



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχολή Χημικών Μηχανικών και
Μηχανικών Περιβάλλοντος

Κατεύθυνση: Μηχανικών Περιβάλλοντος

«Υδροθερμικά παρασκευασμένοι μονο- και δι- μεταλλικοί καταλύτες Ir-Ni/CeO₂-NR στην αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (DRM)»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΛΥΡΑ ΜΑΡΚΕΛΛΑ-ΖΙΖΕΛ

ΧΑΝΙΑ, 2023



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχολή Χημικών Μηχανικών και
Μηχανικών Περιβάλλοντος

Κατεύθυνση: Μηχανικών Περιβάλλοντος

Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών

«Υδροθερμικά παρασκευασμένοι μονο- και δι- μεταλλικοί καταλύτες Ir-Ni/CeO₂-NR στην αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (DRM)»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΛΥΡΑ ΜΑΡΚΕΛΛΑ-ZIZEΛ

Τριμελής επιτροπή:

Καθηγητής: Γεντεκάκης Ιωάννης (επιβλέπων)

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια: Παναγιωτοπούλου Παρασκευή

Επίκουρος Καθηγητής: Γιαννής Απόστολος

"Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ' ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης "

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Γεντεκάκη Ιωάννη της παρούσας διπλωματικής εργασίας για την ανάθεση του θέματος, καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια του κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Επιπλέον, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στην Υποψήφια Διδάκτορα Νικολαράκη Έρση για τη συνεχή καθοδήγηση αλλά και τις χρήσιμες συμβουλές της καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας μου.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην οικογένεια μου και στους φίλους μου για την αμέριστη υποστήριξη και συμπαράσταση τους από την αρχή των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας εξετάζει την καταλυτική συμπεριφορά των μονο- και δι- μεταλλικών καταλυτών ιριδίου-νικελίου (Ir-Ni) υποστηριγμένων στον φορέα του οξειδίου του δημητρίου ή σύρια (CeO_2) κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Η διεργασία αυτή αφορά τη μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) και του μεθανίου (CH_4) σε αέριο σύνθεσης, ένα μείγμα υδρογόνου (H_2) και μονοξειδίου του άνθρακα (CO). Είναι γεγονός πως η αντίδραση έχει αποκτήσει μεγάλο ενδιαφέρον στον περιβαλλοντικό και βιομηχανικό τομέα καθώς εκμεταλλεύεται δύο κύρια αέρια του θερμοκηπίου (CH_4 και CO_2) που έχουν μεγάλο αντίκτυπο στην υπερθέρμανση του πλανήτη και στην κλιματική αλλαγή. Επιπλέον, και τα δυο αέρια του θερμοκηπίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή αερίου σύνθεσης (H_2/CO) και την επακόλουθη χρήση του για τη σύνθεση οξυγονωμένων χημικών ουσιών και υδρογονανθράκων μέσω της διαδικασίας Fischer–Tropsch. Επίσης, το CH_4 και το CO_2 αποτελούν τα κύρια συστατικά του βιοαερίου, επομένως μπορεί να αξιοποιηθεί άμεσα μέσω αυτής της οδού.

Το μεγαλύτερο εμπόδιο της αντίδρασης είναι η σταδιακή απενεργοποίηση των καταλυτών, η οποία οφείλεται στην εναπόθεση άνθρακα. Για το λόγο αυτό είναι σημαντικό να αναπτυχθούν καταλύτες που να αντιστέκονται στο φαινόμενο αυτό. Οι καταλύτες νικελίου είναι οι πιο μελετημένοι καθώς βρίσκονται σε αφθονία και είναι ιδιαίτερα ενεργοί. Ωστόσο, οι καταλύτες αυτοί υποφέρουν από κακή σταθερότητα λόγω σχηματισμού κωκ και συσσωμάτωσης σωματιδίων. Ευγενή μέταλλα όπως το ιρίδιο είναι λιγότερο επιρρεπή σε τέτοια φαινόμενα, όμως το υψηλό τους κόστος αποτελεί εμπόδιο για να γίνουν μια ελκυστική επιλογή. Επομένως, προκειμένου να αξιοποιηθούν τα πλεονεκτήματα των πολύτιμων, αλλά και των μη πολύτιμων μετάλλων, οι διμεταλλικοί καταλύτες έχουν διερευνηθεί εκτενώς για την εν λόγω αντίδραση, λόγω της ικανότητάς τους να μετριάζουν την απενεργοποίηση λόγω της συνεργατικής δράσης των δύο ενεργών μεταλλικών φάσεων.

Οι εξεταζόμενοι μονομεταλλικοί καταλύτες Ir/ CeO_2 -NR και Ni/ CeO_2 -NR έχουν σύσταση 2% w.t Ir και 10% w.t Ni αντίστοιχα, ενώ ο διμεταλλικός έχει 2% w.t Ir-10% w.t Ni/ CeO_2 -NR. Οι καταλύτες αυτοί παρασκευάζονται με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, ενώ ο φορέας CeO_2 με την υδροθερμική μέθοδο, γεγονός που ευνοεί τη μορφή nanorods. Γενικά, ο ρόλος των φορέων, ειδικά κατά την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου είναι κρίσιμος, καθώς ενισχύουν την καταλυτική δραστηριότητα και μετριάζουν την εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια των καταλυτών. Πιο συγκεκριμένα, η καταλυτική απόδοση εξετάζεται πρώτα μέσω πειραμάτων ενεργότητας στο θερμοκρασιακό εύρος 350-750°C και στη συνέχεια μέσω πειραμάτων σταθερότητας διάρκειας 30 ωρών υπό σταθερή θερμοκρασία 750°C. Η παρούσα πειραματική διαδικασία λειτουργεί υπό συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης κατά την οποία τα αντιδρώντα προσομοιάζουν ισομοριακή σύσταση βιοαερίου ($\text{CO}_2:\text{CH}_4=50\%:50\%$).

Από τα αποτελέσματα που προκύπτουν, διαπιστώνεται πως οι εξεταζόμενοι καταλύτες παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά μετατροπής των αντιδρώντων CH_4 , CO_2 και απόδοσης σε H_2 , CO της διεργασίας όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, ο διμεταλλικός καταλύτης Ir-Ni είναι ο πιο αποδοτικός καθώς ενεργοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και η ενεργότητα του βελτιώνεται όσο η θερμοκρασία πλησιάζει τους 750°C. Στα ακόλουθα πειράματα σταθερότητας, η απόδοση του μονομεταλλικού καταλύτη Ni μειώνεται σταδιακά, υπονοώντας την τάση του καταλύτη προς σχηματισμό άνθρακα. Αντιθέτως, ο καταλύτης ευγενούς μετάλλου Ir, παρουσιάζει μικρή αύξηση στη μετατροπή των CH_4 , CO_2 με την πάροδο του χρόνου,

χωρίς να παρουσιάζεται ευαισθησία στην εναπόθεση άνθρακα. Ωστόσο, ο καταλύτης Ni εμφανίζει υψηλότερες τιμές μετατροπής των αερίων σε σύγκριση με τον καταλύτη Ir. Όσον αφορά τον καταλύτη Ir-Ni, εμφανίζει εξαιρετική δραστικότητα καθ' όλη τη διάρκεια της συνεχούς λειτουργίας της αντίδρασης με ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά μετατροπής και απόδοσης των προαναφερθέντων αερίων. Ως εκ τούτου, παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερότητα από τους μονομεταλλικούς καταλύτες, καθιστώντας τον ως μια αρκετά υποσχόμενη επιλογή ως προς την ενεργότητα και την αντοχή του στο σχηματισμό άνθρακα, ιδίως όταν διασπείρεται σε υποστρώματα που περιέχουν CeO_2 .

ABSTRACT

The subject of the present diploma thesis examines the catalytic behavior of the mono- and bi-metallic Iridium-Nickel (Ir-Ni) catalysts supported on the Ceria (CeO_2) carrier during the dry reforming of methane reaction. This process involves the conversion of carbon dioxide (CO_2) and methane (CH_4) into synthesis gas, a mixture of hydrogen (H_2) and carbon monoxide (CO). Indeed, the reaction has gained much attention in the environmental and industrial sector as it exploits two main greenhouse gases (CH_4 and CO_2) which have a significant impact on global warming and climate change. Moreover, both greenhouse gases can be used as feedstock to produce synthesis gas (H_2/CO) and its subsequent use for the synthesis of oxygenated chemicals and hydrocarbons by means of Fischer–Tropsch process. Also, CH_4 and CO_2 constitute the main components of biogas, hence a route for its direct utilization can be provided.

A major drawback of the reaction is the gradual deactivation of the catalysts due to carbon deposition. For this reason, it is important to develop catalysts that resist this phenomenon. Nickel catalysts are the most studied ones as they are abundant and highly active. However, these catalysts suffer from poor stability due to coke formation and sintering. Precious metals such as Iridium are less prone to these phenomena, but their high cost is an obstacle for becoming an attractive option. Therefore, in order to exploit the advantages of precious, as well as non-precious metals, bimetallic catalysts have been extensively explored for DRM, because of their ability to mitigate deactivation due to the synergistic effects of the two active metal phases.

The examined monometallic catalysts Ir/ CeO_2 -NR and Ni/ CeO_2 -NR have a composition of 2% w.t Ir and 10% w.t Ni respectively, whereas the bimetallic one has 2% w.t Ir-10% w.t Ni/ CeO_2 -NR. These catalysts are produced by the wet impregnation method, while the CeO_2 carrier is produced by the hydrothermal method, which favors the form of nanorods. In general, the role of the carriers or supports, especially during the dry reforming of methane process is critical since they enhance the catalytic activity and mitigate carbon deposition on the surface of the catalysts. More specifically, the catalytic performance is examined first through activity experiments in the temperature range of 350-750°C and afterwards through 30 hours time-on-stream stability experiments under a constant temperature of 750°C. The present experimental procedure operates under specific reaction conditions in which the reactants simulate an equimolar constitution of biogas ($\text{CO}_2:\text{CH}_4=50\%:50\%$).

From the results obtained, it is found that the examined catalysts present high rates of CH_4 , CO_2 conversions and H_2 , CO yields of the process as the temperature increases. In particular, the Ir-Ni bimetallic catalyst is the most efficient one as it is activated at lower temperatures and its activity improves as the temperature approaches to 750°C. In the following stability experiments, the performance of the monometallic Ni catalyst gradually decreases, implying the tendency of the catalyst to form carbon. In contrast, the noble metal Ir catalyst shows a slight increase of CH_4 , CO_2 conversions over time, showing no sensitivity to carbon deposition. However, the Ni catalyst shows higher conversion values compared to the Ir catalyst. As for the Ir-Ni catalyst, it exhibits excellent activity throughout the continuous operation of the reaction with particularly high rates of conversions and yields of the aforementioned gases. Therefore, it shows greater stability than the monometallic catalysts, qualifying it as a promising option in terms of activity and resistance to carbon formation, especially when dispersed on Ceria (CeO_2) containing substrates.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ABSTRACT	7
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	8
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	10
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	11
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	12
1^ο Μέρος: Θεωρητικό	13
Κεφάλαιο 1: Φαινόμενο Θερμοκηπίου	13
1.1 Εισαγωγή.....	13
1.2 Συμβολή των αερίων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου	14
1.3. Μεθάνιο (CH ₄).....	16
1.4 Διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂).....	18
1.5 Ελάττωση των εκπομπών του μεθανίου (CH ₄) και του διοξειδίου του άνθρακα (CO ₂)	19
Κεφάλαιο 2: Περιβαλλοντική Κατάλυση	20
2.1 Ο ρόλος και η έννοια της κατάλυσης στο περιβάλλον	20
2.2 Ετερογενής Κατάλυση.....	21
2.3 Καταλυτικό σύστημα	21
Κεφάλαιο 3: Ξηρή Αναμόρφωση Μεθανίου (Dry Reforming of Methane)	23
3.1 Μηχανισμός της αντίδρασης	23
3.2 Επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης στην αντίδραση	25
3.3 Ενδιάμεσες αντιδράσεις	27
3.4 Διεργασίες αναμόρφωσης.....	28
3.4.1 Σύγκριση διεργασιών.....	28
3.5 Κριτήρια επιλογής καταλυτών	29
3.6 Καταλύτες	29
3.6.1 Καταλύτες Νικελίου (Ni).....	29
3.6.2 Καταλύτες Ιριδίου (Ir).....	30
3.7 Διμεταλλικοί Καταλύτες	31
3.7.1 Γενικά.....	31
3.7.2 Μη ευγενή μέταλλα – Νικέλιο.....	31
3.7.3 Ευγενή μέταλλα – Νικέλιο.....	32
3.8 Κριτήρια επιλογής φορέων.....	33
3.9 Φορείς.....	33
3.9.1 Φορέας οξειδίου του δημητρίου ή σύρια (CeO ₂)	33

3.10 Απενεργοποίηση καταλυτών	34
3.10.1 Φαινόμενο εναπόθεσης άνθρακα	34
Κεφάλαιο 4: Εναλλακτικές Πηγές Παραγωγής Ενέργειας	37
4.1 Φυσικό αέριο και βιοαέριο	37
4.2 Αέριο Σύνθεσης	38
4.3 Υδρογόνο.....	39
4.4 Κυψέλες καυσίμου.....	40
4.4.1 Εσωτερική Αναμόρφωση (In-DRM)	41
2^ο Μέρος: Πειραματικό	43
Κεφάλαιο 5: Πειραματική Διαδικασία	43
5.1 Εισαγωγή.....	43
5.2 Υδροθερμική μέθοδος παρασκευής οξειδίου του δημητρίου ή σύρια (CeO_2)..	43
5.3 Μέθοδος υγρού εμποτισμού	44
5.4 Χαρακτηρισμός καταλυτών με τη μέθοδο BET	45
5.5 Πειραματική Διάταξη	46
5.6 Πειραματική Διαδικασία.....	48
Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα και συζήτηση	50
6.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού καταλυτών με τη μέθοδο BET.....	50
6.2 Αποτελέσματα πειραμάτων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM)	50
6.3 Αποτελέσματα πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας και σταθερότητας	52
Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα	65
Βιβλιογραφία	67

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.2.1 Συνεισφορά των αερίων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και μελλοντικές εκτιμήσεις.....	14
Πίνακας 1.2.2 Συγκεντρώσεις των αερίων του θερμοκηπίου το 1750 και το 2011....	15
Πίνακας 3.1.1 Βασικές αντιδράσεις στη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου σε υποστηριγμένους μεταλλικούς καταλύτες	24
Πίνακας 3.4.1.1 Σύγκριση διεργασιών αναμόρφωσης	28
Πίνακας 4.1.1 Εκπεμπόμενοι ρύποι κατά τη χρήση διαφόρων καυσίμων (σε mg/MJ παραγόμενης θερμότητας)	37
Πίνακας 4.1.2 Σύνθεση βιοαερίου.....	38
Πίνακας 5.5.1 Σύσταση και προέλευση των αερίων που χρησιμοποιηθήκαν κατά τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας.....	46
Πίνακας 6.1.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού με τη μέθοδο BET	50

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1.1 Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου θερμοκηπίου	14
Εικόνα 1.2.1 Παγκόσμιος χάρτης των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου για το έτος 2018.....	16
Εικόνα 1.3.1 Παγκόσμιος χάρτης των εκπομπών μεθανίου για το έτος 2018.....	17
Εικόνα 1.4.1 Παγκόσμιος χάρτης εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα για το έτος 2020	19
Εικόνα 2.1.1 Ενέργεια ενεργοποίησης παρουσία καταλύτη και χωρίς.....	20
Εικόνα 3.1.1 Στάδια αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου	25
Εικόνα 3.10.1.1 Σύνοψη αντιδράσεων δημιουργίας άνθρακα και αντιδράσεων αφαίρεσης του υπό συνθήκες DRM.....	36
Εικόνα 3.10.1.2 Χημικοί και μηχανικοί μηχανισμοί απενεργοποίησης καταλύτη εξαιτίας της εναπόθεσης άνθρακα	36
Εικόνα 4.3.1 Επεξεργασία αερίων, υγρών και στερεών καυσίμων για παραγωγή υδρογόνου	40
Εικόνα 4.4.1 Τυπική αναπαράσταση μιας κυψέλης καυσίμου	41
Εικόνα 5.5.1 Τμήμα τροφοδοσίας.....	46
Εικόνα 5.5.2 Τμήμα αντιδραστήρα	47
Εικόνα 5.5.3 Μέτρηση θερμοκρασίας αντιδραστήρα.....	47
Εικόνα 5.5.4 Τμήμα ανάλυσης.....	48
Εικόνα 6.2.1 TEM, 100nm, 5nm φορέας CeO ₂ -nanorods	51
Εικόνα 6.2.2 TEM, 2nm και 50nm του καταλύτη 10% Ni/CeO ₂ -nanorods	51
Εικόνα 6.2.3 TEM, 2nm, 10nm και 20nm του καταλύτη 2% Ir/CeO ₂ -nanorods.....	51
Εικόνα 6.2.4 TEM, 50nm και 20nm του καταλύτη 2% Ir-10% Ni/CeO ₂ -nanorods	52

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1.2.1 Συνολικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου συναρτήσει του χρόνου	15
Διάγραμμα 1.3.1 Παγκόσμια συγκέντρωση μεθανίου συναρτήσει του χρόνου	17
Διάγραμμα 1.4.1 Συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα συναρτήσει του χρόνου	18
Διάγραμμα 3.2.1 Επίδραση θερμοκρασίας στις μετατροπές των αντιδρώντων, στην απόδοση CO και στο λόγο H_2/CO	25
Διάγραμμα 3.2.2 Επίδραση πίεσης στις μετατροπές των αντιδρώντων και προϊόντων	26
Διάγραμμα 6.3.1 Μετατροπή των αερίων CH_4 και CO_2 και απόδοση των H_2 και CO συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη χρήση του καταλύτη Ni/CeO ₂ -NR.....	53
Διάγραμμα 6.3.2 Μετατροπή των αερίων CH_4 και CO_2 και απόδοση των H_2 και CO συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση του καταλύτη Ni/CeO ₂ -NR	54
Διάγραμμα 6.3.3 Μετατροπή των αερίων CH_4 και CO_2 και απόδοση των H_2 και CO συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη χρήση του καταλύτη Ir/CeO ₂ -NR	55
Διάγραμμα 6.3.4 Μετατροπή των αερίων CH_4 και CO_2 και απόδοση των H_2 και CO συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση του καταλύτη Ir/CeO ₂ -NR	56
Διάγραμμα 6.3.5 Μετατροπή των αερίων CH_4 και CO_2 και απόδοση των H_2 και CO συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη χρήση του καταλύτη Ir-Ni/CeO ₂ -NR.....	57
Διάγραμμα 6.3.6 Μετατροπή των αερίων CH_4 και CO_2 και απόδοση των H_2 και CO συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση του καταλύτη Ir-Ni/CeO ₂ -NR.....	58
Διάγραμμα 6.3.7 Συγκριτικό διάγραμμα μετατροπής του CH_4 συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη χρήση των καταλυτών 10% w.t Ni/CeO ₂ -NR, 2% w.t Ir/CeO ₂ -NR και 2% w.t Ir-10% w.t Ni/CeO ₂ -NR.....	59
Διάγραμμα 6.3.8 Συγκριτικό διάγραμμα μετατροπής του CO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη χρήση των καταλυτών 10% w.t Ni/CeO ₂ -NR, 2% w.t Ir/CeO ₂ -NR και 2% w.t Ir-10% w.t Ni/CeO ₂ -NR.....	59
Διάγραμμα 6.3.9 Συγκριτικό διάγραμμα απόδοσης του H_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη χρήση των καταλυτών 10% w.t Ni/CeO ₂ -NR, 2% w.t Ir/CeO ₂ -NR και 2% w.t Ir-10% w.t Ni/CeO ₂ -NR.....	60
Διάγραμμα 6.3.10 Συγκριτικό διάγραμμα απόδοσης του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη χρήση των καταλυτών 10% w.t Ni/CeO ₂ -NR, 2% w.t Ir/CeO ₂ -NR και 2% w.t Ir-10% w.t Ni/CeO ₂ -NR.....	60
Διάγραμμα 6.3.11 Συγκριτικό διάγραμμα μετατροπής του CH_4 συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση των καταλυτών 10% w.t Ni/CeO ₂ -NR, 2% w.t Ir/CeO ₂ -NR και 2% w.t Ir-10% w.t Ni/CeO ₂ -NR.	61
Διάγραμμα 6.3.12 Συγκριτικό διάγραμμα μετατροπής του CO_2 συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση των καταλυτών 10% w.t Ni/CeO ₂ -NR, 2% w.t Ir/CeO ₂ -NR και 2% w.t Ir-10% w.t Ni/CeO ₂ -NR.	62
Διάγραμμα 6.3.13 Συγκριτικό διάγραμμα απόδοσης του H_2 συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση των καταλυτών 10% w.t Ni/CeO ₂ -NR, 2% w.t Ir/CeO ₂ -NR και 2% w.t Ir-10% w.t Ni/CeO ₂ -NR.	62
Διάγραμμα 6.3.14 Συγκριτικό διάγραμμα απόδοσης του CO συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση των καταλυτών 10% w.t Ni/CeO ₂ -NR, 2% w.t Ir/CeO ₂ -NR και 2% w.t Ir-10% w.t Ni/CeO ₂ -NR.	63
Διάγραμμα 6.3.15 Συγκριτικό διάγραμμα αναλογίας H_2/CO συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση των καταλυτών 10% w.t Ni/CeO ₂ -NR, 2% w.t Ir/CeO ₂ -NR και 2% w.t Ir-10% w.t Ni/CeO ₂ -NR.	64

1^ο Μέρος: Θεωρητικό

Κεφάλαιο 1: Φαινόμενο Θερμοκηπίου

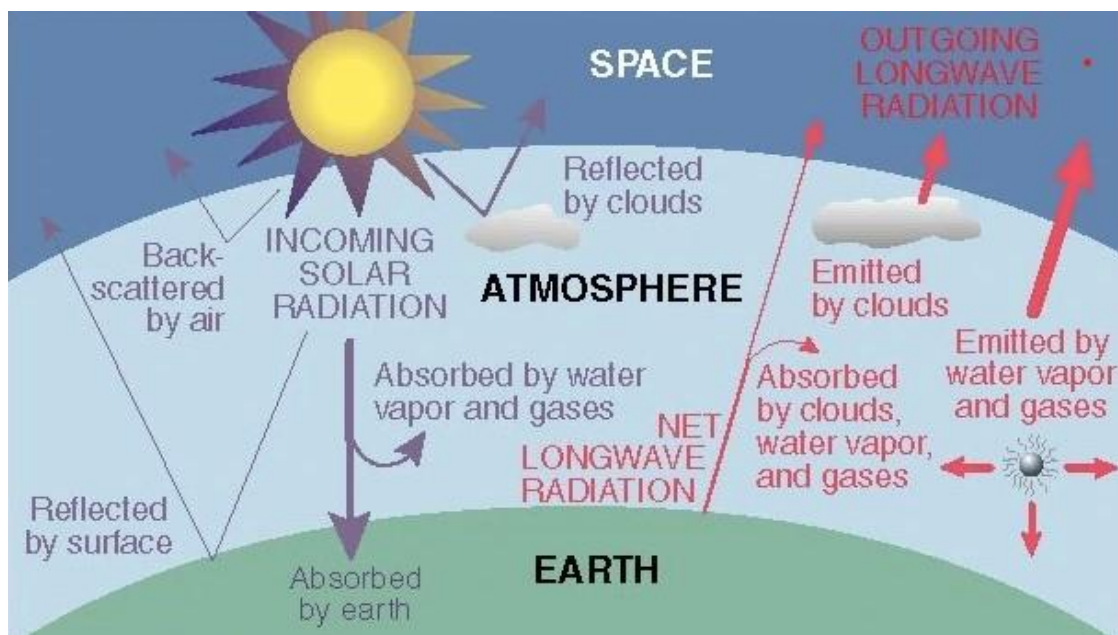
1.1 Εισαγωγή

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου, το οποίο ονομάστηκε έτσι από τον Γάλλο μαθηματικό και φυσικό Fourier το 1822, εντείνεται ολοένα και περισσότερο στις μέρες μας, καθιστώντας το άξιο αναφοράς στην παρούσα εργασία. Πιο συγκεκριμένα πρόκειται για μια φυσική διαδικασία, η οποία διατηρεί τη μέση θερμοκρασία της Γης γύρω στους 15°C, ευνοώντας την ανάπτυξη της ζωής. Είναι γεγονός πως με την απουσία του μηχανισμού αυτού, η μέση θερμοκρασία της Γης θα ήταν περίπου -20°C. Η Γη θερμαίνεται χάρη στην ιδιότητα της ατμόσφαιρας να είναι σχετικά διαφανής ως προς την ηλιακή ακτινοβολία επιτρέποντας τη διέλευση της μέσα από αυτή. Η Γη απορροφώντας σχεδόν το μισό της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στην κορυφή της ατμόσφαιρας, θερμαίνεται και αποκτά μια ορισμένη θερμοκρασία. Σύμφωνα με τους νόμους της ακτινοβολίας, αφού η Γη έχει μεγαλύτερη θερμοκρασία από το απόλυτο μηδέν, εκπέμπει υπέρυθη ακτινοβολία μεγάλου μήκους κύματος.

