνολογία. Άρα με βάση τα παραπάνω προκύπτει ότι η ανάγκη για μια συνεχή έρευνα πάνω στην ετερογενή κατάλυση είναι μεγάλη προκειμένου να αντιμετωπιστούν τα όλο ένα και περισσότερο περίπλοκα ζητήματα που αντιμετωπίζει η βιομηχανοποιημένη κοινωνία μας στο τομέα του περιβάλλοντος αλλά και της ενέργειας.

Εντούτοις το να συζητηθούν οι αρχές της ετερογενούς κατάλυσης είναι δύσκολο, διότι οι καταλύτες χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών. Επιπλέον, το πεδίο της ετερογενούς κατάλυσης είναι ήδη αρκετά διεπιστημονικό από τη φύση του, επειδή απαιτεί τη συνεργασία των χημικών με τους φυσικούς, των θεωρία με τη πράξη (πειράματα και εφαρμογές), την φασματοσκοπία με τη κινητική και τέλος την εμπλοκή των επιστημόνων της επιστήμης των υλικών, οι οποίοι ασχολούνται με τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό του εκάστοτε καταλύτη.

Επιπροσθέτως, οι βιομηχανικοί καταλύτες είναι σύνθετα υλικά, όπου η σύσταση τους, η δομή τους, η μορφολογία τους καθώς και το σχήμα τους, έχουν σχεδιαστεί κατά το βέλτιστο τρόπο. Εντούτοις τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των συγκεκριμένων υλικών μπορεί να εξαρτιούνται από άλλες μεταβλητές, οι οποίες όμως να μην είναι εύκολα ανιχνεύσιμες. Συνεπώς, οι αρχές της ετερογενούς κατάλυσης έχουν τυπικά διατυπωθεί από μελέτες μοντέλων καταλυτών, σε ιδανικούς αντιδραστήρες με απλοποιημένα αντιδρώντα υπό ήπιες συνθήκες πίεσης (1 bar), παρά από δεδομένα συμπεριφοράς του καταλύτη, τα οποία αποκτήθηκαν από εμπορευματοποιημένους καταλύτες σε πολύπλοκους αντιδραστήρες με τη χρήση αναμιγμένου ρεύματος τροφοδοσίας και συνθήκες βιομηχανίας. Επομένως οι αρχές της ετερογενούς κατάλυσης προέκυψαν από τις συγκεκριμένες απλοποιημένες μελέτες, πάνω στις οποίες βασίστηκαν και οι επιστήμονες για να μελετήσουν και να διεξάγουν τα πειράματα τους πάνω στο τομέα της κατάλυσης.

Επίσης πολύ σημαντικό είναι να αναφερθούν και τα βήματα που ακολουθεί μια ετερογενής καταλυτική αντίδραση κατά τη διάρκεια ενός καταλυτικού κύκλου, τα οποία είναι τα εξής:

- 1) Διάχυση του αντιδρώντος/ων από τη ρευστή φάση την εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου του καταλύτη
- 2) Διάχυση του αντιδρώντος/ων στο εσωτερικό των πόρων των καταλυτικών κόκκων
- 3) Προσρόφηση του αντιδρώντος/ων στα ενεργά καταλυτικά κέντρα
- 4) Λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις σχηματισμού ή μετατροπής των ποικίλων προσροφημένων αντιδρώντων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη
- 5) Εκρόφηση των προϊόντων από την επιφάνεια του καταλύτη
- 6) Διάχυση των προϊόντων από τους πόρους του καταλύτη προς την εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη και

7) Διάχυση των προϊόντων από την εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη προς τη ρευστή φάση. [33]

Με βάση λοιπόν τα παραπάνω δημιουργείται εύλογα το συμπέρασμα ότι η ετερογενής κατάλυση διεξάγεται σε ορισμένες θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη, οι οποίες ονομάζονται «δραστικές θέσεις», με αποτέλεσμα η ετερογενής κατάλυση να ονομάζεται συχνά και ως επιφανειακή κατάλυση. Επίσης ένα βασικό πλεονέκτημα της συγκεκριμένης κατάλυσης, στο οποίο υπερτερεί σε σχέση με την ομογενή κατάλυση, είναι ότι μπορεί να πραγματοποιηθεί αρκετά ευκολότερα ο διαχωρισμός του καταλύτη από τα αντιδρώντα (υπόστρωμα) εφόσον βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις. Ο διαχωρισμός (συνήθως μετά από διαδικασία καθαρισμού ή αναγέννησης) γίνεται με κλασικές φυσικές ή μηχανικές μεθόδους και υπάρχει μετά και η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη.

Ενώ όμως στο κομμάτι του διαχωρισμού υπερτερεί και έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκτενέστερα σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες μεγάλης κλίμακας, μειονεκτεί στο κομμάτι της απαιτούμενης ποσότητας του προκειμένου να διεξαχθεί η καταλυτική αντίδραση. Με άλλα λόγια απαιτούνται μεγαλύτερες ποσότητες του στερεού καταλύτη έτσι ώστε η συγκέντρωση των διαθέσιμων επιφανειακών ενεργών κέντρων να είναι σε παρόμοιο επίπεδο με των ομογενών καταλυτών. Επομένως παρατηρείται πολύ συχνά το φαινόμενο, όπου στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας, χρόνου, πίεσης κλπ, να μην έχουν την ίδια δραστηριότητα οι ομογενείς με τους ετερογενείς καταλύτες, με τους πρώτους να είναι αρκετά πιο δραστικοί. [28]

Τέλος αξίζει να αναφερθούν μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα ετερογενούς κατάλυσης, τα οποία παρουσιάζονται στο παρακάτω **πίνακα 2.3**:

**Πίνακας 2.3: Παραδείγματα κύριων βιομηχανικών διαδικασιών που χρησιμοποιούν ετερογενή κατάλυση**

| Διαδικασία  | Καταλύτης                      | Αντιδρώντα                                 | Προϊόντα  | Τελική Χρήση                             |
|---|--------------------------------|--|---|--|
| <b>Haber- Bosch, Σύνθεση <math>\text{NH}_3</math></b> | Μαγνητίτης (Fe)                | $\text{H}_2$ , $\text{N}_2$                | $\text{NH}_3$                                     | Λίπασμα, πυρίτιδα, εκρηκτική ύλη         |
| <b>Σύνθεση μεθανόλης</b>                              | $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ | $\text{CO}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2$ | $\text{CH}_3\text{OH}$                            | χημικές ουσίες μεγάλης κλίμακας, καύσιμα |
| <b>Fischer-Tropsch</b>                                | $\text{CO, Fe}$                | Άνθρακας φυσικό αέριο                      | Υδρογονάνθρακες: ( $\text{C}_5 - \text{C}_{11}$ ) | Καύσιμα αυτοκινήτων                      |

|                                |                                    |   |  |   |
|--------------------------------|------------------------------------|---|--|---|
| <b>Πυρόλυση</b>                | Άργιλος                            | Μεγάλα αλκάνια, CO <sub>2</sub> +           | Αλκάνια : (C <sub>7</sub> – C <sub>9</sub> )   | Καύσιμα, απορρυπαντικά                    |
| <b>Αλκυλίωση</b>               | Ζεόλιθοι, Άργιλος, πυριτικό άλας   | Αλκάνια: (C <sub>3</sub> – C <sub>5</sub> ) | Ισοαλκάνια: (C <sub>7</sub> – C <sub>9</sub> ) | Καύσιμα υψηλών οκτανίων                   |
| <b>Αφυδρογόνωση/Αναμόρφωση</b> | Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Αλκάνια                                     | Αλκένια  | Πολυμερή, χημικές ουσίες μεγάλης κλίμακας |
| <b>Υδροαποθείωση</b>           | Σουλφίδια: CO/ MO                  | Καύσιμα πετρελαίου                          | Ντίζελ χωρίς θείο                              | Καύσιμα αυτοκινήτων                       |
| <b>Υδροπυρόλυση</b>            | Pt σε ζεόλιθους ή αλουμινοπυριτικά | Μίγματα αρωματικών                          | Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες                     | Καύσιμα αυτοκινήτων / αεροσκαφών          |
| <b>Ισομερισμός</b>             | Ζεόλιθοι: H-ZSM-5                  | Ξυλόλιο, τολουόλιο                          | P-ξυλένιο(παρά-ξυλένιο)                        | Πολυμερή, χημικά μεγάλης κλίμακας         |
| <b>Πολυμερισμός</b>            | Ti, Ziegler-Natta                  | Αιθυλένιο                                   | Πολυαιθυλένιο                                  | Πολυμερή, χημικά μεγάλης κλίμακας         |
| <b>Οξειδωση</b>                | Οξειδίο του βαναδίου               | Ξυλόλιο                                     | Φθαλικό οξύ                                    | Πολυμερή                                  |

[32]

### 2.2.3 Η βιοκατάλυση

Στη βιοκατάλυση τα ένζυμα καταλύουν αρκετές βιοχημικές ή βιολογικές αντιδράσεις μετατρέποντας ένα συστατικό (υπόστρωμα) σε ένα συγκεκριμένο προϊόν. Επομένως η βιοκατάλυση ως διαδικασία είναι ιδιαίτερα φιλική ως προς το περιβάλλον, όχι μόνο επειδή οι καταλύτες που λαμβάνουν χώρα έχουν φυσική προέλευση και είναι βιοσυμβατοί και βιοαποικοδομήσιμοι, αλλά και επειδή οι συνθήκες της αντίδρασης είναι ήπιες και ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι το νερό.

Τα ένζυμα είναι μεγαλομόρια πρωτεϊνικής φύσεως και είναι αρκετά πιο αποτελεσματικά από τους συνηθισμένους καταλύτες, διότι εμφανίζουν εξαιρετικά μεγάλη εξειδίκευση. Με άλλα λόγια είναι επιλεκτικοί καταλύτες εφόσον έχουν συγκεκριμένες ομάδες που λειτουργούν για συγκεκριμένα μόρια υποστρώματος, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ανάγκη για ύπαρξη κατάλληλων προστατευτικών ομάδων και συνθηκών προστασίας και αποπροστασίας από τα αντιδραστήρια και τα χημικά περιβάλλοντα. Επίσης η πολύ καλή τους απόδοση οφείλεται στο γεγονός ότι έχουν πολύ καλές τιμές συχνότητας αναστροφής (TOFs), με τις τιμές τους να κυμαίνονται μεταξύ:  $(10^2 - 10^4) s^{-1}$ , ενώ μερικές φορές η τιμή τους

μπορεί να φτάσει και το  $10^8 \text{ s}^{-1}$ . Ο αριθμός αναστροφής είναι το βασικό μέτρο της καταλυτικής ενεργότητας.

Επομένως δημιουργείται το συμπέρασμα ότι τα ένζυμα έχουν τις βασικές ιδιότητες ενός καταλύτη, δηλαδή μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης των αντιδρώντων και έτσι επιταχύνουν την αντίδραση. Μέσα στα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν είναι: η κατάλυση οργανικών αντιδράσεων σε τιμές PH: 4-9, με θερμοκρασία περιβάλλοντος ( $20-25^\circ\text{C}$ ) και χωρίς ακραίες τιμές πίεσης ή τη προσθήκη μετάλλων, παρέχοντας έτσι τη δυνατότητα πραγματοποίησης πολλών αντιδράσεων, που διαφορετικά θα απαιτούσαν ιδιαίτερο όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον (υψηλές θερμοκρασίες ή κάποια τοξικά ή ακριβά μέταλλα για καταλύτες).

Εντούτοις παρουσιάζουν και ορισμένα μειονεκτήματα, όπως την μεγάλη τους ευαισθησία στο PH και στη θερμοκρασία, αλλά και το ότι έχουν σχετικά μικρούς ρυθμούς αντίδρασης, υψηλό κόστος σύνθεσης και παρασκευής τους και δυσκολία διαχωρισμού τους και άρα επαναχρησιμοποίησης τους μετέπειτα σε αρκετά συστήματα.

Επιπροσθέτως, αξίζει να σημειωθεί ότι ενώ η έννοια της βιοκατάλυσης δεν αποτελεί μια καινούργια ανακάλυψη, καθώς έχει χρησιμοποιηθεί εδώ και αιώνες αστη διαδικασία της ζύμωσης για τη δημιουργία κρασιού αλλά και στη αρτοζαχαροπλαστική, καθοριστικός αιώνας για τη βιοκατάλυση είναι ο 21<sup>ος</sup> αιώνας, επειδή αναπτύχθηκε ιδιαίτερα ο τομέας της βιοτεχνολογίας. Ακόμα η γενετική μηχανική έχει βοηθήσει αρκετά στην επίτευξη πραγμάτων, τα οποία στις δεκαετίες των 1980 και 1990 φαίνονταν μη υλοποιήσιμα. Πιο συγκεκριμένα οι μεγάλες επενδύσεις στην βιοτεχνολογία παγκοσμίως έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πολλών νέων εφαρμογών με τη βιομηχανική βιοκατάλυση να βρίσκεται στη κορυφή της λίστας μιας και πάνω από 150 βιοκαταλυτικές διαδικασίες βρίσκονται σε ισχύ σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας (συμπεριλαμβανομένων των χημικών ουσιών μεγάλης κλίμακας και υψηλής προστιθέμενης αξίας που παράγονται στη χημική βιομηχανία). Στον παρακάτω **πίνακα 2.4** παρατίθενται μερικά παραδείγματα ενζύμων καθώς και η αντίστοιχη καταλυτική λειτουργία τους.[28,32]

**Πίνακας 2.4: Τα ένζυμα και οι λειτουργίες τους**

| Ένζυμο                   | Λειτουργία Ενζύμου (καταλυτική αντίδραση)   |
|--------------------------|---|
| <b>Οξειδοοξειδοκτάση</b> | Οξειδοαναγωγή   |
| <b>Τρανσφεράση</b>       | Ενεργοποίηση τη μεταφορά συγκεκριμένων λειτουργικών ομάδων από ένα μόριο σε ένα άλλο                              |
| <b>Υδρολάση</b>          | Υδρόλυση  |
| <b>Λυάση</b>             | Προσθήκη ή αφαίρεση μιας ομάδας για το σχηματισμό διπλού δεσμού ή προσθήκη δεσμού για το σχηματισμό διπλού δεσμού |
| <b>Ισομεράση</b>         | Ισομερισμός (ενδομοριακή αναδιάταξη)  |
| <b>Λιγάση/Συνθετάση</b>  | Ένωση δυο υποστρωμάτων μαζί   |

[32]

## 2.3 Καταλύτες

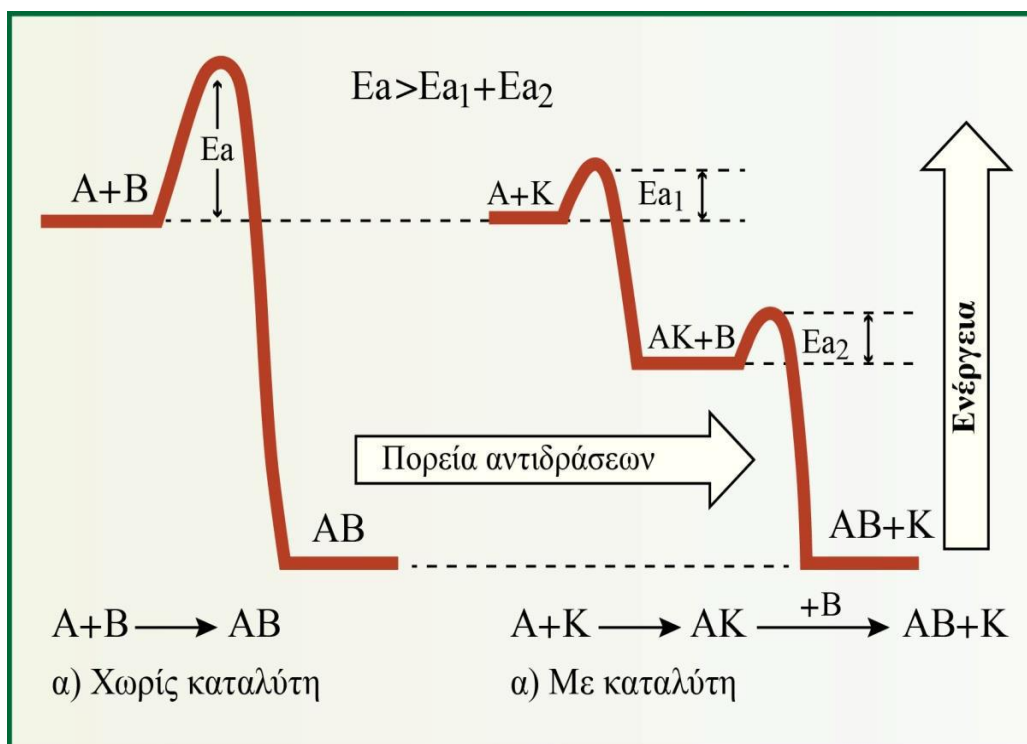
### 2.3.1 Ορισμός και Καταλυτική δράση

Ως καταλύτη ορίζεται το σώμα ή η ουσία, η οποία επιταχύνει το ρυθμό με τον οποίο μια αντίδραση φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας χωρίς να καταναλώνεται κατά τη διεργασία αυτή. Οι καταλύτες μπορούν να εμφανιστούν σε ποικίλες μορφές, όπως άτομα, μόρια, ιόντα, σύμπλοκα ιόντων, ανόργανα στερεά (μέταλλα, οξειδία, σουλφίδια κτλ.), ακόμα και σε μεγαλύτερες δομές, όπως ζεόλιθοι ή ένζυμα. Επίσης μπορούν να βρίσκονται σε διάφορες φάσεις, όπως υγρή, αέρια και στερεή (η οποία είναι και η πιο σύνηθες), αλλά και να έχουν πολύ ειδική σύσταση και δομή.