Κάποια συστατικά της ατμόσφαιρας έχουν την ιδιότητα να απορροφούν την υπέρυθη ακτινοβολία. Αυτά τα συστατικά είναι γνωστά ως αέρια του θερμοκηπίου και πρόκειται για τους υδατμούς (H_2O), το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το μεθάνιο (CH_4), τους (υδρογονο)-χλωροφθοράνθρακες (H-)CFCs, το υποξείδιο του αζώτου (N_2O) και το όζον (O_3). Ως αποτέλεσμα, η ατμόσφαιρα απορροφά το μεγαλύτερο μέρος της ακτινοβολίας που εκπέμπει η Γη (~90%) και θερμαίνεται σε θερμοκρασίες πολύ κοντά σε αυτές της επιφάνειας της Γης, εκπέμποντας και αυτή υπέρυθη ακτινοβολία. Μάλιστα, το μεγαλύτερο μέρος το εκπέμπει προς την επιφάνεια της Γης, θερμαίνοντας επιπλέον την επιφάνεια της.[1]

Πέρα από τους χλωροφθοράνθρακες, τα υπόλοιπα αέρια παράγονται με φυσικό τρόπο. Ωστόσο, οι ανεξέλεγκτες ανθρωπογενείς δραστηριότητες είναι συνυφασμένες με την υποβάθμιση του περιβάλλοντος. Πράγμα που σημαίνει πως όσο πιο πολλοί αέριοι ρύποι απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα, τόσο πιο έντονο γίνεται το εν λόγω φαινόμενο. Για παράδειγμα, παρατηρείται ραγδαία αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα CO_2 , το οποίο εκπέμπεται κυρίως από την χρήση ορυκτών καυσίμων αλλά και την καταστροφή των δασών. Όσον αφορά τα ποσοστά συνεισφοράς των αερίων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, αυτά δεν υποδεικνύουν και την αναλογία τους στην ατμόσφαιρα, καθώς η επίδραση του κάθε αερίου είναι διαφορετική.[2]

Συνεπώς, ο πλανήτης υπερθερμαίνεται και επιφέρει ταχύτερη άνοδο της θερμοκρασίας και σοβαρές κλιματικές αλλαγές, όπως η μετακίνηση των ζωνών βροχοπτώσεως από τον ισημερινό προς τον βορρά, οδηγώντας σε ερημοποίηση του κάτω τμήματος της εύκρατης ζώνης. Αυτό σημαίνει ότι θα πραγματοποιηθούν αλλαγές στους διάφορους τύπους βλάστησης τόσο στις γεωργικές όσο και στις δασικές εκτάσεις. Επιπλέον παράδειγμα είναι η άνοδος της στάθμης των θαλασσών λόγω της διαστολής των υδάτων που επιφέρει η αύξηση της θερμοκρασίας και η τήξη των πάγων. Παράλληλα, αρνητικές συνέπειες θα δημιουργηθούν από τη μεταβολή του ρυθμού του υδρολογικού κύκλου, ενώ οι ανάγκες άρδευσης και ύδρευσης θα είναι μεγαλύτερες. Είναι φανερό, λοιπόν, πως όσο περισσότερο καθυστερεί η λήψη των απαιτούμενων μέτρων, τόσο που πιο σοβαρές επιπτώσεις θα επιφέρουν τα παραπάνω φαινόμενα. [3]



Εικόνα 1.1.1 Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου θερμοκηπίου [4]

1.2 Συμβολή των αερίων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου

Οι υδατμοί (H_2O) είναι το σημαντικότερο αέριο θερμοκηπίου συμβάλλοντας στο φαινόμενο σε ποσοστό 66% αν υπολογιστούν μόνο οι υδατμοί ή 85-95% αν συνυπολογιστούν και τα νέφη. Είναι γεγονός πως απορροφούν ένα ποσοστό της υπέρυθρης ακτινοβολίας και η συγκέντρωσή τους μεταβάλλεται σημαντικά ανά γεωγραφική περιοχή, χωρίς να επηρεάζεται από ανθρώπινες δραστηριότητες. Επιπλέον, πρόκειται για το μόνο αέριο θερμοκηπίου που υπάρχει, πολλές φορές ταυτόχρονα, σε τρεις διαφορετικές φάσεις και η συγκέντρωσή του εμφανίζει σημαντική χωρο-χρονική μεταβολή.[5] Όσο για τα υπόλοιπα αέρια, αυτά συνεισφέρουν στο φαινόμενο με τα αντίστοιχα ποσοστά τους και έχουν διαφορετικό μέσο χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα, όπως παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1.2.1 Συνεισφορά των αερίων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και μελλοντικές εκτιμήσεις [2]

Αέριο	Μέσος χρόνος ζωής	% Συνεισφορά (1988)	% Συνεισφορά (2040)
Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)	200 χρόνια	48	37
Μεθάνιο (CH_4)	11 χρόνια	17	12
Υποξείδιο του αζώτου (N_2O)	120 χρόνια	6	9
Όζον (O_3) και άλλα αέρια	~ 3 μέρες	11	20
CFC-11	65 χρόνια	18	22
CFC-12	110 χρόνια	-	-

Είναι γεγονός πως από την εποχή της βιομηχανικής επανάστασης, περίπου από το έτος 1750, μέχρι και σήμερα έχουν καταγραφεί τα υψηλότερα ποσοστά συγκεντρώσεων των αερίων του θερμοκηπίου. Στον πίνακα που παρατίθεται παρακάτω παρατηρείται η μεταβολή τους μεταξύ των χρονικών περιόδων 1750 και 2011, ενισχύοντας συνεχώς το φαινόμενο.

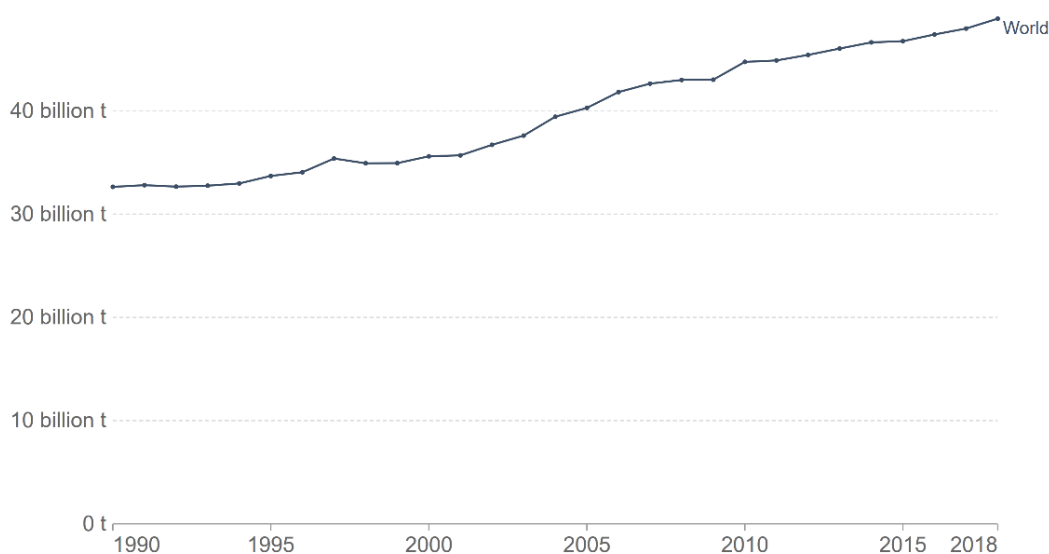
Πίνακας 1.2.2 Συγκεντρώσεις των αερίων του θερμοκηπίου το 1750 και το 2011 [6],[5]

Αέριο	Συγκέντρωση 1750	Συγκέντρωση 2011	Μεταβολή %
Διοξείδιο του άνθρακα CO ₂	280 ppm	391 ppm	40
(Υδρογονο)- χλωροφθοράνθρακες (H-)CFCs	0	900 ppt	143
Μεθάνιο CH ₄	722 ppb	1803 ppb	150
Υποξείδιο του αζώτου N ₂ O	270 ppb	324 ppb	20
Όζον O ₃	Άγνωστο	Ποικίλει	-

Επιπλέον είναι σημαντικό να μην παραληφθεί το γεγονός πως οι συγκεντρώσεις του διοξειδίου του άνθρακα, του μεθανίου και του όζοντος αυξάνονται επίσης χάρη στην έμμεση επίδραση του μονοξειδίου του άνθρακα στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Ειδικότερα, αυτό έρχεται σε επαφή με το υδροξύλιο της ατμόσφαιρας, παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα. Η μείωση του υδροξυλίου που προκύπτει συνεπάγεται ελάττωση της οξειδωσης του μεθανίου, ενώ ταυτόχρονα ελαττώνεται και ο ρυθμός διάσπασης του τροποσφαιρικού όζοντος.[2]

Total greenhouse gas emissions

Emissions are measured in carbon dioxide equivalents (CO₂eq). This means non-CO₂ gases are weighted by the amount of warming they cause over a 100-year timescale. Emissions from land use change – which can be positive or negative – are taken into account.



Source: CAIT Climate Data Explorer via Climate Watch

OurWorldInData.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions • CC BY

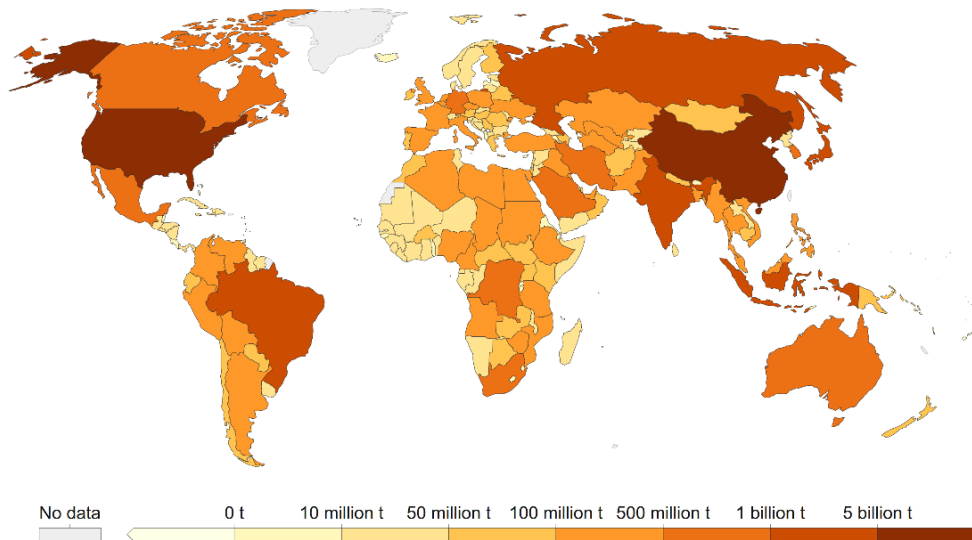
Note: Greenhouse gases are weighted by their global warming potential value (GWP100). GWP100 measures the relative warming impact of one molecule of a greenhouse gas, relative to carbon dioxide, over 100 years.

Διάγραμμα 1.2.1 Συνολικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου συναρτήσει του χρόνου [28]

Total greenhouse gas emissions, 2018



Emissions are measured in carbon dioxide equivalents (CO₂eq). This means non-CO₂ gases are weighted by the amount of warming they cause over a 100-year timescale. Emissions from land use change – which can be positive or negative – are taken into account.



Source: CAIT Climate Data Explorer via Climate Watch

OurWorldInData.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions • CC BY

Note: Greenhouse gases are weighted by their global warming potential value (GWP100). GWP100 measures the relative warming impact of one molecule of a greenhouse gas, relative to carbon dioxide, over 100 years.

Εικόνα 1.2.1 Παγκόσμιος χάρτης των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου για το έτος 2018 [28]

1.3. Μεθάνιο (CH₄)

Το μεθάνιο (CH₄) είναι το μικρότερο σταθερό μόριο υδρογονάνθρακα με ένα άτομο άνθρακα και τέσσερα άτομα υδρογόνου, ενώ έχει σχετικά μικρή διάρκεια ζωής στην ατμόσφαιρα. Πρόκειται για το δεύτερο πιο σημαντικό αέριο του θερμοκηπίου μετά το διοξείδιο του άνθρακα, όμως είναι εκείνο με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα. Ακόμα, αποτελεί το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου (80-90%) και υπάρχει σε σχετική αφθονία στη Γη. Το μεθάνιο χαρακτηρίζεται ως ένα καθαρό καύσιμο με μεγάλη ενεργειακή απόδοση για παραγωγή ενέργειας και οικιακής θέρμανσης που ωστόσο η μεταφορά και αποθήκευση του είναι δυσχερής.

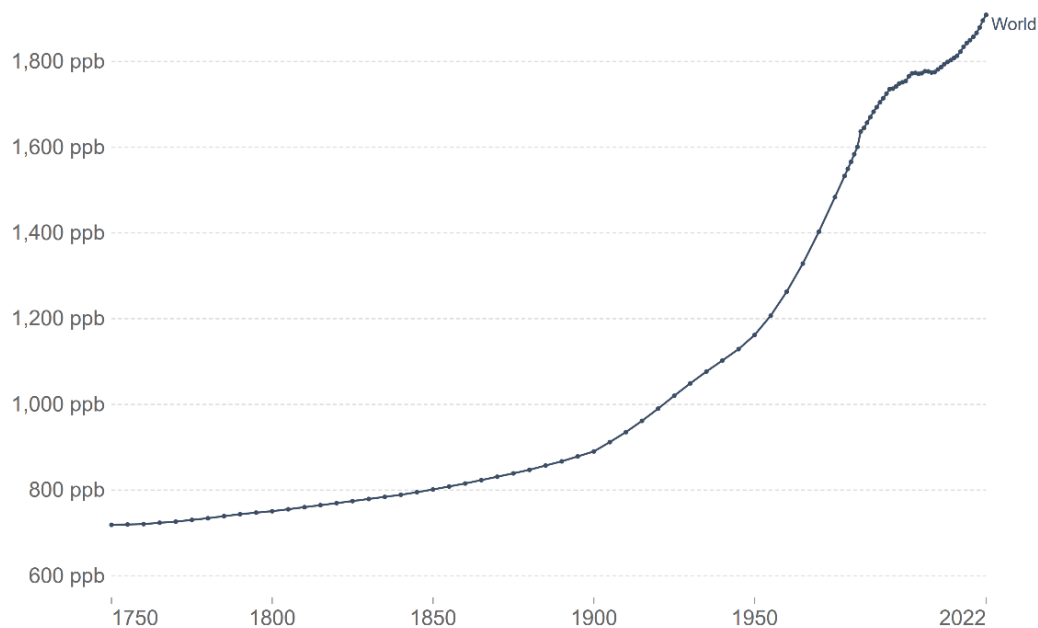
Είναι γεγονός πως περίπου 600 εκατομμύρια τόνοι μεθανίου απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα κάθε χρόνο. Το 40% των εκπομπών οφείλεται σε φυσικές πηγές, ενώ το υπόλοιπο 60% σε ανθρωπογενείς. Πιο συγκεκριμένα, ως φυσικές πηγές μεθανίου μπορούν να χαρακτηριστούν οι υδρότοποι, τα ζώα και οι ωκεανοί με εκτίμηση ρυθμού εκπομπής 160 Tg/yr, ενώ για τις ανθρωπογενείς ο ρυθμός εκτιμάται 375 Tg/yr. Αυτές απαρτίζονται από τα ορυκτά καύσιμα, όπως πετρέλαιο ή φυσικό αέριο, αλλά και τη βιόσφαιρα, δηλαδή επιχώσεις απορριμμάτων, εντερικές ζυμώσεις, απώλειες φυσικού αερίου και επεξεργασία λυμάτων.[2],[7]

Παράλληλα με τις πηγές, υπάρχουν και οι κατακρατητές του μεθανίου από την ατμόσφαιρα. Ειδικότερα, αποτελούνται από την τροπόσφαιρα, την στρατόσφαιρα και το έδαφος και ο ολικός ρυθμός απομάκρυνσης του εκτιμάται 515 Tg/yr. Συνεπώς, συγκριτικά με τον ολικό ρυθμό από τις πηγές που είναι 535 Tg/yr, έχουμε έναν ετήσιο ρυθμό συσσώρευσης στην ατμόσφαιρα 20 Tg/yr. Το εν λόγω αέριο του θερμοκηπίου δεν χαρακτηρίζεται ως τοξικό, ενώ παράλληλα έχει έμμεση επίδραση στις αντιδράσεις που επιτελούνται. Είναι γνωστό πως απορροφάει υπέρυθη ακτινοβολία αλλά και συμμετέχει στον σχηματισμό δευτερογενών ρύπων. Ταυτόχρονα, επιδρά στη συγκέντρωση του όζοντος της τροπόσφαιρας και στην οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας, κατά την αντίδραση του με το υδροξύλιο. [2]

Global atmospheric methane concentration

Atmospheric methane (CH₄) concentration is measured in parts per billion (ppb).

Our World
in Data



Source: National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)

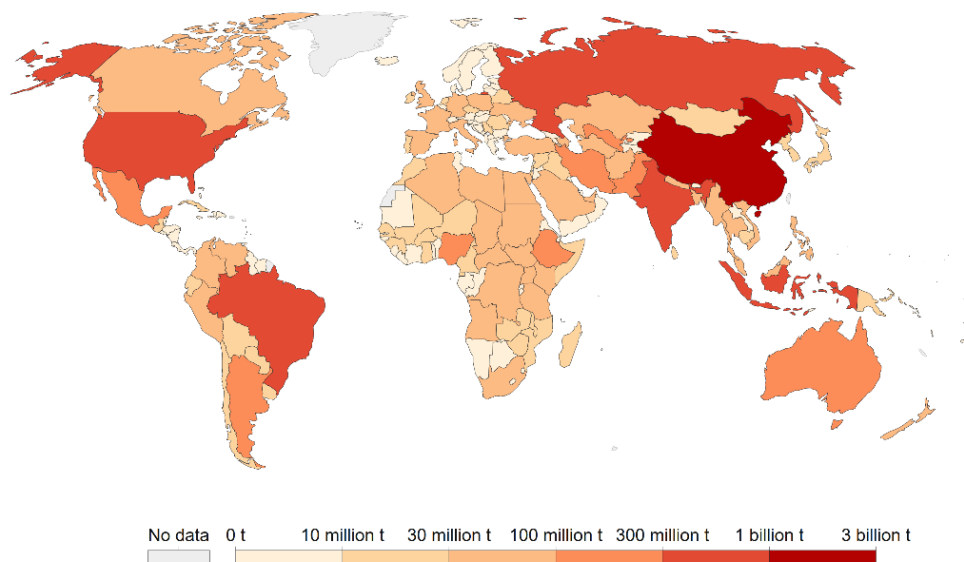
CC BY

Διάγραμμα 1.3.1 Παγκόσμια συγκέντρωση μεθανίου συναρτήσει του χρόνου [28]

Methane emissions, 2018

Methane (CH₄) emissions are measured in tonnes of carbon dioxide equivalents (CO₂e) based on a 100-year global warming potential value.

Our World
in Data



Source: CAIT Climate Data Explorer via Climate Watch

Note: Emissions from land use change and forestry are included.

OurWorldInData.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions • CC BY

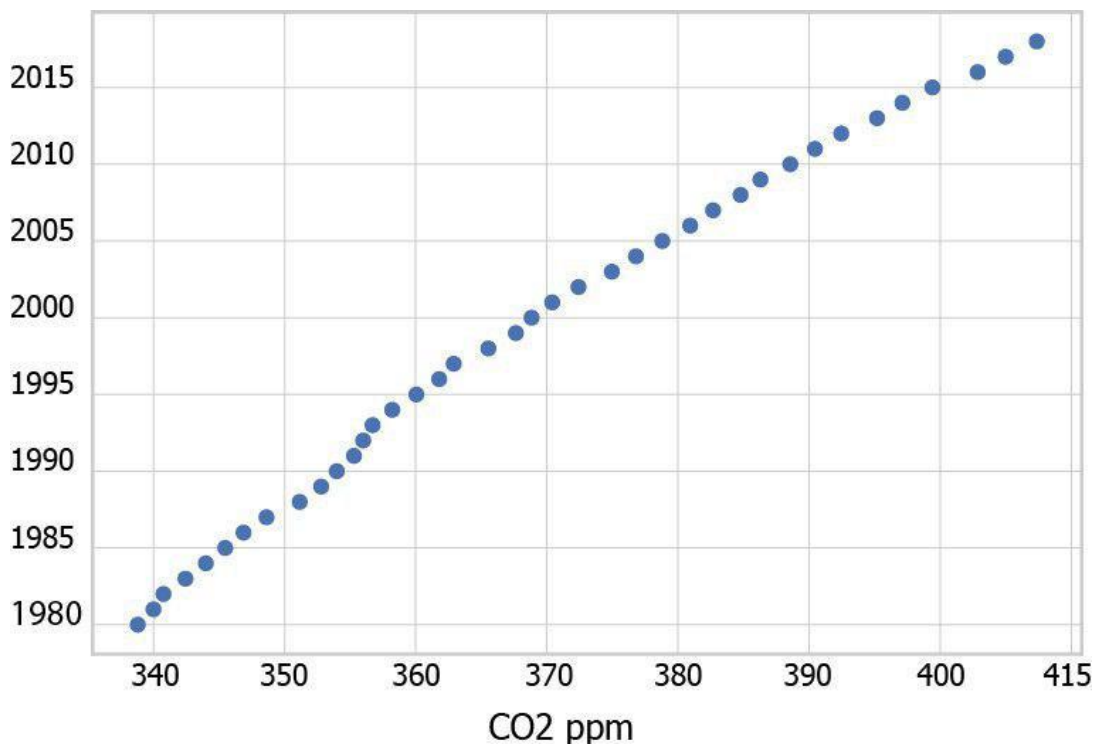
Εικόνα 1.3.1 Παγκόσμιος χάρτης των εκπομπών μεθανίου για το έτος 2018 [28]

1.4 Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂)

Το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) υπό κανονικές συνθήκες είναι αδρανές, άοσμο, φθινό, δεν φλέγεται και δεν είναι τοξικό. Είναι το σημαντικότερο από τα ανθρωπογενή αέρια που προκαλούν την υπερθέρμανση του πλανήτη καθώς προέρχεται κυρίως από τις αυξανόμενες καύσεις για την παραγωγή ενέργειας και την αποψίλωση των δασών αφού μειώνεται η διαθέσιμη βλάστηση για κατανάλωση του CO₂ μέσω της φωτοσύνθεσης. Ταυτόχρονα πέρα από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, οι εκπομπές του οφείλονται και στις διεργασίες βιολογικής αποσύνθεσης, όπου αρχικά παράγεται μεθάνιο και στη συνέχεια οξειδώνεται προς διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Συνεπώς, τα τελευταία χρόνια παρατηρείται ραγδαία αύξηση της συγκέντρωσης του με έναν ρυθμό αύξησης 1,5 ppm ανά έτος. Βέβαια, άνοδος περιεκτικότητας συμβαίνει και στα υπόλοιπα αέρια που απορροφούν τις υπέρυθρες ακτίνες, εντείνοντας το φαινόμενο του θερμοκηπίου με αποτέλεσμα να προκαλούνται εκτεταμένες κλιματικές αλλαγές.[2]

Σύμφωνα με την τελευταία έκθεση της Διακυβερνητικής Επιτροπής για την Κλιματική Αλλαγή (IPCC), το 64% των συνολικών αέριων εκπομπών οφείλεται στο διοξείδιο του άνθρακα που προέρχεται από τα ορυκτά καύσιμα και τη βιομηχανία, ενώ ένα 11% από τις χρήσεις γης και τη δασοκομία. Τα άλλα αέρια του θερμοκηπίου παρατηρούνται επίσης αυξημένα και είναι υπεύθυνα για τις υπόλοιπες εκπομπές. Επιπλέον, αναφέρεται πως οι σημερινές συγκεντρώσεις του διοξειδίου του άνθρακα είναι πρωτοφανείς στην ιστορία του πλανήτη, τουλάχιστον κατά τα τελευταία 800.000 χρόνια. [8]

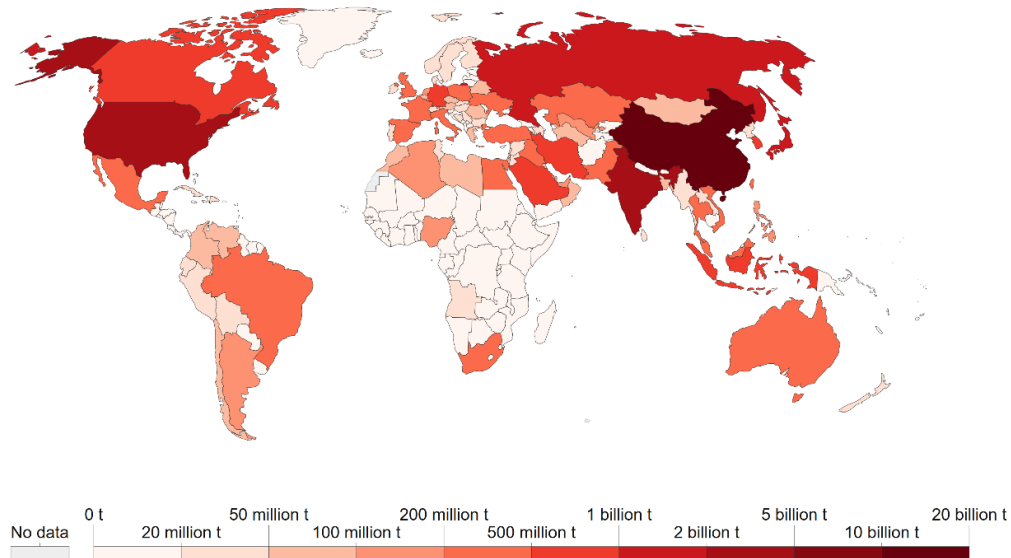
Από την περίοδο της βιομηχανικής επανάστασης, η συγκέντρωση του έχει αυξηθεί κατά 31%, ενώ εκπέμπεται περίπου 12 φορές περισσότερο συγκριτικά με το 1900. Πράγμα που οφείλεται στην αυξανόμενη χρήση γαιάνθρακα, πετρελαίου και φυσικού αερίου για την παραγωγή ενέργειας. Επιπλέον, παρατηρείται αύξηση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα κατά 2,3 τρισεκατομμύρια τόνους τα τελευταία 200 χρόνια λόγω των ανθρώπινων δραστηριοτήτων.[9] Όσον αφορά τις τελευταίες δύο δεκαετίες, σημειώθηκε 100 φορές ταχύτερη άνοδος του ρυθμού εκπομπών σε σχέση με προηγούμενες φυσικές αυξήσεις.[10]



Διάγραμμα 1.4.1 Συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα συναρτήσει του χρόνου [10]

Annual CO₂ emissions, 2020

Carbon dioxide (CO₂) emissions from fossil fuels and industry. Land use change is not included.