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί, η καταλυτική διαδικασία είναι μια κυκλική διεργασία, στην οποία ο καταλύτης συμμετέχει και είναι σε θέση να ξανά χρησιμοποιηθεί στο τέλος του εκάστοτε κύκλου, όντας στην πρωταρχική του κατάσταση. Πιο συγκεκριμένα ο τρόπος με τον οποίο δρα ένας καταλύτης σε μια χημική αντίδραση είναι μέσω του σχηματισμού νέων δεσμών μεταξύ των αντιδρώντων, προκειμένου να σχηματιστούν τα επιθυμητά προϊόντα, τα οποία μετά το σχηματισμό τους αποκόπτονται από τον καταλύτη και απομακρύνονται αμετάβλητα, καθιστώντας κατάλληλη την επαναχρησιμοποίηση του για την επόμενη αντίδραση. [27,30]

Στο συγκεκριμένο σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι για να υλοποιηθεί η καθεμία χημική αντίδραση, πρώτα σπάνε οι αρχικοί δεσμοί μεταξύ των αντιδρώντων με μια απαιτούμενη δαπάνη ενέργειας και στη συνέχεια αναπτύσσονται οι νέοι δεσμοί για τον σχηματισμό των προϊόντων με την απελευθέρωση ενέργειας. Η ενέργεια λοιπόν που απαιτείται για την έναρξη μια χημικής αντίδρασης ονομάζεται ελάχιστη ενέργεια ενεργοποίησης ( $E_a$ ) και ο ρόλος των καταλυτών είναι να μειώσουν όσο το δυνατόν γίνεται περισσότερο την συγκεκριμένη ενέργεια, διότι όσο μικρότερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησης τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η ταχύτητα της αντίδρασης. Επομένως ο καταλύτης δημιουργεί διαφορετικά μεταβατικά βήματα, τα οποία όμως απαιτούν μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης για το σχηματισμό τους και άρα μεταβάλλει το μηχανισμό της αντίδρασης φτάνοντας γρηγορότερα στα επιθυμητά προϊόντα. Το αποτέλεσμα είναι δηλαδή η αντίδραση να υλοποιηθεί σχεδόν αμέσως με τη προσθήκη του καταλύτη, ενώ χωρίς αυτόν ακόμα και στην ίδια θερμοκρασία η αντίδραση θα πραγματοποιηθεί πολύ αργά.[28]

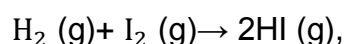
Ακολουθώς παρατίθεται σε σχήμα η διαφορά μιας χημικής αντιδρώσης πριν και μετά τη χρήση ενός καταλύτη:



**Εικόνα 2.1:** Επίδραση του καταλύτη στη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης ( $E_a$ ) και στην αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης [28]

Όσο αφορά τον καταλύτη, η ουσία ή το σώμα από το οποίο αποτελείται ή ακόμα και τα ενεργά του κέντρα μπορεί να μην είναι αρχικά ορατά, αλλά να ενεργοποιηθούν μόλις αρχίσει το πρώτο στάδιο της καταλυτικής αντίδρασης. Ακόμα ο κύκλος της αντίδρασης οφείλει να είναι αδιάκοπος και επαναλαμβανόμενος διαφορετικά η αντίδραση που θα πραγματοποιηθεί θα είναι στοιχειομετρική και όχι καταλυτική. Αξιοσημείωτο είναι επίσης ότι ο συνολικός αριθμός των ενεργών κέντρων του καταλύτη είναι τυπικά μικρός σε σύγκριση με τις ποσότητες των αντιδρώντων και των προϊόντων που εμπλέκονται στην αντίδραση, ενώ ο αριθμός των αριθμών αναστροφής (the number of turnover), που αποτελεί το μέτρο διάρκειας ζωής του καταλύτη, πρέπει να είναι μεγαλύτερο της μονάδας, διότι σε αντίθετη περίπτωση ο καταλύτης θα ήταν απλά ένα αντιδραστήριο. [27]

Ένα παράδειγμα για το πώς επιδρά ο καταλύτης στη ταχύτητα της αντίδρασης είναι για την εξής αντίδραση:



όπου η ταχύτητα της αυξάνεται κατά 100 φορές, καθώς ο καταλύτης μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης κατά 40KJ/mol. [28]

Με βάση λοιπόν τα παραπάνω, το συμπέρασμα είναι ότι ο καταλύτης έχει την ικανότητα να μεταβάλλει μόνο τη κινητική μιας αντίδρασης και όχι τις



θερμοδυναμικές παραμέτρους της και φυσικά ούτε τη σταθερά ισορροπίας της, ενώ μπορεί να επιταχύνει τόσο το ρυθμό της πρόσω όσο και της αμφίδρομης αντίδρασης. Τέλος πρέπει να τονιστεί ότι ενώ έχει αναφερθεί ότι παραμένει αμετάβλητος μετά την ολοκλήρωση όλων των καταλυτικών κύκλων της αντίδρασης, σε βάθος χρόνου μπορεί να υποστεί ορισμένες αλλαγές στη δομή του ακόμα και στη σύνθεση του σαν αποτέλεσμα της συμμετοχής του στην αντίδραση (πχ. αλλαγές στη κρυσταλλική δομή του, στην οξειδωτική του κατάσταση κλπ.). [30,31]

### 2.3.2 Βασικά Χαρακτηριστικά Καταλυτών

Τα χαρακτηριστικά ενός καταλύτη καθορίζονται κυρίως από την **ενεργότητα**, την **εκλεκτικότητα**, τη **σταθερότητα** και την **διαθεσιμότητα**. Και οι τέσσερις όροι αναφέρονται στην ικανότητα του καταλύτη να σχηματίζει προϊόντα, με την ενεργότητα να αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ οι υπόλοιποι όροι διαφέρουν ανάλογα με το είδος της εκάστοτε αντίδρασης. Ιδανικά για να θεωρηθεί ένας καταλύτης λειτουργικός και αξιοποιήσιμος θα πρέπει να μπορεί να υπόκεινται στον ίδιο καταλυτικό κύκλο πολλές φορές, χωρίς να μειώνεται η ικανότητα του να καταλύει με αποτελεσματικό τρόπο την αντίδραση. Προκειμένου να προσδιοριστούν λοιπόν οι φορές που ένας καταλύτης μπορεί να μετατρέψει μια ουσία σε προϊόντα, έχει οριστεί η παράμετρος του αριθμού αναστροφής (turnover number: TON).

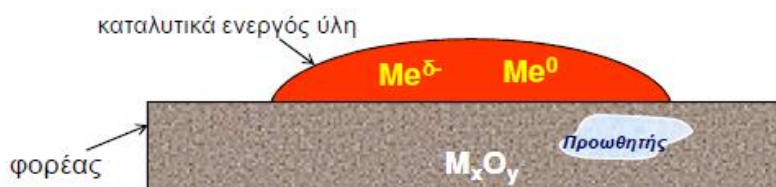
Γενικότερα ως υλικά, οι καταλύτες είναι ως επί το πλείστον πορώδεις και η μορφή και το μέγεθος τους εξαρτώνται κυρίως από τη σταθερότητα τους αλλά και από τα χαρακτηριστικά της αντίδρασης που καταλύουν και τον αντιδραστήρα στον οποίο θα διεξαχθεί η αντίδραση. Επίσης η μορφολογία και η αντοχή των υλικών είναι πολύ σημαντικά χαρακτηριστικά για τους ετερογενείς καταλύτες, καθώς η αποτελεσματικότητά τους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος και το σχήμα τους. Όσον αφορά τους εμπορικούς καταλύτες, είναι διαθέσιμοι σε διάφορες φυσικές μορφές, όπως σκόνη, πέλλετ (σφαιρίδια) και κόκκοι, ενώ το μέγεθος των πόρων τους παίζει σημαντικό ρόλο στη δομή και στη συμπεριφορά του καταλύτη (μετατροπή, εκλεκτικότητα, απόδοση, αριθμός και συχνότητα αναστροφής (TON, TOF αντίστοιχα)). Μεταξύ των πιο κοινών μεταλλικών υλικών που χρησιμοποιούνται στους ετερογενείς καταλύτες είναι τα μέταλλα μετάβασης όπως ο λευκόχρυσος, το ρόδιο, το νικέλιο, το ρουθίνιο, το παλλάδιο, το κοβάλτιο, το μαγνήσιο, το βανάδιο, ο σίδηρος κτλ. [34, 35]

Ακολουθώς αναφέρεται η δομή και τα μέρη από τα οποία αποτελείται κυρίως ένας καταλύτης, τα οποία είναι τα εξής:

- 1) Ο **φορέας**: Ο οποίος παρέχει μεγάλο εμβαδό επιφανείας για τη διασπορά της καταλυτικά ενεργού ύλης (συνήθως είναι κάποιο οξείδιο μετάλλου (πχ.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) ή ενεργός άνθρακας (activated carbon) ή κάποιος ζεόλιθος).



- 2) Η **καταλυτικά ενεργός ύλη**: Η οποία δημιουργεί τα ενεργά κέντρα για τη χημορρόφηση και επιφανειακή αντίδραση (συνήθως είναι κάποιο μέταλλο πχ. Pt, Ru, Rh, Cu, Ni ή ημιαγωγός (μεταλλοξείδιο) και
- 3) Οι **προωθητές**: Οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε πάρα πολύ μικρές συγκεντρώσεις (ppm) είτε για να βοηθήσουν στη διατήρηση της φυσικής υπόστασης του καταλύτη ή για να αυξήσουν το ρυθμό της αντίδρασης ή την εκλεκτικότητα του καταλύτη στη διεργασία αυτή (χαρακτηριστικοί προωθητές είναι τα αλκάλια (Na, K, Li, Cs, Rb) και οι αλκαλικές γαίες (Ca, Sr, Ba, Mg).



**Εικόνα 2.2:** Σχηματική αναπαράσταση της δομής ενός καταλύτη. [30]

Όπως προαναφέρθηκε παρά πάνω οι βασικές έννοιες της κατάλυσης είναι η ενεργότητα, εκλεκτικότητα, ο αριθμός αναστροφής, αλλά και τα ενεργά κέντρα.

Αναλυτικότερα η **ενεργότητα** είναι ο ρυθμός με τον οποίο επιταχύνεται μια χημική αντίδραση υπό τη παρουσία ενός καταλύτη. Επομένως πιο ενεργός καταλύτης θεωρείται αυτός ο οποίος κάτω από τις ίδιες συνθήκες παρέχει τον υψηλότερο ρυθμό στη χημική αντίδραση. Η ενεργότητα ενός καταλύτη εξαρτάται από τις συνθήκες της αντίδρασης, όπως η πίεση, η θερμοκρασία, καθώς και τα από τα αντιδρώντα και τις συνθήκες που αναπτύσσονται εντός του αντιδραστήρα όπου διεξάγεται η αντίδραση (η σύσταση και ο ρυθμός της παροχής, η επιφάνεια του αντιδραστήρα κτλ.). Το πιο απλό μέτρο της είναι ο **αριθμός αναστροφής, ΤΟΝ** (turnover rate ή turnover frequency), ο οποίος υποδεικνύει τα μόρια του παραγόμενου προϊόντος/sec /ενεργή θέση καταλύτη, αλλά ως έννοια η ενεργότητα αποτελεί μια έννοια η οποία δύσκολα μπορεί να γενικευτεί, επειδή είναι χαρακτηριστικό της εκάστοτε αντίδρασης. [26, 30, 35]

Άλλο ένα χαρακτηριστικό του καταλύτη είναι η **εκλεκτικότητα**, η οποία είναι το μέτρο της επιτάχυνσης της αντίδρασης, η οποία παράγει τα επιθυμητά προϊόντα αντί της αντίδρασης ή των αντιδράσεων που παράγουν μη επιθυμητά προϊόντα. Η εκλεκτικότητα εξαρτάται από το χρόνο, τη θερμοκρασία, τη πίεση, τη σύσταση παροχής των αντιδρώντων, τη φύση του καταλύτη και τον βαθμό μετατροπής. Ως επί το πλείστον όμως μεταβάλλεται κυρίως από τη φύση του καταλύτη, ενώ το πιο απλό μέτρο της εκλεκτικότητας αποτελεί η απόδοση, η οποία ισούται με το πηλίκο της εκλεκτικότητας με τη μετατροπή.

Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι ως **ενεργά κέντρα** ενός καταλύτη ορίζονται συγκεκριμένες θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη, οι οποίες έχουν τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά για να καταλύσουν την αντίδραση. Οι συγκεκριμένες

θέσεις πολλές φορές μπορεί να αποτελούνται από ένα επιφανειακό άτομο ή από μια ομάδα γειτονικών ατόμων στην επιφάνεια. Επειδή όμως ο αριθμός των ενεργών κέντρων γενικά δύσκολα μπορεί να προσδιοριστεί, ο αριθμός αναστροφής επίσης δύσκολα προσδιορίζεται, διότι εξαρτάται σημαντικά από τα ενεργά κέντρα. [26, 30, 31]

### 2.3.3 Τύποι Καταλυτών

Οι καταλύτες διακρίνονται σε τρεις μεγάλες βασικές κατηγορίες, τα μέταλλα ή μεταλλικοί καταλύτες, τους μονωτές και τους ημιαγωγούς.

Αναλυτικότερα τα **μέταλλα ή μεταλλικοί αγωγοί** έχουν συνήθως τη μορφή υποστηριζόμενων κρυσταλλινών (supported metals) και παρουσιάζουν ισχυρή αλληλεπίδραση με τα αντιδρώντα. Μερικά παραδείγματα τέτοιων καταλυτών αποτελούν το ρόδιο (Rh), το ρουθένιο (Ru), το ιρίδιο (Ir), το νικέλιο (Ni), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), καθώς και η δράση του χαλκού (Cu) στην αντίδραση μετατόπισης (WGS) και σύνθεσης μεθανόλης, η δράση του αργύρου (Ag) στην οξείδωση του αιθυλενίου προς αιθυλεοξείδιο, του σιδήρου (Fe) στη σύνθεση της αμμωνίας, του παλλάδιου (Pd) και του λευκόχρυσου (Pt) σε αντιδράσεις υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης αλκαλίων, αλκοολών, κυκλικών υδρογονανθράκων κ.α. Οι αντιδράσεις της υδρογόνωσης- αφυδρογόνωσης και της οξείδωσης πραγματοποιούνται εξαιρετικά από τη συγκεκριμένη κατηγορία καταλυτών λόγω της ικανότητας τους να χημορροφούν το υδρογόνο και το οξυγόνο, ενώ είναι επίσης καλοί αγωγοί με αποτέλεσμα η χημορόφηση αντιδρώντων στην επιφάνεια τους να περιλαμβάνει και την εναλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ του μετάλλου και του αντιδρώντος.

Ακολουθώς όσον αφορά τους **μονωτές**, είναι καταλύτες των οποίων η καταλυτική τους ενεργότητα προκύπτει από την επιφανειακή τους οξύτητα και περιλαμβάνουν κυρίως τα οξείδια:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (ζεόλιθοι),  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SiO} - \text{MgO}$ . Συμμετέχουν αποτελεσματικά σε αντιδράσεις σχάσης, ισομερισμού και πολυμερισμού, λόγω της ικανότητας των ενεργών τους κέντρων να δημιουργούν πρωτόνια, τα οποία στη συνέχεια προωθούν δράσεις που γίνονται μέσω καρβονικών ιόντων, ενώ μπορούν επίσης να εφαρμοστούν επιτυχώς και σε αντιδράσεις αφυδάτωσης και διάσπασης. Εντούτοις, οι μονωτές εκτός από καταλύτες χρησιμοποιούνται ακόμη και ως φορείς υποστηριγμένων καταλυτικών συστημάτων όπως:  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}/\text{USZSM5}$ .

Τέλος οι **ημιαγωγοί** περιλαμβάνουν κυρίως οξείδια και σουλφίδια μετάλλων μετάπτωσης που ενώ έχουν σχετικά μικρή αγωγιμότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες, αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι το  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  κλπ. Τα συγκεκριμένα υλικά λειτουργούν καταλυτικά μέσω ανταλλαγής ηλεκτρονίων με τα αντιδρώντα (προσδίδουν ή προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια) και η αγωγιμότητα τους μεταβάλλεται στην ουσία από τη προσθήκη ξένων κατιόντων, διαφορετικού σθένους στην κρυσταλλική τους δομή. Συμμετέχουν κυρίως σε αντιδράσεις οξείδωσης, αφυδρογόνωσης και αποθείωσης, με χαρακτηριστικά παραδείγματα τη συμμετοχή του  $\text{CuO}$  στην οξείδωση οξειδίων του αζώτου, του  $\text{NiO}$  στην αφυδρογόνωση των αλκανίων, του  $\text{MnO}_2$  στην οξείδωση αλκοολών και

του  $V_2O_5$  στην οξείδωση υδρογονανθράκων. Αξιοσημείωτο είναι δε να αναφερθεί και ο τρόπος με τον οποίο λειτουργούν οι αντιδράσεις οξείδωσης με τους συγκεκριμένους καταλύτες, ο οποίος είναι ο εξής: το μεταλλοξείδιο (καταλύτης) ανάγεται από τα αντιδρώντα της αέριας φάσης τα οποία οξειδώνονται και στη συνέχεια ο ανηγμένος καταλύτης οξειδώνεται από το οξυγόνο της αέριας φάσης. Σε άλλες περιπτώσεις όμως το ενεργό οξειδωτικό μπορεί να είναι ροφημένο οξυγόνο, στην ατομική ή μοριακή μορφή. [30,31,34]

#### 2.3.4 Απενεργοποίηση Καταλυτών

Ενώ ο καταλύτης είναι ένα υλικό το οποίο δεν καταναλώνεται κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας, σε βάθος χρόνου μπορεί να υποστεί ορισμένες αλλοιώσεις, από τις οποίες μπορεί να χάσει την ενεργότητα του και να οδηγηθεί στο φαινόμενο της απενεργοποίησης. Επομένως ο καταλύτης δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί επ' άπειρον, με τη διάρκεια ζωής του να διαρκεί από λίγα δευτερόλεπτα έως και αρκετά χρόνια και εξαρτάται από παραμέτρους, όπως οι συνθήκες λειτουργίας του, το είδος του υλικού, το σχεδιασμό του αντιδραστήρα, τη παροχή και άλλους παράγοντες.

Τα είδη της απενεργοποίησης που μπορεί να υποστεί ένας στερεός καταλύτης είναι τα ακόλουθα:

- 1) **Η δηλητηρίαση (Poisoning):** Η δηλητηρίαση συμβαίνει κατά τη διάρκεια υψηλής χημικής προσρόφησης (χημορόφηση) ξένων ουσιών (αντιδρώντων ή/και προϊόντων) από τα ενεργά κέντρα, εμποδίζοντας τα από το να συμμετάσχουν στην καταλυτική αντίδραση. Τα δηλητήρια συνήθως υπάρχουν σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στην παροχή και είτε η χημορόφηση τους στη επιφάνεια είναι ισχυρή (μη-αντιστρεπτή) και άρα η δηλητηρίαση σε αυτή τη περίπτωση είναι διαρκής, είτε η χημορόφηση τους μπορεί να είναι ασθενής (αντιστρεπτή) και άρα το δηλητήριο μπορεί να εκροφηθεί από την επιφάνεια όταν εξαληφθεί η τροφοδοσία. Στη τελευταία περίπτωση ο καταλύτης επανέρχεται στην αρχική του ενεργότητα. Η δηλητηρίαση πέρα από το ότι μπορεί να εμποδίσει τα ενεργά κέντρα να συμμετάσχουν στην καταλυτική αντίδραση, μπορεί επίσης να προκαλέσει και μια τροποποίηση της γεωμετρικής και ηλεκτρονιακής δομής της επιφάνειας του καταλύτη κατά τρόπο ο οποίος ευνοεί ή δεν ευνοεί τη καταλυτική δράση. Ουσίες οι οποίες δρουν ως δηλητήρια είναι συνήθως ενώσεις θείου, αζώτου, του μολύβδου και των αλογόνων, αλλά και οι οργανικές βάσεις, οι οποίες δηλητηριάζουν καταλύτες  $Al_2O_3$ ,  $-SiO_2$  και το  $O_2$ ,  $CO$  και  $S$ , τα οποία δηλητηριάζουν καταλύτες  $Fe$ .
- 2) **Φυσική Δηλητηρίαση ή Φυσική Ρύπανση (Fouling):** Είναι η μηχανική εναπόθεση ρύπων (συνήθως ανθρακούχων υλικών από την υγρή φάση) πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την έμφραξη των πόρων ή/και των ενεργών κέντρων ενός στερεού καταλύτη και άρα τη σταδιακή μείωση της καταλυτικής του ενεργότητας. Οι εναποθέσεις αυτές συνήθως

δημιουργούνται από αντιδράσεις οργανικών ουσιών σε υψηλή θερμοκρασία (πχ. πυρόλυση υδρογονανθράκων, αναμόρφωση κλ.). Τα ανθρακούχα υλικά τα οποία ευθύνονται για το συγκεκριμένο είδος απενεργοποίησης είναι κυρίως ο άνθρακας και το κωκ, όπου ο άνθρακας επικρατεί λόγω της δυσαναλογίας του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και το κωκ επικρατεί από την αποσύνθεση υδρογονανθράκων. Καταλύτες οι οποίοι έχουν υποστεί το συγκεκριμένο τύπο απενεργοποίησης και έχουν εναποθέσεις άνθρακα, μπορούν να αναγεννηθούν με ελεγχόμενη καύση του άνθρακα.

- 3) Σύντηξη κρυσταλλιτών (Sintering):** Είναι η συγκόλληση σωματιδίων στερεού καταλύτη και αποτελεί μια μη –αντιστρεπτή διεργασία, η οποία αναπτύσσεται υπό υψηλές θερμοκρασίες, πάνω από 500 °C και εντείνεται υπό την παρουσία νερού. Η σύντηξη παρατηρείται τόσο σε στηριγμένους όσο και μη στηριγμένους καταλύτες και εκτός από τη πρόκληση της συγκόλλησης των σωματιδίων προκαλεί επίσης και ελάττωση της ενεργής καταλυτικής επιφάνειας, λόγω της αύξησης του όγκου και μείωση της επιφάνειας των κρυσταλλιτών.

Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι η καταλυτική απενεργοποίηση μπορεί να αποφευχθεί είτε με τη τροποποίηση του ίδιου του καταλύτη είτε με τη τροποποίηση της καταλυτικής διαδικασίας. Αναλυτικότερα:

#### **Για τη τροποποίηση της καταλυτικής διαδικασίας:**

- 1) Αλλαγή στις συνθήκες υπό τις οποίες διεξάγεται η αντίδραση, όπως αλλαγή στη πίεση, στη θερμοκρασία, στη σύνθεση της παροχής και στο ρυθμό της αντίδρασης. Ή εναλλακτικά να πραγματοποιείται σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας κατά τη διεξαγωγή της αντίδρασης.
- 2) Τροποποίηση του αντιδραστήρα, με αλλαγή στο τύπο που θα χρησιμοποιηθεί ή με αλλαγή στη γεωμετρία του.
- 3) Προσθήκη μιας κλίνης πριν από τη καθ' εαυτή καταλυτική κλίνη, η οποία θα προσροφά το δηλητήριο και θα προστατεύει τη καταλυτική κλίνη. Στη περίπτωση όμως που κορεστεί η προστατευτική κλίνη από το δηλητήριο πρέπει να αλλάζει περιοδικά.