Source: Global Carbon Project

OurWorldInData.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions/ • CC BY

Εικόνα 1.4.1 Παγκόσμιος χάρτης εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα για το έτος 2020 [28]

1.5 Ελάττωση των εκπομπών του μεθανίου (CH₄) και του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂)

Με βάση όσα προαναφέρθηκαν, συμπεραίνουμε πως οι εκπομπές μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα χρήζουν άμεσης αντιμετώπισης. Είναι γεγονός πως η μείωση τους θα επιφέρει σημαντικά αποτελέσματα βελτίωσης του φαινομένου της κλιματικής αλλαγής και της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Το μεθάνιο είναι κατά 21 φορές δραστικότερο από το διοξείδιο του άνθρακα, ως προς την ικανότητα παγίδευσης της θερμότητας. Παρόλα αυτά, η χρήση του ως καύσιμο παράγει τις λιγότερες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα συγκριτικά με όλα τα άλλα ορυκτά καύσιμα. Συνεπώς, κρίνεται αναγκαία η ελάττωση μη ελεγχόμενων πηγών έκλυσης μεθανίου στην ατμόσφαιρα από αναερόβιες ζυμώσεις που αφορούν ανθρώπινες δραστηριότητες όπως ορυζώνες, καύση βιομάζας, απορρίμματα, απώλειες κατά την παραγωγή φυσικού αερίου κλπ. Επιπλέον, συνίσταται η χρήση του φυσικού αερίου ως καύσιμο για την παραγωγή ενέργειας με ταυτόχρονο έλεγχο των διαρροών του στην ατμόσφαιρα. Παράλληλα, σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Επιτροπή, η βελτίωση της μέτρησης και της υποβολής εκθέσεων σχετικά με τις εκπομπές μεθανίου αφορούν επίσης τρόπους αντιμετώπισης που βρίσκονται υπό μελέτη. Πιο συγκεκριμένα, πρόκειται να εξεταστεί η υποχρεωτική βελτίωση του εντοπισμού και επισκευής των διαρροών στις υποδομές φυσικού αερίου, καθώς και η απαγόρευση των πρακτικών συστηματικής καύσης σε πυρσό και εξαερισμού. [11]

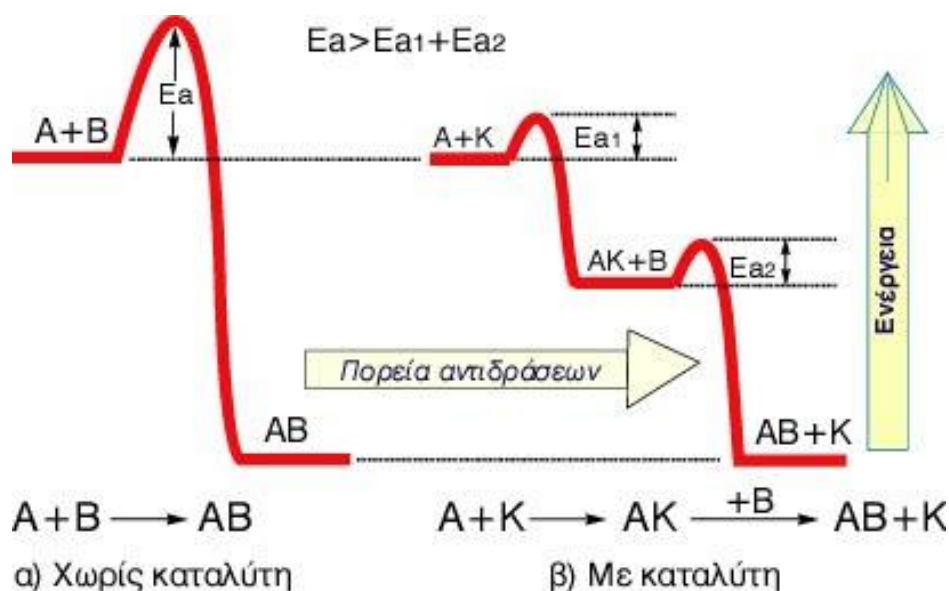
Όσον αφορά τις εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα, πρόκειται να μειωθούν μέσω της ελάττωσης της χρήσης ορυκτών καυσίμων αφού αποτελούν τον σημαντικότερο παράγοντα υπερθέρμανσης του πλανήτη. Η ανάπτυξη, λοιπόν, των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας παίζει καθοριστικό ρόλο στην αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, διότι πρόκειται για μια λύση όπου εκλύονται μηδενικοί αέριοι ρύποι. Ως αποτέλεσμα, μειώνεται η ρύπανση της ατμόσφαιρας από σωματίδια, αιθάλη και αέριους ρύπους όπως το διοξείδιο του θείου και τα οξείδια του αζώτου. Επιπροσθέτως, εξίσου κυρίαρχο ρόλο κατέχει η κατάλυση, η οποία στοχεύει στη βιώσιμη ανάπτυξη και στην προστασία του περιβάλλοντος και πρόκειται να αναλυθεί στο επόμενο κεφάλαιο.[2]

Κεφάλαιο 2: Περιβαλλοντική Κατάλυση

2.1 Ο ρόλος και η έννοια της κατάλυσης στο περιβάλλον

Η κατάλυση αποτελεί πεδίο επιστημονικής και βιομηχανικής έρευνας. Ως κατάλυση ορίζεται το φαινόμενο κατά το οποίο κάποιες ουσίες που ονομάζονται καταλύτες, μεταβάλλουν το ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης, κατά κανόνα τον αυξάνουν, χωρίς οι ίδιες να καταναλίσκονται και χωρίς να μεταβάλλουν το σημείο της χημικής ισορροπίας που προβλέπεται από τη χημική θερμοδυναμική κάτω από ορισμένες συνθήκες.[12],[13]

Σε μια αντίδραση απαιτείται ενέργεια προκειμένου να αρχίσει, δηλαδή να σπάσουν οι δεσμοί των αντιδρώντων, η οποία ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης (E_a). Η χρήση, λοιπόν, των καταλυτών στοχεύει στη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης καθώς όσο μικρότερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησης τόσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα της αντίδρασης. Συνεπώς, μέσω του καταλύτη, σχηματίζονται ενδιάμεσα στάδια μικρότερης ενεργειακής ζήτησης, χωρίς να μεταβάλλεται η θερμοδυναμική ισορροπία της αντίδρασης.[12]



Εικόνα 2.1.1 Ενέργεια ενεργοποίησης παρουσία καταλύτη και χωρίς [12]

Είναι γεγονός πως με την κατάλυση επιτυγχάνεται παραγωγή προϊόντων με τη μέγιστη δυνατή απόδοση και εκλεκτικότητα, οπότε επιλέγοντας και σχεδιάζοντας σωστά τους καταλύτες είναι δυνατόν να υπάρξουν χημικά με ελάχιστη ή μηδενική παραγωγή αποβλήτων. Το 90% των χημικών βιομηχανιών χρησιμοποιεί καταλύτες με τους οποίους είναι δυνατή η αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, η βελτίωση της ποιότητας παραδοσιακών καυσίμων και η παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων.[13] Ταυτόχρονα, η εξοικονόμηση ενέργειας και κόστους που προσδίδει η επιστήμη της κατάλυσης, την καθιστά καίριας σημασίας ως προς τη συνεισφορά της στον ερευνητικό τομέα.

Η δραστηριότητα της περιβαλλοντικής κατάλυσης για ανάπτυξη αποτελεσματικότερων καταλυτικών υλικών και συστημάτων ως προς την απόδοση και εκλεκτικότητα αφορά: [2]

- Τις αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του αζώτου.
- Τις αντιδράσεις πλήρους καταλυτικής οξείδωσης των υδρογονανθράκων και των πτητικών οργανικών ενώσεων.
- Τις αντιδράσεις καταλυτικής καταστροφής κυκλικών και αρωματικών ενώσεων.

- Τις αντιδράσεις ελέγχου των οξειδίων του θείου.
- Τις αντιδράσεις για τον έλεγχο των εκπομπών από διεργασίες καύσης υγρών και αέριων υδρογονανθράκων και γαιανθράκων ή παραγωγής βιομηχανικών προϊόντων.

2.2 Ετερογενής Κατάλυση

Αρχικά, η κατάλυση διακρίνεται σε ομογενή και ετερογενή. Στην πρώτη περίπτωση, η φάση του καταλύτη είναι ίδια με τη φάση των αντιδρώντων ενώ στη δεύτερη βρίσκονται σε διαφορετική. Πιο συγκεκριμένα για την ετερογενή, ο καταλύτης είναι συνήθως σε στερεή φάση και τα αντιδρώντα σε υγρή ή αέρια φάση. Επιπλέον, η καταλυτική δράση εκδηλώνεται μόνο σε ορισμένες θέσεις της καταλυτικής επιφάνειας, που ονομάζονται δραστικές (επιφανειακή κατάλυση). Οι καταλύτες χαρακτηρίζονται ως απλά ή σύμπλοκα ιόντα, μεγάλα μόρια όπως ένζυμα ή ανόργανα στερεά με συγκεκριμένη σύσταση και δομή όπως μέταλλα, οξείδια και σουλφίδια.[12],[13]

Ο εύκολος διαχωρισμός του καταλύτη αλλά και η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του, καθιστά την ετερογενή κατάλυση προνομιούχα στις βιομηχανικές διεργασίες. Παρόλα αυτά, είναι απαραίτητες μεγάλες ποσότητες καταλύτη καθώς έχει μικρή δραστική συγκέντρωση αφού λαμβάνει μέρος μόνο στα ενεργά κέντρα του. Για να αντιμετωπιστεί αυτό χρειάζεται διασπορά σε υποστηρικτικά συστήματα ώστε να παρέχεται η μέγιστη επιφάνεια επαφής.[12]

Κατηγοριοποίηση ετερογενών καταλυτών:

- Μεταλλικοί αγωγοί: μέταλλα που παρουσιάζουν ισχυρή αλληλεπίδραση με τα αντιδρώντα όπως Co, Ni, Pt, Pd, Ru, Cu, Ag, Fe, κ.α.
- Ημιαγωγοί: Οξείδια και σουλφίδια μετάλλων μετάπτωσης που έχουν καταλυτική δραστηριότητα όπως CuO, AgO, NiO, CoO, Fe₂O₃ κ.α.
- Μονωτές: οξείδια όπως Al₂O₃, SiO₂, MgAl₂O₄ κ.α.

2.3 Καταλυτικό σύστημα

Ένας στερεός καταλύτης απαρτίζεται από τα παρακάτω 3 μέρη: [14]

- Φορέας: υλικό μεγάλης ολικής ειδικής επιφάνειας όπου διασπείρεται η ενεργός φάση. Συνήθως πρόκειται για κάποιο οξείδιο μετάλλου όπως Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂ ή ενεργό άνθρακα.
- Ενεργός φάση: ύλη που περιέχει τα ενεργά κέντρα όπου πραγματοποιείται η καταλυτική αντίδραση και πρόκειται για κάποιο μέταλλο όπως Ni, Pt, Ir, Rh, Ru ή ημιαγωγό.
- Πρωωθητής: υλικό που βρίσκεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (ppm) και ο ρόλος του είναι να βοηθήσει τον καταλύτη να διατηρήσει τη φυσική του υπόσταση, να αυξήσει την εκλεκτικότητα του αλλά και τον ρυθμό της αντίδρασης. Βασικοί πρωωθητές είναι τα αλκάλια όπως Na, K, Li και οι αλκαλικές γαίες όπως Ca, Sr, Mg, Ba.

Επιπλέον, είναι σημαντικό να μην παραλειφθεί πως τα κριτήρια για την αξιολόγηση ενός καταλύτη είναι τα εξής: [15]

- Καταλυτική ενεργότητα: εκφράζει τον ρυθμό επιτάχυνσης της αντίδρασης κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης (όπως την ποσότητα του αντιδρώντος που καταναλώνεται ανά μονάδα χρόνου και όγκου, βάρους ή επιφάνειας καταλύτη) και μετρείται με βάση το ρυθμό της αντίδρασης.
- Εκλεκτικότητα: αναφέρεται στον λόγο του ρυθμού παραγωγής ενός επιθυμητού προϊόντος προς τον ολικό ρυθμό κατανάλωσης του αντιδρώντος. Κατά τη

διάρκεια της αντίδρασης παράγονται περισσότερα προϊόντα από όσα είναι επιθυμητά. Η εκλεκτικότητα αποτελεί μέτρο του βαθμού επιτάχυνσης της αντίδρασης προς σχηματισμό ενός ή περισσότερων επιθυμητών προϊόντων.

- Σταθερότητα: εκφράζει την απενεργοποίηση του καταλύτη με το χρόνο αντίδρασης σε συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης (όπως η θερμοκρασία, η πίεση, η σύσταση τροφοδοσίας).
- Μηχανική αντοχή: αφορά την αντοχή του στη τριβή όταν έρχεται σε επαφή με το προϊόν της αντίδρασης σε υψηλές ταχύτητες ή πιέσεις.
- Χαρακτηριστικά αντίστασης στη μεταφορά μάζας και θερμότητας: αφορούν τη συμπεριφορά του ως προς τη μεταφορά μάζας και θερμότητας.

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

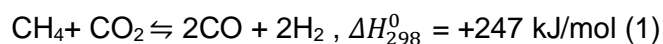
3.1 Μηχανισμός της αντίδρασης

Στην ετερογενή κατάλυση, η ξηρή αναμόρφωση μεθανίου ή αλλιώς αναμόρφωση μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα προς παραγωγή αερίου σύνθεσης χρήζει μεγάλου επιστημονικού ενδιαφέροντος. Κατά την αντίδραση αυτή αξιοποιούνται δύο βασικά αέρια του θερμοκηπίου, το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και το μεθάνιο (CH₄), με στόχο την ανακύκλωση του διοξειδίου του άνθρακα προς χρήση φυσικού αερίου και βιοαερίου.

Ειδικότερα, υπάρχει δυνατότητα για άμεση χρήση του βιοαερίου που παράγεται μέσω αναερόβιας μικροβιακής χώνευσης ή ζύμωσης βιομάζας (λύματα εγκαταστάσεις επεξεργασίας, γεωργικά απόβλητα) αποτελούμενο κυρίως από μεθάνιο (50–75%) και διοξείδιο του άνθρακα (25–45%). Το παραγόμενο αέριο σύνθεσης (H₂+CO) με μοριακή αναλογία H₂/CO κοντά στη μονάδα χρησιμοποιείται στη χημική βιομηχανία ως πρώτη ύλη για την παραγωγή υδρογόνου και αμμωνίας. Ταυτόχρονα, είναι ιδανικό για τη σύνθεση οξυγονωμένων χημικών και υδρογονανθράκων μέσω της διεργασίας Fischer-Tropsch. [29],[30]

Πρόκειται για μια εξαιρετικά ενδόθερμη αντίδραση, η οποία λειτουργεί αποδοτικά σε ένα θερμοκρασιακό εύρος 650-800°C. Στο εύρος αυτό παραμένει κινητικά αργή και επιτελείται μόνο παρουσία καταλύτη. Παράλληλα με την κύρια αντίδραση λαμβάνουν χώρα και άλλες παράπλευρες αντιδράσεις που συμβάλλουν στην ενίσχυση του φαινομένου της εναπόθεσης άνθρακα στην επιφάνεια του εκάστοτε καταλύτη. Μέσω της ανάπτυξης κατάλληλων καταλυτών, πρόκειται να περιοριστεί το φαινόμενο αυτό και να αυξηθεί η μετατροπή των CH₄ και CO₂ προς τα επιθυμητά προϊόντα. [16]

- Κύρια αντίδραση:



Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα κοινώς αποδεκτά στάδια του μηχανισμού που ακολουθεί η εν λόγω αντίδραση.

Πίνακας 3.1.1 Βασικές αντιδράσεις στη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου σε υποστηριγμένους μεταλλικούς καταλύτες [31]

<i>CH₄ activation (adsorption and dissociation):</i>	$\text{CH}_4 + 2^* \leftrightarrow \text{CH}_3^* + \text{H}^*$ $\text{CH}_4 + ^* \leftrightarrow \text{CH}_4^*$ $\text{CH}_3^* + ^* \leftrightarrow \text{CH}_2^* + \text{H}^*$ $\text{CH}_2^* + ^* \leftrightarrow \text{CH}^* + \text{H}^*$ $\text{CH}^* + ^* \leftrightarrow \text{C}^* + \text{H}^*$
<i>CO₂ activation (adsorption and dissociation):</i>	$\text{CO}_2 + \# \leftrightarrow \text{CO}_2^\#$ $\text{CO}_2^\# + \text{H}^* \leftrightarrow \text{CO}^\# + \text{HO}^*$ $\text{CO}^\# \leftrightarrow \text{CO} + \#$ $\text{CO}_2^\# + ^* \leftrightarrow \text{CO}^\# + \text{O}^*$
<i>H₂O formation:</i>	$\text{O}^* + \text{H}^* \leftrightarrow ^* + \text{HO}^*$ $\text{HO}^* + \text{H}^* \leftrightarrow \text{H}_2\text{O (g)} + 2^*$
<i>CO and H₂ formation:</i>	$\text{CH}_x^* + \text{HO}^* \leftrightarrow \text{CH}_x\text{O}^* + \text{H}^*$ $\text{CH}_x^* + \text{O}^* \leftrightarrow \text{CH}_x\text{O}^* + ^*$ $\text{CH}_x\text{O}^* \leftrightarrow \text{CO}^* + x\text{H}^*$ $\text{C}^* + \text{O}^* \leftrightarrow \text{CO}^*$ $\text{CO}^* \leftrightarrow \text{CO} + ^*$ $2\text{H}^* + ^* \leftrightarrow 2^* + \text{H}_2$

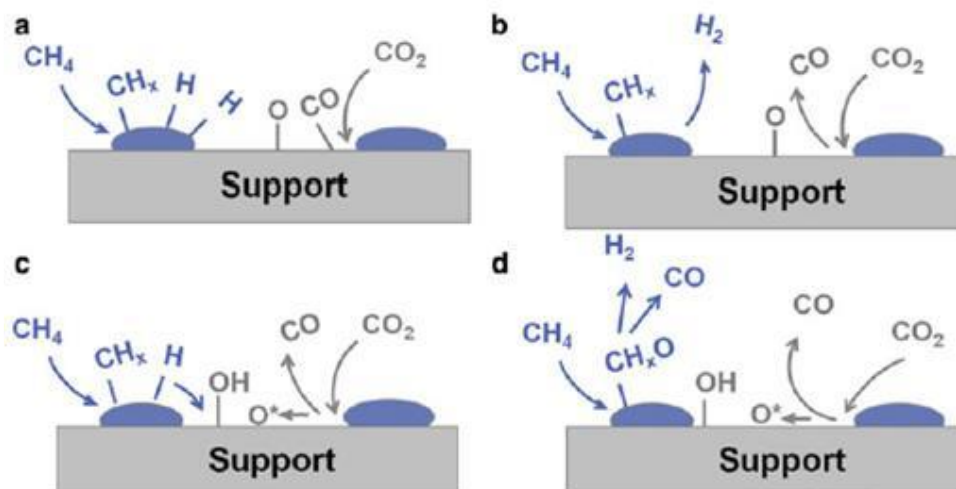
* Indicates metal sites.

Indicates support sites.

Η αντίδραση DRM απαιτεί την ενεργοποίηση των δεσμών C–H και C–O σε μεθάνιο και CO₂, αντίστοιχα. Ειδικότερα, τα πρωτεύοντα βασικά στάδια είναι η προσρόφηση και η διάσπαση του CH₄ στην μεταλλική επιφάνεια (ενεργός φάση) του καταλύτη, σχηματίζοντας υδρογόνο και προσροφημένα είδη CH_x. Τα είδη αυτά ποικίλουν ανάλογα με το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται, το μέταλλο μετάπτωσης και τη δομή αυτού, καθώς και με τη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση. Παράλληλα πραγματοποιείται η διασπαστική προσρόφηση του CO₂ προς CO και επιφανειακά είδη οξυγόνου στην επιφάνεια του μετάλλου-οξειδίου, κατά προτίμηση στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα.

Αφότου ολοκληρωθεί η προσρόφηση των δυο αντιδρώντων μορίων, επιτελούνται διάφορες αντιδράσεις πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Το σχηματιζόμενο μοριακό H₂ και CO εκροφόνται γρήγορα. Στη συνέχεια, τα άτομα υδρογόνου διαχέονται από τη μεταλλική επιφάνεια του καταλύτη (spillover) προς το υπόστρωμα, αντιδρώντας με τα επιφανειακά είδη οξυγόνου σχηματίζοντας επιφανειακά υδροξύλια. Ο μηχανισμός διάχυσης υδρογόνου αποτελείται από πολλά βήματα. Αρχικά, το μοριακό υδρογόνο ενεργοποιείται και διασπάται στον μεταλλικό καταλύτη σε στενή επαφή με το υπόστρωμα. Το δεύτερο βήμα περιλαμβάνει τη μετανάστευση των ατόμων H από τα σωματίδια του καταλύτη στο υπόστρωμα, ενώ τα δύο τελευταία περιλαμβάνουν τη διάχυση και τον ανασυνδυασμό των ατόμων H στην επιφάνεια του υποστρώματος. Επιφανειακή διάχυση πραγματοποιούν και τα είδη οξυγόνου από το υπόστρωμα προς το μέταλλο, αντιδρώντας είτε με άτομα υδρογόνου είτε με είδη CH_x προς CH_xO και τελικά προς CO και H₂ τα οποία και εκροφόνται. Ο σχηματισμός των CH_xO μπορεί να πραγματοποιηθεί και από το H₂O στην επιφάνεια του υποστρώματος. Κρίσιμα στάδια για την αντίδραση αποτελούν η οξείδωση των ειδών CH_x αλλά και η μετατροπή των CH_xO σε CO και H₂. Αν ο ρυθμός διάσπασης CH_x είναι υψηλότερος από τις αντιδράσεις οξείδωσης, τότε σχηματίζεται επιφανειακός άνθρακας. Συνεπώς, ποσότητα άνθρακα συσσωρεύεται και ο καταλύτης οδηγείται σε απενεργοποίηση. [16],[17],[32],[33]

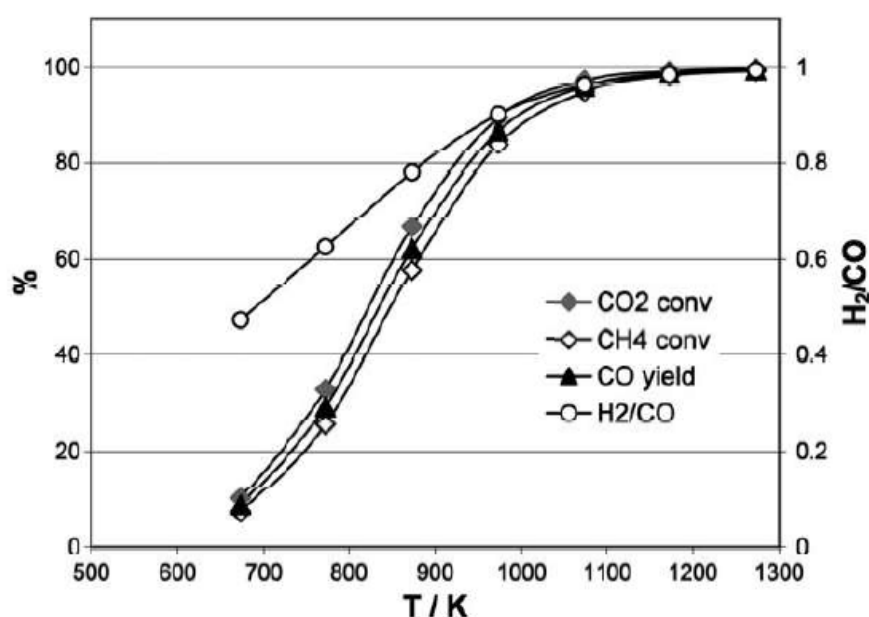
Στην παρακάτω εικόνα φαίνονται συνοπτικά τα βασικά στάδια της αντίδρασης στην επιφάνεια του καταλύτη.



Εικόνα 3.1.1 Στάδια αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου: (a) προσρόφηση και διάσπαση του CH_4 και CO_2 στο μέταλλο και στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα, αντίστοιχα. (b) εκρόφηση CO και H_2 (c) σχηματισμός επιφανειακών υδροξυλίων από την επιφανειακή διάχυση οξυγόνου και υδρογόνου (spillover) (d) οξείδωση προσροφημένων μεθύλ-ειδών σχηματίζοντας είδη CH_xO και τελικά CO και H_2 [33]

3.2 Επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης στην αντίδραση

Κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου, η θερμοκρασία θεωρείται από τους πιο σημαντικούς παράγοντες. Όπως προαναφέρθηκε, στο θερμοκρασιακό εύρος όπου αυτή επιτυγχάνεται, ευνοούνται και οι παράπλευρες αντιδράσεις. Πρόκειται για μια ισχυρά ενδόθερμη αντίδραση, επομένως η μετατροπή του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται πως με την αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνεται η μετατροπή των αντιδρώντων άρα και η απόδοση σε αέριο σύνθεσης.

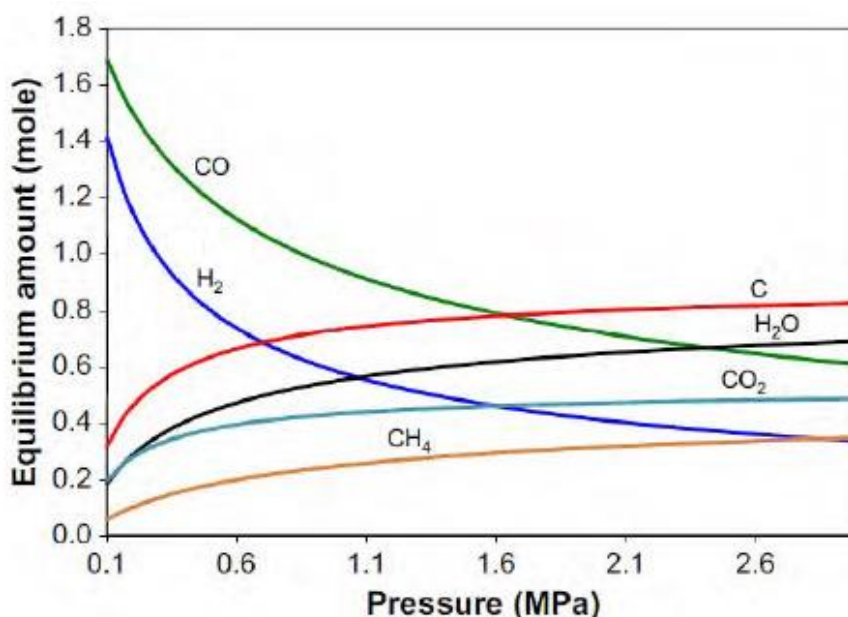


Διάγραμμα 3.2.1 Επίδραση θερμοκρασίας στις μετατροπές των αντιδρώντων, στην απόδοση CO και στο λόγο H_2/CO [16]

Η εν λόγω αντίδραση δεν ευνοείται στο θερμοκρασιακό εύρος 550-650°C και άρα το μεθάνιο δεν μετατρέπεται ικανοποιητικά. Γεγονός που οφείλεται στον σχηματισμό και στην εναπόθεση άνθρακα κυρίως χάρη στην αντίδραση Boudouard. Είναι γεγονός πως η ελάχιστη θερμοκρασία διεξαγωγής της κύριας διεργασίας είναι γύρω στους 650°C, πάνω από την οποία παρατηρείται ραγδαία αύξηση στην απόδοση της αντίδρασης. Άνω των 800°C το μεθάνιο μετατρέπεται σχεδόν εξ' ολοκλήρου, ενώ πλέον παρεμποδίζεται η εξώθερμη αντίδραση Boudouard στις υψηλές θερμοκρασίες. Επιπροσθέτως, η παράπλευρη αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης υδραερίου (RWGS), επηρεάζει αρνητικά την παραγωγή του αερίου σύνθεσης κατά τη κύρια διεργασία της DRM αφού δημιουργείται μια αυξανόμενη ποσότητα CO συγκριτικά με το H₂. Συνεπώς η αναλογία H₂/CO μειώνεται κάτω από τη μονάδα, με αποτέλεσμα να φαίνεται ανεπιθύμητη αλλά στην πραγματικότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για σύνθεση Fischer-Tropsch προς παραγωγή ανώτερων υδρογονανθράκων. Η συγκεκριμένη παράπλευρη αντίδραση έχει επίδραση μόνο στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 527-820°C, πάνω από το οποίο θεωρείται αμελητέα. [16],[34],[35]

Ωστόσο, λόγω του αυξανόμενου ενεργειακού κόστους που απαιτείται για να επιτευχθούν υψηλές θερμοκρασίες, το ενδιαφέρον των ερευνητών στρέφεται στη λειτουργία της αντίδρασης υπό χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αυτό μπορεί να συμφέρει οικονομικά ακόμα και σε μέτριους βαθμούς μετατροπής CH₄/CO₂, δείχνοντας ότι είναι διαθέσιμη μια εύκολη επιτόπια ανακύκλωση των προϊόντων. Επιπλέον, η ισορροπία μπορεί να μετατοπιστεί προς τα προϊόντα τρέχοντας τη διαδικασία σε έναν αντιδραστήρα μεμβράνης όπου το προϊόν (υδρογόνο) αφαιρείται επιλεκτικά από τη ζώνη αντίδρασης. Η αποτελεσματικότητα αυτής της μεθόδου αποδείχθηκε στις υψηλές θερμοκρασίας αντιδράσεις μερικής οξείδωσης μεθανίου και αναμόρφωσης μεθανίου. [36]

Παράλληλα, η πίεση παίζει εξίσου σημαντικό ρόλο κατά τη διεξαγωγή της αντίδρασης, καθώς η μέγιστη απόδοση επιτυγχάνεται σε χαμηλές πιέσεις. Όπως παρατηρούμε στο παρακάτω διάγραμμα με την αύξηση της πίεσης μειώνεται η μετατροπή του μεθανίου, αφού διακρίνεται μείωση των προϊόντων CO και H₂ και ταυτόχρονη αύξηση των αντιδρώντων CH₄ και CO₂. Είναι γεγονός, λοιπόν, πως όσο αυξάνεται η πίεση, η αντίδραση παρεμποδίζεται, ευνοώντας με αυτόν τον τρόπο την εναπόθεση άνθρακα που οδηγεί σε απενεργοποίηση του καταλύτη.[16]

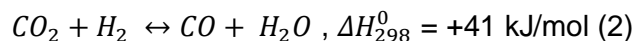


Διάγραμμα 3.02.2 Επίδραση πίεσης στις μετατροπές των αντιδρώντων και προϊόντων [16]

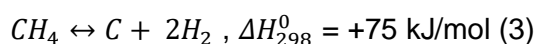
3.3 Ενδιάμεσες αντιδράσεις

Όπως προαναφέρθηκε, παράλληλα με την κύρια αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης πραγματοποιούνται και άλλες παράπλευρες αντιδράσεις. Αυτές οφείλονται στην αναλογία της τροφοδοσίας CH_4/CO_2 , στις υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές πιέσεις υπό τις οποίες επιτυγχάνεται η αντίδραση. Παρακάτω παρουσιάζονται οι υπόλοιπες αντιδράσεις που προκύπτουν: [18],[29]

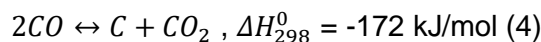
- Αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου ή RWGSR (Reverse Water Gas Shift Reaction):



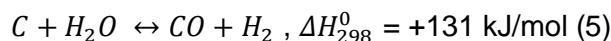
- Αποσύνθεση μεθανίου:



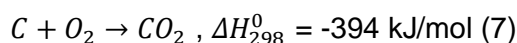
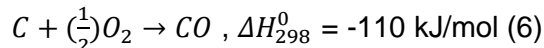
- Αντίδραση Boudouard:



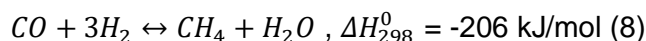
- Αεριοποίηση άνθρακα:



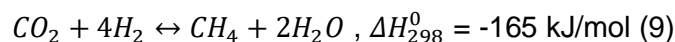
- Αντιδράσεις οξείδωσης άνθρακα:



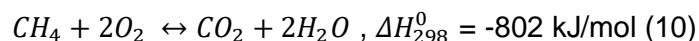
- Μετατροπή CO σε CH_4 :



- Μετατροπή CO_2 σε CH_4 (Μεθανοποίηση):



- Ολική οξείδωση:

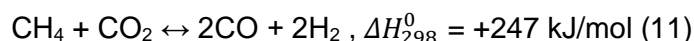


Το βασικότερο πρόβλημα της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου, η εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη, οφείλεται κυρίως στις αντιδράσεις Boudouard (4) και αποσύνθεσης μεθανίου (3). Το παραγόμενο H_2 καταναλώνεται από τις αντιδράσεις (8), (9), (1), ενώ παραγωγή H_2O γίνεται από τις αντιδράσεις (8), (9), (1), (10). Ως αποτέλεσμα προκύπτουν οι αντιδράσεις αναμόρφωσης με ατμό και η αντίδραση αεριοποίησης άνθρακα (5), επηρεάζοντας το λόγο H_2/CO της κύριας αντίδρασης. [19]

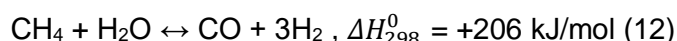
3.4 Διεργασίες αναμόρφωσης

Η διαδικασία αναμόρφωσης πρόκειται για οξείδωση του μεθανίου με υδρατμό (H₂O), με οξυγόνο (O₂) και με διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) ή αλλιώς ξηρή αναμόρφωση μεθανίου. Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται καταλυτικά με ικανοποιητικούς ρυθμούς σε υψηλές θερμοκρασίες και παρουσιάζονται παρακάτω. [2]

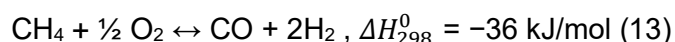
- Ξηρή αναμόρφωση μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα (Dry Reforming of Methane, DRM):



- Οξείδωση μεθανίου με υδρατμό (Steam Reforming of Methane, SRM):



- Μερική οξείδωση μεθανίου (Partial Oxidation of Methane, POM):



3.4.1 Σύγκριση διεργασιών

Η διεργασία αναμόρφωσης με ατμό είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη σε βιομηχανική κλίμακα, όμως είναι δύσκολη και ακριβή. Όσον αφορά την διεργασία μερικής οξείδωσης είναι η μόνη εξώθερμη, δηλαδή δεν απαιτείται παροχή ενέργειας μέσω θέρμανσης όπως για τις άλλες δύο. Ωστόσο, λόγω του οξυγόνου αυξάνεται η επικινδυνότητα και το κόστος της διεργασίας. Η ξηρή αναμόρφωση έχει ταυτόχρονα και περιβαλλοντικά οφέλη, γεγονός που απασχολεί τον ερευνητικό και τον τεχνολογικό τομέα. Επιπλέον, στο προσκήνιο βρίσκεται και η αυτόθερμη αναμόρφωση (autothermal reforming, ATR), η οποία συνδυάζει αρχικά τη διεργασία της μερικής οξείδωσης και ακολούθως της αναμόρφωσης με ατμό. Χάρη στην αντίδραση μερικής οξείδωσης, η αντίδραση αυτή είναι εξώθερμη.[14] Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των διεργασιών που προαναφέρθηκαν.

Πίνακας 3.4.1.1 Σύγκριση διεργασιών αναμόρφωσης [37]

Τεχνολογία	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
POM	Η αποθείωση πρώτων υλών δεν απαιτείται	Πολύ υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας
		Συνήθως απαιτείται εγκατάσταση παροχής οξυγόνου
SRM	Εκτεταμένη βιομηχανική εμπειρία	Οι υψηλότερες αέριες εκπομπές
	Δεν απαιτείται οξυγόνο, χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας	Ακριβότερη από διεργασίες POM και ATR
	Ο καλύτερος λόγος H ₂ /CO προς παραγωγή υγρών καυσίμων	Ανακύκλωση του CO και αφαίρεση της περίσσεια οξυγόνου μέσω μεμβρανών
ATR	Χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας από POM	Περιορισμένη εμπορική εμπειρία

	Η περιεκτικότητα μεθανίου στο αέριο σύνθεσης μπορεί να μπορεί να τροποποιηθεί προσαρμόζοντας μετασχηματιστή εξόδου θερμοκρασίας	Συνήθως απαιτείται εγκατάσταση παροχής οξυγόνου
DRM	Το αέριο του θερμοκηπίου CO ₂ μπορεί να αξιοποιηθεί αντί να απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα	Σχηματισμός κωκ στον καταλύτη
	Σχεδόν 100% μετατροπή του CO ₂	Απαιτείται επιπλέον θερμοκρασία καθώς η αντίδραση λαμβάνει χώρα στους 873K

3.5 Κριτήρια επιλογής καταλυτών

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου επιτυγχάνεται σε υψηλές θερμοκρασίες για τα βέλτιστα ποσοστά μετατροπής. Ως αποτέλεσμα παρουσιάζεται εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη, ο οποίος οδηγείται προς απενεργοποίηση. Για την αντιμετώπιση, λοιπόν, αυτού του προβλήματος ερευνάται η ανάπτυξη κατάλληλων καταλυτών. Τέτοιοι καταλύτες θεωρούνται πως πρέπει να είναι δραστικοί για την πραγματοποίηση της αντίδρασης, να αντιστέκονται στο σχηματισμό και στην εναπόθεση άνθρακα, αλλά και να είναι οικονομικοί.

Όσον αφορά τη συγκεκριμένη αντίδραση, έχουν μελετηθεί οι καταλύτες ευγενών μετάλλων Ru, Rh, Pd, Ir, Pt και οι μη ευγενών Ni, Co, Fe. Είναι αποδεδειγμένο πως και οι δύο κατηγορίες καταλυτών εμφανίζουν εξαιρετική ενεργότητα, εκλεκτικότητα και αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα. Αρκετές έρευνες ισχυρίζονται πως η σειρά ενεργότητας των στηριγμένων καταλυτών Ni, Ru, Rh, Pd, Ir και Pt έχει ως εξής: Ru>Rh>Ni>Ir>Pt>Pd. Παρά όμως τα πλεονεκτήματα που προσδίδουν οι καταλύτες ευγενών μετάλλων στην αντίδραση, είναι υψηλού κόστους. Ως εναλλακτική λύση προτιμώνται οι οικονομικοί καταλύτες Ni, Co, Fe παρά τα μειονεκτήματά τους. Οι καταλύτες Ni έχουν μεγάλη καταλυτική δραστηριότητα, όμως η πιθανή απενεργοποίησή τους λόγω εναπόθεσης άνθρακα είναι ένα πρόβλημα που χρήζει αντιμετώπισης.[20],[38]

3.6 Καταλύτες

3.6.1 Καταλύτες Νικελίου (Ni)

Το νικέλιο (Ni) χαρακτηρίζεται ως ένα αργυρόχρωμο, ελατό και όλκιμο μέταλλο. Σταθερό στον αέρα, χωρίς να προσβάλλεται από το νερό και τη διάβρωση. Η τοξικότητα του μετάλλου και των ανόργανων ενώσεών του παίζει σημαντικό ρόλο καθώς μερικές από τις ενώσεις του θεωρούνται καρκινογόνες και τερατογόνες. Ακόμα, καθίσταται αρκετά σπουδαίο εμπορικό προϊόν, το οποίο συμβάλλει σε πολύ μεγάλο βαθμό στην παγκόσμια βιομηχανική ανάπτυξη παραμερίζοντας σχεδόν όλα τα υπόλοιπα βιομηχανικά μέταλλα.

Πρόκειται για ένα αρκετά οικονομικό μέταλλο που βρίσκεται σε αφθονία με πολύ ελκυστικές καταλυτικές ιδιότητες στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου, λόγω της ικανότητας του να διασπά τους εξαιρετικά σταθερούς δεσμούς C-H. Πιο συγκριμένα, όντας ο πιο μελετημένος καταλύτης, έχει διαπιστωθεί πως παρουσιάζει πολύ καλή δραστηριότητα και εκλεκτικότητα ως προς το αέριο σύνθεσης. Ωστόσο, κύριο εμπόδιο ως προς τη χρήση του αποτελεί η απενεργοποίησή του λόγω της εναπόθεσης άνθρακα. Βέβαια, η προσθήκη αλκαλίων ή αλκαλικών προσμίξεων βοηθά στην

αντιμετώπιση του προβλήματος, ενώ παράλληλα φαίνεται πως οι μονομεταλλικοί καταλύτες νικελίου αλλά και οι διμεταλλικοί με βάση το νικέλιο θα αντικαταστήσουν εκείνους των ακριβών ευγενών μετάλλων. [16],[19]

Οι καταλύτες που βασίζονται σε ευγενή μέταλλα αναφέρεται ότι είναι λιγότερο ευαίσθητοι στην εναπόθεση άνθρακα από τους καταλύτες με βάση το νικέλιο. Ωστόσο, λόγω του υψηλού κόστους και της περιορισμένης διαθεσιμότητας των ευγενών μετάλλων, είναι πιο κερδοφόρο να αναπτυχθεί ένας ανθεκτικός στην εναπόθεση άνθρακα και μακροπρόθεσμα σταθερός καταλύτης νικελίου. Είναι αποδεδειγμένο ότι ο τύπος του φορέα και η παρουσία τροποποιητών επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την τάση σχηματισμού κωκ και γενικότερα την απόδοση του καταλύτη. [39]

Τα τελευταία χρόνια γίνονται σημαντικές προσπάθειες βελτίωσης της απόδοσης και της σταθερότητας των οικονομικά αποδοτικών και άφθονων καταλυτών όπως του νικελίου. Η πιο κοινή μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για το σκοπό αυτό ήταν η ενίσχυση μέσω υποστήριξης, η οποία περιλαμβάνει τροποποιήσεις χημικού ηλεκτρονικού τύπου μέσω αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα με πιθανές βελτιώσεις στα φυσικοχημικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των σχεδιασμένων καταλυτών προκειμένου να ενισχυθεί η μεταλλική φάση που διασπείρεται στον φορέα. Με βάση τα παραπάνω, ένας μεγάλος αριθμός υποστηρικτών ατομικών αλλά και μεικτών οξειδίων μελετήθηκαν ως προαγωγοί απόδοσης των ενεργών φάσεων διασκορπισμένες πάνω τους κατά την ξηρή αναμόρφωση μεθανίου. Στις περισσότερες από αυτές τις περιπτώσεις επιτεύχθηκαν σημαντικές βελτιώσεις τόσο στα χαρακτηριστικά εναπόθεσης άνθρακα όσο και σύντηξης σωματιδίων. [31]

Ένας άλλος δημοφιλής τρόπος για την αντιμετώπιση των παραπάνω μειονεκτημάτων είναι ο σχεδιασμός διμεταλλικών συστημάτων που συνδυάζουν δύο ενεργές μεταλλικές φάσεις, όπου συνήθως ένα από τα μέταλλα είναι το νικέλιο. Τέλος, σε πιο σύγχρονες μελέτες, γίνεται προσπάθεια κατασκευής νανοσωματιδίων νικελίου με υψηλή θερμική σταθερότητα με σκοπό την διατήρηση της υψηλής αντίστασης σε φαινόμενα εναπόθεσης άνθρακα κατά τη διάρκεια της ξηρής αναμόρφωσης. [31],[40],[41]

3.6.2 Καταλύτες Ιριδίου (Ir)

Το ιρίδιο (Ir) είναι ένα σκληρό, εύθραυστο, λαμπερό μέταλλο της οικογένειας του Λευκόχρυσου. Είναι χρώματος ασημί-λευκού και αποτελεί το πιο ανθεκτικό στοιχείο στη διάβρωση, χωρίς να επηρεάζεται από τον αέρα, το νερό και τα οξέα. Αν και είναι ένα από τα σπανιότερα στοιχεία του φλοιού της Γης, με ετήσια παραγωγή και κατανάλωση μόνο τρεις τόνους, παρουσιάζει ως μέταλλο εξαιρετικό ενδιαφέρον εξαιτίας των μηχανικών ιδιοτήτων του. Το ιρίδιο εντάσσεται στην ομάδα των ευγενών μετάλλων μαζί με το ρουθίνιο, το ρόδιο, το παλλάδιο, τον άργυρο, το όσμιο, το λευκόχρυσο και το χρυσό.

Οι καταλύτες με βάση το ιρίδιο καθίστανται αρκετά δελεαστικοί καθώς παρουσιάζουν ιδιαίτερη δραστικότητα και εκλεκτικότητα προς την παραγωγή αερίου σύνθεσης, ενώ παράλληλα είναι αρκετά σταθεροί και δραστικοί σε υψηλότερες θερμοκρασίες (>750°C). Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου παρατηρείται μεγάλη αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα και στην σύντηξη σωματιδίων, με τις μεταλλικές τους φάσεις να είναι πολύ σταθερές. Επιπλέον, προάγουν την αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης νερού-αερίου (RWGS) και επομένως παρουσιάζουν μετατροπή CO₂ υψηλότερη από αυτή του μεθανίου. Οι καταλύτες Ιριδίου και γενικά των ευγενών μετάλλων παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα όμως έχουν αρκετά υψηλό κόστος, γεγονός που αποτρέπει τη χρήση τους σε βιομηχανική κλίμακα. [19],[42],[43]

3.7 Διμεταλλικοί Καταλύτες

3.7.1 Γενικά

Όπως προαναφέρθηκε, κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου, οι καταλύτες νικελίου είναι οι πιο διαδεδομένοι καθώς βρίσκονται σε αφθονία και έχουν υψηλή δραστικότητα. Ωστόσο, οι συγκεκριμένοι καταλύτες είναι επιρρεπείς σε απενεργοποίηση λόγω εναπόθεσης άνθρακα και στη συσσωμάτωση σωματιδίων, ένα σοβαρό πρόβλημα στην περίπτωση της εξεταζόμενης αντίδρασης που απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας. Πολύτιμα μέταλλα όπως ο λευκόχρυκος (Pt), το ρόδιο (Rh), το ρουθίνιο (Ru), το ιρίδιο (Ir) ή το παλλάδιο (Pd) είναι λιγότερο επιρρεπή στο σχηματισμό άνθρακα, όμως το υψηλό τους κόστος δεν τα καθιστά ελκυστικά προς χρήση.