#### **Για τη τροποποίηση του καταλύτη:**

Αλλαγή της δομής του καταλύτη και συγκεκριμένα αλλαγή του υλικού από το οποίο αποτελούνται ο φορέας και ο προωθητής, αλλά και αλλαγή στη δομή και κατανομή των ενεργών κέντρων της καταλυτικά ενεργού ύλης. [29,30,31,35]

#### **2.3.5 Σύνθεση Καταλυτών**

Όπως προαναφέρθηκε παρά πάνω, οι καταλύτες είναι υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως στη χημική βιομηχανία, επομένως έρευνες για τη σύνθεση τους καθώς και για τη βελτίωση των υπάρχοντων καταλυτών πραγματοποιούνται συνεχώς. Αναλυτικότερα η σύνθεση των καταλυτών

διαχωρίζεται σε δυο μεγάλες κατηγορίες, με βάση τον τρόπο με τον οποίο τα σωματίδια του φορέα έρχονται σε επαφή με το μεταλλικό διάλυμα, οι οποίες είναι η καθίζηση (precipitation) και ο εμποτισμός (impregnation).

Αναφορικά με την καθίζηση χρησιμοποιείται για τη παρασκευή μη στηριγμένων καταλυτών ή κάποιων φορέων και αποτελεί το πιο συνηθισμένο εργαστηριακό τρόπο παρασκευής καταλυτών σε μορφή μικροτεμαχιδίων σκόνης και περιλαμβάνει την ανάμειξη δύο ή περισσότερων διαλυμάτων τα οποία προκαλούν καθίζηση. Ως μη στηριγμένο καταλύτη ορίζεται ο καταλύτης ο οποίος αποτελείται από μια μόνο στερεή φάση και μπορεί να είναι κάποιο μέταλλο από τα στοιχεία μετάπτωσης (πχ. Ni, Co, Pt, Pd, Ir, Rh), κάποιο οξειδίο (πχ.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ) ή κάποιο σουλφίδιο (πχ.  $\text{MoS}_2$ ).

Ενώ με τον εμποτισμό παρασκευάζονται οι στηριγμένοι καταλύτες με τον εξής τρόπο: αρχικά ο φορέας αναμειγνύεται με το υδατικό διάλυμα των επιθυμητών ενώσεων, μετά ξηραίνεται και κατόπιν η μεταλλική ένωση ανάγεται και ο καταλύτης εν τέλει ενεργοποιείται. Ως στηριγμένοι καταλύτες ορίζονται οι καταλύτες οι οποίοι περιέχουν τη δραστική φάση, πάνω στην οποία εδράζονται οι δραστικές θέσεις και ο φορέας. Ως εκ τούτου έχουν ιδιαίτερα υψηλή δραστική επιφάνεια και μεγάλη μηχανική αντοχή, λόγω του ότι έχει πραγματοποιηθεί διασπορά της καταλυτικής δραστικής φάσης στην επιφάνεια κάποιου οξειδίου με υψηλή ειδική επιφάνεια, όπως τα  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  ή/ και μεγάλη μηχανική αντοχή, που τώρα ονομάζεται φορέας ή υπόστρωμα. Εντούτοις ο εμποτισμός διαχωρίζεται σε ξηρό (dry impregnation) και υγρό (wet impregnation) εμποτισμό, όπου στη πρώτη περίπτωση ο όγκος του διαλύματος εμποτισμού είναι ίσος προς τον όγκο των πόρων του φορέα τους οποίους γεμίζει και ο υγρός εμποτισμός, όπου ο όγκος του διαλύματος εμποτισμού είναι αρκετά μεγαλύτερος από τον όγκο των πόρων του φορέα. Στη δεύτερη περίπτωση ο φορέας έρχεται σε επαφή με περίσσεια διαλύματος και κατόπιν διατίθεται.

Από τις δυο μεθόδους η μέθοδος του εμποτισμού είναι η πιο εύκολη και απλή μέθοδος, διότι το μέγεθος και το σχήμα του καταλύτη ορίζονται από αυτό του φορέα και επίσης προτιμάται για τη παρασκευή καταλυτών ευγενών μετάλλων στους οποίους η διασπορά του μετάλλου είναι επιθυμητή. Όσον αφορά τη καθίζηση, ενδείκνυται για την επίτευξη μιας ομοιόμορφης ανάμειξης των διαφόρων συστατικών ενός καταλύτη, σε συνδυασμό ότι έχει το πλεονέκτημα ότι το τελικό σχήμα και μέγεθος του καταλύτη δεν περιορίζεται σ' αυτά των φορέων που είναι βιομηχανικά διαθέσιμοι. Παρουσιάζει όμως μειονεκτήματα όταν ο καταλύτης αποτελείται από δύο ή περισσότερες μεταλλικές ενώσεις (διμεταλλικός καταλύτης), όπου η καθίζηση των μεταλλικών ενώσεων μπορεί να μην λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα.

Επιπλέον αξίζει να αναφερθεί ότι πρωταρχικό ρόλο στη σύνθεση ενός καταλύτη έχουν η χημική σύσταση του (επι-) υποστρώματος και οι φυσικές ιδιότητες του, οι

οποίες είναι οι εξής: το εμβαδόν επιφάνειας, το μέγεθος των κόκκων, το μέγεθος και η κατανομή των κόκκων, το μέγεθος και η κατανομή των πόρων καθώς και η κρυσταλλική του δομή. Ακόμη πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι επειδή οι περισσότεροι καταλύτες χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία, οφείλουν να ακολουθούν ορισμένες βιομηχανικές απαιτήσεις, όπως υψηλή ειδική επιφάνεια και μηχανική αντοχή σε τριβές και πιέσεις. Για παράδειγμα τα τεμαχίδια του καταλύτη δεν θα πρέπει να σπάνε κάτω από το βάρος της καταλυτικής κλίνης σε μεγάλους κατακόρυφους σωληνωτούς αντιδραστήρες. Επίσης οφείλουν να παρουσιάζουν και τη κατάλληλη θερμική συμπεριφορά για τη διεξαγωγή της εκάστοτε βιομηχανικής διεργασίας και άρα οι συνθήκες της αντίδρασης υπαγορεύονται από τις αρχές της θερμοχημείας και οι καταλύτες είναι απαραίτητο να σχεδιάζονται έτσι ώστε να λειτουργούν υπό αυτές τις συνθήκες. Οι συγκεκριμένες συνθήκες μπορούν ανά διαστήματα να είναι πολύ αυστηρές, με φάσμα το οποίο κυμαίνεται από πίεση 100 bar (όπως η σύνθεση της αμμωνίας) ή θερμοκρασίες ως και 950 °C (όπως στην αναμόρφωση στη βιομηχανία του χάλυβα για τη μείωση του ορυκτού του σιδήρου στο μεταλλικό σίδηρο). Σε αυτές τις περιπτώσεις, η μείωση των μηχανικών και θερμικών πιέσεων είναι έχει μεγαλύτερη βαρύτητα συγκριτικά με το πορώδες εντός των σωματιδίων του καταλύτη.

Επίσης η κατάλυση αποτελεί ένα φαινόμενο, το οποίο διεξάγεται πάνω σε μια επιφάνεια και ως εκ τούτου η κινητική των καταλυτικών αντιδράσεων πραγματοποιείται αποτελεσματικότερα όταν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας είναι ελάχιστα. Το αποτέλεσμα λοιπόν είναι να λειτουργούν καλύτερα οι καταλύτες με μικρότερα σωματίδια και υψηλό πορώδες, όπως για παράδειγμα οι κάμινοι αντιδραστήρες (για λασπώδη μίγματα- slurries), οι οποίοι έχουν σωματίδια με τυπικό μέγεθος ~ 20  $\mu\text{m}$  ( $d_{50}$ ) αλλά και οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης με το μέσο μέγεθος των σωματιδίων να είναι τυπικά ~ 50-70  $\mu\text{m}$  ( $d_{50}$ ). Σε αυτές τις περιπτώσεις η ελαχιστοποίηση του φαινομένου της μεταφοράς μάζας και θερμότητας είναι εξαιρετικά σημαντική.

**Με βάση λοιπόν τα παρά πάνω, τα απαραίτητα χαρακτηριστικά τα οποία οφείλει να έχει ένας καταλύτης προκειμένου να είναι λειτουργικός είναι τα ακόλουθα:**

- 1) Ο καταλύτης θα ήταν καλό να παρουσιάζει καλή εκλεκτικότητα για τη παραγωγή των επιθυμητών προϊόντων και να συνεισφέρει στην μείωση της παραγωγής μη επιθυμητών παραπροϊόντων.
- 2) Ο καταλύτης οφείλει να δημιουργεί αρκετά καλούς ρυθμούς αντιδράσεων υπό συνθήκες στις οποίες παράγονται τα επιθυμητά προϊόντα (σε αυτό το σημείο αξίζει να τονιστεί ότι συνήθως είναι σημαντικότερο να επιτευχθεί μια καλύτερη εκλεκτικότητα παρά μια υψηλή ενεργότητα).
- 3) Ο καταλύτης είναι επιθυμητό να παρουσιάζει μια σταθερή συμπεριφορά κατά τη διεξαγωγή της αντίδρασης για μεγάλες χρονικές περιόδους ή να είναι δυνατή η επανάκτηση της επιθυμητής συμπεριφοράς του από τον

απενεργοποιημένο καταλύτη με τον κατάλληλο τρόπο μετά από μικρά χρονικά διαστήματα και

- 4) Ο καταλύτης θα πρέπει να δίνει τη δυνατότητα εύκολης πρόσβασης στα ενεργά κέντρα του τόσο για τα αντιδρώντα όσο και για τα προϊόντα, προκειμένου να μπορούν να επιτευχθούν υψηλοί ρυθμοί ανά όγκο αντιδραστήρα.

Τα πρώτα τρία χαρακτηριστικά επηρεάζονται κατά κύριο λόγο από τις αλληλεπιδράσεις της καταλυτικής επιφάνειας με τα αντιδρώντα, τα προϊόντα και τα ενδιάμεσα προϊόντα της καταλυτικής διαδικασίας. Ενώ επιπλέον, υπάρχει η πιθανότητα να σχηματιστούν και άλλα είδη πάνω στην καταλυτική επιφάνεια (παραδείγματος χάρη η εναπόθεση άνθρακα (κωκ), τα οποία όμως δεν αποτελούν μέρος του συστήματος (ή μηχανισμού) της αντίδρασης καθ' όλη τη διάρκεια της καταλυτικής διαδικασίας.

Άρα για την επιλογή του κατάλληλου καταλύτη για την εκάστοτε χημική αντίδραση λαμβάνονται υπόψη η καταλυτική του ενεργότητα και εκλεκτικότητα, τα χαρακτηριστικά απενεργοποίησης, η σταθερότητα του, οι μηχανικές του ιδιότητες και τέλος, τα υδροδυναμικά του χαρακτηριστικά. [29, 30, 31, 33, 35].

### 2.3.6 Χαρακτηρισμός Καταλυτών

Οι περισσότεροι καταλύτες που χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία είναι περίπλοκα υλικά, διότι είναι δύσκολη η συσχέτιση μεταξύ της καταλυτικής τους συμπεριφοράς και της χημικής και φυσικής δομής τους και ως εκ τούτου έχουν διεξαχθεί τα τελευταία χρόνια πολλές έρευνες για την εύρεση μεθόδων χαρακτηρισμού των καταλυτών. Ο χαρακτηρισμός τους δεν θα διευκολύνει μόνο στην κατανόηση της αλληλεπίδρασης μεταξύ της συμπεριφοράς και της δομής των ήδη υπάρχοντων καταλυτών, αλλά και στη δημιουργία νέων δυνατοτήτων για τη σύνθεση βελτιωμένων καταλυτών με ακόμη καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά. Επίσης εάν ο χαρακτηρισμός πραγματοποιηθεί κατά τη διάρκεια της κατασκευής τους, υπάρχει η δυνατότητα να εξασφαλιστεί η μετέπειτα σωστή λειτουργία τους στην εκάστοτε βιομηχανική διεργασία. Επομένως είναι επιτακτική η ανάγκη καθορισμού της φύσης, του αριθμού και των διαφορετικών ειδών των ενεργών κέντρων της επιφάνειας του καταλύτη και των ιδιοτήτων της επιφάνειας τους.

Πιο συγκεκριμένα ο χαρακτηρισμός των καταλυτών εστιάζει στις έννοιες της μορφολογίας, της δομής, της μηχανικής αντοχής, τις θερμικές πιέσεις, της σταθερότητας, της αντιδραστικότητας και φυσικά στη χημική σύσταση του καταλύτη. Επίσης οφείλεται να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη και το γεγονός

ότι τα στερεά υλικά, από τα οποία αποτελούνται συνήθως οι καταλύτες, παρουσιάζουν μια αλλαγή στην επιφάνεια τους ανάλογα με το περιβάλλον στο οποίο εκτίθενται. Οι βασικές μέθοδοι χαρακτηρισμού ενός καταλύτη είναι οι εξής:

- 1) Μέτρηση της ολικής (ειδικής) επιφάνειας (μέθοδος BET)
- 2) Μέτρηση του όγκου των πόρων ( μέθοδος ηλίου-υδραργύρου)
- 3) Μέτρηση της κατανομής μεγέθους των πόρων (μέθοδος ρόφησης-εκρόφησης  $N_2$ , μέθοδος διείσδυσης υδραργύρου)
- 4) Μέτρηση της ειδικής μεταλλικής επιφάνειας (μέθοδος εκλεκτικής χημειορόφησης)
- 5) Μέτρηση του μεγέθους και σχήματος κρυσταλλινών (μέθοδος εκλεκτικής χημειορόφησης, τεχνική περίθλασης ακτινών X, τεχνική ηλεκτρονικής μικροσκοπίας) και
- 6) Προσδιορισμός κατανομής μεγέθους και σχήματος κρυσταλλινών (τεχνική ηλεκτρονικής μικροσκοπίας).

[30, 31, 35]



## Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Μέρος

### 3.1 Αιθυλένιο

Το αιθυλένιο (κατά IUPAC) (ethylene) είναι μια χημική ένωση με μοριακό τύπο  $C_2H_4$  ( $CH_2 = CH_2$ ) και αποτελεί το απλούστερο αλκένιο (ακόρεστος υδρογονάνθρακας με διπλό δεσμό). Είναι ένα άχρωμο, εύφλεκτο αέριο, με μια ελαφριά γλυκιά οσμή και πυκνότητα υγρού (στο σ.ζ.):  $0,568 \frac{g}{cm^3}$ . Ως οργανική ένωση είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς κατέχει τη μεγαλύτερη παγκόσμια παραγωγή και κατανάλωση (η ετήσια παγκόσμια παραγωγή του πλησιάζει τους περίπου 110 εκατομμύρια τόνους), γεγονός που οφείλει στην εξαιρετικά μεγάλη δραστηριότητα του, λόγω του διπλού δεσμού στη μοριακή του δομή. Ως εκ τούτου το αιθυλένιο χρησιμοποιείται για τη παραγωγή μεγάλου αριθμού βιομηχανικών χημικών προϊόντων, όπου περίπου το 50% του αιθυλενίου αξιοποιείται για τη παραγωγή πολυαιθυλενίου (πλαστικά φύλλα), ενώ ακόμα παράγονται από αυτό πλαστικές φιάλες, σάκοι απορριμμάτων, αντιψυκτικά αυτοκινήτων (αιθυλογλυκόλη), υγρά απορρυπαντικά (πολυαιθυλενογλυκόλες), κόλλες, υλικά αδιαβροχοποίησης (πολυοξικός βινυλεστέρας, PVA) καθώς και φελιζόλ (πολυστυρένιο).



**Εικόνα 3.1: Μορφές Αιθυλενίου**

Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί στη γεωργία ως φυτοορμόνη προκειμένου να επιταχύνει την ωρίμανση διαφόρων καρπών.

Οι κύριος τρόπος παραγωγής του αιθυλενίου είναι από αέριους ή υγρούς υδρογονάνθρακες στη πετροχημική βιομηχανία κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης με ατμό (steam cracking) του αργού πετρελαίου σε θερμοκρασίες των 750-950 °C. Παρόλα αυτά μπορεί να παραχθεί εύκολα και στο εργαστήριο σε μικρές ποσότητες, με αφυδάτωση της αιθανόλης, αλλά και με δυο νέες μεθόδους, την οξειδωτική σύζευξη του μεθανίου (Oxidative Coupling of Methane: OCM) και τη μη οξειδωτική σύζευξη του μεθανίου (Nonoxidative Coupling of Methane: NOC). Από τις δυο τελευταίες μεθόδους, η οξειδωτική σύζευξη του μεθανίου (OCM) αποτελεί και το αντικείμενο μελέτης της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας και ως εκ τούτου θα αναλυθεί λεπτομερώς ακολούθως. [36, 37,38]

### 3.2 Οξειδωτική Σύζευξη Μεθανίου

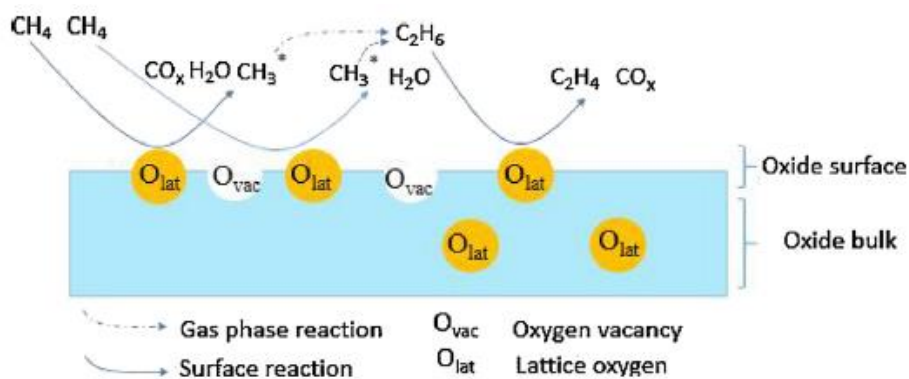
Η οξειδωτική σύζευξη του μεθανίου (OCM: Oxidative Coupling of Methane) είναι μια διαδικασία με πολλές προοπτικές, διότι υπόσχεται την απευθείας μετατροπή του μεθανίου σε υψηλούς υδρογονάνθρακες  $C_2$ , ειδικά την παραγωγή του αιθανίου

και του αιθυλενίου υπό τη παρουσία οξειδωτικού. Παρόλο που για πρώτη φορά αναφέρθηκε από τους Keller και Bhasin το 1982, τα αποτελέσματα της έρευνας αργότερα απορρίφθηκαν λόγω της ραγδαίας αύξησης των εγγενών περιορισμών της αντίδρασης, οι οποίοι επιβράδυναν σε σημαντικό βαθμό την εξέλιξη της καταλυτικής διαδικασίας. Ειδικά στην δυνατότητα ύπαρξης υψηλής απόδοσης σε υψηλότερους υδρογονάνθρακες.

Η OCM ως αντίδραση έχει έναν πολύπλοκο μηχανισμό αντίδρασης, η οποία ενδέχεται να είναι είτε ετερογενής είτε ομοιογενής. Κατά τη διεξαγωγή της συγκεκριμένης διαδικασίας πραγματοποιείται η μετατροπή του μεθανίου σε αιθάνιο ( $C_2H_6$ ) και αιθυλένιο ( $C_2H_4$ ) σύμφωνα με τις ακόλουθες εξώθερμες αντιδράσεις:

- $2CH_4 + 0.5O_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2O \quad \Delta_r H = -177 \text{ KJ mol}^{-1} \quad (1)$
- $2CH_4 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + 2H_2O \quad \Delta_r H = -282 \text{ KJ mol}^{-1} \quad (2)$

Αναλυτικότερα κατά τη διεξαγωγή της αντίδρασης αρχικά σχηματίζονται μεθυλικές ρίζες ( $CH_3^*$ ) διαμέσου της αφαίρεσης του υδρογόνου από το μεθάνιο ( $CH_4$ ) με τη βοήθεια των ειδών του οξυγόνου των ενεργών θέσεων, τα οποία είναι διαθέσιμα πάνω στην οξειδωτική επιφάνεια του καταλύτη. Στη συνέχεια οι μεθυλικές ρίζες ενώνονται μεταξύ τους σε αέρια μορφή προκειμένου να σχηματίσουν το αιθάνιο ( $C_2H_6$ ), το οποίο μετέπειτα αφυδρογονώνεται προς το σχηματισμό του αιθυλενίου, όπως φαίνεται στο παρά κάτω σχήμα:



**Εικόνα 3.2: Σχηματική απεικόνιση της οξειδωτικής επιφάνειας καταλύτη της αντίδρασης της οξειδωτικής σύζευξης του μεθανίου (OCM)**

[39,40, 41]

Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι στις τυπικές συνθήκες όπου διεξάγεται η αντίδραση (άνω των  $800C^{\circ}$ ), ουσιαστικά κανένα υλικό που χρησιμοποιείται στον αντιδραστήρα δεν είναι απόλυτα αδρανές. Για το σχεδιασμό ενός αντιδραστήρα

βιομηχανικής κλίμακας είναι απαραίτητο να είναι γνωστή και η κινητική της αντίδρασης.