Επομένως, προκειμένου να αξιοποιηθούν τα πλεονεκτήματα των πολύτιμων αλλά και των μη πολύτιμων μετάλλων, έχουν διερευνηθεί οι διμεταλλικοί καταλύτες για την ικανότητά τους να μετριάζουν την απενεργοποίηση λόγω της συνεργατικής δράσης των δύο ενεργών μεταλλικών φάσεων. Η προσθήκη μικρών ποσοτήτων από πολύτιμα μέταλλα (Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Au) ή μη πολύτιμα μέταλλα (Ni, Co, Cu, Fe, Sn, κ.λπ.) σε συμβατικά μη πολύτιμα μέταλλα ενισχύει τη δραστικότητα και τη σταθερότητα του καταλύτη λόγω των συνεργατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δύο ενεργών μετάλλων. Η μέθοδος παρέχει τη δυνατότητα μικρο-ρύθμισης των χημικών ιδιοτήτων των συνδυασμένων ενεργών φάσεων με έναν αριθμό παραμέτρων, όπως η σχετική σύνθεση, ο βαθμός και ο τύπος αλληλεπίδρασης των ενεργών φάσεων, η μέθοδος παρασκευής και η νανομορφολογία σωματιδίων. Επομένως έχει προσελκύσει εκτεταμένη προσοχή σε πολλές περιβαλλοντικές και ενεργειακής σημασίας καταλυτικές εφαρμογές. [32]

Επί του παρόντος, όσον αφορά τους διμεταλλικούς καταλύτες για την αντίδραση της DRM, η έρευνα επικεντρώνεται γενικά σε συνδυασμούς Ni με ένα πολύτιμο μέταλλο (όπως Pt, Rh, Pd) ή Ni σε συνδυασμό με κάποιο μεταβατικό μέταλλο. Τα οφέλη των διμεταλλικών καταλυτών σε σχέση με τους μονομεταλλικούς έχουν αποδοθεί στις δομικές και ηλεκτρονικές τροποποιήσεις που προκύπτουν από τη διαμόρφωση των διμεταλλικών δεσμών, που οδηγούν σε βελτιωμένη απόδοση DRM. Τα συνεργατικά αποτελέσματα των διμεταλλικών καταλυτών για τον έλεγχο και τη βελτίωση της δραστικότητας, της επιλεκτικότητας και της σταθερότητας της αντίδρασης DRM είναι αξιοσημείωτα. [32]

3.7.2 Μη ευγενή μέταλλα – Νικέλιο

Όσο για τους διμεταλλικούς καταλύτες που βασίζονται σε μη ευγενή μέταλλα μαζί με νικέλιο, αυτοί έχουν παρουσιάσει πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα τόσο από την άποψη της υψηλής δραστικότητας όσο και της σταθερότητας. Διμεταλλικοί συνδυασμοί με τα φθηνά και σε αφθονία μη πολύτιμα μέταλλα έχουν μελετηθεί και ειδικότερα τα πρώιμα μεταβατικά μέταλλα (ETM: Ni, Co, Fe, Mo και Cu) ως καταλύτες στην αντίδραση DRM, με το Ni να είναι το πιο μελετημένο λόγω της πολύ καλής δραστικότητας και επιλεκτικότητάς του, κοντά σε αυτές των ευγενών μετάλλων. Ωστόσο, η γνωστή τάση του Ni να σχηματίζει άνθρακα και να συσσωματώνεται υπό συνθήκες DRM είναι τα κύρια μειονεκτήματα στην ανάπτυξη σταθερών καταλυτών με βάση το Ni. [31]

Επιπλέον, έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές θεωρητικές μελέτες για την πρόβλεψη της επίδρασης του δεύτερου μετάλλου σε διμεταλλικούς καταλύτες πρώιμων μεταβατικών μετάλλων (ETM)-Ni στη δραστικότητα DRM και στην τάση σχηματισμού άνθρακα. Οι επιπτώσεις που έχουν τα πρώιμα μεταβατικά μέταλλα στη δραστικότητα της αντίδρασης είναι αρκετά διαφορετικές σε σύγκριση με αυτές των ευγενών μετάλλων. Βέβαια, οι διμεταλλικοί καταλύτες που συνδυάζουν τα συγκεκριμένα

μέταλλα όπως Co-Ni, Mo-Ni, Fe-Ni, Cu-Ni, Sn-Ni, Co-Mo ή Cu-Mo είναι περισσότερο υποσχόμενοι ως προς το οικονομικό κριτήριο και έχουν δείξει σημαντικά αποτελέσματα όσον αφορά μείωση του σχηματισμού κωκ κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.[31]

3.7.3 Ευγενή μέταλλα – Νικέλιο

Όσο για τους καταλύτες με βάση τα ευγενή μέταλλα, παρά το υψηλό τους κόστος συγκριτικά με τα μεταβατικά μέταλλα, παρέχουν ορισμένα πλεονεκτήματα που σχετίζονται με την υψηλή δραστικότητα της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου και την αντοχή στον σχηματισμό άνθρακα. Οι διμεταλλικοί καταλύτες ευγενών μετάλλων-Ni, λοιπόν, έχουν μελετηθεί ευρέως και προτείνεται ότι η προσθήκη μικρής ποσότητας ευγενούς μετάλλου ευνοεί τη διάσπαση του διοξειδίου του άνθρακα. Ως αποτέλεσμα σχηματίζεται οξυγόνο, το οποίο μπορεί να βοηθήσει στην απομάκρυνση του άνθρακα από την επιφάνεια του καταλύτη, βελτιώνοντας έτσι τη διάρκεια ζωής του καταλύτη. Οι Bian et al. ισχυρίστηκαν ότι η διάσπαση μεθανίου είναι η κύρια οδός σχηματισμού άνθρακα πάνω από καταλύτες Pt και Pd, σε αντίθεση με τους καταλύτες Ni που ευνοούν την εναπόθεση άνθρακα μέσω της αντίδρασης Boudouard. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η επανα-δραστικότητα των ειδών άνθρακα που προέρχονται από την αποσύνθεση μεθανίου είναι υψηλότερη σε σύγκριση με αυτή των ειδών άνθρακα που προέρχονται από τη διάσπαση του CO, πρότειναν ότι οι καταλύτες ευγενών μετάλλων είναι πιο ανεκτικοί προς την εναπόθεση άνθρακα. [31]

Η προσθήκη ευγενών μετάλλων σε καταλύτες με βάση το νικέλιο ενισχύει τόσο την απόδοση όσο και την σταθερότητα της εξεταζόμενης αντίδρασης. Πιο συγκεκριμένα, αυτός ο διμεταλλικός συνδυασμός οδηγεί σε βελτίωση της διασποράς του νικελίου, της αναγωγιμότητας, καθώς και της αντοχής στην οξείδωση, στη συσσωμάτωση και στο σχηματισμό άνθρακα. Γεγονός που έχει αποδοθεί στην επίδραση της αραίωσης των πολύτιμων μετάλλων, οδηγώντας σε μικρότερα μεταλλικά σωματίδια με υψηλότερη συνολική διασπορά και εμποδίζοντας τη συσσωμάτωση μεταλλικών σωματιδίων και την απενεργοποίηση καταλύτη. Επιπλέον, τα ευγενή μέταλλα έχουν μεγαλύτερη ικανότητα να διαχωρίζουν το υδρογόνο, αυξάνοντας έτσι την αναγωγιμότητα των ειδών οξειδίου του νικελίου (υδρογονική διάχυση). [32],[44]

Ειδικότερα για κάποιους διμεταλλικούς συνδυασμούς ευγενών μετάλλων με βάση το νικέλιο, αναφέρεται σύμφωνα με τις περισσότερες μελέτες για τους καταλύτες Rh-Ni ότι είναι πιο ενεργοί και ανθεκτικοί στην εναπόθεση άνθρακα και θείου συγκριτικά με τους μονομεταλλικούς καταλύτες Ni στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου. Το Rh έχει την ικανότητα να διατηρεί το Ni σε μεταλλική μορφή, εμποδίζοντας το σχηματισμό οξειδίων. Σύμφωνα με μελέτες, η έκταση της διάχυσης του άνθρακα πάνω από τον διμεταλλικό Rh-Ni είναι σημαντικά χαμηλότερη από αυτή του Ni, λόγω της υψηλότερης διασποράς Ni πάνω από τον διμεταλλικό καταλύτη. Αυτό αποτρέπει την κάλυψη των ενεργών θέσεων της επιφάνειας του καταλύτη από άνθρακα, εξασφαλίζοντας την ενεργότητα και τη σταθερότητα του υπό τις συνθήκες αντίδρασης. [31] Όσο για τους διμεταλλικούς Pt-Ni, η προσθήκη λευκόχρυσου σε καταλύτες Ni αναφέρεται πως αυξάνει την αναγωγιμότητα των σωματιδίων Ni και τον αριθμό των καταλυτικών ενεργών θέσεων, ενισχύοντας την απόδοση της αντίδρασης DRM. Συνεπώς, παρά το υψηλό κόστος του λευκόχρυσου, οι καταλύτες Pt-Ni έχουν μελετηθεί εκτενώς, προκειμένου αξιοποιούνται τα οφέλη του χρησιμοποιώντας όσο το δυνατόν μικρότερη ποσότητα αυτού του ευγενές μετάλλου. Όσο για το Ru, αυτό χαρακτηρίζεται ως ένα αρκετά οικονομικό ευγενές μέταλλο με σημαντική μικτή αγωγιμότητα καθώς και ιδιότητες ενός καλού ηλεκτροδίου. Ως αποτέλεσμα, ο συνδυασμός του με το Ni να είναι ελκυστικός για τη σύνθεση διμεταλλικών καταλυτών στην αντίδραση DRM. Όσον αφορά τους διμεταλλικούς καταλύτες Ir-Ni, η βιβλιογραφία περιορίζεται αρκετά, καθώς η ανάπτυξη τέτοιων καταλυτών βρίσκεται ακόμα υπό

συνεχή διερεύνηση. Συνεπώς, μέσω της παρούσας εργασίας, πρόκειται να διεξαχθούν περαιτέρω συμπεράσματα για τη συμπεριφορά του συγκεκριμένου καταλύτη βάσει των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν. [31]

3.8 Κριτήρια επιλογής φορέων

Κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου, οι φορείς βοηθούν σημαντικά στην ενίσχυση της καταλυτικής δράσης αλλά και στην αντίσταση σε εναπόθεση άνθρακα. Αυτό συμβαίνει καθώς συνεισφέρουν στην αεριοποίηση των ανθρακικών ειδών, αποφεύγοντας τη συσσωμάτωση. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία για τις διεργασίες αναμόρφωσης μεθανίου, όπου παράγεται υδρογόνο και αέριο σύνθεσης, συναντάται πιο συχνά η χρήση του υποστηριγμένου καταλύτη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Αρκετά μεγάλο ενδιαφέρον συγκεντρώνουν όμως και οι εξής φορείς: [19]

- οξειδία μετάλλων (La_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , Ce_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , ZrO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$),
- μικτά οξειδία (CeZrO_2 , La_2NiO_4 , Ba_2TiO_3)
- μεσοπορώδη υλικά (SBA-15, ZSM-5)
- οξειδία τύπου περοβσκίτη (POTs) (BaTiO_3 , $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$)

Οι παραπάνω φορείς χρήζουν βελτίωσης ως προς τη συνεισφορά τους στην ενίσχυση της καταλυτικής δραστηριότητας, καθώς είναι απαραίτητο να είναι ανθεκτικοί σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας και να διατηρούν τη διασπορά μετάλλων του καταλύτη.

3.9 Φορείς

Φορέας ή υπόστρωμα ονομάζεται η ειδική πορώδης επιφάνεια όπου διασπείρεται ο μεταλλικός καταλύτης. Ο φορέας μπορεί να είναι καταλυτικά αδρανής αλλά μπορεί και όχι. Στη δεύτερη περίπτωση αυτό γίνεται προκειμένου το σύνολο του καταλύτη να επιδρά πάνω σε δύο διαφορετικά στάδια της αντίδρασης ταυτόχρονα. Η ιδιότητα του φορέα είναι να σταθεροποιεί το καταλυτικό υλικό, να αυξάνει την ειδική επιφάνεια του καταλύτη και να ενισχύει τον βαθμό διασποράς του καταλυτικού συστατικού. Η διασπορά της ενεργού φάσης σε κάποιο φορέα είναι πολύ σημαντική αφού βελτιώνει τον καταλύτη με διάφορους τρόπους. Ειδικότερα αυξάνει την επιφάνεια της ενεργού φάσης, το χρόνο ζωής του καταλύτη, τη μηχανική αντοχή και την αντίσταση σε δηλητηρίαση. Ταυτόχρονα, συμβάλλει στη βελτίωση του μεγέθους και της κατανομής των πόρων.[21],[22]

Αυτό που διασπείρεται στο φορέα είναι νανοσωματίδια της ενεργού φάσης μεγέθους ορισμένων νανομέτρων. Ο ρόλος της διασποράς του καταλυτικού συστατικού αποδεικνύεται κυρίως σε καταλύτες ευγενών μετάλλων, όπου οι χαμηλές συγκεντρώσεις αυτών των ακριβών συστατικών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να παρέχουν πολύ δραστικούς καταλύτες. Ο τελικός καταλύτης ονομάζεται υποστηριγμένος και περιέχει την ενεργό φάση, πάνω στην οποία εδράζονται οι δραστικές θέσεις και το φορέα. Μερικοί σημαντικοί φορείς είναι η αλούμινα ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), η σύρια (CeO_2), το ζirkόνιο (ZrO_2), η σίλικα (SiO_2), η τιτάνια (TiO_2) και ο ενεργός άνθρακας. Η καταλληλότητα του εκάστοτε φορέα εξαρτάται από το είδος του μεταλλικού καταλύτη που χρησιμοποιείται.[21],[22]

3.9.1 Φορέας οξειδίου του δημητρίου ή σύρια (CeO_2)

Το οξείδιο του δημητρίου ή σύρια (CeO_2) είναι οξείδιο των σπάνιων γαιών και χρησιμοποιείται ως δομικός και ηλεκτρονικός προωθητής για τη βελτίωση της

ενεργότητας, εκλεκτικότητας και θερμικής σταθερότητας των καταλυτών. Οι εξαιρετικές φυσικοχημικές του ιδιότητες παίζουν σημαντικό ρόλο στον τομέα της κατάλυσης, της ηλεκτροχημείας, φωτοχημείας και της επιστήμης των υλικών. Το οξειδίο αυτό μέσω της ειδικής του χημικής ενεργότητας, βρίσκει κυρίως εφαρμογές στην κατάλυση και στις κυψελίδες στερεάς κατάστασης καυσίμου.

Είναι γεγονός πως συνεισφέρει στη σταθεροποίηση των καταλυτικών ιδιοτήτων των εμπορικών μετατροπένων αυτοκινήτων αλλά και σε πολλές καταλυτικές διεργασίες, ως υποστηρικτής της αποθήκευσης οξυγόνου. Η ευεργετική δράση αυτού του φορέα αποδίδεται τόσο στην αλληλεπίδραση του με τα ενεργά κέντρα του μετάλλου όσο και στην σταθερότητα του φορέα. Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του είναι η υψηλή χωρητικότητα αποθήκευσης-απελευθέρωσης οξυγόνου μέσω των οξειδοαναγωγικών κύκλων Ce^{4+} / Ce^{3+} με αποτέλεσμα να έχει τη δυνατότητα να ελευθερώνει και να αποθηκεύει οξυγόνο υπό αναγωγικές και οξειδωτικές συνθήκες αντίστοιχα. [21]

Τα μικτά οξείδια μετάλλων υποστηριγμένα σε σύρια επηρεάζουν την κινητικότητα του οξυγόνου στην επιφάνεια τους, καθώς μεταβαίνει εύκολα από την ανοιγμένη στην οξειδωμένη κατάσταση λόγω της αλλαγής της συγκέντρωσης του οξυγόνου στην αέρια φάση. Η σύρια, λοιπόν, λειτουργεί ως ρυθμιστής οξυγόνου, προσφέροντας οξυγόνο σε πλούσιες συνθήκες (rich conditions) και απομακρύνοντας οξυγόνο σε φτωχές συνθήκες (lean conditions). Ακόμη, συμβάλλει στη διασκόρπιση του μετάλλου στην επιφάνεια του καταλύτη αλλά και στη διατήρηση της κατανομής του μεγέθους των πόρων του καταλύτη.[21] Όταν η ενεργή φάση ενός καταλύτη είναι στηριγμένη σε αναγωγικά οξείδια όπως το οξειδίο του δημητρίου, διαπιστώθηκε ότι έχει καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά σε σχέση με άλλους φορείς όπως η σκέτη αλούμινα ($\gamma-Al_2O_3$).

3.10 Απενεργοποίηση καταλυτών

Απενεργοποίηση καταλυτών σημαίνει σταδιακή απώλεια της δραστηριότητας ή/και της εκλεκτικότητας τους κατά τη διάρκεια που χρησιμοποιούνται σε καταλυτικές διεργασίες, παρά το γεγονός πως δεν καταναλώνονται σε αυτές. Με το πέρασμα του χρόνου λειτουργίας της αντίδρασης, ο καταλύτης οδηγείται σε απενεργοποίηση λόγω χημικών, θερμικών και μηχανικών αλλοιώσεων. Ειδικότερα, μπορεί να υποστεί σημαντικές αλλαγές στη δομή του ή και στη σύνθεση του. Οι κυριότεροι λόγοι που οδηγούν στην απενεργοποίηση του καταλύτη είναι συνήθως οι εξής: [14],[16]

- Δηλητηρίαση των ενεργών θέσεων από την παρουσία τυχόν προσμίξεων στην τροφοδοσία της αντίδρασης, όπως ενώσεις θείου, αζώτου, μολύβδου και αλογόνων
- Σύντηξη σωματιδίων (sintering) με μείωση της ενεργής καταλυτικής επιφάνειας
- Σχηματισμός και εναπόθεση ανθρακούχων ενώσεων (coke) στην επιφάνεια του καταλύτη

Πρόκειται για ένα αναπόφευκτο φαινόμενο και για αυτόν τον λόγο ερευνάται η κατάλληλη ρύθμιση των παραμέτρων των αντιδράσεων αλλά και η ανάπτυξη κατάλληλων καταλυτών ώστε να διατηρούν τη δραστηριότητα τους για μεγαλύτερη χρονική διάρκεια.

3.10.1 Φαινόμενο εναπόθεσης άνθρακα

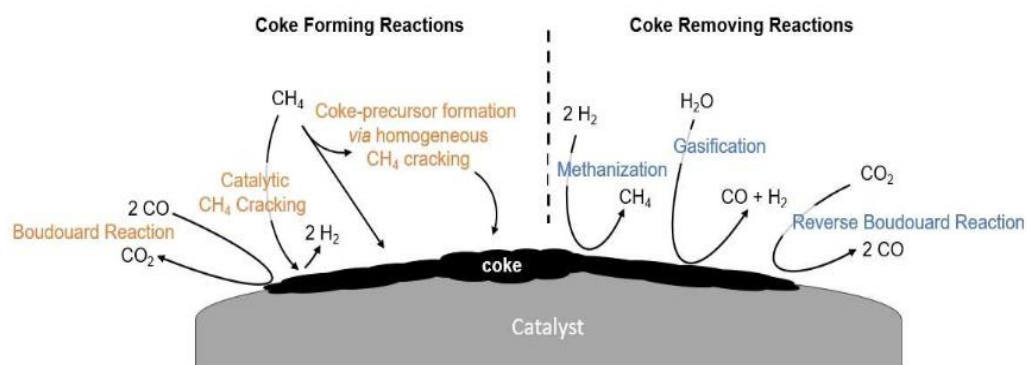
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, κατά τη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου επιτελούνται ταυτόχρονα παράπλευρες αντιδράσεις. Ειδικότερα, ο σχηματισμός και η εναπόθεση άνθρακα οφείλονται κυρίως στις αντιδράσεις Boudouard (4) και αποσύνθεσης μεθανίου (3). Ο άνθρακας που σχηματίζεται στις επιφάνειες των καταλυτών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία. Σε υψηλές θερμοκρασίες

ευνοείται κυρίως λόγω της ενδόθερμης αντίδρασης αποσύνθεσης μεθανίου ($>557^{\circ}\text{C}$), ενώ σε χαμηλότερες ευνοείται λόγω της εξώθερμης αντίδρασης Boudouard ($<700^{\circ}\text{C}$). Συνεπώς, η μέγιστη συσσώρευση άνθρακα παρατηρείται μεταξύ του θερμοκρασιακού εύρους $557\text{-}700^{\circ}\text{C}$. [32] Ο άνθρακας που σχηματίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι πιο δραστικός και επομένως μπορεί να οξειδώνεται εύκολα από το CO_2 , ενώ ο άνθρακας που σχηματίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι δύσκολο να αεριοποιηθεί. Επίσης, σε υψηλή πίεση λειτουργίας, η αντίδραση Boudouard γίνεται πιο εμφανής, οδηγώντας στο σχηματισμό επιπρόσθετου άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη. [35] Είναι σημαντικό να μην παραληφθεί πως η ποσότητα και ο τύπος του εναποτιθέμενου άνθρακα εξαρτάται ακόμα από τη σύνθεση των αντιδρώντων, το χρόνο λειτουργίας της αντίδρασης και τον καταλύτη που χρησιμοποιείται.

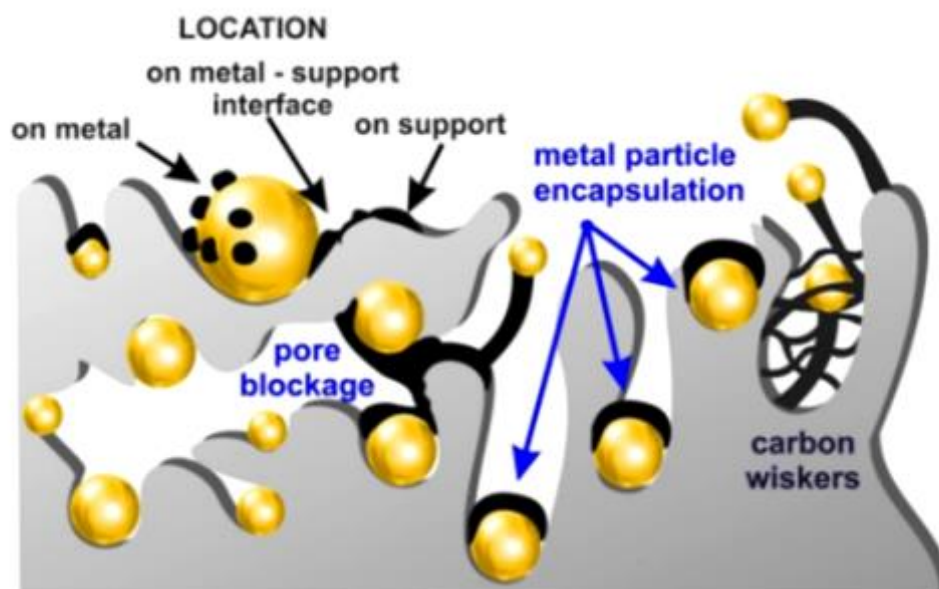
Ο άνθρακας περιορίζει την πρόσβαση των αντιδρώντων στις δραστικές θέσεις του καταλύτη, είτε επικαλύπτοντας σωματίδια του δραστικού μετάλλου, είτε μπλοκάροντας τους πόρους του καταλύτη. Επιπλέον, υπάρχει πιθανότητα ανάπτυξης νανοσωληνών άνθρακα, οι οποίοι μπορούν να επιφέρουν αποκόλληση των σωματιδίων του μετάλλου από τον φορέα, αλλοιώνοντας τον καταλύτη. Η επικείμενη απενεργοποίηση του οφείλεται κυρίως στη συσσώρευση κωκ στην καταλυτική επιφάνεια. Αξίζει όμως να αναφερθεί πως καθοριστικό ρόλο παίζουν και η χημική σύσταση, η δραστικότητα, η μορφολογία και οι αλληλεπιδράσεις που έχουν αυτές με τον καταλύτη. [16] Όσον αφορά τη χημική σύνθεση του κωκ, αυτή εξαρτάται από διάφορους παράγοντες υπό τους οποίους λαμβάνει χώρα η αντίδραση, όπως ο τύπος καταλύτη, η φύση του αερίου τροφοδοσίας, οι συνθήκες λειτουργίας της αντίδρασης και κυρίως η θερμοκρασία. Άνω των 350°C , τα συστατικά κωκ είναι τυπικά πολυαρωματικά και ο σχηματισμός τους περιλαμβάνει μεταφορά υδρογόνου (καταλύτες οξέος) και στάδια αφυδρογόνωσης (διλειτουργικοί καταλύτες) επιπρόσθετα των σταδίων συμπίκνωσης και αναδιάταξης. [32]

Κατά τη ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου, ο εναποτιθέμενος άνθρακας έχει τρεις μορφές που συναντώνται συχνότερα και είναι ο άμορφος, ο καρβιδικός και ο γραφικός. Ο άμορφος άνθρακας συνήθως προκύπτει σε θερμοκρασίες άνω των 600°C και ο καρβιδικός κάτω από 500°C . Ο γραφικός άνθρακας σχηματίζεται σε θερμοκρασίες άνω των 450°C και είναι ο πιο κρίσιμος τύπος άνθρακα στην αντίδραση αυτή. [32] Οι καταλύτες βασισμένοι σε ευγενή μέταλλα εμφανίζονται πιο ανθεκτικοί στην εναπόθεση άνθρακα σε σχέση με τους καταλύτες Ni όταν χρησιμοποιούνται υπό συνθήκες DRM. Οι Rostrup-Nielsen et al., καθώς και οι Rezaei et al. μελέτησαν στηριγμένα ευγενή μέταλλα Pt, Pd, Rh, Ru και Ir και διαπίστωσαν πιο γρήγορη απενεργοποίηση και μικρότερη σταθερότητα για τον καταλύτη Pd ($>600^{\circ}\text{C}$). Αντιθέτως, οι καταλύτες Ru και Rh εμφάνισαν την καλύτερη απόδοση και τη μεγαλύτερη αντίσταση στη δημιουργία άνθρακα. Επίσης, οι καταλύτες Ir και Pt εμφάνισαν ευαισθησία στο φαινόμενο αυτό με σχετικά αργό ρυθμό και σε θερμοκρασίες άνω των 750°C . [18]

Γενικά, το φαινόμενο αυτό συνήθως εμφανίζεται όταν η αναλογία CH_4/CO_2 δεν είναι κατάλληλη και ειδικά με θερμοκρασίες άνω των 800°C . Ο εναποτιθέμενος άνθρακας είναι δύσκολο να αφαιρεθεί από τις μεταλλικές επιφάνειες, όσο μειώνεται η αποδοτικότητα του καταλύτη. Το πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπιστεί μέσω δοκιμών σε διάφορους καταλύτες, καθώς και σε διάφορες θερμοκρασίες, πιέσεις, αναλογίες αντιδρώντων, συνθήκες παρασκευής των καταλυτών αλλά και στον σχεδιασμό του αντιδραστήρα. Παρακάτω απεικονίζεται η σύνοψη των αντιδράσεων που ευνοούν ή μη την εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη, καθώς και οι μηχανισμοί απενεργοποίησης του εξαιτίας αυτού του φαινομένου.



Εικόνα 3.10.1.1 Σύνοψη αντιδράσεων δημιουργίας άνθρακα και αντιδράσεων αφαίρεσης του υπό συνθήκες DRM [56]



Εικόνα 3.10.1.2 Χημικοί και μηχανικοί μηχανισμοί απενεργοποίησης καταλύτη εξαιτίας της εναπόθεσης άνθρακα [57]

Κεφάλαιο 4: Εναλλακτικές Πηγές Παραγωγής Ενέργειας

4.1 Φυσικό αέριο και βιοαέριο

Το φυσικό αέριο είναι αέριο μείγμα κορεσμένων υδρογονανθράκων, του οποίου βασικό συστατικό είναι το μεθάνιο σε ποσοστό μεγαλύτερο από 80%. Ταυτόχρονα, περιέχονται σημαντικές ποσότητες αιθανίου, προπανίου, βουτανίου, καθώς και διοξειδίου του άνθρακα, αζώτου, υδρογόνου, ηλίου και υδρόθειου. Στην καθαρή του κατάσταση, το φυσικό αέριο είναι άχρωμο, άμορφο και άοσμο, ενώ επίσης είναι εύφλεκτο και εκπέμπει σημαντική ποσότητα ενέργειας όταν καίγεται.

Πρόκειται για μια «καθαρή» πηγή ενέργειας και οικονομική πρώτη ύλη της χημικής βιομηχανίας, η οποία προέρχεται από υπόγειες κοιλότητες στις οποίες βρίσκεται υπό υψηλή πίεση. Επιπλέον αξιοποιείται σε οξυγονωμένα προϊόντα και ανώτερους υδρογονάνθρακες ή μέσω της μετατροπής του σε αέριο σύνθεση ή της αναβάθμισής του.[18] Τα αποθέματα του υπάρχουν σε μεγάλη διαθεσιμότητα στη φύση και εκτιμώνται περίπου 140.000 τρισεκατομμύρια m³. [2]

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται ο λόγος που το φυσικό αέριο είναι μια καθαρότερη πηγή ενέργειας.

Πίνακας 4.1.1 Εκπεμπόμενοι ρύποι κατά τη χρήση διαφόρων καυσίμων (σε mg/MJ παραγόμενης θερμότητας) [2]

Κάυσιμο	Σωματιδιακοί ρύποι	NO _x	SO ₂	CO	H/C _s
Κάρβουνο	1092	387	450	13	2
Μαζούτ	96	170	1400	14	3
Ντίζελ	6	100	220	16	3
Φυσικό αέριο	4	100	0,3	7	1

Παρατηρούμε πως είναι ένα φιλικό προς το περιβάλλον καύσιμο σε σύγκριση με τα άλλα ορυκτά καύσιμα, αφού η καύση τους έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή τεράστιων ποσοτήτων από ενώσεις και σωματίδια που προσβάλλουν την ανθρώπινη υγεία. Σε αντίθεση με την καύση φυσικού αερίου, όπου οι εκπομπές διοξειδίου του θείου είναι αμελητέες και οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου, μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα είναι αισθητά χαμηλότερες. Το γεγονός αυτό βοηθά στη μείωση των προβλημάτων που σχετίζονται με την όξινη βροχή, το στρώμα του όζοντος ή τα αέρια του θερμοκηπίου. [45]

Η παγκόσμια στροφή από τα ορυκτά καύσιμα στο φυσικό αέριο για ενέργεια βελτιώνει την ενεργειακή απόδοση και προμηνύει ένα μέλλον με χαμηλότερες εκπομπές άνθρακα. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μέσω της ανάπτυξης τεχνολογιών δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα που επιτρέπει τον μετριασμό και τη χρήση του διοξειδίου του άνθρακα. Είναι γεγονός πως αποτελεί μια αρκετά ασφαλή πηγή ενέργειας όταν μεταφέρεται, αποθηκεύεται και χρησιμοποιείται. Πέρα από θέρμανση σε κατοικίες, επαγγελματικούς χώρους και βιομηχανίες, αξιοποιείται επίσης για παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας. Σε παγκόσμιο επίπεδο, το φυσικό αέριο αντιπροσωπεύει το 23,7% της πρωτογενούς ενεργειακής κατανάλωσης. Η αναμενόμενη αύξηση των παγκόσμιων απαιτήσεων φυσικού αερίου είναι 1,9% ετησίως. [45]

Όσον αφορά το βιοαέριο, πρόκειται για ένα μείγμα διαφορετικών αερίων που παράγονται από αναερόβια χώνευση βιοαποικοδομήσιμης οργανικής ύλης. Ειδικότερα, προέρχεται κυρίως από βιολογικές επεξεργασίες υγρών αστικών και βιομηχανικών λυμάτων, ζωικών και αγροτικών αποβλήτων αλλά και από αποσύνθεση διαφόρων κλασμάτων στερεών αποβλήτων. Αποτελείται κυρίως από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα σε ποσοστά 50-75% και 25-45% αντίστοιχα. Επίσης, περιέχει

ελάχιστες ποσότητες άλλων αερίων, όπως άζωτο, υδρογόνο, αμμωνία, υδρατμούς και υδρορόθειο. Η σύσταση του βιοαερίου διαφοροποιείται ανάλογα την τοποθεσία και την περίοδο παραγωγής του. Η περιεκτικότητα του σε μεθάνιο καθορίζει και την ποιότητα του, καθώς αν το ποσοστό αυτό είναι χαμηλό (<50%) ονομάζεται φτωχό ή οξειδωτικό βιοαέριο και θεωρείται χαμηλής ποιότητας ενώ αν είναι υψηλό (>50%) ονομάζεται πλούσιο ή αναγωγικό και είναι πολύ ποιοτικό καύσιμο.[18] Παρακάτω παρατίθεται ο πίνακας με τις μέσες τιμές σύνθεσης του βιοαερίου.

Πίνακας 4.1.2 Σύνθεση βιοαερίου [23]

Συστατικό	Χημικός Τύπος	Περιεκτικότητα κατ' όγκο (%)
Μεθάνιο	CH ₄	50-75
Διοξείδιο του άνθρακα	CO ₂	25-45
Υδρατμοί	H ₂ O	2 (20°C) – 7 (40°C)
Οξυγόνο	O ₂	<2
Άζωτο	N ₂	<2
Αμμωνία	NH ₃	<1
Υδρογόνο	H ₂	<1
Υδρορόθειο	H ₂ S	<1

Είναι γεγονός πως οι ενεργειακές του χρήσεις ποικίλουν, καθώς μπορεί να τροφοδοτήσει μηχανές εσωτερικής καύσης, καυστήρες αερίου ή και αεριοστρόβιλους για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο μεταφορών αφού περάσει το στάδιο καθαρισμού του. Ταυτόχρονα έχει αρκετά οικονομικά, περιβαλλοντικά και κλιματικά οφέλη. Πιο συγκεκριμένα, παραδοσιακά, η κοπριά χρησιμοποιείται άμεσα ως λίπασμα στη γεωργία, γεγονός που μπορεί να προκαλέσει περιβαλλοντικά προβλήματα, μόλυνση των υδάτων και ρύπανση. Η χρήση βιοαερίου που προέρχεται από κοπριά για την παραγωγή ενέργειας αντικαθιστά τη χρήση ορυκτών καυσίμων και συνεπώς συμβάλλει στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και άλλων ρύπων. Αυτό συνεπάγεται πρόσθετα οικονομικά οφέλη με τη μείωση της χρήσης χημικών λιπασμάτων σε αγροκτήματα, ενώ μειώνεται η απορροή θρεπτικών ουσιών και περιορίζονται οι εκπομπές μεθανίου.[46]

Η αξιοποίηση όμως του βιοαερίου μέσω ειδικών καυστήρων δεν αποδίδει ικανοποιητική ποιότητα ενέργειας, αφού ο συντελεστής απόδοσης είναι αρκετά μικρός (<30%). Παράλληλα, οι συμβατικοί καυστήρες δυσκολεύονται στη διαχείριση φτωχού βιοαερίου, με αποτέλεσμα να απορρίπτεται στην ατμόσφαιρα ενισχύοντας το πρόβλημα της ρύπανσης. Συγκριτικά, βέβαια, με το φυσικό αέριο έχει σημαντικά πλεονεκτήματα, αφού είναι φτηνό, ευρέως διαθέσιμο, γηγενές και ευπροσάρμοστο. Επιπλέον, αποτελεί σημαντικό απόθεμα ανανεώσιμης ενέργειας, χωρίς να περιέχει άλλους υδρογονάνθρακες εκτός του μεθανίου, ενώ η υψηλή του σύσταση σε CO₂ συμβάλλει στην αναμόρφωση του. Συνεπώς η ορθή αξιοποίηση του βιοαερίου κρίνεται αναγκαία προκειμένου να μειωθούν οι εκπομπές μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα και κατ' επέκταση το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η εκμετάλλευση του όσο και του φυσικού αερίου μέσω της διεργασίας της αναμόρφωσης οδηγούν στην παραγωγή αερίου σύνθεσης. [18]

4.2 Αέριο Σύνθεσης

Το αέριο σύνθεσης αποτελείται κυρίως από το συνδυασμό μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και υδρογόνου (H₂), χωρίς όμως να έχει σταθερή σύσταση. Είναι γεγονός πως αποτελεί σημαντικό ενδιάμεσο χημικό προϊόν για τη σύνθεση διαφόρων καυσίμων και χημικών ουσιών. Οι απαιτούμενες ιδιότητες του ποικίλουν ανάλογα με

την διαδικασία επεξεργασίας και σύνθεσης για την οποία προορίζεται. Συνεπώς η αναλογία H_2/CO παίζει σημαντικό ρόλο, ενώ βέβαια εξαρτάται από τον τύπο της πηγής καυσίμου και τις τεχνολογίες μετατροπής που χρησιμοποιούνται.

Η παραγωγή του γίνεται από οποιαδήποτε πρώτη ύλη υδρογονανθράκων, όπως άνθρακα, φυσικό αέριο ή βιοαέριο αλλά και ανώτερους υδρογονάνθρακες. Βέβαια, το φυσικό αέριο και οι ανώτεροι υδρογονάνθρακες αποτελούν την κύρια πρώτη ύλη του αερίου σύνθεσης, καθώς οι εγκαταστάσεις και οι διεργασίες που απαιτούνται για τη χρήση άνθρακα είναι αρκετά οικονομικότερες.[18] Επιπλέον, προέρχεται από την αεριοποίηση ανθρακικών καυσίμων και από διαδικασίες παραγωγής ενέργειας από απόβλητα. Τα παραπάνω αντικατοπτρίζονται στη βιομηχανία, η οποία περιλαμβάνει ευρείας κλίμακας παραγωγής αερίου σύνθεσης από μεγάλη ποικιλία υλικών όπως φυσικό αέριο, νάφθα, υπολειμματικό πετρέλαιο, πετρελαϊκό κωκ και άνθρακα.

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η ξηρή αναμόρφωση μεθανίου χρησιμοποιεί βιοαέριο για την παραγωγή αερίου σύνθεσης, το οποίο είναι κατάλληλο για τη σύνθεση οξυγονωμένων χημικών ουσιών και υδρογονανθράκων μέσω της διαδικασίας Fisher-Tropsch. Κατά τη διαδικασία αυτή μπορούν να παραχθούν διάφορα πολύτιμα χημικά προϊόντα, ανάλογα τις συνθήκες της εφαρμοζόμενης αντίδρασης και τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη. Ως εναλλακτική λύση στην οδό σύνθεσης Fischer-Tropsch, το αέριο σύνθεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν αποδοτικό καύσιμο σε κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) ενδιάμεσης (600-750°C) ή υψηλής (750-1100°C) θερμοκρασίας για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή αλλιώς σε κυψέλες καυσίμου ηλεκτρολύτη πολυμερικής μεμβράνης (PEM-FCs) χαμηλής θερμοκρασίας μετά την απομάκρυνση της περιεκτικότητας σε CO του επαναμορφοποιημένου προϊόντος προς αποφυγή δηλητηρίασης των ηλεκτροδίων PEM-FC. Περαιτέρω εξοικονόμηση ενέργειας και πλεονεκτήματα στην απόδοση παρέχονται επίσης μέσω των κυψελών καυσίμου άμεσου βιοαερίου (DB-FC). [31],[47]

Παράλληλα σε πολλές διεργασίες παραγωγής H_2 , η παραγωγή και η μετατροπή του αερίου σύνθεσης αποτελούν ενδιάμεσα βήματα για την ενίσχυση της απόδοσης του H_2 , όπου το CO στο αέριο σύνθεσης αντιδρά περαιτέρω με το νερό (H_2O) μέσω της αντίδρασης μετατόπισης νερού-αερίου προς σχηματισμό H_2 και CO_2 . Οι τρέχουσες εμπορικές διεργασίες για την παραγωγή αερίου σύνθεσης και H_2 εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τα ορυκτά καύσιμα τόσο ως πηγή υδρογόνου όσο και ως πηγή ενέργειας για την επεξεργασία παραγωγής.[48]

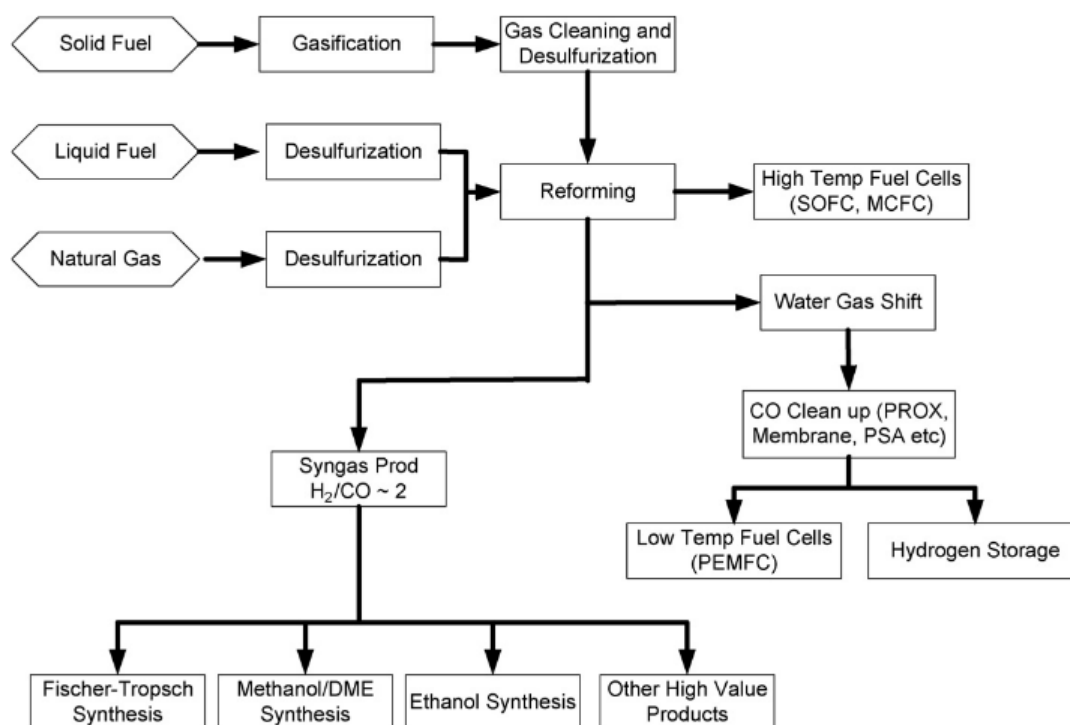
4.3 Υδρογόνο

Το υδρογόνο είναι ένα άχρωμο, άοσμο και άγευστο χημικό στοιχείο που εμφανίζεται φυσικά με τη μορφή χημικών ενώσεων, πιο συχνά σε νερό και υδρογονάνθρακες. Παράγεται από μια ποικιλία πρώτων υλών, συμπεριλαμβανομένων ορυκτών καυσίμων όπως φυσικό αέριο, πετρέλαιο, άνθρακας και ανανεώσιμων πηγών όπως βιομάζα και νερό με εισροή ενέργειας από το ηλιακό φως, τον άνεμο, την υδροηλεκτρική ενέργεια και την πυρηνική ενέργεια. Η παραγωγή H_2 από ορυκτά καύσιμα και βιομάζα περιλαμβάνει τεχνολογίες μετατροπής όπως η αναμόρφωση, η αεριοποίηση και η πυρόλυση, ενώ άλλες τεχνολογίες μετατροπής όπως η ηλεκτρόλυση και η φωτόλυση χρησιμοποιούνται όταν η πηγή του H_2 είναι το νερό. Η παγκόσμια παραγωγή υδρογόνου σήμερα ανέρχεται σε περίπου 700 δισεκατομμύρια Nm^3 και βασίζεται σχεδόν αποκλειστικά σε ορυκτά καύσιμα.[49] Η μεγαλύτερη χρήση του υδρογόνου είναι ως αντιδρών στις χημικές και πετρελαϊκές βιομηχανίες.

Το υδρογόνο βρίσκεται σε αφθονία στη φύση και προσφέρει αρκετά οφέλη ως καθαρός φορέας ενέργειας εάν παράγεται από «καθαρές» πηγές. Το υδρογόνο δεν οδηγεί σε σχηματισμό CO_2 και αερίων ρύπων, ενώ έχει υψηλότερο βαθμό απόδοσης σε σχέση με τη βενζίνη. Όντας ένας δευτερεύων ενεργειακός φορέας που παράγεται από οποιαδήποτε πρωτογενή πηγή ενέργειας (σε αντίθεση με άλλα εναλλακτικά καύσιμα, εκτός από την ηλεκτρική ενέργεια), το υδρογόνο χρησιμοποιούμενο σε

κυψελίδες καυσίμου για οχήματα, προμηθεύει και προσφέρει τη μακροπρόθεσμη δυνατότητα να είναι αποκλειστικά παραγόμενα από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Ταυτόχρονα εφόσον δεν υπάρχουν εκπομπές CO₂, δεν χρειάζεται η μετατροπή του υδρογόνου σε μεθανόλη, η οποία εκπέμπει CO₂ όταν χρησιμοποιείται σε κυψελίδες καυσίμου.

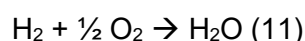
Οι τοπικές ατμοσφαιρικές εκπομπές που είναι υπεύθυνες για τα σωματίδια, το όζον, η όξινη βροχή αλλά και ο θόρυβος μπορούν να μειωθούν σημαντικά με την εισαγωγή οχημάτων κυψελίδων καυσίμου υδρογόνου. Οι εκπομπές NO_x, SO₂ και σωματιδίων μπορούν να μειωθούν κατά 70–80% με τη χρήση υδρογόνου. Ειδικά σε πυκνοκατοικημένες περιοχές αυτό είναι ένα σημαντικό πλεονέκτημα, αφού όσο ο αριθμός των μεγαλουπόλεων παγκοσμίως αυξάνεται τόσο αυξάνεται και η ανάγκη βελτίωσης της ποιότητας του αστικού αέρα. [49] Ωστόσο, οι τεχνικές δυσχέρειες αλλά και το υψηλό κόστος παραγωγής, αποθήκευσης και μεταφοράς θέτουν την εποχή μετάβασης του υδρογόνου σε μακρινό ορίζοντα.



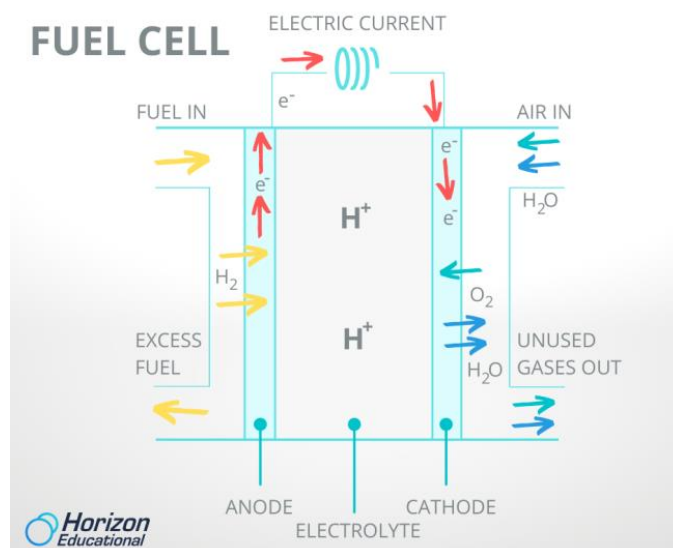
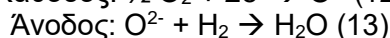
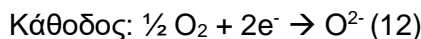
Εικόνα 4.3.1 Επεξεργασία αερίων, υγρών και στερεών καυσίμων για παραγωγή υδρογόνου.[50]

4.4 Κυψέλες καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου είναι ουσιαστικά ανοιχτά θερμοδυναμικά συστήματα. Πρόκειται για ηλεκτροχημικές διατάξεις που μετατρέπουν απευθείας τη χημική ενέργεια εξώθερμων αντιδράσεων σε ηλεκτρική και μικρό ποσοστό αυτής σε θερμότητα. Οι αποδόσεις που επιτυγχάνονται είναι >70% με φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο, αφού οι διεργασίες είναι αθόρυβες και οι εκπομπές ρύπων χαμηλές και ελεγχόμενες.[2] Μια κυψέλη καυσίμου έχει τέσσερα κύρια μέρη: την άνοδο, την κάθοδο, τον ηλεκτρολύτη και το εξωτερικό κύκλωμα. Στην άνοδο, το υδρογόνο οξειδώνεται σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια, ενώ στην κάθοδο το οξυγόνο μειώνεται σε είδη οξειδίων και αντιδρά σχηματίζοντας νερό. [51] Η συνολική χημική αντίδραση που επιτελείται είναι η καύση του H₂ από το O₂ για παραγωγή νερού ως εξής: [2]



Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται κατά το ήμισυ στο καθοδικό μέρος του κελιού και κατά το ήμισυ στο ανοδικό, υπό μορφή ημιαντιδράσεων ηλεκτροχημικής φύσης, ώστε το άθροισμα τους να δίνει το συνολικό αποτέλεσμα.