Εντούτοις η OCM ως διαδικασία παρουσιάζει ορισμένα προβλήματα όσον αφορά την μετατροπή της και την εκλεκτικότητα της, κυρίως λόγω της οξειδωσης των επιθυμητών προϊόντων, του αιθυλενίου και του αιθανίου, σε μη επιθυμητά προϊόντα  $\text{CO}_x$  ( $\text{CO}/\text{CO}_2$ ), τα οποία είναι θερμοδυναμικά σταθερά. Το αποτέλεσμα είναι να παρατηρούνται χαμηλές εκλεκτικότητες υδρογονανθράκων ( $\text{Y}_{\text{C}_2\text{H}_6}$  και  $\text{Y}_{\text{C}_2\text{H}_4}$ ) σε υψηλές μετατροπές μεθανίου. Το γεγονός λοιπόν ότι με τις υψηλές μετατροπές δεν επιτυγχάνονται και υψηλές εκλεκτικότητες σε  $\text{C}_{2\text{s}}$  είναι ο κύριος λόγος γιατί η διαδικασία της OCM δεν μπορεί να επιτύχει αποδόσεις της τάξεως του (30-35)% και άρα δεν είναι εύκολο να εφαρμοστεί σε βιομηχανική κλίμακα. Μέχρι σήμερα θεωρείται ότι οι χαμηλές μετατροπές (20%) μπορούν να εφαρμοστούν και να είναι βιώσιμες οικονομικά με την προϋπόθεση ότι η εκλεκτικότητα είναι άνω του 80%.

Ένας τρόπος για να βελτιωθεί η απόδοση της αντίδρασης είναι ο σχεδιασμός καινοτόμων καταλυτών, οι οποίοι θα αποτελούνται από ιδιαίτερα ενεργά υλικά με επίσης υψηλή εκλεκτικότητα, καθώς και να πραγματοποιηθούν περισσότερες έρευνες που να εστιάζουν και στον εξοπλισμό του αντιδραστήρα και στις συνθήκες υπό τις οποίες θα διεξαχθεί η αντίδραση. Προσφάτως έχουν πραγματοποιηθεί θεμελιώδεις μελέτες και έχουν δώσει πολύ σημαντικές γνώσεις όσον αφορά τις ιδιότητες του καταλύτη και την σύνδεση τους με την ενεργότητα καθώς και τον μηχανισμό της αντίδρασης. Συνήθως τα ενεργά κέντρα των καταλυτών διευκολύνουν τις χημικές αντιδράσεις μέσω της ηλεκτρονικής αλληλεπίδρασης τους με τα μόρια του καταλύτη, αλλά η συγκεκριμένη αλληλεπίδραση εξαρτάται σε από την ηλεκτρονική διάταξη του υλικού του καταλύτη. Επίσης έχει αποδειχθεί ότι αν πραγματοποιηθεί ενίσχυση του καταλύτη με υλικά τα οποία είναι είτε αλκάλια (Li, Na κ.α.), είτε αλκαλικές γαίες (Sr, Ba κ.α.), μπορούν να βελτιωθούν κατά πολύ τα βασικά χαρακτηριστικά του καταλύτη, που είναι η εκλεκτικότητα του σε υδρογονάνθρακες  $\text{C}_{2\text{s}}$ , η ενεργότητα του, αλλά και η σταθερότητα του. Άλλα στοιχεία τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί ως ενισχυτές καταλυτών είναι το Li, το Mg και το Ca. Επομένως είναι πολύ σημαντικό να δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στην ενίσχυση των καταλυτών.

[39,40,41,42]

Όσον αφορά τον ρόλο του καταλύτη κατά τη διεξαγωγή της OCM, είναι κυρίως να αρχίσει την οξειδωση του μεθανίου και να καταστείλει την έντονη οξειδωση των  $\text{CO}_x$ , ενώ ως κριτήρια επιλογής ενός κατάλληλου καταλύτη ορίζονται: 1) η σταθερότητα του (ως σταθερότητα ορίζεται η ικανότητα ενός καταλύτη να διατηρεί τα βασικά του χαρακτηριστικά καθώς και την απόδοση του για μεγάλο χρονικό διάστημα), 2) η ανθεκτικότητα/αντοχή του, 3) οι αποδόσεις σε  $\text{C}_2$  και 4) η εκλεκτικότητα του.

Τυπικοί καταλύτες για την OCM σε υψηλές θερμοκρασίες αποτελούν οι  $\text{Li/MgO}$  (με απόδοση κάτω του 20%),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (ο οποίος αν ενισχυθεί με  $\text{Sr}$  αποκτά απόδοση 17%) και ο  $\text{Mn/Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ , ο οποίος έχει συνήθως τη καλύτερη απόδοση, διότι οι συγκεκριμένοι καταλύτες έχουν πολύ καλή σταθερότητα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Οι συγκεκριμένοι καταλύτες, είναι ενεργοί σε υψηλές θερμοκρασίες, με εύρος από 973K έως 1123K και συνήθως χρησιμοποιούνται σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης. Αναφορικά ο καταλύτης  $\text{Mn/Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ , ο οποίος συντέθηκε πρώτη φορά από τους ερευνητές Wu Yu και Palermo, δίνει ποσοστό εκλεκτικότητας σε  $\text{C}_2$  80%, με ταυτόχρονη μετατροπή μεθανίου 20% καθώς και πολύ καλή σταθερότητα με μεγάλη διάρκεια κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής της αντίδρασης. Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης  $\text{s\_CeZrTi}$ , ο οποίος μετέπειτα ενισχύθηκε με λίθιο ( $\text{Li}$ ):  $\text{Li\_s\_CeZrTi}$  και νάτριο( $\text{Na}$ ):  $\text{Na\_s\_CeZrTi}$ , διότι τα τελευταία **χρόνια έχει παρατηρηθεί ότι οι καταλύτες που ενισχύονται με τα συγκεκριμένα στοιχεία έχουν περισσότερες πιθανότητες να εμφανίσουν καλύτερη δραστηριότητα σε ότι αφορά την σταθερότητα τους και την παραγωγικότητά τους.**

Παρόλα αυτά η σύνθεση του καταλύτη δεν αποτελεί το μόνο παράγοντα που μπορεί να επηρεάσει την υψηλή μετατροπή ή/και τις εκλεκτικότητες. Η σύνθεση του αντιδραστήρα είναι επίσης σημαντική. Τυπικοί αντιδραστήρες για την αντίδραση της OCM είναι : 1) οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης (FBR: Fluidized bed reactors), 2) οι αντιδραστήρες μεμβράνης (Membrane reactors) και 3) οι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης (Packed bed reactors). Από αυτούς τους τρεις τύπους αντιδραστήρων κυρίως χρησιμοποιείται ως διάταξη ο αντιδραστήρας σταθερής κλίνης, διότι έχουν την απλούστερη τεχνολογία, αρκετά εύκολη λειτουργία και οι συνθήκες που επικρατούν ως επί το πλείστον εντός του αντιδραστήρα είναι ισοθερμικές. Εντός του αντιδραστήρα ο καταλύτης βρίσκεται υπό τη μορφή σφαιριδίων στερεής μορφής. Επομένως στη παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ο συγκεκριμένος τύπος αντιδραστήρα και πιο συγκεκριμένα ο τύπος του αντιδραστήρα μονής κλίνης (single-bed reactor), σε κάθετη διάταξη. Αξίζει να σημειωθεί ότι ενώ ο αντιδραστήρας μονής κλίνης δεν ενδείκνυται για εξαιρετικά εξώθερμες αντιδράσεις, όπως είναι η OCM, επιλέχθηκε αυτός ο τύπος του αντιδραστήρα καθώς κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε πολύ χαμηλή ποσότητα καταλύτη αλλά και χαμηλή ροή εισόδου. Επομένως δεν παρατηρήθηκαν ιδιαίτερες αυξομειώσεις στη θερμοκρασία, ενώ δεν ελήφθησαν υπόψη τα φαινόμενα μεταφοράς και μάζας.

Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι ένας τρόπος για να βελτιωθεί η απόδοση ενός αντιδραστήρα είναι να χρησιμοποιηθεί ένας αντιδραστήρας, ο οποίος πραγματοποιεί διαχωρισμό του αέρα με ανακύκλωση (gas recycle reactor separator, GRRS). Ο σχεδιασμός του είναι απλός, με αποτέλεσμα να μπορεί να εφαρμοστεί τόσο σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης, batch, όσο και σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας, CSTR. Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του τα μόρια του αιθυλενίου και του αιθανίου που παράγονται παγιδεύονται στο

μοριακό κόσκινο (Linde 5A), το οποίο τοποθετείται στο κύκλο ροής, προστατεύοντας τα με αυτό τον τρόπο από την οξείδωσή τους, ενώ με την εφαρμογή του συγκεκριμένου κόσκινου παρατηρείται περισσότερη παραγωγή σε αιθυλένιο παρά σε αιθάνιο, διότι το πρώτο παγιδεύεται σε μεγαλύτερο βαθμό. [39,41,43,44]

### 3.3 Παρασκευή Καταλυτών

Στη παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν οι εξής καταλύτες: 1) 5%Li\_6%\_s\_Zr, 2) 5%Li\_6%\_s\_CeZrTi, 3) 1,86%Li\_6%\_sCeZrTi, 4) 1,86%Na\_6%\_sCeZrTi και 5) 5%Li\_sCeZr. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τη παρασκευή των καταλυτών είναι ο υγρός εμποτισμός. Αρχικά παρασκευαστήκανε οι φορείς: s\_ZrO<sub>2</sub>, s\_CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub> και μετέπειτα ενισχυθήκανε με το χημικό στοιχείο του Li, ενώ ο φορέας CeO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub> παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης. Πιο συγκεκριμένα κατά τη διαδικασία παρασκευής των καταλυτών: 5%Li\_6%\_s\_CeZrTi, 1,86%Li\_6%\_sCeZrTi και 1,86%Na\_6%\_sCeZrTi αρχικά κατασκευάστηκε ο φορέας: CeZrTi και μετά ενισχύθηκαν με Li και Na αντίστοιχα.

Ακολούθως παρατίθενται αναλυτικά τα βήματα που ακολουθήθηκαν για τη παρασκευή του εκάστοτε καταλύτη:

**Παρασκευή Καταλύτη: 5%Li\_6%*s*\_Zr  
Μέθοδος Υγρού Εμποτισμού**

**A Στάδιο**

- Προσθήκη :  $\text{ZrO}_2$   
+ Δις Απεσταγμένο Νερό και
- Προσθήκη Υδατικού ό/τος:  $\text{SO}_4$

Υπό ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα  
για περίπου 2 h σε  $T = 40^\circ\text{C}$



Ξήρανση Overnight σε συνθήκες  
περιβάλλοντος ( $T = 25^\circ\text{C}$ )

Ψήσιμο για 3 h σε  $T = 700^\circ\text{C}$   
με ρυθμό:  $5^\circ\text{C}/\text{min}$



6% *s*\_Zr  $\text{O}_2$

**B Στάδιο**

- Προσθήκη :  $\text{Li}_2\text{CO}_3$   
+ Δις Απεσταγμένο Νερό και
- Προσθήκη : 6% *s*\_Zr  $\text{O}_2$

Υπό ανάδευση σε μαγνητικό  
αναδευτήρα για περίπου 2 h σε  $T = 40^\circ\text{C}$



Ξήρανση Overnight σε συνθήκες  
περιβάλλοντος ( $T = 110^\circ\text{C}$ )

Ψήσιμο για 3 h σε  $T = 600^\circ\text{C}$   
με ρυθμό:  $5^\circ\text{C}/\text{min}$



5% Li\_ 6% *s*\_  $\text{ZrO}_2$

Παρασκευή Καταλυτών: 5%Li\_6%<sub>s</sub>\_CeZrTi  
1,86%Li\_6%<sub>s</sub>\_CeZrTi  
1,86%Na\_6%<sub>s</sub>\_CeZrTi

#### Α Στάδιο

##### Μέθοδος Υγής Συγκαταβύθισης

- Προσθήκη : Ce (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O
- Προσθήκη: Δις Απεσταγμένο Νερό και
- Ανάδευση σε T= 40°C για λίγα λεπτά

- Προσθήκη: ZrO(NO<sub>3</sub>)\* 2H<sub>2</sub>O
- Προσθήκη : Δις Απεσταγμένο Νερό και
- Ανάδευση σε T= 40°C για λίγα λεπτά

- Προσθήκη : C<sub>12</sub>H<sub>3</sub>2O<sub>4</sub>Ti
- Προστίθενται : Δις Απεσταγμένο Νερό και
- Ανάδευση σε T= 40°C για λίγα λεπτά

- Μίξη των τριων δ/των
- Μετράται η τιμή του PH
- Προστίθεται αμμωνία: (NH<sub>3</sub>) για να διατηρηθεί το PH=10

- Διήθηση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος
- Τοποθέτηση σε ξηραντήρα για 24h σε T= 110°C

Ξηραντήρας

- Ψήσιμο για 1 h σε T= 800°C με ρυθμό: 5°C/min



#### Β Στάδιο

##### Μέθοδος Εμποτισμού

- Προσθήκη : (Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.4</sub>Ti<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub>
- + Δις Απεσταγμένο Νερό και
- Προσθήκη Υδατικού δ/τος: 0,5 M SO<sub>4</sub>

Υπό ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα για περίπου 2 h σε T= 40°C

- Ξήρανση Overnight σε συνθήκες περιβάλλοντος

- Ψήσιμο για 3 h σε T= 700°C με ρυθμό: 5°C/min



## Γ Στάδιο

### Μέθοδος Εμποτισμού

6% s\_ (Ce<sub>0,4</sub>Zr<sub>0,4</sub>Ti<sub>0,2</sub>)O<sub>2</sub>

- Προσθήκη : 6% s\_ (Ce<sub>0,4</sub>Zr<sub>0,4</sub>Ti<sub>0,2</sub>)O<sub>2</sub>
- Προσθήκη υδατικού δ/τος : Li
- Προσθήκη : Δις Απεσταγμένο Νερό
- Ανάδευση σε : T= 40°C για 2h
- Ξήρανση overnight σε : T= 110°C
- Ψήσιμο στο μεγάλο φούρνο για 3h σε T= 600°C με ρυθμό : 5°C/min

5% Li\_6% s\_ CeZrTi

1,86 % Li\_6% s\_ CeZrTi

- Προσθήκη : 6% s\_ (Ce<sub>0,4</sub>Zr<sub>0,4</sub>Ti<sub>0,2</sub>)O<sub>2</sub>
- Προσθήκη υδατικού δ/τος : NaNO<sub>3</sub>
- Προσθήκη : Δις Απεσταγμένο Νερό
- Ανάδευση σε : T= 40°C για 2h
- Ξήρανση overnight σε : T= 110°C
- Ψήσιμο στο μεγάλο φούρνο για 3h σε T= 600°C με ρυθμό : 5°C/min

1,86 % Na\_6% s\_ CeZrTi



**Παρασκευή Καταλύτη: 5%Li\_6% $s_{-}$ CeZr  
Μέθοδος Υγρού Εμποτισμού**

**A Στάδιο**

**6%  $s_{-}(\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})\text{O}_2$**

**B Στάδιο**

- Προσθήκη :  $\text{Li}_2\text{CO}_3$   
+ Δις Απεσταγμένο Νερό και
- Προσθήκη : 6%  $s_{-}(\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})\text{O}_2$



**Υπό ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα για  
περίπου 2 h σε  $T = 40^\circ\text{C}$**



**Ξήρανση Overnight σε συνθήκες περιβάλλοντος  
( $T = 110^\circ\text{C}$ )**



**Ψήσιμο για 3 h σε  $T = 700^\circ\text{C}$   
με ρυθμό:  $5^\circ\text{C}/\text{min}$**



**5% Li\_ 6%  $s_{-}$   $\text{ZrO}_2$**

### 3.4 Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη παρούσα διπλωματική εργασία αποτελείται από το 1) **σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων**, 2) **τον αντιδραστήρα**, 3) **τον φούρνο** και 4) τη **μονάδα ανάλυσης**, όπως φαίνεται στις ακόλουθες εικόνες:



Εικόνα 3.3: Πειραματική Διάταξη



**Εικόνα 3.4: Πειραματική Διάταξη**

Αναλυτικότερα το σύστημα τροφοδοσίας αποτελείται από φιάλες υψηλής πίεσεως, οι οποίες εμπεριέχουν μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ), οξυγόνο ( $\text{O}_2$ ), και αργό ( $\text{Ar}$ ), με αναλογία τροφοδοσίας: 20/5/75. Το αργό ενώ είναι ένα αδρανές στοιχείο και ως εκ τούτου δεν μπορεί να συμμετέχει στην αντίδραση, προστίθεται στα αντιδρώντα προκειμένου να αραιωθεί σε ικανοποιητικό βαθμό το μίγμα. Ακόμα για να υπάρχει μια ελεγχόμενη χρήση των αερίων και να μην σημειώνονται διαρροές στο εργαστήριο, η κάθε φιάλη αερίου έχει ξεχωριστά ροόμετρα μάζας, μανόμετρα, εκτονωτές πίεσης καθώς και βαλβίδες.

Όσον αφορά τον αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται είναι ένας αντιδραστήρας σταθερής μονής κλίνης (single-bed reactor), συνεχούς ροής (CSTR), ο οποίος είναι κατασκευασμένος από χαλαζία και τοποθετείται σε κάθετη διάταξη. Εντός του αντιδραστήρα τοποθετείται ο στερεός καταλύτης 50mg, ο οποίος συγκρατείται από δύο φράγματα υαλοβάμβακα που περιέχει στο εσωτερικό του. Εξωτερικά τοποθετείται θερμοστοιχείο τύπου K.

Τέλος η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει τον φούρνο, ο οποίος είναι μεγάλου θερμοκρασιακού εύρους ( $T > 1000\text{K}$ ) και το σύστημα της ανάλυσης, το οποίο αποτελείται από έναν αέριο χρωματογράφο, συνδεδεμένο με ένα ηλεκτρονικό υπολογιστή. Αξιοσημείωτο είναι επίσης να αναφερθεί ότι η λειτουργία του φούρνου ρυθμίζεται από κατάλληλο θερμορυθμιστή που είναι συνδεδεμένος με τον φούρνο,

ενώ για να επιτραπεί ή όχι η ροή του μίγματος των αερίων αντιδρώντων υπάρχει μια βαλβίδα δύο θέσεων συνδεδεμένη με το σύστημα τροφοδοσίας. Ο αέριος χρωματογράφος είναι το μοντέλο GC 2014 SHIMADZU και εμπεριέχει τη χρωματογραφική στήλη, τύπου HayeSep D<sub>5</sub>.

### 3.5 Πειραματική Διαδικασία

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν δύο είδη πειραμάτων, τα πειράματα σταθερότητας (stability) και τα πειράματα έναυσης (light off).

Τα **πειράματα σταθερότητας (stability)** διεξάγονται σε σταθερή θερμοκρασία, στους 750C<sup>0</sup> και με συνολική χρονική διάρκεια 10 ή 11h ανά μία ώρα. Αρχικά τοποθετείται ποσότητα 50mg του καταλύτη στον αντιδραστήρα. Μετέπειτα ανοίγεται ο ηλεκτρονικός υπολογιστής, ο φούρνος και ο αέριος χρωματογράφος περίπου για 1 ώρα προκειμένου να αυξηθούν οι θερμοκρασίες των στηλών, περίπου στους 120C<sup>0</sup>, αλλά και για να καθαριστούν οι στήλες. Στη συνέχεια ανοίγονται οι φιάλες των αερίων και λαμβάνονται συνήθως δύο μετρήσεις by pass, όπου δεν διέρχονται τα αέρια μέσα στο καταλύτη, αλλά γίνεται έλεγχος της συγκέντρωσης του μίγματος των αντιδρώντων. Αφήνουμε τη ροή των αντιδρώντων να περάσει μέσα από τον αντιδραστήρα και πραγματοποιούνται μετρήσεις του πειράματος κάθε μια ώρα. Στη πραγματικότητα τα συγκεκριμένα πειράματα διεξάγονται ώστε να παρατηρηθεί εάν η απόδοση της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου παραμένει σταθερή ή εάν ο καταλύτης μας χάνει την ενεργότητα του. Τα συγκεκριμένα πειράματα διεξάγονται προκειμένου να δούμε αν η δραστηριότητα του καταλύτη φθίνει ή παραμένει σταθερή κατά τη διεξαγωγή της αντίδρασης και πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία γύρω στο βέλτιστο της απόδοσης του καταλύτη μας.

Αντίθετα με τα πειράματα σταθερότητας, τα οποία διεξάγονται υπό σταθερή θερμοκρασία, στα **πειράματα έναυσης (light off)** η θερμοκρασία αυξάνεται σταδιακά, ανά 50C<sup>0</sup>, ξεκινώντας από τους 600C<sup>0</sup> και φτάνοντας στους 850C<sup>0</sup>. Τα συγκεκριμένα πειράματα διεξάγονται προκειμένου να παρατηρηθεί η απόδοση της αντίδρασης σε σχέση με την μεταβολή της θερμοκρασίας και επομένως να εντοπιστεί το θερμοκρασιακό σημείο ή εύρος όπου ο καταλύτης μας έχει βέλτιστη απόδοση.

### 3.6 Πειραματικά Αποτελέσματα

Όπως αναφέρθηκε παρά πάνω τόσο στα πειράματα σταθερότητας (stability) όσο και στα πειράματα έναυσης (light off) μετά το πέρας του κάθε πειράματος τα αποτελέσματα τους παρουσιάζονται αναλυτικά σε ποσοστά σε πίνακες σε χρωματογραφήματα. Για να χαρακτηριστούν οι καταλύτες και εν συνέχεια να αξιολογηθούν είναι απαραίτητο να υπολογισθούν η μετατροπή των αντιδρώντων

(μεθάνιο και οξυγόνο), οι εκλεκτικότητες και οι αποδόσεις των προϊόντων, δηλαδή των υδρογονανθράκων ( $C_{2s} = C_2H_4 + C_2H_6$ ) και των οξειδίων του άνθρακα ( $CO_x = CO_2 + CO$ ). Επομένως τα ποσοστά που λαμβάνονται υπόψη είναι: τα ποσοστά του μεθανίου ( $CH_4$ ) και του οξυγόνου ( $O_2$ ) που εισέρχονται και εξέρχονται από τον αντιδραστήρα και τα ποσοστά του αιθυλενίου ( $C_2H_4$ ), του αιθανίου ( $C_2H_6$ ), του διοξειδίου του άνθρακα ( $CO_2$ ) και του μονοξειδίου του άνθρακα ( $CO$ ).

Ακολούθως παρατίθενται οι τύποι που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της μετατροπής, της εκλεκτικότητας καθώς και της απόδοσης:

$$\text{➤ Μετατροπή } CH_4 : x_{CH_4} = \frac{(F_{in} \cdot P_{CH_4,in} - F_{out} \cdot P_{CH_4,out})}{(F_{in} \cdot P_{CH_4,in})} \cdot 100\% \quad (1)$$

$$\text{➤ Μετατροπή } O_2 : x_{O_2} = \frac{(F_{in} \cdot P_{O_2,in} - F_{out} \cdot P_{O_2,out})}{(F_{in} \cdot P_{O_2,in})} \cdot 100\% \quad (2)$$

$$\text{➤ Εκλεκτικότητα προς } C_{2s} : S_{C_{2s}} = \frac{(2 \cdot P_{C_2H_4} + 2 \cdot P_{C_2H_6})}{2 \cdot (P_{C_2H_4} + P_{C_2H_6}) + (P_{CO} + P_{CO_2})} \cdot 100\% \quad (3)$$

$$\text{➤ Απόδοση προς } C_{2s} : Y_{C_{2s}} = \frac{2 \cdot F_{out} \cdot (P_{C_2H_6} + P_{C_2H_4})}{(F_{in} \cdot P_{CH_4,in})} \cdot 100\% \quad (4)$$

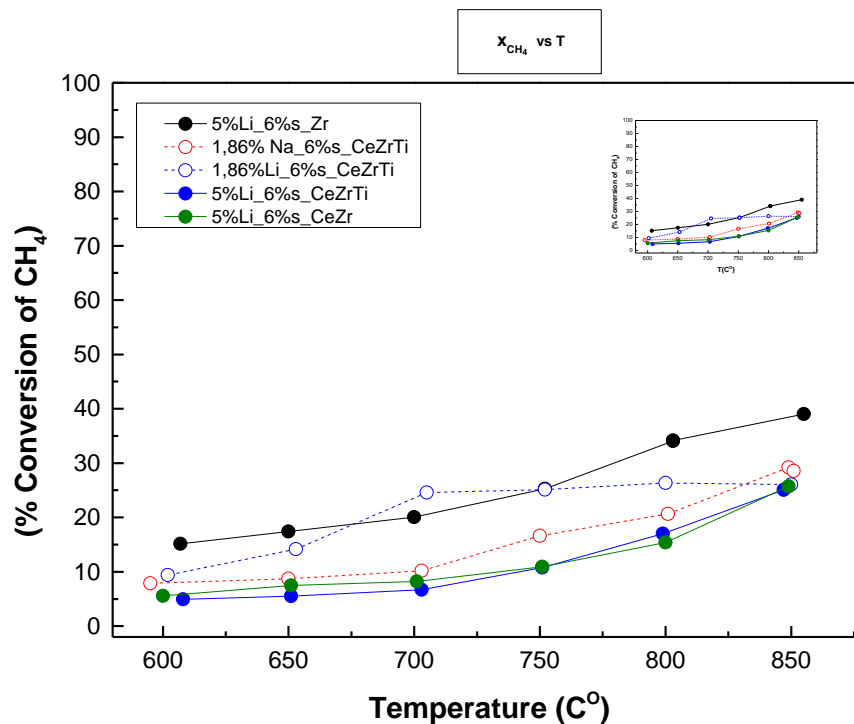
$$\text{➤ Απόδοση προς } CO_x : Y_{CO_x} = \frac{F_{out} \cdot (P_{CO} + P_{CO_2})}{(F_{in} \cdot P_{CH_4,in})} \cdot 100\% \quad (5)$$

Στη συνέχεια οι τιμές που έχουν προκύψει από το εκάστοτε χρωματογράφημα του κάθε καταλύτη, τοποθετούνται στο περιβάλλον εργασίας του προγράμματος του Origin Pro, στο οποίο έχουν επίσης καταχωρηθεί οι συναρτήσεις (1), (2), (3) και (4) και (5) προκειμένου να σχηματιστούν και τα αντίστοιχα διαγράμματα για τις μετατροπές (Conversion), τις εκλεκτικότητες (Selectivity) και τις αποδόσεις (Yield) των καταλυτών συναρτήσει της θερμοκρασίας.

### Διαγράμματα Έναυσης (Light off)

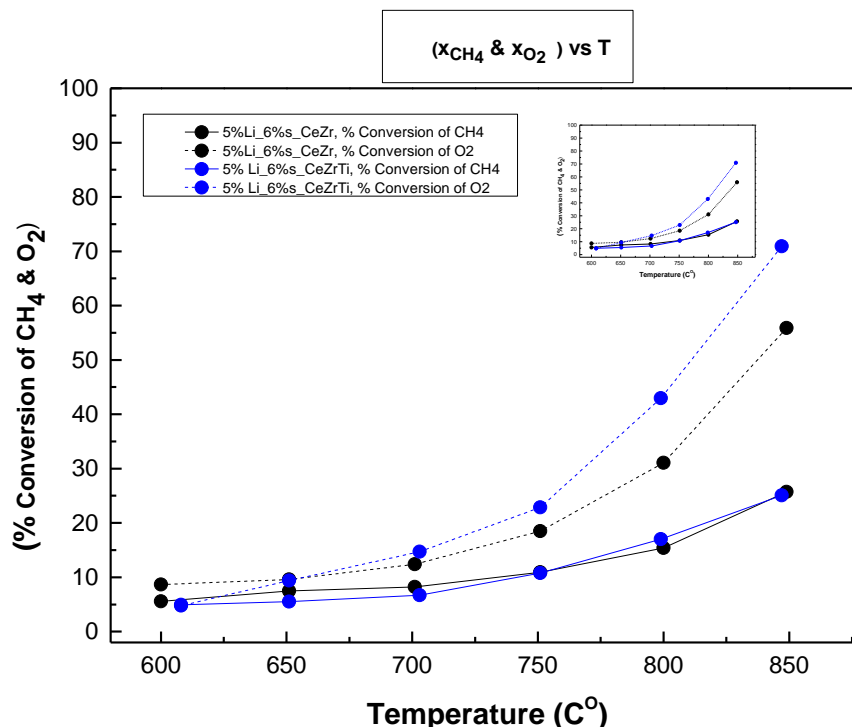
Για όλα τα παρακάτω διαγράμματα ισχύει ότι  $F_{in} = 15\text{cc/min}$  και  $m_{cat} = 50\text{mg}$ .

- **Διάγραμμα 1: Μετατροπή μεθανίου ( $x_{CH_4}$ ) συναρτήσει θερμοκρασίας (T)**



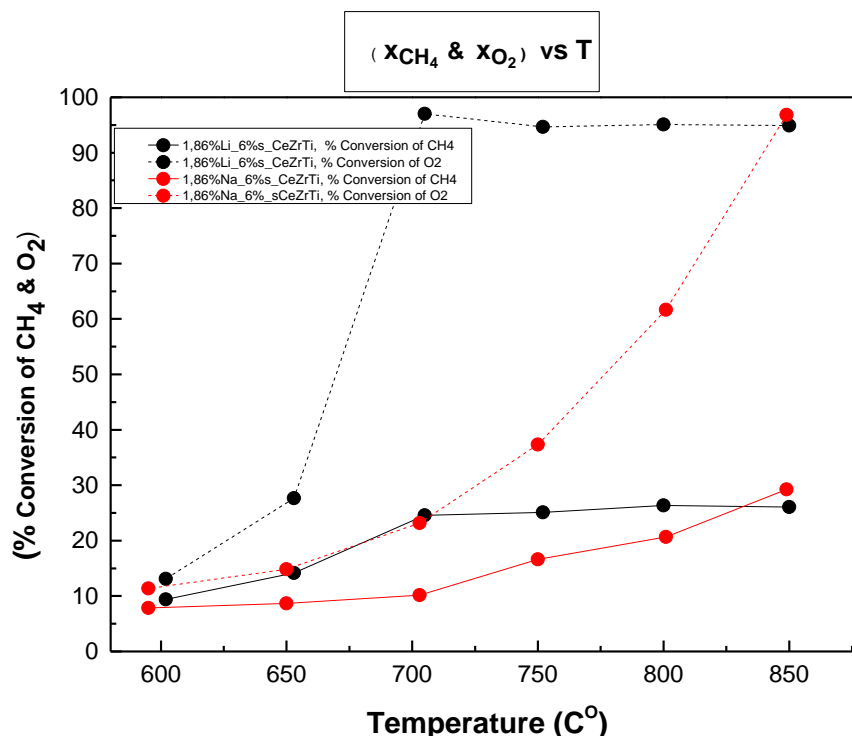
**Παρατηρήσεις:** Στο παρά πάνω διάγραμμα παρατηρείται μια σχετικά μικρή μετατροπή μεθανίου για όλους τους καταλύτες, με τις χαμηλότερες τιμές να ανήκουν στους καταλύτες: 5%Li6%\_sCeZrTi, 5%Li6%\_sCeZr και 1,86%Li 6%\_sCeZrTi με ποσοστό περίπου ίσο με: 20%, ενώ ακολουθεί ο καταλύτης: ο καταλύτης: 1,86% Na6%\_sCeZrTi με ποσοστό της τάξεως του 25%. Τέλος ο καταλύτης: 5%Li6%\_sZr με το υψηλότερο ποσοστό, το οποίο ισούται με: 40%.

- **Διάγραμμα 2: Μετατροπή μεθανίου ( $x_{CH_4}$ ) και οξυγόνου ( $x_{O_2}$ ) συναρτήσει θερμοκρασίας (T), Καταλύτες: 5% Li\_6% s\_CeZrTi & 5% Li\_6% s\_CeZr**



**Παρατηρήσεις:** Στο παρά πάνω διάγραμμα αναπαριστώνται οι μετατροπές του μεθανίου και του οξυγόνου συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες: 5%Li\_6% s\_CeZr και 5%Li\_6% s\_CeZrTi. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα οι μετατροπές του οξυγόνου είναι μεγαλύτερες συγκριτικά με τις μετατροπές του μεθανίου και για τους δυο καταλύτες, με τη μετατροπή του οξυγόνου για τον καταλύτη: 5%Li\_6% s\_CeZrTi να είναι ελαφρώς μεγαλύτερη ( $\approx 73\%$ ) από την αντίστοιχη τιμή του καταλύτη: 5%Li\_6% s\_CeZr ( $\approx 55\%$ ), ενώ οι τιμές για τη μετατροπή του μεθανίου είναι περίπου ίδιες και για τους δυο καταλύτες ( $\approx 20\%$ ).

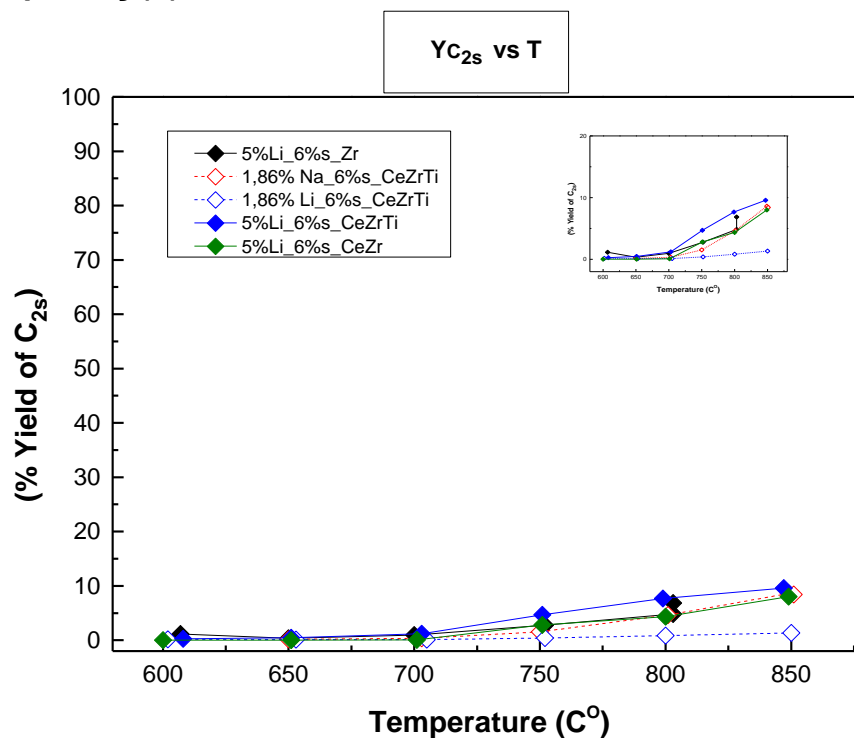
- **Διάγραμμα 3: Μετατροπή μεθανίου ( $x_{CH_4}$ ) και οξυγόνου ( $x_{O_2}$ ) συναρτήσει θερμοκρασίας (T), Καταλύτες: 1,86% Na\_6%<sub>s</sub> CeZrTi & 1,86% Li\_6%<sub>s</sub> CeZrTi**



**Παρατηρήσεις:** Ομοίως με το διάγραμμα 2, το διάγραμμα 3 έχει υψηλότερες τιμές για τις μετατροπές του οξυγόνου συγκριτικά με τις τιμές της μετατροπής του μεθανίου και για τον καταλύτη: 1,86%Na\_6%<sub>s</sub>CeZrTi αλλά και για τον καταλύτη: 1,86% Li\_6%<sub>s</sub>CeZrTi. Επιπλέον παρατηρείται ότι για τη μετατροπή του οξυγόνου οι τιμές των δυο καταλυτών συγκλίνουν στη τιμή: 95%, ποσοστό πολύ κοντά στο 100%, ενώ οι τιμές για τη μετατροπή του μεθανίου είναι: 30% για τον καταλύτη: 1,86%Na\_6%<sub>s</sub>CeZrTi και 25% για τον καταλύτη: 1,86% Li\_6%<sub>s</sub>CeZrTi.

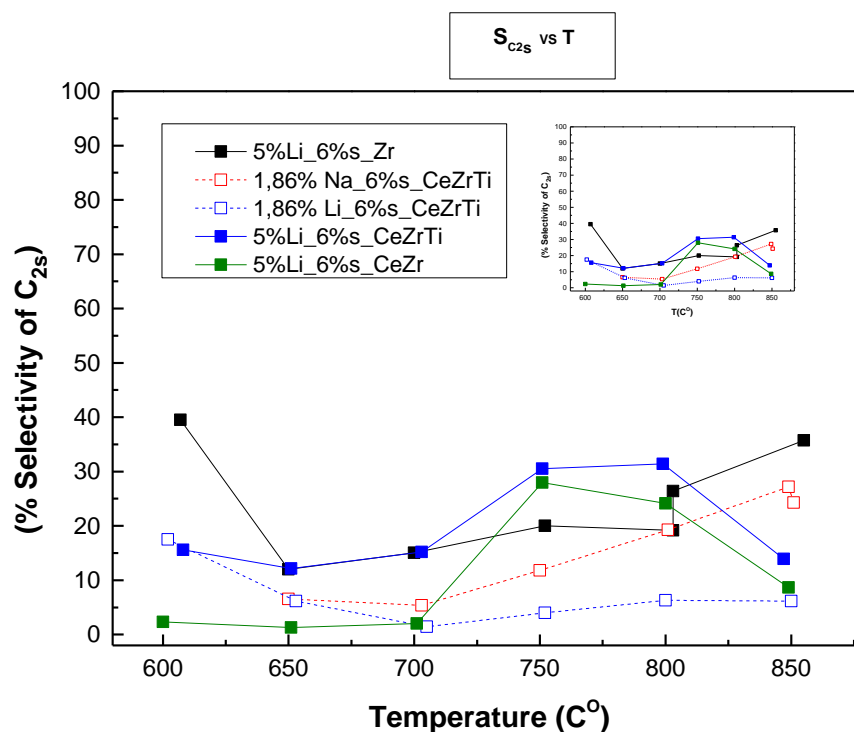


- **Διάγραμμα 4: Απόδοση υδρογονανθράκων ( $Y_{C_{2s}}$ ) συναρτήσει θερμοκρασίας (T)**



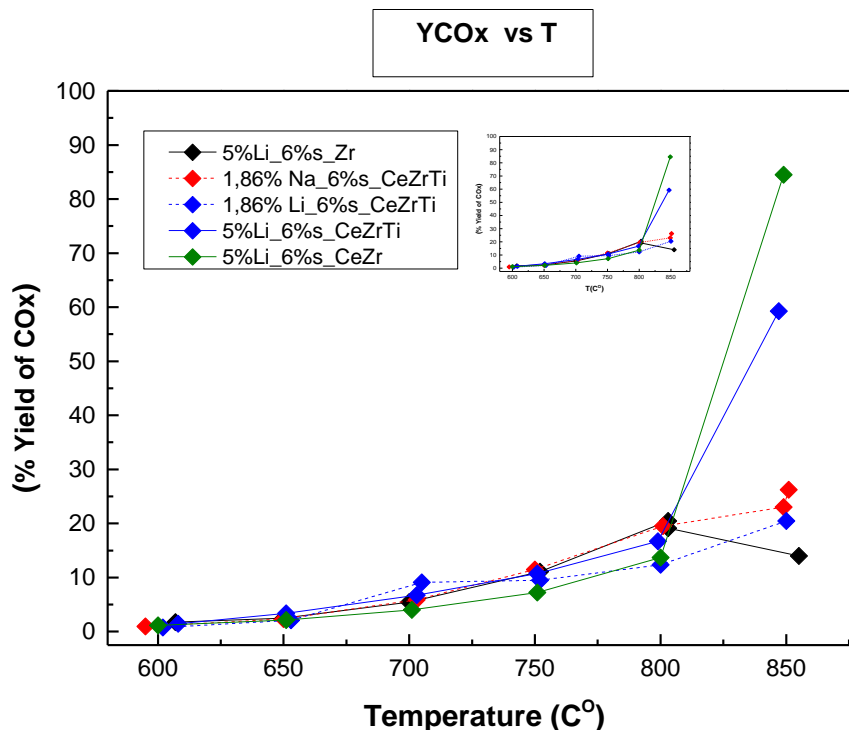
**Παρατηρήσεις:** Με βάση το διάγραμμα 4 παρατηρείται ότι όλοι οι καταλύτες σημειώνουν εξαιρετικά χαμηλές αποδόσεις, οι οποίες μόλις αγγίζουν το 10%, ενώ ο καταλύτης: 1,86%Li\_6%NaCeZrTi έχει σχεδόν μηδενική απόδοση.