Εικόνα 4.4.1 Τυπική αναπαράσταση μιας κυψέλης καυσίμου

Είναι γεγονός πως αποτελούν ευνοϊκές εναλλακτικές λύσεις σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας για μικρής κλίμακας εφαρμογές. Τα καύσιμα υδρογόνου και υδρογονανθράκων περιέχουν σημαντική χημική ενέργεια σε σύγκριση με συμβατικά υλικά μπαταρίας. Ως εκ τούτου, έχουν αναπτυχθεί ευρέως για πολυάριθμες ενεργειακές εφαρμογές. Η τεχνολογία κυψελών καυσίμου είναι ένα πολλά υποσχόμενο υποκατάστατο των ορυκτών καυσίμων προκειμένου να παρέχει ενέργεια σε αγροτικές περιοχές όπου δεν υπάρχει πρόσβαση στο δημόσιο δίκτυο ή απαιτείται τεράστιο κόστος καλωδίωσης και μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας. Επιπλέον, εφαρμογές με απαραίτητη ασφάλεια ηλεκτρικής ενέργειας, σταθμοί παραγωγής ενέργειας και καταναμημένα συστήματα μπορούν να χρησιμοποιούν κυψέλες καυσίμου ως την πηγή ενέργειας τους. [51]

Η ταξινόμηση των κυψελών καυσίμου γίνεται με βάση τη θερμοκρασία λειτουργίας τους και τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ηλεκτρολύτη. Αυτό συμβαίνει καθώς παίζουν καθοριστικό ρόλο τόσο στην καταλληλότητα μιας κυψέλης όσο και στο κόστος κατασκευής της όπου ο ηλεκτρολύτης συνεισφέρει σημαντικά. Παρακάτω παρατίθενται οι κυριότεροι τύποι κυψελών καυσίμου που βρίσκονται σε επίπεδο εφαρμογής: [2]

- Πολυμερικής μεμβράνης (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC)
- Φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)
- Τηγμένων ανθρακικών (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC)
- Στερεών ηλεκτρολυτών (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC)
- Αλκαλικές (Alkaline Fuel Cells, AFC)
- Στερεών πολυμερικών ηλεκτρολυτών (Solid Polymer Fuel Cells, SPFC)
- Μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cells, DMFC)

4.4.1 Εσωτερική Αναμόρφωση (In-DRM)

Κατά τη διεργασία της εσωτερικής αναμόρφωσης, το φυσικό αέριο και ο υδρατμός ή το διοξείδιο του άνθρακα προστίθενται απευθείας στην άνοδο του κελιού καυσίμου,

όπου η ενδόθερμη αντίδραση αναμόρφωσης παράγει τα καύσιμα H_2 και CO . Αυτά θα οξειδωθούν από το οξυγόνο που μεταφέρεται ηλεκτροχημικά από την κάθοδο μέσω των παρακάτω αντιδράσεων: [2]

- $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
- $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$
- $C(\text{ροφημένος}) + 2O^{2-} \rightarrow CO_2 + 4e^-$

Η αντίδραση αναμόρφωσης και οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που οδηγούν στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας πραγματοποιούνται ταυτόχρονα μέσα στην κυψελίδα. Παράλληλα, μέρος της θερμότητας που παράγεται άμεσα και χωρίς απώλειες από τις παραπάνω αντιδράσεις, μπορεί να διατεθεί απευθείας για τις ενεργειακές ανάγκες της ενδόθερμης αντίδρασης αναμόρφωσης. Με αυτόν τον τρόπο μειώνονται οι απαιτήσεις για ψύξη του κελιού καθώς και το κόστος κεφαλαίου, αφού εξαλείφεται η ανάγκη χρήσης εξωτερικού αναμορφωτή. Η θερμότητα που παρέχεται για την αντίδραση μπορεί να κυμαίνεται από 40% έως 70% της συνολικά παραγόμενης θερμότητας μέσα στην κυψελίδα. [18]

Οι δύο τύποι κυψελών καυσίμου όπου η εσωτερική αναμόρφωση γίνεται καταλληλότερα είναι των τηγμένων ανθρακικών (MCFC) με θερμοκρασία λειτουργίας περίπου $650^\circ C$ και των στερεών ηλεκτρολυτών (SOFC) πάνω από $800^\circ C$. [52] Ειδικότερα, κατά την αντίδραση εσωτερικής αναμόρφωσης μεθανίου, το μεθάνιο μπορεί να είναι άμεσα πλήρως εκμεταλλεύσιμο στις κυψελίδες καυσίμου στερεών ηλεκτρολυτών, οδηγώντας σε παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας υψηλής απόδοσης. Ωστόσο, η αντίδραση αυτή πιθανόν παρουσιάσει το κύριο πρόβλημα της εναπόθεσης άνθρακα, με αποτέλεσμα την απενεργοποίηση της ανόδου της κυψελίδας. [18]

Η εξάλειψη της ανάγκης για εξωτερικό αναμορφωτή συνεπάγεται απλότητα και οικονομία στο ενεργειακό σύστημα κυψελών καυσίμου στερεών ηλεκτρολυτών άμεσου βιοαερίου (DB-SOFC), και ταυτόχρονα με την αναβαθμισμένη ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ ενδόθερμων (DRM) και εξώθερμων (μεταφορά φορτίου) αντιδράσεων που μειώνουν τις απώλειες ενέργειας είναι, μεταξύ άλλων, τα κύρια πλεονεκτήματα της εν λόγω διεργασίας. Ο συνδυασμός της συντονισμένης λειτουργίας δημοτικών και γεωργικών εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων με σύστημα κυψελών καυσίμου In-DRM για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μπορεί να είναι ωφέλιμος τόσο στον περιβαλλοντικό όσο και στον ενεργειακό τομέα. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία ενός μεγάλου αριθμού αποκεντρωμένων μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, οι οποίες θα συμβάλλουν στο κεντρικό δίκτυο ηλεκτρικής ενέργειας με σημαντικά οφέλη τόσο στην οικονομία όσο και στην περιφερειακή ανάπτυξη υπό το πρίσμα της κυκλικής οικονομίας και της προστασίας του περιβάλλοντος. [31]

2^ο Μέρος: Πειραματικό

Κεφάλαιο 5: Πειραματική Διαδικασία

5.1 Εισαγωγή

Κατά τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας παρασκευάστηκαν μονο- και δι-μεταλλικοί καταλύτες ιριδίου-νικελίου (Ir-Ni) με φόρτιση 2% w.t Ir και 10% w.t Ni. Ο φορέας που χρησιμοποιήθηκε είναι το οξείδιο του δημητρίου ή σύρια (CeO_2). Αρχικά, μέσω της τεχνικής ρόφησης αζώτου (μέθοδος BET) έγινε χαρακτηρισμός των καταλυτών ως προς την ειδική τους επιφάνεια και τα πορώδη χαρακτηριστικά τους. Στη συνέχεια, τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν αποσκοπούν στη μελέτη συμπεριφοράς και καταλληλότητας των παραπάνω καταλυτών υπό συγκεκριμένες συνθήκες στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου. Ειδικότερα, τα πειράματα εκτελέστηκαν υπό ροή εισόδου $F_{t,in}=50\text{cc/min}$ προσομοιάζοντας ισομοριακή σύσταση βιοαερίου ($\text{CO}_2:\text{CH}_4=50\%:50\%$). Η μάζα καταλύτη στον αντιδραστήρα είναι 20mg μαζί με 50mg α -αλούμινας ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) για την καλύτερη σταθεροποίησή του.

Η μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς των καταλυτών που εξετάζονται πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης και συνεχούς ροής που έχει κατασκευαστεί από χαλαζία διαμέτρου 3 mm. Η τελική ανάλυση των προϊόντων γίνεται σε αέριο χρωματογράφο (SHIMADZU GC-14B) που είναι συνδεδεμένος στην υπόλοιπη πειραματική διάταξη. Η αέρια χρωματογραφία πρόκειται για μια τεχνική διαχωρισμού αέριων μιγμάτων προς τα επιμέρους συστατικά τους, ανάμεσα σε μια κινητή αέρια φάση και μια στατική στερεή φάση. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των ενώσεων και πραγματοποιείται μέσω της προσρόφησης των συστατικών του μίγματος στη στερεή φάση και της έκλυσής τους από την αέρια κινητή φάση με τη βοήθεια αδρανούς αερίου. Τελικά, τα συστατικά καταλήγουν σε ανιχνευτή TCD (Thermal Conductivity Detector) και τα αποτελέσματα καταγράφονται στο πρόγραμμα του υπολογιστή (Shimadzu VP-class).

5.2 Υδροθερμική μέθοδος παρασκευής οξειδίου του δημητρίου ή σύρια (CeO_2)

Το οξείδιο του δημητρίου ή σύρια (CeO_2) παρασκευάζεται με την υδροθερμική μέθοδο κατά την οποία επιτυγχάνεται ο σχηματισμός nanorods και αποτελεί μια από τις πιο διαδεδομένες και αποτελεσματικές μεθόδους σύνθεσης. Ειδικότερα, η συγκεκριμένη μέθοδος διευκολύνει τον έλεγχο του μεγέθους των κόκκων, της μορφολογίας σωματιδίων, της μικροδομής, της φάσης σύνθεσης και των επιφανειακών χημικών ιδιοτήτων, προσαρμόζοντας πειραματικές παραμέτρους όπως η θερμοκρασία, η πίεση, η διάρκεια διεργασίας και η τιμή pH του διαλύματος. Είναι γεγονός πως διαθέτει τα εξής πλεονεκτήματα: [53]

- χαμηλή θερμοκρασία σύνθεσης
- υψηλή δραστικότητα προϊόντος
- ποικιλομορφία στη μορφολογία
- μικρό κόστος
- απλότητα λειτουργίας
- χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση

Γενικά, αυτός ο μηχανισμός σύνθεσης περιλαμβάνει τη διάλυση ή αιώρηση των αντιδρώντων σε μία ορισμένη ποσότητα νερού, ακολουθούμενη από θέρμανση σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το σημείο βρασμού του διαλύματος. Λαμβάνει χώρα συνήθως σε αυτόκλειστο δοχείο ελεγχόμενης θερμοκρασίας και πίεσης ώστε να μπορούν να παραχθούν νανοϋλικά ελεγχόμενων διαστάσεων, μορφολογίας

σωματιδίου, κρυσταλλικής φάσης και επιφανειοδραστικότητας. Ως διαλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν εκτός από το νερό και πλήθος άλλων. Διαφορετικοί διαλύτες προσδίδουν διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες και απαιτούν ανάλογη προσαρμογή των συνθηκών του αυτόκλειστου. Στη συνέχεια, μεταφέρονται σε αντιδραστήρες όξινης χώνευσης ή σε αυτόκλειστα δοχεία, όπου ακολουθεί υγρή πυρήνωση από το διάλυμα της πρόδρομης ένωσης και ανάπτυξη του κρυσταλλικού πυρήνα. Το προϊόν μπορεί να διαχωριστεί με την ολοκλήρωση της κατεργασίας. [24]

Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου NaOH και υδατικό διάλυμα πρόδρομης ένωσης $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Το διάλυμα NaOH προστίθεται στο διάλυμα του οξειδίου του δημητρίου και αναδεύεται για 1 ώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Έπειτα, το μίγμα τοποθετείται σε δοχείο Teflon μέσα στον ξηραντήρα για 25 ώρες στους 100°C . Στη συνέχεια, πραγματοποιούνται εκπλύσεις με δις απεσταγμένο νερό ακολουθούμενες από φυγοκέντρωση, ώστε το pH να φτάσει την τιμή 7. Πραγματοποιούνται και εκπλύσεις με καθαρή αιθανόλη ακολουθούμενες από φυγοκεντρίσεις προκειμένου να αποφευχθεί η συσσωμάτωση. Τελικά, το δείγμα υπόκειται σε ξήρανση για 12 ώρες στους 100°C και μετά σε πύρωση για 2 ώρες στους 750°C .

5.3 Μέθοδος υγρού εμποτισμού

Η τεχνική του υγρού εμποτισμού αποτελεί την πιο διαδεδομένη μέθοδο παρασκευής καταλυτών σήμερα. Ειδικότερα, επιτυγχάνεται με την εισαγωγή διαλύματος της πρόδρομης ένωσης που περιέχει το ενεργό καταλυτικό στοιχείο εντός των πόρων του στερεού υποστρώματος. Η ενεργός φάση εναποτίθεται στην εσωτερική επιφάνεια του υποστρώματος. Εφόσον δεν ασκούνται ειδικές αλληλεπιδράσεις στη διεπιφάνεια του φορέα και της διαλυμένης ουσίας που μπορούν να προκαλέσουν εναπόθεση κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης, η εναπόθεση πραγματοποιείται στο στάδιο της ξήρανσης. Στην περίπτωση που οι ειδικές αλληλεπιδράσεις ασκούνται, τότε μπορούν να προκαλέσουν την εναπόθεση ιόντων μέσω προσρόφησης κατά την εμβάπτιση. Κατά τη διάρκεια της ξήρανσης μειώνεται ο όγκος του διαλύματος μέσα στους πόρους, αυξάνοντας την συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας. Η συγκεκριμένη διεργασία χρησιμοποιείται όταν ο όγκος του διαλύματος είναι κατά πολύ μεγαλύτερος από τον όγκο των πόρων του υποστρώματος. [25] Δηλαδή, ο φορέας εμβαπτίζεται σε πολύ μεγαλύτερη ποσότητα διαλύματος από αυτόν που χωρά στους πόρους του.

Εφόσον υπάρχει καλή επαφή μεταξύ του φορέα και του διαλύματος εναπόθεσης τότε επιβάλλεται θέρμανση προκειμένου να απομακρυνθεί ο διαλύτης και να εναποτεθεί η πρόδρομη ένωση στην επιφάνεια του φορέα. Ωστόσο με τον τρόπο αυτό, η υγρή φάση κατά την ξήρανση κινείται προς τις ξηρές περιοχές των πόρων και μεταφέρει τη διαλυμένη ουσία. Ως αποτέλεσμα, προκαλείται ανομοιόμορφη κατανομή κρυσταλλινών υποστηριγμένης φάσης, είτε ως προς το μέγεθος είτε ως προς το σημείο που εναποθέτονται, αποτελώντας σημαντικό μειονέκτημα της συγκεκριμένης τεχνικής. [26]

Κατά την παρούσα έρευνα, τα μέταλλα του ιριδίου (Ir) και του νικελίου (Ni) αποτελούν τους εξεταζόμενους καταλύτες που παρασκευάζονται. Η συγκεκριμένη μέθοδος προτιμάται στη σύνθεση των καταλυτών ευγενών μετάλλων ώστε η διασπορά του μετάλλου να είναι ικανοποιητική. Επιπλέον, το μέγεθος και το σχήμα του καταλύτη ορίζεται από αυτό του φορέα.

i) Παρασκευή μονομεταλλικού καταλύτη 10% w.t Ni/CeO₂-NR

Αρχικά σε ένα ποτήρι ζέσεως, όπου επικρατούν συνθήκες συνεχούς ανάδευσης, διαλύεται σε δις απεσταγμένο νερό η πρόδρομη ένωση του Ni, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Στη συνέχεια, προστίθεται με αργούς ρυθμούς κατάλληλη ποσότητα φορέα CeO₂-NR που εμποτίστηκε με υδατικό διάλυμα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ συγκέντρωσης 10 mg/mL,

προκειμένου να επιτευχθεί ο υγρός εμποτισμός. Κατόπιν σε σταθερή θερμοκρασία, γύρω στους 80-100°C αναδεύονται μέχρι να εξατμιστεί το απεσταγμένο νερό, ενώ γίνεται προσθήκη 1M διαλύματος NH_3 (25%) ώστε να αυξηθεί το pH στην τιμή 6. Το ίζημα που έχει δημιουργηθεί, απομακρύνεται από τη συσκευή ανάδευσης στην ημίρρευστη μορφή του και υπόκειται σε ξήρανση για 12 ώρες στους 100°C. Τέλος, πραγματοποιείται αναγωγή υπό συνεχή ροή 20% H_2 σε Ar για 2 ώρες στους 400°C και ύστερα αναγωγή υπό συνεχή ροή 20% H_2 σε Ar έως τους 750°C.

ii) Παρασκευή μονομεταλλικού καταλύτη 2% w.t Ir/CeO₂-NR

Ομοίως για την παρασκευή του Ir, σε ένα ποτήρι ζέσεως διαλύεται σε δις απεσταγμένο νερό η αντίστοιχη πρόδρομη ένωση $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Στη συνέχεια, προστίθεται με αργούς ρυθμούς κατάλληλη ποσότητα φορέα CeO₂-NR που εμποτίστηκε με υδατικό διάλυμα $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ συγκέντρωσης 2 mg/mL. Κατόπιν σε σταθερή θερμοκρασία, γύρω στους 80-100°C αναδεύονται μέχρι να εξατμιστεί το απεσταγμένο νερό, ενώ γίνεται προσθήκη 1M διαλύματος NH_3 (25%) ώστε να αυξηθεί το pH στην τιμή 6. Το ίζημα που έχει δημιουργηθεί απομακρύνεται στην ημίρρευστη μορφή του και υπόκειται σε ξήρανση για 12 ώρες στους 100°C. Τέλος, πραγματοποιείται αναγωγή υπό συνεχή ροή 20% H_2 σε Ar για 2 ώρες στους 400°C και ύστερα αναγωγή υπό συνεχή ροή 20% H_2 σε Ar έως τους 750°C.

iii) Παρασκευή διμεταλλικού καταλύτη 2% w.t Ir - 10% w.t Ni/CeO₂-NR

Για την παρασκευή αυτή, κατάλληλη ποσότητα υδατικού διαλύματος IrCl_3 συγκέντρωσης 2 mg/mL προστίθεται στάγδην σε κατάλληλη ποσότητα υδατικού διαλύματος Ni συγκέντρωσης 10 mg/mL. Στη συνέχεια, προστίθεται με αργούς ρυθμούς κατάλληλη ποσότητα φορέα CeO₂-NR και ξεκινάει η ανάδευση περίπου στους 80-100°C, η οποία συνεχίζεται μέχρι να δημιουργηθεί ένα ομοιογενές πηκτό μίγμα. Ακολούθως, υπόκειται σε ξήρανση για 12 ώρες στους 100°C και μετά σε αναγωγή υπό συνεχή ροή 20% H_2 σε Ar για 2 ώρες στους 400°C, ώστε να απομακρυνθεί το χλώριο. Τέλος γίνεται αναγωγή υπό συνεχή ροή 20% H_2 σε Ar έως τους 750°C.

5.4 Χαρακτηρισμός καταλυτών με τη μέθοδο BET

Η θεωρία Brunauer-Emmett-Teller (BET) στοχεύει στην εξήγηση της φυσικής προσρόφησης μορίων αερίου σε μια στερεή επιφάνεια και χρησιμεύει ως βάση για μια σημαντική τεχνική ανάλυσης στη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των υλικών. Η θεωρία αυτή εφαρμόζεται σε συστήματα πολλαπλής στρωματικής προσρόφησης και συνήθως χρησιμοποιεί αέρια ανίχνευσης που δεν αντιδρούν χημικά με τις επιφάνειες του υλικού ως προσροφητικά για τον ποσοτικό προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας. Το άζωτο είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο αέριο προσροφητικό υλικό για επιφανειακή ανίχνευση με μέθοδο BET. Για το λόγο αυτό, η τυπική ανάλυση BET διεξάγεται συχνότερα στη θερμοκρασία βρασμού του N_2 . [54] Πιο συγκεκριμένα, προσδιορίζεται η ποσότητα αερίου που προσροφήθηκε για διάφορες πιέσεις ισορροπίας και κατασκευάζονται οι αντίστοιχες ισόθερμες προσρόφησης. Οι ισόθερμες προσρόφησης είναι διαγράμματα που αναπαριστούν την ποσότητα αερίου που προσροφήθηκε σαν συνάρτηση της μερικής του πίεσης (P/P_0) σε σταθερή θερμοκρασία. Ως P συμβολίζεται η πίεση ισορροπίας και ως P_0 η τάση ατμών του αερίου στη θερμοκρασία πειράματος. [27]

Με τη χρήση, λοιπόν, αυτής της μεθόδου πρόκειται να προσδιοριστεί η ειδική επιφάνεια, το πορώδες και η μέση διάμετρος των πόρων των εξεταζόμενων καταλυτών αλλά και του φορέα. Το πρώτο επιτυγχάνεται μέσω ισόθερμων προσρόφησης-εκρόφησης N_2 στους -196°C, χρησιμοποιώντας τη συσκευή ροής Nova 2200e

(Quantachrome), σε σχετική πίεση 0,05-0,30. Για τον προσδιορισμό του πορώδους, υπολογίζεται ο όγκος του αζώτου στην υψηλότερη σχετική πίεση. Όλα τα δείγματα απαερώνονται στους 350°C για 12 ώρες πριν την λήψη των μετρήσεων.

5.5 Πειραματική Διάταξη

Τα πειράματα διεξήχθησαν στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από τρία κύρια μέρη, τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω:

- Μονάδα τροφοδοσίας: Η μονάδα τροφοδοσίας περιλαμβάνει τις φιάλες υψηλής πίεσης (200 bar) όπου περιέχονται υπό συγκεκριμένη σύσταση τα εξής αέρια: Μεθάνιο (CH_4), Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), Υδρογόνο (H_2), Αργό (Ar). Επιπλέον, απαρτίζεται από εκτονωτές πίεσης και μανόμετρα προκειμένου να ελέγχονται και να επιβλέπονται τα παραπάνω αέρια. Η παροχή τους ρυθμίζεται με τέσσερις μετρητές ροής μάζας (MSK-247) και τέσσερις βαλβίδες, οι οποίες συνδέονται με μια φιάλη αερίου αντίστοιχα. Με αυτόν τον τρόπο, είναι δυνατή η ρύθμιση των ροόμετρων μάζας στην επιθυμητή σύσταση. Το μίγμα που εισέρχεται παράγεται στον θάλαμο τροφοδοσίας του αντιδραστήρα, έναν ειδικό θάλαμο μετά τις εξόδους των ροόμετρων μάζας. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα πιστοποιημένα αέρια καθορισμένης σύστασης.

Πίνακας 5.5.1 Σύσταση και προέλευση των αερίων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας

Αέριο	Σύσταση
Μεθάνιο (CH_4)	100%
Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)	99,995% = 100%
Υδρογόνο (H_2)	100%
Αργό (Ar)	99,999% = 100%



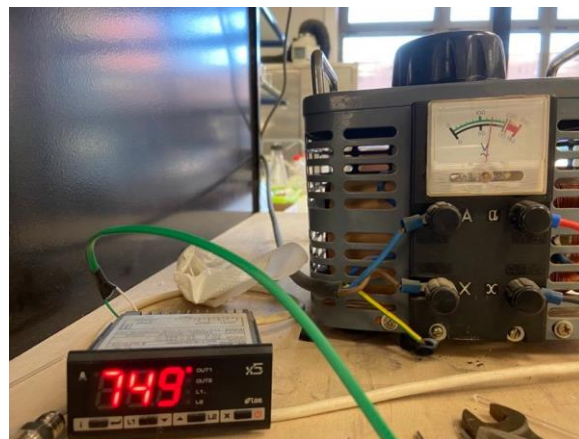
Εικόνα 5.5.1 Τμήμα τροφοδοσίας

- Μονάδα αντιδραστήρα: Η μονάδα αντιδραστήρα καθίσταται ως η κυριότερη του συνολικού συστήματος. Πρόκειται για έναν αντιδραστήρα στερεάς κλίνης και συνεχούς ροής, κατασκευασμένος από χαλαζία εσωτερικής διαμέτρου 3 mm. Επιπλέον, στηρίζεται μεταξύ δύο φραγμάτων υαλοβάμβακα και στο εσωτερικό του τοποθετείται ο καταλύτης υπό στερεή μορφή. Ο αντιδραστήρας βρίσκεται

εντός φούρνου μεγάλου θερμοκρασιακού εύρους ($T < 1000^{\circ}\text{C}$), καθώς η ξηρή αναμόρφωση μεθανίου λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες. Η επιθυμητή θερμοκρασία του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός ρυθμιστή. Όταν αυξάνεται η τάση του ρυθμιστή, αυξάνεται και η θερμοκρασία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, μέσω των αντιστάσεων του. Στο κέντρο της καταλυτικής επιφάνειας, τοποθετείται θερμοστοιχείο τύπου K προκειμένου να ελέγχεται η θερμοκρασία του φούρνου και των καταλυτών. Ο θάλαμος τροφοδοσίας πριν τον αντιδραστήρα συνδέεται με τη βαλβίδα τεσσάρων θέσεων (4PV), η οποία είναι θεμελιώδους σημασίας. Αυτό ισχύει καθώς μέσω της εν λόγω βαλβίδας επιλέγεται εάν το αέριο μίγμα θα περάσει από τον αντιδραστήρα (through reactor) και μετά από τον αέριο χρωματογράφο προς ανάλυση των προϊόντων της αντίδρασης, είτε εάν θα περάσει αμέσως στον χρωματογράφο (by pass) προς ανάλυση των αντιδρώντων του αέριου μίγματος.



Εικόνα 5.5.2 Τμήμα αντιδραστήρα



Εικόνα 5.5.3 Μέτρηση θερμοκρασίας αντιδραστήρα

- Μονάδα ανάλυσης: Η μονάδα ανάλυσης αναλύει τα αντιδρώντα και τα προϊόντα των πειραμάτων. Κατά τη διάρκεια της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου εξάγονται τα ποσοστά συστάσεων των αερίων που συμμετέχουν στην αντίδραση, με τη βοήθεια αέριου χρωματογράφου (GC). Ειδικότερα, λαμβάνονται οι μετρήσεις για τα εξής: $P_{\text{CO}_2,\text{in}}$, $P_{\text{CH}_4,\text{in}}$, $P_{\text{CO}_2,\text{out}}$, $P_{\text{CH}_4,\text{out}}$, $P_{\text{CO},\text{out}}$, $P_{\text{H}_2,\text{out}}$. Ο χρωματογράφος που χρησιμοποιείται είναι ο SHIMADJU GC 14-B, ο οποίος είναι εξοπλισμένος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας TCD και μια χρωματογραφική στήλη, την Haysep D σε θερμοκρασία λειτουργίας 40°C .

Στο συγκεκριμένο πείραμα έγινε χρήση του αργού (Ar) ως φέρον αέριο του χρωματογράφου. Σε αυτόν είναι συνδεδεμένος ένας ηλεκτρονικός υπολογιστής, όπου καταγράφονται τα αποτελέσματα μέσω ειδικού λογισμικού. Όσον αφορά τον υπολογισμό της συνολικής ογκομετρικής παροχής, αυτή μετριέται με ροόμετρο φυσαλίδας, όπου δημιουργείται μια φυσαλίδα στο κάτω μέρος κυλινδρικού σωλήνα και παρασύρεται λόγω της ροής προς το πάνω μέρος του. Συνεπώς, χρονομετρώντας την διαδρομή της φυσαλίδας μεταξύ ενός συγκεκριμένου τμήματος του σωλήνα με σταθερό όγκο $V = 10 \text{ cc}$, υπολογίζεται η ογκομετρική παροχή σε κυβικά εκατοστά ανά λεπτό (cc/min).