- **Διάγραμμα 5: Εκλεκτικότητα υδρογονανθράκων ( $S_{C_{2s}}$ ) συναρτήσει θερμοκρασίας (T)**



**Παρατηρήσεις:** Σύμφωνα με το παρά πάνω διάγραμμα δεν παρατηρούνται εξαιρετικά υψηλά ποσοστά εκλεκτικότητας σε υδρογονάνθρακες ( $C_{2s}$ ) και για τους πέντε καταλύτες, με τον καταλύτη: 5%Li\_6%s\_Zr να εμφανίζει το υψηλότερο ποσοστό: 40%, ενώ ο καταλύτης: 1,86%Li\_6%s\_CeZrTi να εμφανίζει ποσοστό μόλις: (1-2)%. Ακολουθώντας είναι ο καταλύτης: 5%Li\_6%s\_CeZr με τιμή: 5%, ο καταλύτης: 5%Li\_6%s\_CeZrTi με τιμή περίπου ίση με: 12% και τέλος ο καταλύτης: 1,86%Na\_6%s\_CeZrTi με τιμή περίπου ίση με: 25%.

- **Διάγραμμα 6: Απόδοση Οξειδίων του άνθρακα ( $Y_{COx}$ ) συναρτήσει θερμοκρασίας (T)**

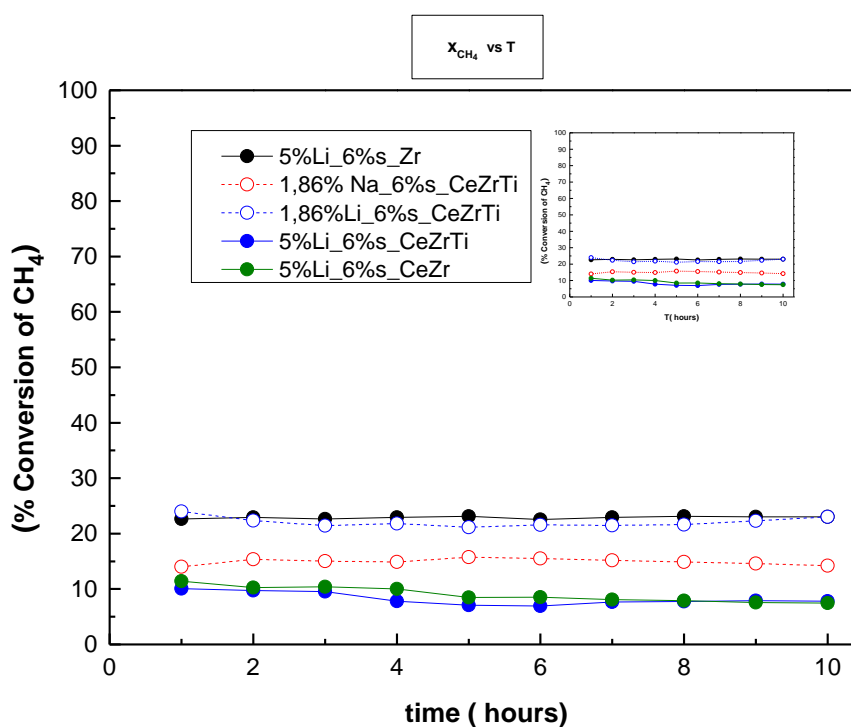


**Παρατηρήσεις:** Σύμφωνα με το παρά πάνω διάγραμμα οι αποδόσεις των οξειδίων του άνθρακα ορισμένων καταλυτών είναι πολύ υψηλές, γεγονός το οποίο δεν είναι επιθυμητό, εφόσον ο στόχος των καταλυτών είναι να μειώσουν τους συγκεκριμένους ρύπους, ενώ οι υπόλοιποι καταλύτες παρουσιάζουν καλύτερες αποδόσεις. Πιο συγκεκριμένα οι υψηλότερες τιμές εμφανίζονται στους καταλύτες: 5%Li\_6%Na\_CeZr και 5%Li\_6%Na\_CeZrTi, με τιμές: 90% και 60% αντιστοίχως, ενώ οι υπόλοιποι καταλύτες εμφανίζουν τις εξείς τιμές: 20% για τον καταλύτη: 1,86%Na\_6%Na\_CeZrTi,  $\approx$  15% για τον καταλύτη: 1,86%Li\_6%Na\_CeZrTi και τέλος:  $\approx$  10% για τον καταλύτη: 5%Li\_6%Na\_Zr.

### Διαγράμματα Σταθερότητας (Stability)

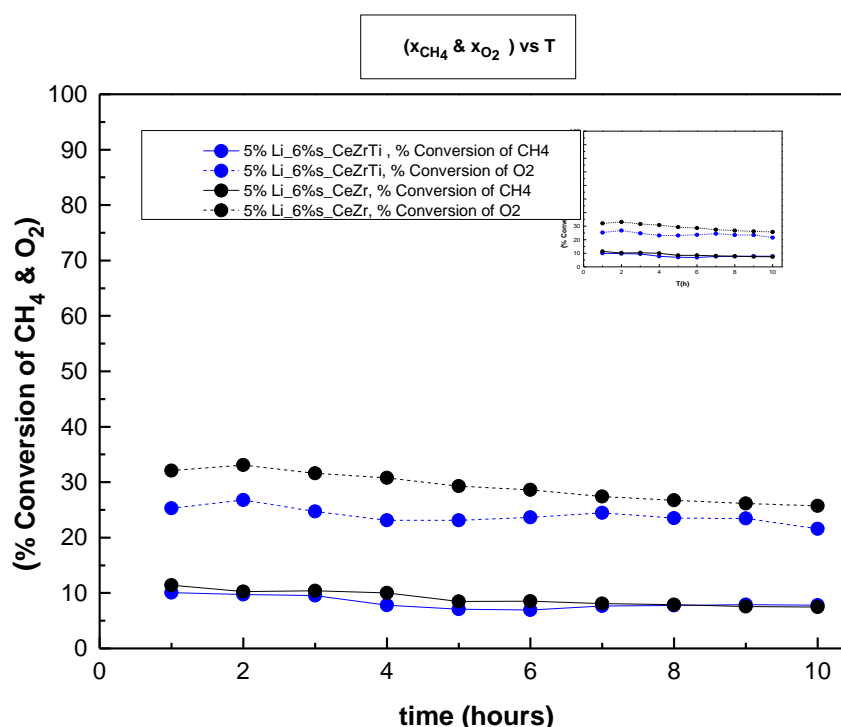
Για όλα τα παρακάτω διαγράμματα ισχύει ότι  $F_{in} = 15\text{cc/min}$ ,  $m_{cat} = 50\text{mg}$  και ότι  $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

- **Διάγραμμα 7: Μετατροπή μεθανίου ( $x_{CH_4}$ ) συναρτήσει θερμοκρασίας (T)**



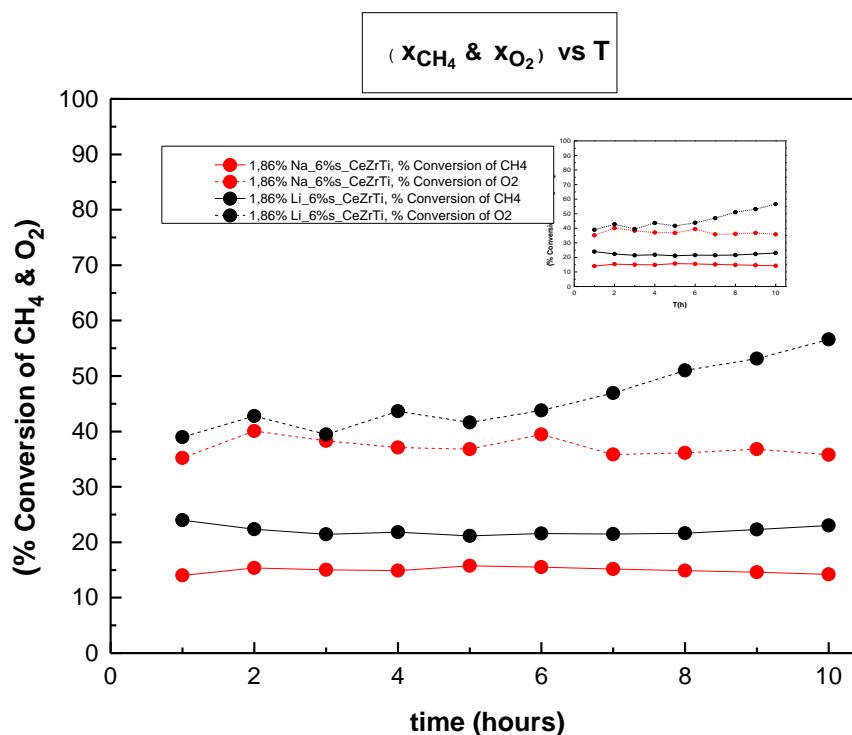
**Παρατηρήσεις:** Σύμφωνα με το διάγραμμα 7 οι μετατροπές σε μεθάνιο συναρτήσει του χρόνου είναι σχετικά χαμηλές με υψηλότερες τιμές να εμφανίζουν οι καταλύτες: 5%Li\_6%s\_Zr και 1,86%Li\_6%s\_CeZrTi, με ποσοστά περίπου ίσα με: 25%. Ακολούθως είναι ο καταλύτης: 1,86% Na\_6%s\_CeZrTi με ποσοστό περίπου ίσο με: 15%, ενώ τέλος οι καταλύτες: 5%Li\_6%s\_CeZr και 5%Li\_6%s\_CeZrTi εμφανίζουν τα χαμηλότερα ποσοστά, τα οποία ισούται με την τιμή του 10%.

- **Διάγραμμα 8: Μετατροπή μεθανίου ( $x_{CH_4}$ ) και οξυγόνου ( $x_{O_2}$ ) συναρτήσει θερμοκρασίας (T), Καταλύτες: 5% Li\_6% s\_CeZrTi & 5% Li\_6% s\_CeZr**



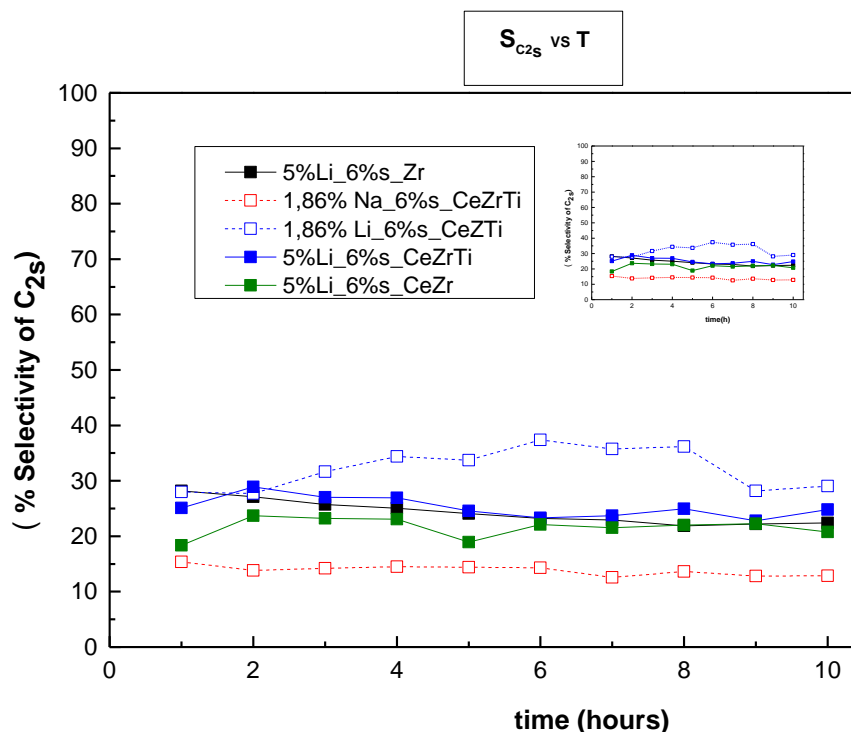
**Παρατηρήσεις:** Στο παρά πάνω διάγραμμα αποτυπώνονται οι μετατροπές του μεθανίου και του οξυγόνου συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες: 5%Li\_6%\_sCeZr και 5%Li\_6%\_sCeZrTi. Οι μετατροπές του οξυγόνου είναι μεγαλύτερες συγκριτικά με τις μετατροπές του μεθανίου και για τους δυο καταλύτες, με τη μετατροπή του οξυγόνου για τον καταλύτη: 5%Li\_6%\_sCeZrTi να είναι ελαφρώς μεγαλύτερη ( $\approx 30\%$ ) από την αντίστοιχη τιμή του καταλύτη: 5%Li\_6%\_sCeZr ( $\approx 25\%$ ), ενώ οι τιμές για τη μετατροπή του μεθανίου είναι περίπου ίδιες και για τους δυο καταλύτες ( $\approx 10\%$ ). Αξίζει να σημειώσουμε ότι και για τα δύο υλικά μας μειώνεται ελαφρώς το ποσοστό μετατροπής.

- **Διάγραμμα 9: Μετατροπή μεθανίου ( $x_{CH_4}$ ) και οξυγόνου ( $x_{O_2}$ ) συναρτήσει θερμοκρασίας (T), Καταλύτες: 1,86% Na\_6%\_s\_CeZrTi & 1,86% Li\_6%\_s\_CeZrTi**



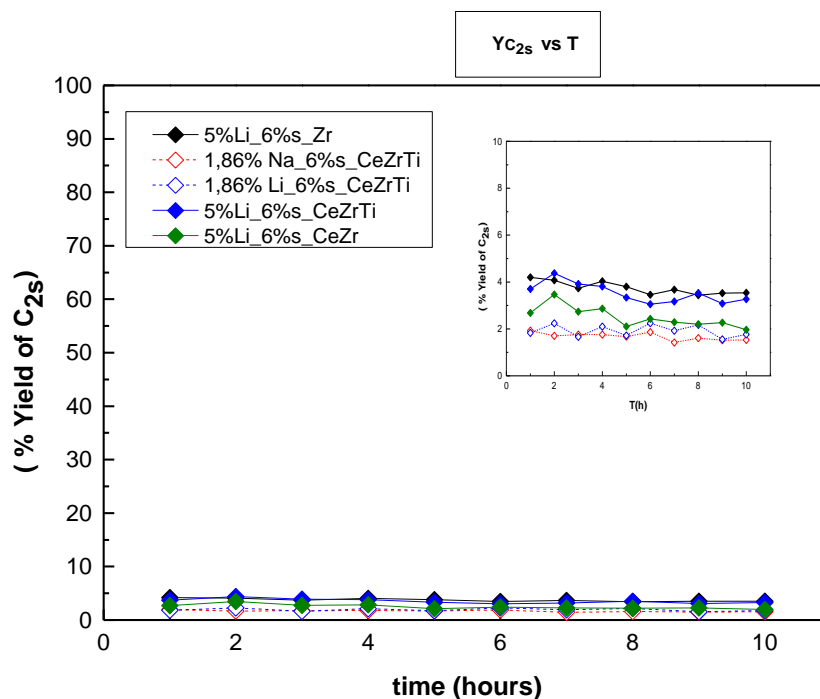
**Παρατηρήσεις:** Ομοίως με το διάγραμμα 8, αλλά και το αντίστοιχο διάγραμμα: 3 για τα πειράματα έναυσης (Light off), το διάγραμμα 9 έχει υψηλότερες τιμές για τις μετατροπές του οξυγόνου συγκριτικά με τις τιμές της μετατροπής του μεθανίου και για τον καταλύτη: 1,86%Na\_6%\_sCeZrTi αλλά και για τον καταλύτη: 1,86% Li\_6%\_sCeZrTi. Πιο συγκεκριμένα η μετατροπή του οξυγόνου για τον καταλύτη: 1,86%Li\_6%\_sCeZrTi είναι ελαφρώς μεγαλύτερη ( $\approx 60\%$ ) από την αντίστοιχη τιμή του καταλύτη: 1,86%Na\_6%\_sCeZr ( $\approx 33\%$ ), ενώ οι τιμές για τη μετατροπή του μεθανίου είναι  $\approx 22\%$  για τον καταλύτη: 1,86% Li\_6%\_sCeZrTi και για τον καταλύτη: 1,86%Na\_6%\_sCeZr είναι  $\approx 15\%$ .

- **Διάγραμμα 10:** Εκλεκτικότητα υδρογονανθράκων ( $S_{C_{2S}}$ ) συναρτήσει θερμοκρασίας (T)



**Παρατηρήσεις:** Με βάση το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούνται σχετικά χαμηλές εκλεκτικότητες σε υδρογονάνθρακες ( $C_{2S}$ ), με τον καταλύτη: 1,86%Li\_6%Na\_CeZrTi να παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή: 30% και τον καταλύτη: 1,86%Na\_6%Na\_CeZrTi να παρουσιάζει την χαμηλότερη τιμή, η οποία ισούται περίπου με: 12%. Ακολουθώντας είναι οι καταλύτες: 5%Li\_6%Na\_CeZrTi, 5%Li\_6%Na\_Zr και 5%Li\_6%Na\_CeZr με περίπου ίδιο ποσοστό, το οποίο ισούται με: 20%.

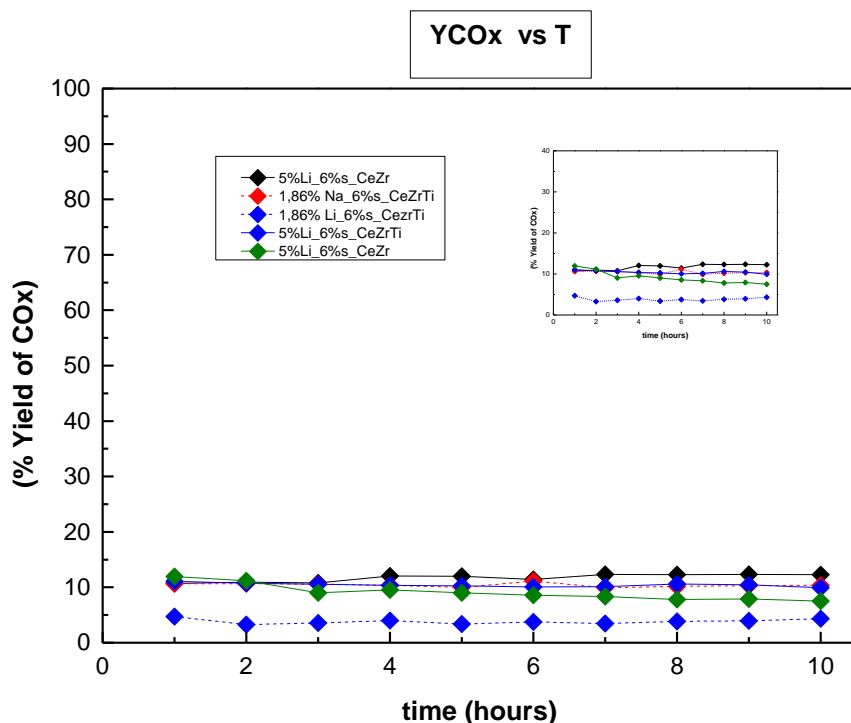
- **Διάγραμμα 11: Απόδοση υδρογονανθράκων ( $Y_{C_{2s}}$ ) συναρτήσει θερμοκρασίας (T)**



**Παρατηρήσεις:** Σύμφωνα με το παρά πάνω διάγραμμα δεν παρατηρούνται υψηλά ποσοστά αποδόσεων για τους υδρογονάνθρακες ( $C_{2s}$ ), με την υψηλότερη τιμή να ισούται περίπου με: 4% και να αντιστοιχεί στον καταλύτη: 5%Li\_6%<sub>s</sub>\_CeZrTi. Ακολούθως είναι ο καταλύτης: 5%Li\_6%<sub>s</sub>\_CeZrTi με τιμή πολύ κοντά στο 4%, όπως και ο προηγούμενος καταλύτης, ενώ οι υπόλοιποι καταλύτες 5%Li\_6%<sub>s</sub>\_CeZr, 1.86%Li\_6%<sub>s</sub>\_CeZrTi και 1.86%Na\_6%<sub>s</sub>\_CeZrTi εμφανίζουν τιμή περίπου ίση με 2%.



- **Διάγραμμα 12: Απόδοση Οξειδίων του άνθρακα ( $Y_{CO_x}$ ) συναρτήσει θερμοκρασίας (T)**



**Παρατηρήσεις:** Με βάση το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούνται χαμηλές αποδόσεις σε οξείδια του άνθρακα ( $CO_x$ ), με την υψηλότερη τιμή να τη παρουσιάζει ο καταλύτης: 5% Li\_6%CeZr ( $\approx 15\%$ ) και την χαμηλότερη τιμή ο καταλύτης: 1,86 %Li\_6%CeZrTi ( $\approx 10\%$ ).

## Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα

Στη παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν δυο σειρές πειραμάτων, (της έναυσης (Light off) και της σταθερότητας (Stability) σε πέντε καταλύτες προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα όσον αφορά:

- ✓ τα ποσοστά της μετατροπής του μεθανίου και του οξυγόνου σε αιθυλένιο και αιθάνιο
- ✓ την εκλεκτικότητα και την απόδοση ως προς το αιθυλένιο και το αιθάνιο ( $C_{2s}$ ).

Ο στόχος και των δυο πειραμάτων είναι να σημειωθεί υψηλή εκλεκτικότητα σε αιθυλένιο και αιθάνιο (άνω του 80%), με ταυτόχρονα μικρή μετατροπή μεθανίου ( $\approx 20\%$ ) και απόδοση σε  $C_{2s}$  : (30-35)%

Στα πρώτη σειρά πειραμάτων, στα πειράματα έναυσης (Light off) η θερμοκρασία αυξάνεται σταδιακά, ανά  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ξεκινώντας από τους  $600^{\circ}\text{C}$  και φτάνοντας στους  $850^{\circ}\text{C}$ . Επομένως τα συγκεκριμένα πειράματα διεξήχθησαν με σκοπό να εξετασθεί η συμπεριφορά των καταλυτών καθώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία από τους  $600^{\circ}\text{C}$  έως τους  $850^{\circ}\text{C}$ .

Ενώ η δεύτερη σειρά πειραμάτων, τα πειράματα σταθερότητας (Stability) πραγματοποιήθηκαν υπό τη σταθερή θερμοκρασία των  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  για να εξεταστεί η συμπεριφορά των καταλυτών υπό σταθερή θερμοκρασία καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης.

### 1<sup>ο</sup> Συμπέρασμα: [Για τη παράμετρο της μετατροπής ( $x$ , Conversion)]

Παρατηρώντας τα διαγράμματα 1-3 για τα πειράματα της έναυσης και τα διαγράμματα 7-9 για τα πειράματα σταθερότητας, εύκολα δημιουργείται το συμπέρασμα ότι και στα δυο παρά πάνω πειράματα οι μετατροπές του οξυγόνου είναι αρκετά μεγαλύτερες σε σχέση με τις μετατροπές του μεθανίου, με τις τιμές των μετατροπών του οξυγόνου των πειραμάτων έναυσης να υπερέχουν των αντιστοίχων τιμών των πειραμάτων σταθερότητας. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα ήταν αναμενόμενο κυρίως λόγω της οξείδωσης των επιθυμητών προϊόντων της OCM, δηλαδή του αιθυλενίου και του αιθανίου σε μη επιθυμητά προϊόντα  $\text{CO}_x(\text{CO}/\text{CO}_2)$ , τα οποία είναι θερμοδυναμικά σταθερά.

Επομένως τα πειράματα σταθερότητας εμφανίζουν καλύτερα αποτελέσματα συγκριτικά με τα πειράματα έναυσης όσο αφορά τις τιμές των ποσοστών της μετατροπής του μεθανίου και του οξυγόνου.

## **2<sup>ο</sup> Συμπέρασμα: [Για τη παράμετρο της εκλεκτικότητας (S, Selectivity)]**

Όσον αφορά τις εκλεκτικότητες των καταλυτών, παρατηρώντας το διάγραμμα 5 για τα πειράματα της έναυσης και το διάγραμμα 10 για τα πειράματα της σταθερότητας δεν σημειώνονται ικανοποιητικές τιμές στα ποσοστά της εκλεκτικότητας. Ωστόσο το μεγαλύτερο ποσοστό εμφανίζεται στα πειράματα έναυσης για τον καταλύτη: 5%Li\_6%<sub>s</sub>\_Zr, με τιμή περίπου ίση με 40%, ενώ ακολουθεί ο καταλύτης: 1,86%Na\_6%<sub>s</sub>\_CeZrTi, με τιμή περίπου ίση με 25%. Αντιθέτως τα πειράματα σταθερότητας έχουν ως μεγαλύτερη τιμή το ποσοστό 30% για τον καταλύτη: 1,86%Li\_6%<sub>s</sub>\_CeZrTi και 20% για τους καταλύτες: 5%Li\_6%<sub>s</sub>\_CeZrTi και 5%Li\_6%<sub>s</sub>\_CeZr.

Άρα τα πειράματα έναυσης εμφανίζουν υψηλότερες εκλεκτικότητες σε αιθυλένιο και αιθάνιο από τα πειράματα σταθερότητας και συγκεκριμένα για τον καταλύτη: 5%Li\_6%<sub>s</sub>\_Zr.

## **3<sup>ο</sup> Συμπέρασμα: [Για τη παράμετρο της απόδοσης (Y, Yield)]**

Για τις αποδόσεις ως προς υδρογονάνθρακες (C<sub>2s</sub>), δηλαδή ως προς αιθυλένιο και αιθάνιο, δεν παρατηρούνται ικανοποιητικά αποτελέσματα, όπως φαίνεται στα διαγράμματα 5 και 11 για τα πειράματα έναυσης και σταθερότητας αντιστοίχως. Πιο συγκεκριμένα στα πειράματα έναυσης τα ποσοστά όλων των καταλυτών μόλις που αγγίζουν τι τιμή του 10%, με εξαίρεση τον καταλύτη: 5%Li\_6%<sub>s</sub>\_Zr που έχει σχεδόν μηδενικό ποσοστό. Παρομοίως και τα πειράματα σταθερότητας εμφανίζουν χαμηλά ποσοστά ως προς υδρογονάνθρακες, με ποσοστά 15% για τον καταλύτη: 5%Li\_6%<sub>s</sub>\_CeZr και μόλις 4% για τον καταλύτη: 5%Li\_6%<sub>s</sub>\_Zr.

Ο κύριος λόγος για τον οποίο οι αποδόσεις των καταλυτών είναι αρκετά χαμηλές είναι επειδή σε ορισμένες περιπτώσεις καταλυτών που έχουν ενισχυθεί με λίθιο (Li) ή νάτριο (Na) παρατηρείται μείωση της σταθερότητας τους, από την οποία επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό η απόδοση του καταλύτη. Πιο συγκεκριμένα η σταθερότητα μειώνεται, διότι χάνεται η συνέργεια μεταξύ των αλκαλικών μετάλλων που έχουν χρησιμοποιηθεί ως ενισχυτές και των καταλυτών που πραγματοποιείται η προσθήκη.

Ο κύριος λόγος για τον οποίο οι αποδόσεις είναι χαμηλές

Ωστόσο τα ποσοστά ως προς τα οξείδια του άνθρακα παρουσιάζουν εμφανώς καλύτερα αποτελέσματα, διότι οι τιμές τους είναι χαμηλές, το οποίο είναι και το επιθυμητό προκειμένου να μην υπάρχει παραγωγικότητα σε οξείδια του άνθρακα CO<sub>x</sub>(CO/CO<sub>2</sub>). Αναλυτικότερα για τα πειράματα έναυσης παρατηρείται από το διάγραμμα 6 το ποσοστό: 10% για τον καταλύτη: 5%Li\_6%<sub>s</sub>\_Zr και για τα πειράματα σταθερότητας παρατηρείται από το διάγραμμα 12 το ποσοστό: 15% για τον καταλύτη: 5%Li\_6%<sub>s</sub>\_CeZr.

### Τελικό Συμπέρασμα:

Εν κατακλείδι λοιπόν συμπεραίνεται ότι ως προς τη μετατροπή του μεθανίου σε αιθυλένιο και αιθάνιο και τη μετατροπή του οξυγόνου σε οξείδια του άνθρακα  $\text{CO}_x$  ( $\text{CO}/\text{CO}_2$ ), διότι έχουν αισθητά μικρότερες τιμές, οι οποίες είναι και οι επιθυμητές. Όσον αφορά τα ποσοστά της μετατροπής του μεθανίου ανήκουν στους καταλύτες: 5%Li\_6% $\text{s}$ \_CeZr και 5%Li\_6% $\text{s}$ \_CeZrTi, με ποσοστό περίπου ίσο με 10%, ενώ όσον αφορά τα ποσοστά μετατροπής του οξυγόνου εμφανίζονται στον καταλύτη: 5%Li\_6% $\text{s}$ \_CeZr, με τιμή περίπου ίση με 25%.

Ενώ αναφορικά με τα ποσοστά της εκλεκτικότητας ως προς υδρογονάνθρακες:  $\text{C}_{2\text{s}}$  και τις αποδόσεις των καταλυτών σε υδρογονάνθρακες:  $\text{C}_{2\text{s}}$  και οξείδια του άνθρακα:  $\text{CO}_x$  ( $\text{CO}/\text{CO}_2$ ), ο καταλύτης 5%Li\_6% $\text{s}$ \_Zr έχει ποσοστό εκλεκτικότητας ίσο με 40%, ενώ όλοι οι καταλύτες με εξαίρεση τον καταλύτη 1,86%Li\_6% $\text{s}$ \_CeZrTi, έχουν απόδοση ως προς υδρογονάνθρακες: μόλις 10% . Τέλος ο καταλύτης 5%Li\_6% $\text{s}$ \_Zr έχει απόδοση ως προς οξείδια του άνθρακα: μόλις 10%. Με βάση λοιπόν τα παρά πάνω δημιουργείται εύκολα το συμπέρασμα ότι καλύτερα αποτελέσματα παρουσίασαν οι καταλύτες που έχουν ως προωθητή το λίθιο (Li), παρά όσοι έχουν ως προωθητή το νάτριο (Na).

Ο κύριος λόγος για τον οποίο η αντίδραση OCM έχει χαμηλές αποδόσεις σε υδρογονάνθρακες είναι επειδή από τη φύση της ως αντίδραση έχει ορισμένους θερμοδυναμικούς και κινητικούς περιορισμούς, οι οποίοι οδηγούν σε χαμηλές αποδόσεις σε υδρογονάνθρακες ( $\text{C}_{2\text{s}}$ ), εμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο την εύκολη εφαρμογή της στη βιομηχανία.

Αναλυτικότερα, οι θερμοδυναμικοί περιορισμοί συνοψίζονται ως εξής:

- ✓ Ο σχηματισμός των ενώσεων των  $\text{CO}_x$  και
- ✓ Είναι μια πολύ εξώθερμη αντίδραση και ως εκ τούτου δημιουργούνται ζώνες υψηλής θερμοκρασίας (hot spots), όπου πραγματοποιούνται αντιδράσεις υψηλής οξείδωσης.

Επιπλέον, οι κινητικοί περιορισμοί είναι οι εξής:

- ✓ Ο σχηματισμός των μη επιθυμητών ενώσεων των  $\text{CO}_x$  είναι γρηγορότερος από τον αντίστοιχο σχηματισμό των επιθυμητών προϊόντων, δηλαδή των υδρογονανθράκων ( $\text{C}_{2\text{s}}$ ) και

Για να ξεπεραστούν οι συγκεκριμένοι περιορισμοί είναι απαραίτητο λοιπόν να σχεδιαστούν καινοτόμοι καταλύτες καθώς και τύποι αντιδραστήρων για την OCM,

με κύρια κριτήρια: τη μερική πίεση του οξυγόνου και τον έλεγχο της θερμοκρασίας. [45]

### Προτάσεις Για Το Μέλλον:

Εφόσον τα αποτελέσματα μετά τη διεξαγωγή των πειραμάτων δεν είναι ικανοποιητικά, είναι επιτακτική η ανάγκη να διεξαχθούν επιπλέον έρευνες για να βελτιωθεί η απόδοση και η εκλεκτικότητα της OCM, προκειμένου να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανική κλίμακα.

Οι περισσότερες έρευνες εστιάζουν κυρίως στο υλικό από το οποίο αποτελείται ο καταλύτης καθώς και στον εξοπλισμό του αντιδραστήρα, αλλά και τις συνθήκες υπό τις οποίες θα διεξαχθεί η αντίδραση. Αναλυτικότερα οι προτεινόμενες προτάσεις για το μέλλον είναι οι εξής:

#### ➤ Αλλαγές στο υλικό του καταλύτη:

- ✓ Μια ομάδα καταλυτών που έχει δώσει αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα είναι οι **καταλύτες του  $\text{La}_2\text{O}_3$** , οι οποίοι είναι σε μεγάλο βαθμό βιώσιμοι. Η καταλυτική τους ενεργότητα και η απόδοση τους μπορεί να αυξηθεί με την ενίσχυση τους είτε με αλκάλια είτε με αλκαλικά μέταλλα (Sr, Mg, Ca) είτε με  $\text{CeO}_2$ . Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η απόδοση του ενισχυμένου καταλύτη Sr –  $\text{La}_2\text{O}_3$  με Sr, η οποία ισούται με 17% σε θερμοκρασία 1073K.
- ✓ Ένας ακόμη υποσχόμενος καταλύτης για την αντίδραση OCM είναι ο **καταλύτης  $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$** , ο οποίος αρχικά μελετήθηκε από τους ερευνητές Wu και Jiang και κατόπιν ξανά μελετήθηκε λεπτομερώς από τους Wang, Yu και Palermo. Με τον συγκεκριμένο καταλύτη δίνεται η δυνατότητα να παρατηρηθεί ποσοστό 80% σε εκλεκτικότητα  $\text{C}_{2s}$  με ταυτόχρονη μετατροπή μεθανίου 20% κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της αντίδρασης. [41,43]

#### ➤ Αλλαγές στη διάταξη του αντιδραστήρα:

- ✓ Πολλές μελέτες προτείνουν τους αντιδραστήρες μεμβράνης (Membrane reactors) ως μια πολύ καλή επιλογή για την αντίδραση OCM. Ο συγκεκριμένος τύπος αντιδραστήρα ευνοεί τη συνεχόμενη ροή πολύ μικρών ποσοτήτων οξυγόνου διαμέσου της μεμβράνης, διοχετεύοντας με αυτόν τον τρόπο το οξυγόνο στη ζώνη αντίδρασης προκειμένου να ενεργοποιηθεί σταδιακά το μεθάνιο και να περιοριστούν οι καύσεις των μη επιθυμητών προϊόντων. Επίσης ο **αντιδραστήρας σταθερής κλίνης με μεμβράνες (packed-bed membrane reactor)** προτιμάται περισσότερο για την OCM, διότι από μελέτες που έγιναν είχαν ως αποτέλεσμα πολύ καλές αποδόσεις της τάξεως του 60%, ενώ οι αντιδραστήρες μεμβράνης διευκολύνουν τον

έλεγχο της θερμότητας (πολύ βασική παράμετρος για την αντίδραση OCM). [41]

- ✓ Ένας άλλος προτεινόμενος τύπος αντιδραστήρα είναι ο αντιδραστήρας, ο οποίος πραγματοποιεί διαχωρισμό του αέρα με ανακύκλωση (GRRS, gas recycle reactor separator). Προτάθηκε από τους Jiang κ.α, ενώ έχει τεθεί σε εφαρμογή τόσο σε αντιδραστήρα πλήρους ανάμιξης (batch), με αποδόσεις σε  $C_{2s}$  κατά 88%, όσο και σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας (CSTR), με αποδόσεις σε  $C_{2s}$  άνω του 53%. [43]
- ✓ Τέλος ένας ακόμα προτεινόμενος τύπος αντιδραστήρα είναι ο προσομοιωμένος χρωματογραφικός αντιδραστήρας αντιρροής κινούμενης κλίνης (SCMBCR, simulated countercurrent moving bed chromatographic reactor). Με τον συγκεκριμένο τύπο αντιδραστήρα παρατηρήθηκε σημαντική βελτίωση στην απόδοση των υδρογονανθράκων ( $\approx 50\%$ ), λόγω του μερικού διαχωρισμού και της απομάκρυνσης τους από το μεθάνιο και το οξυγόνο, τα οποία δεν αντέδρασαν κατά τη διεξαγωγή της αντίδρασης. [40]

#### ➤ Αλλαγή στις συνθήκες τις αντίδρασης

- ✓ Μια πρόταση είναι να πραγματοποιηθεί **υψηλή αραίωση στη τροφοδοσία** κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της αντίδρασης OCM σε αντιδραστήρα, με τη χρήση καταλύτη, ο οποίος να έχει ως βάση το λίθιο (Li). Με την συγκεκριμένη αλλαγή στις συνθήκες έχουν παρατηρηθεί, βάση μελετών, άνω του 19%, αλλά ως και σήμερα οι συγκεκριμένες συνθήκες δεν μπορούν να εφαρμοστούν εύκολα σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας. Άρα είναι ανάγκη να πραγματοποιηθούν περισσότερα πειράματα σε εργαστηριακή κλίμακα, τα οποία να είναι σε θέση να τεθούν μετέπειτα σε εφαρμογή και σε βιομηχανική κλίμακα.
- ✓ Επίσης άλλη μια αλλαγή που θα μπορούσε να γίνει στις συνθήκες υπό τις οποίες διεξάγεται η αντίδραση είναι να **λειτουργήσουν οι αντιδραστήρες υπό υψηλές πιέσεις**. Έχει επισημανθεί από τη βιβλιογραφία ότι προκειμένου μια βιομηχανική διαδικασία να είναι οικονομικά βιώσιμη είναι απαραίτητο να υπάρχουν υψηλές πιέσεις, ωστόσο δεν υπάρχουν αρκετές μελέτες με στοιχεία για τη λειτουργία των αντιδραστήρων υπό υψηλές πιέσεις. Άρα είναι συνετό να πραγματοποιηθούν περισσότερες μελέτες και πειράματα με υψηλές πιέσεις, διότι ο κύριος στόχος της OCM είναι να εφαρμοστεί στη βιομηχανία προκειμένου να συμβάλλει στην αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και στην αύξηση της παραγωγής του

αιθυλενίου, το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την παραγωγή μεγάλου αριθμού βιομηχανικών χημικών προϊόντων. [42]

## Βιβλιογραφία

- 1) Γεντεκάκης, Ι, "Ατμοσφαιρική Ρύπανση, επιπτώσεις, έλεγχος & εναλλακτικές τεχνολογίες", Εκδόσεις, Κλειδάριθμος, 2<sup>η</sup> έκδοση, Πολυτεχνείο Κρήτης (2010)
- 2) Ζιώμας Γ, "Περιβαλλοντική Επιστήμη, Ατμόσφαιρα- Ατμοσφαιρική Ρύπανση", Ε.Μ.Π, Σχολή Χημικών Μηχανικών (Αθήνα, 2007),  
[file:///C:/Users/%CE%A0%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%B3%CE%B9%CF%8E%CF%84%CE%B1%20%CE%A0%CF%8C%CE%B3%CE%BA%CE%B1/Downloads/atmosfaira\\_atmosfairikh\\_rypansh%20\(2\).pdf](file:///C:/Users/%CE%A0%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%B3%CE%B9%CF%8E%CF%84%CE%B1%20%CE%A0%CF%8C%CE%B3%CE%BA%CE%B1/Downloads/atmosfaira_atmosfairikh_rypansh%20(2).pdf)
- 3) Γραμματική Γούλα, "Κινητική, ηλεκτροκινητική συμπεριφορά και ηλεκτροδιακά φαινόμενα καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτών σε κυψελίδες καυσίμου για αντιδράσεις που σχετίζονται με τον έλεγχο ρυπογόνων εκπομπών", Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα: Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά, Μάιος 2009,  
[file:///C:/Users/%CE%A0%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%B3%CE%B9%CF%8E%CF%84%CE%B1%20%CE%A0%CF%8C%CE%B3%CE%BA%CE%B1/Downloads/Kinitiki\\_ilektrokinitiki\\_symperifora\\_kai\\_ilektrodiaka\\_fainomena\\_kainotomwn\\_ilektrokatalytwn\\_se\\_kypselides\\_kaysimoy\\_gia\\_anti\\_draseis\\_poy\\_sxetizontai\\_me\\_ton\\_elegxo\\_rypogonwn\\_ekpompwn.pdf](file:///C:/Users/%CE%A0%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%B3%CE%B9%CF%8E%CF%84%CE%B1%20%CE%A0%CF%8C%CE%B3%CE%BA%CE%B1/Downloads/Kinitiki_ilektrokinitiki_symperifora_kai_ilektrodiaka_fainomena_kainotomwn_ilektrokatalytwn_se_kypselides_kaysimoy_gia_anti_draseis_poy_sxetizontai_me_ton_elegxo_rypogonwn_ekpompwn.pdf)
- 4) M.A.K Khalil "Non- CO2 Greenhouse Gases in the Atmosphere", Annual Review of Energy and the Environment Volume 24,(1999),  
<https://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.energy.24.1.645>
- 5) Rudolf Braun, Andrew McFrlan, Jens Bo Holm-Nielsen, David Baxter, Jukka Rintala, et.al., "Biogas upgrading technologies-development and innovations", IEA Bioenergy,(October 2009),  
[https://www.researchgate.net/profile/Arthur\\_Wellinger/publication/285649841\\_Task\\_37\\_-\\_Biogas\\_upgrading\\_to\\_vehicle\\_fuel\\_standards\\_and\\_grid\\_injection/links/5e9458515626ca85559/Task-37-Biogas-upgrading-to-vehicle-fuel-standards-and-grid-injection.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Arthur_Wellinger/publication/285649841_Task_37_-_Biogas_upgrading_to_vehicle_fuel_standards_and_grid_injection/links/5e9458515626ca85559/Task-37-Biogas-upgrading-to-vehicle-fuel-standards-and-grid-injection.pdf)
- 6) E. Ahlonsou, Y.Ding, D.SCHIMEL,A.P.M Baede, Chapter 1: "The Climate System : an Overview", IPCC : TAR Climate Change 2001: The Scientific Basis, Review Editors : B. Bolin, S.Pollonais,  
<https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/TAR-01.pdf>

- 7) Επίσημος Ιστότοπος της Ευρωπαϊκής Ένωσης, [https://ec.europa.eu/clima/change/causes\\_el](https://ec.europa.eu/clima/change/causes_el)
- 8) EPA, Οργανισμός Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases>
- 9) My climate , <https://www.myclimate.org/information/faq/faq-detail/what-are-greenhouse-gases/>
- 10) Θεοχάρης Τσούτσος, Ιωάννης Ν. Κανάκης, "Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, Τεχνολογίες & Περιβάλλον", Εκδόσεις, Παπασωτηρίου, Πολυτεχνείο Κρήτης (2013)
- 11) Ε.Λόης, "Η Πολιτική Της Ελλάδος Για Το Φυσικό Αέριο Και Τα Πετρελαιοειδή", ΕΜΠ, Τμήμα Χημικών Μηχανικών , Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων Και Λιπαντικών, (2016), [file:///C:/Users/%CE%A0%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%B3%CE%B9%CF%8E%CF%84%CE%B1%20%CE%A0%CF%8C%CE%B3%CE%BA%CE%B1/Downloads/%CE%97%20%CE%A0%CE%BF%CE%BB%CE%B9%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AE%20%CF%84%CE%B7%CF%82%20%CE%95%CE%BB%CE%BB%CE%AC%CE%B4%CE%B1%CF%82%20%CE%B3%CE%B9%CE%B1%20%CF%84%CE%BF%20%CE%A6%CF%85%CF%83%CE%B9%CE%BA%CF%8C%20%CE%91%CE%AD%CF%81%CE%B9%CE%BF%20%CE%BA%CE%B1%CE%B9%20%CF%84%CE%B1%20%CE%A0%CE%B5%CF%84%CF%81%CE%B5%CE%BB%CE%B1%CE%B9%CE%BF%CE%B5%CE%B9%CE%B4%CE%AE%20\(2\).pdf](file:///C:/Users/%CE%A0%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%B3%CE%B9%CF%8E%CF%84%CE%B1%20%CE%A0%CF%8C%CE%B3%CE%BA%CE%B1/Downloads/%CE%97%20%CE%A0%CE%BF%CE%BB%CE%B9%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AE%20%CF%84%CE%B7%CF%82%20%CE%95%CE%BB%CE%BB%CE%AC%CE%B4%CE%B1%CF%82%20%CE%B3%CE%B9%CE%B1%20%CF%84%CE%BF%20%CE%A6%CF%85%CF%83%CE%B9%CE%BA%CF%8C%20%CE%91%CE%AD%CF%81%CE%B9%CE%BF%20%CE%BA%CE%B1%CE%B9%20%CF%84%CE%B1%20%CE%A0%CE%B5%CF%84%CF%81%CE%B5%CE%BB%CE%B1%CE%B9%CE%BF%CE%B5%CE%B9%CE%B4%CE%AE%20(2).pdf)
- 12) T.R Christy, R.A. Clarke, G.V. Gruz, J.Jouzel, M.E. Mann, et.al, Chapter 2: "Observed Climate Variability and Change ", IPCC : TAR Climate Change 2001: The Scientific Basis, Review Editors : R. Hallgren, B. Nyenz, <https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/TAR-02.pdf>
- 13) Γεντεκάκης Ι, "Ατμοσφαιρική Ρύπανση , Σύνοψη Περιγραφή", Τεχνολογίες Επεξεργασίας Αερίων Εκπομπών, Technical University of Crete, School of Environmental Engineering, Lab. Of Physics Chemistry & Chemical Processes, <https://www.pccplab.tuc.gr/el/ekpaideysi/proptychiako-epipedo>
- 14) L.D. Danny Harvey, "A guide to global warming potentials", ResearchGate, [https://www.researchgate.net/publication/222445794\\_A\\_guide\\_to\\_global\\_warming\\_potentials\\_GWPs](https://www.researchgate.net/publication/222445794_A_guide_to_global_warming_potentials_GWPs)
- 15) "Ορθολογική και Αειφορική Διαχείριση Ενέργειας, Φυσικό Αέριο", National Technical University of Athens, School of Chemical Engineering, Section 2: Process Analysis and Plant Design/ Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφορών, <file:///C:/Users/%CE%A0%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%B3%CE%B9%CF%8E%CF%84%CE%B1%20%CE%A0%CF%8C%CE%B3%CE%BA%CE%B1/Downloads/Presentation%20natural%20gas.pdf>
- 16) Δ. Σ. Αχιλιάς, Ι. Ελευθεριάδης, Ν. Νικολαΐδης, "Βιομηχανική Οργανική Χημεία", ΑΠΘ,



- [file:///C:/Users/%CE%A0%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%B3%CE%B9%CF%8E%CF%84%CE%B1%20%CE%A0%CF%8C%CE%B3%CE%BA%CE%B1/Downloads/00\\_master\\_document-KOY2.pdf](file:///C:/Users/%CE%A0%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%B3%CE%B9%CF%8E%CF%84%CE%B1%20%CE%A0%CF%8C%CE%B3%CE%BA%CE%B1/Downloads/00_master_document-KOY2.pdf)
- 17) Α. Χονδρογιάννης, Μηχανολόγος Μηχανικός, ΕΜΠ, “Χαλκός & Φυσικό αέριο”, Ελληνικό Ινστιτούτο Ανάπτυξης Χαλκού, Αθήνα, [file:///C:/Users/%CE%A0%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%B3%CE%B9%CF%8E%CF%84%CE%B1%20%CE%A0%CF%8C%CE%B3%CE%BA%CE%B1/Downloads/fysiko\\_aerio.pdf](file:///C:/Users/%CE%A0%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%B3%CE%B9%CF%8E%CF%84%CE%B1%20%CE%A0%CF%8C%CE%B3%CE%BA%CE%B1/Downloads/fysiko_aerio.pdf)
- 18) Teodorita Al Seadi, Dominik Rutz, Heinz Prassl, Tobias Finsterwalder, Silke Volk, et.al, “ Εγχειρίδιο Βιοαερίου”, ΚΑΠΕ (Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας), [https://www.big-east.eu/downloads/IR-reports/ANNEX%202-41\\_WP4\\_D4.2\\_Handbook-Greece.pdf](https://www.big-east.eu/downloads/IR-reports/ANNEX%202-41_WP4_D4.2_Handbook-Greece.pdf)
- 19) Βαρβαρέσου Θεοδώρα, “Παραγωγή υδρογόνου μέσω ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα”, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2009, [file:///C:/Users/%CE%A0%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%B3%CE%B9%CF%8E%CF%84%CE%B1%20%CE%A0%CF%8C%CE%B3%CE%BA%CE%B1/Downloads/Paragwgi\\_ydrogonoy\\_mesw\\_xiris\\_anamorfwsis\\_methanioy\\_me\\_dioxeidio\\_toy\\_anthraka%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/%CE%A0%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%B3%CE%B9%CF%8E%CF%84%CE%B1%20%CE%A0%CF%8C%CE%B3%CE%BA%CE%B1/Downloads/Paragwgi_ydrogonoy_mesw_xiris_anamorfwsis_methanioy_me_dioxeidio_toy_anthraka%20(1).pdf)
- 20) Ενεργειακές Τεχνολογίες & Αποδοτικότητα, Αξιοποίηση & Προώθηση καινοτόμων ενεργειακών τεχνολογιών, <https://www.district-energy.gr/environment/climate-change/ghg/%ce%bc%ce%b5%ce%b8%ce%ac%ce%bd%ce%b9%ce%bf/#av-tab-section-1-1-link%20>
- 21) Κατσαφάδος Πέτρος, Μαυροματίδης Ηλίας, “Φαινόμενο Του Θερμοκηπίου”, Κεφάλαιο 8,Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Τμήμα: Γεωγραφίας, Εκδόσεις,Κάλλιπος,(2015) [https://repository.kallipos.gr/handle/11419/3714?fbclid=IwAR137gOPQL\\_xzw\\_mwVWbz7spPT0XQtjzGpsab8F5LLiu6fP9jJmz8JwkDF4](https://repository.kallipos.gr/handle/11419/3714?fbclid=IwAR137gOPQL_xzw_mwVWbz7spPT0XQtjzGpsab8F5LLiu6fP9jJmz8JwkDF4)
- 22) Nazar Kholod, Meredydd Evans, RaymondC. Pilcher, et.al, “Global methane emissions from coal mining to continue growing even with declining coal production”,Elsevier,10 February 2020, <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0959652620305369?token=71B0976BF2408756EA0DEC310F3B04EE3FF3C44250C5727965128833D698065ED5E08F9F700D01450318C6AB191CBE74>
- 23) Φωτιάδη Αγγελική, “Φαινόμενο του θερμοκηπίου & Κλιματικές Μεταβολές”, Ενότητα 4: Τα αέρια του θερμοκηπίου και η επίδραση τους στο ενεργειακό ισοζύγιο, Τμήμα: Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, Αγρίνιο, <https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/ENV119/%CE%91%CE%BD%CE%BF%CE%B9%CE%BA%CF%84%CE%AC%20%CE%9C%CE%B1%CE%B8%CE%AE%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B1/4.%20%>

[CE%A4%CE%B1%20%CE%B1%CE%AD%CF%81%CE%B9%CE%B1%20%CF%84%CE%BF%CF%85%20%3F%CE%B8%CE%B5%CF%81%CE%BC%CE%BF%CE%BA%CE%B7%CF%80%CE%AF%CE%BF%CF%85%3F%20%CE%BA%CE%B1%CE%B9%20%CE%B7%20%CE%B5%CF%80%CE%AF%CE%B4%CF%81%CE%B1%CF%83%CE%B7%20%CF%84%CE%BF%CF%85%CF%82%20%CF%83%CF%84%CE%BF%20%CE%B5%CE%BD%CE%B5%CF%81%CE%B3%CE%B5%CE%B9%CE%B1%CE%BA%CF%8C%20%CE%B9%CF%83%CE%BF%CE%B6%CF%8D%CE%B3%CE%B9%CE%BF.pdf?fbclid=IwAR14g4NCI7VJZIRvS-cV11c09y7dW\\_SvKnQTKHIM6xKBLv80xPIPit1E1UE](https://www.openbook.gr/prasini-ximeia-kai-texnologia-sti-viwsimi-anaptyxi/)

- 24) Climate & Clean Air Coalition (to reduce short-lived climate pollutants), <https://www.ccacoalition.org/en/slcp/methane?fbclid=IwAR3aTpQK0odMNjDNoJh0hbx9Uq9DuFH7h9Z6pWx-DvRY6fFZcltJ9E3Grsw>
- 25) European Commission, “EU Methane Strategy”, October 2020, [file:///C:/Users/%CE%A0%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%B3%CE%B9%CF%8E%CF%84%CE%B1%20%CE%A0%CF%8C%CE%B3%CE%BA%CE%B1/Downloads/Methane\\_GreenDeal\\_EN.pdf%20\(4\).pdf](file:///C:/Users/%CE%A0%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%B3%CE%B9%CF%8E%CF%84%CE%B1%20%CE%A0%CF%8C%CE%B3%CE%BA%CE%B1/Downloads/Methane_GreenDeal_EN.pdf%20(4).pdf)
- 26) Olaf Deutschman, Helmut Knözinger et.al., “Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts”, Universität München, Department Chemie, Wiley Online Library (15/04/2009), [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/14356007.a05\\_313.pub2?fbclid=IwAR3ezp5sH2hvH5tPBE4c-H4oYyMXghy844wxoke1IRop3paV4SU9mhm0mKQ](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/14356007.a05_313.pub2?fbclid=IwAR3ezp5sH2hvH5tPBE4c-H4oYyMXghy844wxoke1IRop3paV4SU9mhm0mKQ)
- 27) Prof. Dr. I. Chorkendorff, Prof. Dr. J.W. Niemantsverdriet, “Introduction to Catalysis”, Chapter 1, Wiley Online Library, (8/10/2003), <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/3527602658.ch1?fbclid=IwAR0cc2uXEVb8eBakanZCQcpedhwFRh5RkXJthsSJrjWEVshafn4XyRWjNmW>
- 28) Α. Ι. Ζουμπούλης, Ε. Ν. Πελέκα, Κ. Σ. Τριανταφυλλίδης, “Πράσινη Χημεία και Τεχνολογία στη Βιώσιμη Ανάπτυξη”, Α.Π.Θ, Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράμματα και Βοηθήματα, (2015), <https://www.openbook.gr/prasini-ximeia-kai-texnologia-sti-viwsimi-anaptyxi/>
- 29) Α. Λυκουργιώτης, Χ. Κορδούλης, “Κατάλυση”, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα: Χημείας, (Πάτρα 2010), <https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/CHEM2094/%CE%9A%CE%B1%CF%84%CE%AC%CE%BB%CF%85%CF%83%CE%B7%20%28%CE%9C%CE%B1%CE%B8%CE%AE%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B1%20%CE%A0%CF%81%CE%BF%CF%80%CF%84%CF%85%CF%87%CE%B9%CE%B1%CE%BA%CE%BF%CF%8D%20%CE%95%CF%80%CE%B9%CF%80%CE%AD%CE%B4%CE%BF%CF%85%29.pdf>
- 30) Π. Παναγιωτοπούλου, “Ετερογενείς Διεργασίες, Κατάλυση και Στερεοί Καταλύτες”, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα: Μηχανικών Περιβάλλοντος (Χανιά, 2016),

<https://www.eclass.tuc.gr/modules/document/file.php/MHPER172/%CE%94%CE%99%CE%91%CE%9B%CE%95%CE%9E%CE%95%CE%99%CE%A3%20%CE%A4%CE%A7%CE%92%CE%94-%CE%9C%CE%95%CE%A1%CE%9F%CE%A3%201/6.%20%CE%95%CE%A4%CE%95%CE%A1%CE%9F%CE%93%CE%95%CE%9D%CE%95%CE%99%CE%A3%20%CE%94%CE%99%CE%95%CE%A1%CE%93%CE%91%CE%A3%CE%99%CE%95%CE%A3%2C%20%CE%9A%CE%91%CE%A4%CE%91%CE%9B%CE%A5%CE%A3%CE%97%20%CE%9A%CE%91%CE%99%20%CE%A3%CE%A4%CE%95%CE%A1%CE%95%CE%9F%CE%99%20%CE%9A%CE%91%CE>

- 31) Ξενοφών Ε. Βερύκιος, “Ετερογενείς Καταλυτικές Αντιδράσεις και Αντιδραστήρες”, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα: Χημικών Μηχανικών, (Πάτρα 2004)
- 32) Dr. Gadi Rothenberg, “Catalysis: Concepts and Green Applications”, Wiley Online Library, (2008), [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527621866?fbclid=IwAR3eFC6WowWzhh2Ep\\_UFe2QqSYbqxOY\\_zLPuY50uJiB-DKEqqsSLulDWbE](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527621866?fbclid=IwAR3eFC6WowWzhh2Ep_UFe2QqSYbqxOY_zLPuY50uJiB-DKEqqsSLulDWbE)
- 33) James A.Dumesic, George W.Huber, Michel Boudart, “Principles of Heterogeneous Catalysis”, Wiley Online Library, (2008), <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/9783527610044.hetcat0001?fbclid=IwAR2pdVvNqDLouxFfa7hHnpXplSft8f8l0rT6oWfgXtipDwBUifhEnoFV7no>
- 34) Ν. Παπαγιαννάκος, “Μηχανική Χημικών Διεργασιών ΙΙ”, Εφαρμογή της Κατάλυσης στις Χημικές Διεργασίες, [file:///C:/Users/%CE%A0%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%B3%CE%B9%CF%8E%CF%84%CE%B1%20%CE%A0%CF%8C%CE%B3%CE%BA%CE%B1/Downloads/%CE%9C%CE%A7%CE%94%CE%99%CE%99%20-%201%CE%BF%20%CE%9C%CE%AD%CF%81%CE%BF%CF%82\\_%CE%A3%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%B9%CF%8E%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%82%20%20%CE%9A%CE%B1%CF%84%CE%B1%CE%BB%CF%8D%CF%84%CE%B5%CF%82%20%CE%BA%CE%B1%CE%B9%20%CE%9A%CE%B1%CF%84%CE%AC%CE%BB%CF%85%CF%83%CE%B7\\_N%CE%A0%20\(15\).pdf](file:///C:/Users/%CE%A0%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%B3%CE%B9%CF%8E%CF%84%CE%B1%20%CE%A0%CF%8C%CE%B3%CE%BA%CE%B1/Downloads/%CE%9C%CE%A7%CE%94%CE%99%CE%99%20-%201%CE%BF%20%CE%9C%CE%AD%CF%81%CE%BF%CF%82_%CE%A3%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%B9%CF%8E%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%82%20%20%CE%9A%CE%B1%CF%84%CE%B1%CE%BB%CF%8D%CF%84%CE%B5%CF%82%20%CE%BA%CE%B1%CE%B9%20%CE%9A%CE%B1%CF%84%CE%AC%CE%BB%CF%85%CF%83%CE%B7_N%CE%A0%20(15).pdf)
- 35) Sunil S. Joshi and Vivek V. Ranade, “Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals”, Science Direct, (2016), Chapter1, <https://www.sciencedirect.com/book/9780128014578/industrial-catalytic-processes-for-fine-and-specialty-chemicals#book-description>
- 36) Ηρακλέους Ελένη, “Νέα εκλεκτική διεργασία παραγωγής αιθυλενίου” (Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ), (2005), <https://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/14816#page/20/mode/2up>

- 37) Wenjun Lu, Lihong Zhou, "Oxidation of C-H Bonds", Wiley Online Library, (2017), <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781119092490>
- 38) Θ. Βαλαβανίδης, Μ. Πιτσικάλης, Κ. Ευσταθίου, "Η χημική ένωση του μήνα", (2011), [http://195.134.76.37/chemicals/chem\\_C2H4.htm](http://195.134.76.37/chemicals/chem_C2H4.htm)
- 39) Y.Gambo, A.A.Jalil, et.al., "Recent advances and future prospect in catalysis for oxidative coupling of methane to ethylene: A review", Science Direct, (2017), <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X17305671>
- 40) M.Makri. I.V. Yentekakis, et.al., "Oxidative Coupling of Methane to Ethylene with 85% Yield in a Gas Recycle Electrocatalytic or Catalytic Reactor – Separator", Science Direct, (1996), <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167299197803527>
- 41) Laurien A.Vandewalle, Ruben Van de Vijver, et.al., "The role of mass and heat transfer in the design of novel reactors for oxidative coupling of emthane", Science Direct, (2018), <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250918306717?via%3Dihub>
- 42) Benjamin Beck, Vinzenz Fleischer, et.al., "Oxidative coupling of methane- A complex surface/gas phase mechanism with strong impact on the reaction engineering", (2014), Science Direct, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586113006883?via%3Dihub>
- 43) Maria.Makri, Costas G.Vayenas, "Successful scale up of gas reactor-separators for the production of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> from CH<sub>4</sub> ", (2002), Science Direct, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X02006026>
- 44) Hugo A. Jakobsen, "Chemical Reactor Modeling", Chapter 11: Packed Bed Reactors, (2008), Springer Link, [https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-540-68622-4\\_11](https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-540-68622-4_11)
- 45) Carlos A., Ortiz-Bravo, et.al., "The oxidative coupling of methane (OCM): An overview of the challenges and opportunities for developing new technologies", Journal of Natural Gas Science and Engineering 96 (2021) 104-254, 18, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875510021004522?via%3Dihub>