Εικόνα 5.5.4 Τμήμα ανάλυσης

5.6 Πειραματική Διαδικασία

Όπως προαναφέρθηκε, στην παρούσα εργασία μελετάται η συμπεριφορά των μονομεταλλικών καταλυτών Ni, Ir και του διμεταλλικού καταλύτη Ir-Ni σε φορέα $\text{CeO}_2\text{-NR}$ στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου προσομοιάζοντας ισομοριακή σύσταση μίγματος CH_4/CO_2 (50%:50%). Ειδικότερα, πριν τη λειτουργία της διεργασίας, οι καταλύτες υποβλήθηκαν σε αναγωγή 20% H_2 σε Ar, ώστε να επιτευχθεί η ενεργοποίησή τους. Στη συνέχεια, τα πειράματα που διεξήχθησαν αφορούν τη μελέτη ενεργότητας συναρτήσεως της θερμοκρασίας (Light off) και τη μελέτη σταθερότητας συναρτήσεως του χρόνου σε σταθερή θερμοκρασία (Stability) των παραπάνω καταλυτών. Η φόρτιση του καθενός στον αντιδραστήρα είναι 20mg μαζί με 50mg α -αλούμινας ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Αρχικά, ανοίγονται οι φιάλες αερίου H_2 και Ar με τη βαλβίδα γυρισμένη στο By Pass. Έστερα, υπό ροή 20% H_2/Ar (50 cc/min) και τη βαλβίδα στο through reactor, γίνεται αύξηση της θερμοκρασίας στους 750°C και ύστερα αναγωγή για 30 λεπτά. Μετά τα 30 λεπτά της αναγωγής γίνεται μείωση της θερμοκρασίας στους 300°C υπό ίδια ροή. Αφού η βαλβίδα γυρίσει στο By Pass, σταματάει η τροφοδοσία του H_2 και Ar και ανοίγονται οι φιάλες αερίου CH_4 και CO_2 . Όταν η θερμοκρασία της στήλης φτάσει στους 40°C, λαμβάνονται χρωματογράφημα για τη μέτρηση των συγκεντρώσεων ($P_{\text{CH}_4, \text{in}}$, $P_{\text{CO}_2, \text{in}}$) και της ροής τους ($F_{\text{CH}_4, \text{in}}$, $F_{\text{CO}_2, \text{in}}$) στην είσοδο.

Έπειτα, η βαλβίδα γυρίζει στο through reactor και τα αντιδρώντα περνάνε πλέον μέσα από τον αντιδραστήρα. Η θερμοκρασία του αντιδραστήρα αυξάνεται σταδιακά μέχρι να φτάσει περίπου στους 350°C προκειμένου να αρχίσει η λήψη των μετρήσεων. Τα πειράματα σε συνθήκες Light off πραγματοποιούνται μεταξύ 350-750°C με σκοπό

να μελετηθεί η συμπεριφορά του κάθε καταλύτη κατά τις μεταβολές της θερμοκρασίας. Με διαδοχικές αυξήσεις της, λαμβάνονται μετρήσεις της σύστασης των αντιδρώντων και των προϊόντων ανά 25-30°C μέχρι τους 570°C. Τελικά, γίνεται γρήγορη αύξηση έως τους 750°C, όπου και σταθεροποιείται.

Ακολουθούν τα πειράματα σταθερότητας κάθε καταλύτη, όπου η διαδικασία λήψης χρωματογραφημάτων συνεχίζεται για 30 ώρες υπό σταθερή θερμοκρασία στους 750°C. Οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων ($P_{CH_4,out}$, $P_{CO_2,out}$, $P_{H_2,out}$, $P_{CO,out}$) και της ροής τους ($F_{CH_4,out}$, $F_{CO_2,out}$, $F_{H_2,out}$, $F_{CO,out}$) στην έξοδο γίνονται ανά 1 ώρα, πραγματοποιώντας κάθε φορά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων που εισάγονται σε ειδικό πρόγραμμα.

Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα και συζήτηση

6.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού καταλυτών με τη μέθοδο BET

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών για την ειδική επιφάνεια, το πορώδες και τη μέση διάμετρο των πόρων των εξεταζόμενων καταλυτών αλλά και του φορέα.

Πίνακας 6.1.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού με τη μέθοδο BET

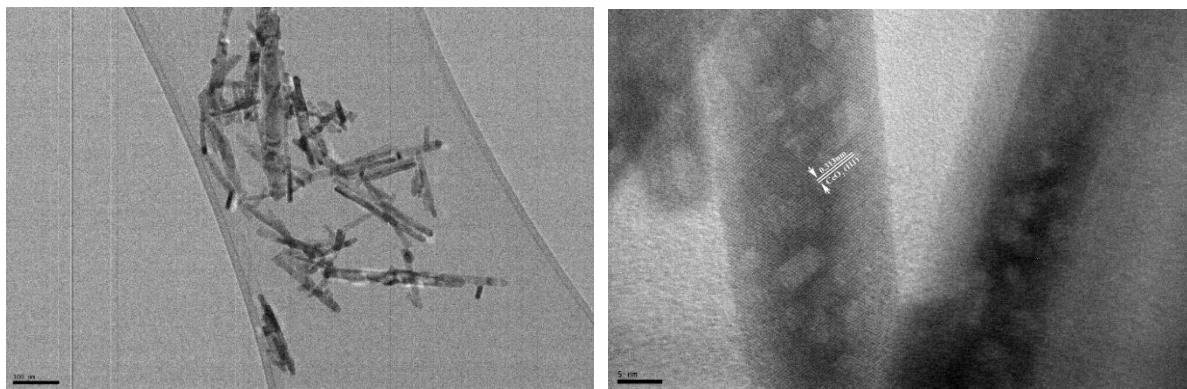
Φορέας & Καταλύτες	Surface area (m ² /g)	Total pore volume (cc/g)	Average pore diameter (nm)
CeO ₂ -NR	50,65	0,38	30,14
10%Ni/CeO ₂ -NR	43,40	0,30	27,93
2%Ir/CeO ₂ -NR	47,19	0,29	24,63
2%Ir-10%Ni/CeO ₂ -NR	46,31	0,31	26,61

Παρατηρείται πως ο φορέας CeO₂-NR παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές σε όλες τις μετρήσεις που λήφθηκαν. Όσον αφορά την ειδική επιφάνεια, οι τιμές κυμαίνονται από 43,40 έως 50,65 m²/g με μεγαλύτερη αυτή του φορέα και μικρότερη του καταλύτη Ni, ενώ του καταλύτη Ir και του Ni-Ir βρίσκονται αρκετά κοντά. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο καταλύτης Ir, ο οποίος εμφανίζει την υψηλότερη τιμή ειδικής επιφάνειας συγκριτικά με τους υπόλοιπους καταλύτες, ενώ κατέχει τον μικρότερο όγκο και μέγεθος διαμέτρου πόρων. Όσον αφορά τους καταλύτες Ir-Ni και Ni, διακρίνεται μικρή διαφορά στον όγκο και στη διάμετρο των πόρων τους, όμως αρκετά μεγαλύτερη στην ειδική επιφάνεια τους.

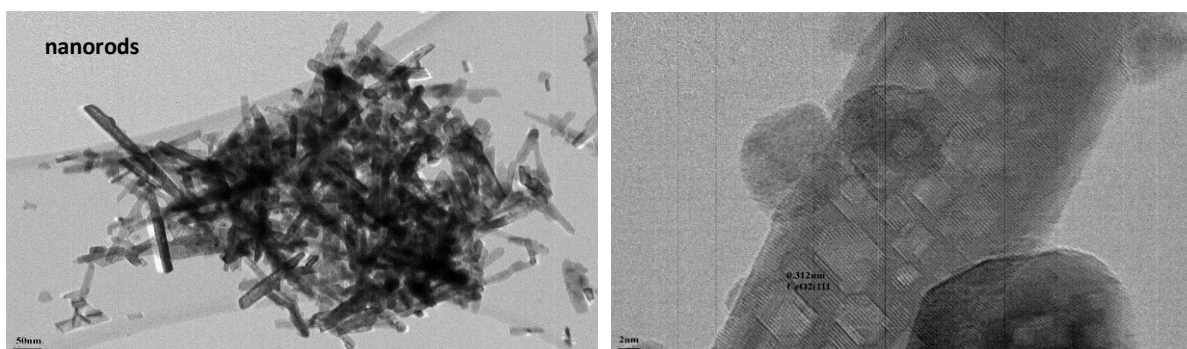
6.2 Αποτελέσματα πειραμάτων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM)

Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζεται η μορφολογία nanorods του φορέα CeO₂, που επιτεύχθηκε με την υδροθερμική μέθοδο, επάνω στον οποίο είναι εναποτεθειμένα τα σωματίδια της εκάστοτε μεταλλικής φάσης των εξεταζόμενων καταλυτών Ni/CeO₂-NR, Ir/CeO₂-NR, Ir-Ni/CeO₂-NR. Στην περίπτωση του φορέα CeO₂-NR, η διάμετρος των nanorods υπολογίζεται 0,313nm, ενώ στην περίπτωση του Ni/CeO₂-NR υπολογίζεται 0,312nm. Όσο για τον Ir/CeO₂-NR, η διάμετρος των νανοσωματιδίων του καταλύτη που διασπείρονται στον φορέα μετριέται 0,22nm. Είναι εμφανές πως η ενσωμάτωση των ενεργών μεταλλικών φάσεων κάθε καταλύτη στο πλέγμα του φορέα δεν επηρέασε τη μορφολογία του, καθώς συνεχίζει να διακρίνεται η δομή των nanorods.

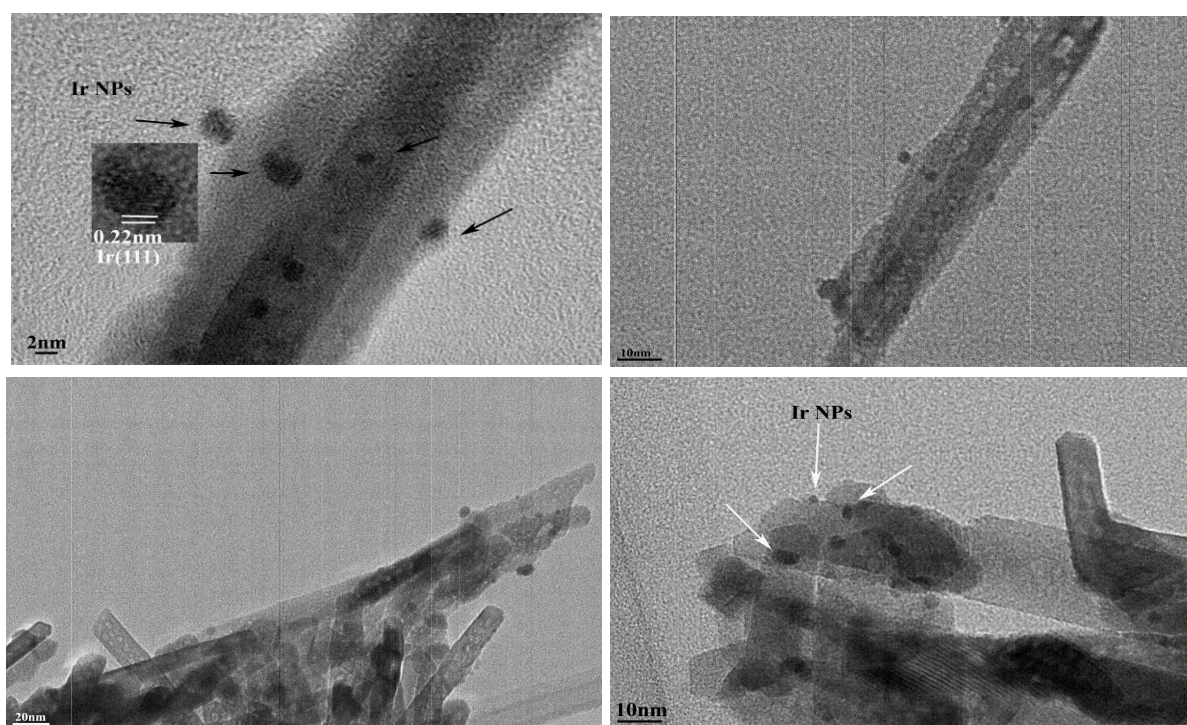
Τα πειράματα έγιναν από το Εθνικό Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ). Η συνεργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του έργου Ανάπτυξη και επίδειξη σε πιλοτική κλίμακα καινοτόμου, αποδοτικής και περιβαλλοντικά φιλικής διεργασίας παραγωγής καθαρού H₂ και ηλεκτρικής ισχύος από βιοαέριο." Της δράσης ΕΡΕΥΝΩ-ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ-ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ.



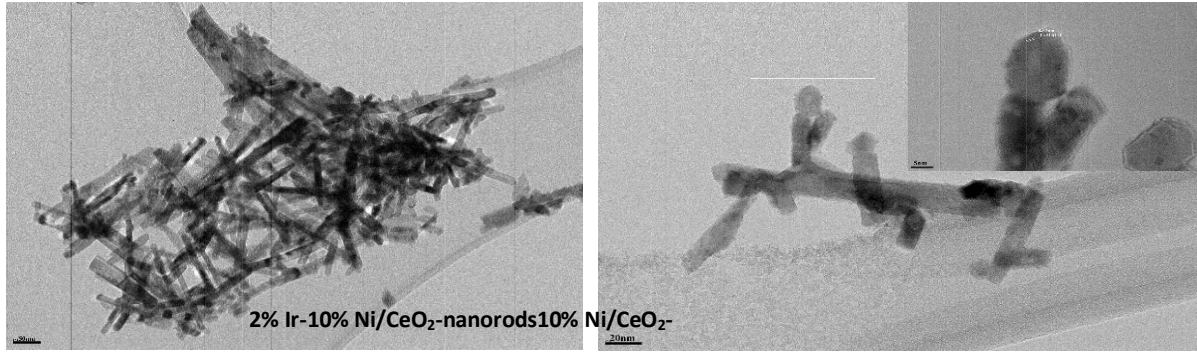
Εικόνα 6.2.1 TEM, 100nm, 5nm φορέας CeO_2 -nanorods



Εικόνα 6.2.2 TEM, 2nm και 50nm του καταλύτη 10% Ni/CeO_2 -nanorods



Εικόνα 6.2.3 TEM, 2nm, 10nm και 20nm του καταλύτη 2% Ir/CeO_2 -nanorods



Εικόνα 6.2.4 TEM, 50nm και 20nm του καταλύτη 2% Ir-10% Ni/CeO₂-nanorods

6.3 Αποτελέσματα πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας και σταθερότητας

Η μετατροπή των αντιδρώντων (Conversion %) για το CH₄ και το CO₂ υπολογίζεται από τις παρακάτω σχέσεις (1) και (2), ενώ η απόδοση στα προϊόντα (Yield %) H₂ και CO από τις (3) και (4) αντίστοιχα.

$$X_{CH_4}(\%) = \frac{F_{t,in} \cdot P_{CH_4,in} - F_{t,out} \cdot P_{CH_4,out}}{F_{t,in} \cdot P_{CH_4,in}} \cdot 100\% \quad (1)$$

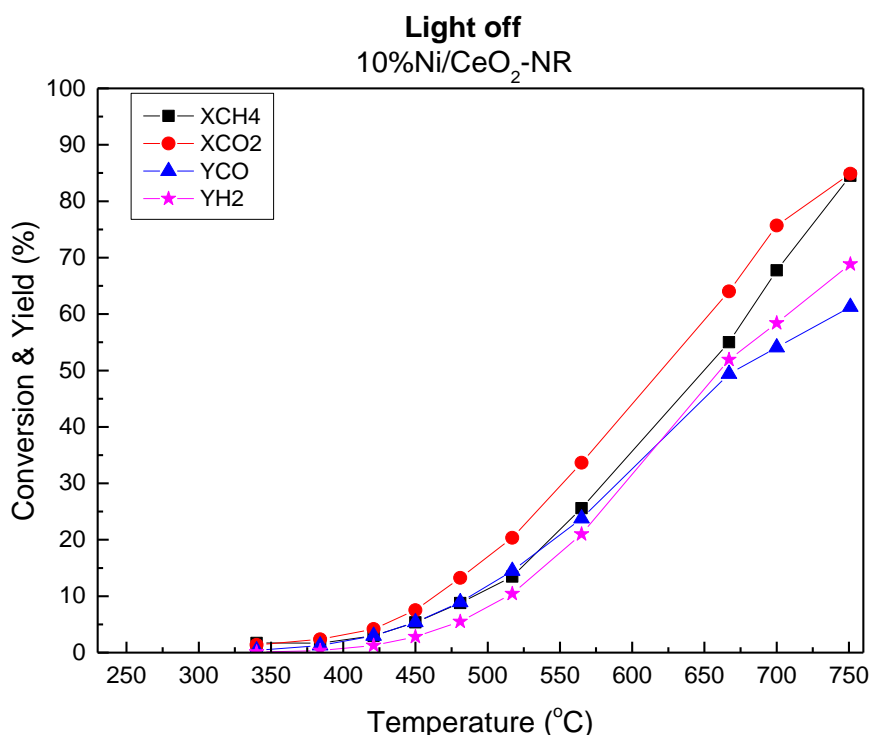
$$X_{CO_2}(\%) = \frac{F_{t,in} \cdot P_{CO_2,in} - F_{t,out} \cdot P_{CO_2,out}}{F_{t,in} \cdot P_{CO_2,in}} \cdot 100\% \quad (2)$$

$$Y_{H_2}(\%) = \frac{F_{t,out} \cdot P_{H_2,out}}{2 \cdot F_{t,in} \cdot P_{CH_4,in}} \cdot 100\% \quad (3)$$

$$Y_{CO}(\%) = \frac{F_{t,out} \cdot P_{CO,out}}{2 \cdot P_{CH_4,in} + F_{t,in} \cdot P_{CO_2,in}} \cdot 100\% \quad (4)$$

Οι μονομεταλλικοί καταλύτες Ni, Ir και ο διμεταλλικός Ir-Ni σε φορέα CeO₂-NR υποβλήθηκαν σε μια σειρά πειραμάτων κατά την συνεχή λειτουργία τους στη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Αρχικά διεξήχθησαν πειράματα ενεργότητας μετά από αναγωγή H₂ σε Ar στο θερμοκρασιακό εύρος των 350-750°C και στη συνέχεια πειράματα σταθερότητας διάρκειας 30 ωρών υπό σταθερή θερμοκρασία στους 750°C. Επιπλέον, η μάζα κάθε καταλύτη είναι 20mg, η σύσταση των αντιδρώντων είναι ισομοριακή (CO₂:CH₄=50%:50%) και η συνολική ογκομετρική παροχή τους Ft,in=50cc/min. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα αυτά.

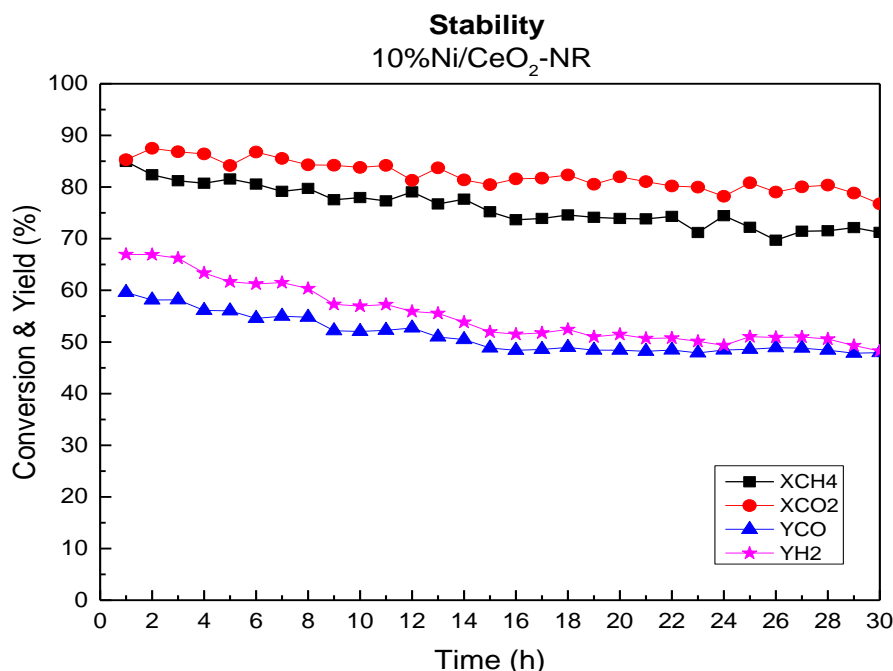
- Παρουσίαση αποτελεσμάτων καταλύτη Ni/CeO₂-NR



Διάγραμμα 6.3.1 Μετατροπή των αερίων CH₄ και CO₂ και απόδοση των H₂ και CO συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη χρήση του καταλύτη Ni/CeO₂-NR. Πειραματικές συνθήκες: T=350-750°C, F_{t,in}=50cc/min, CO₂:CH₄=50%:50%, W=20mg.

Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος Light off προσδιορίστηκε η μετατροπή των αερίων CH₄, CO₂ και η απόδοση των H₂, CO συναρτήσει της θερμοκρασίας, χρησιμοποιώντας τον καταλύτη Ni/CeO₂-NR στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Οι μετρήσεις αυτές λήφθηκαν ύστερα από αναγωγή 20% H₂ σε Ar κατά τη διαδοχική αύξηση της θερμοκρασίας μεταξύ 350-750°C, γεγονός που ισχύει και για τα επόμενα πειράματα.

Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται από το διάγραμμα πως η μετατροπή και η απόδοση αερίων αρχίζει περίπου από τους 400°C. Στη συνέχεια, η αντίδραση ευνοείται με την αύξηση της θερμοκρασίας, αφού ο καταλύτης αμέσως εμφανίζει σταδιακά καλύτερη ενεργότητα. Η μετατροπή των αντιδρώντων CH₄ και CO₂ στους 750°C ισούται περίπου με 85%, ποσοστό ιδιαίτερα υψηλό. Ταυτόχρονα και η απόδοση σε H₂ και CO κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα με περίπου 69% και 62% αντίστοιχα. Συνεπώς, με τη χρήση του συγκεκριμένου καταλύτη επιτυγχάνεται υψηλή μετατροπή και απόδοση των παραπάνω αερίων από χαμηλές κιόλας θερμοκρασίες, με τα μέγιστα ποσοστά να καταγράφονται στους 750°C.



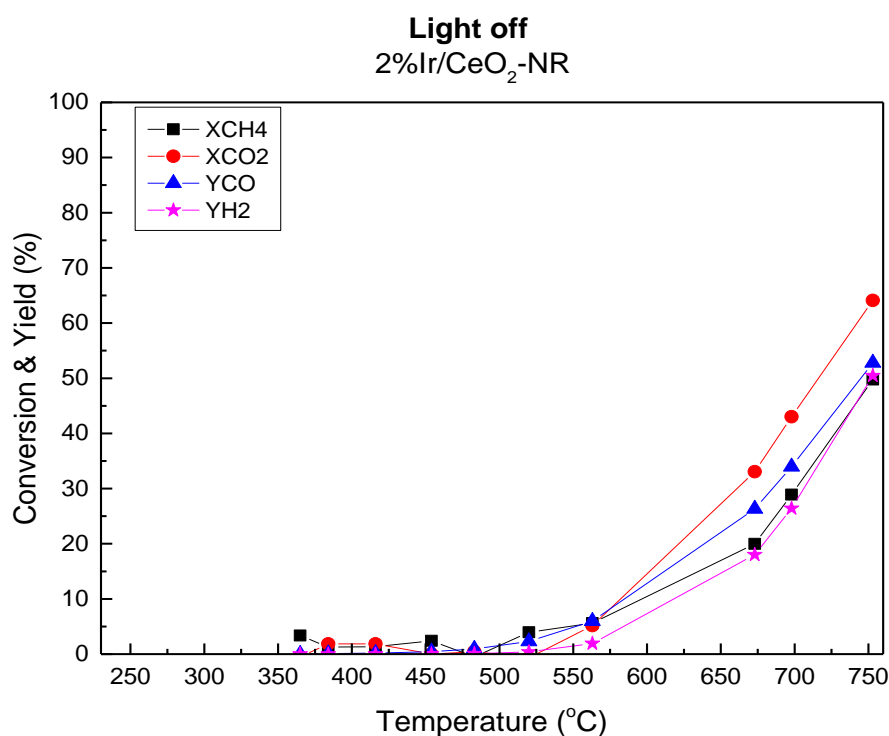
Διάγραμμα 6.3.2 Μετατροπή των αερίων CH₄ και CO₂ και απόδοση των H₂ και CO συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση του καταλύτη Ni/CeO₂-NR. Πειραματικές συνθήκες: T=750°C, Ft,in=50cc/min, CO₂:CH₄=50%:50%, W=20mg.

Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος σταθερότητας, παρουσιάζεται η καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη Ni/CeO₂-NR στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου υπό σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας T=750°C. Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν σε συνέχεια των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας, αντίστοιχα και για τη μελέτη των επακόλουθων καταλυτών.

Όπως παρατηρείται από το παραπάνω διάγραμμα, υπάρχει σταδιακά μικρή μείωση της μετατροπής των αερίων CH₄, CO₂ και της απόδοσης των CO, H₂ κατά τη διάρκεια λειτουργίας της διεργασίας. Ειδικότερα, τα ποσοστά μετατροπής των αντιδρώντων CH₄ και CO₂ μειώνονται από 85% σε περίπου 70% και 75% αντίστοιχα. Όσο για τα ποσοστά απόδοσης των CO και H₂ μειώνονται από 60% και 67% αντίστοιχα σε περίπου 47% μέχρι το πέρας του πειράματος. Ο μέσος όρος του ποσοστού μετατροπής κυμαίνεται για το CH₄≈78% και για το CO₂≈80%, ενώ της απόδοσης για το CO≈54% και για το H₂≈57%.

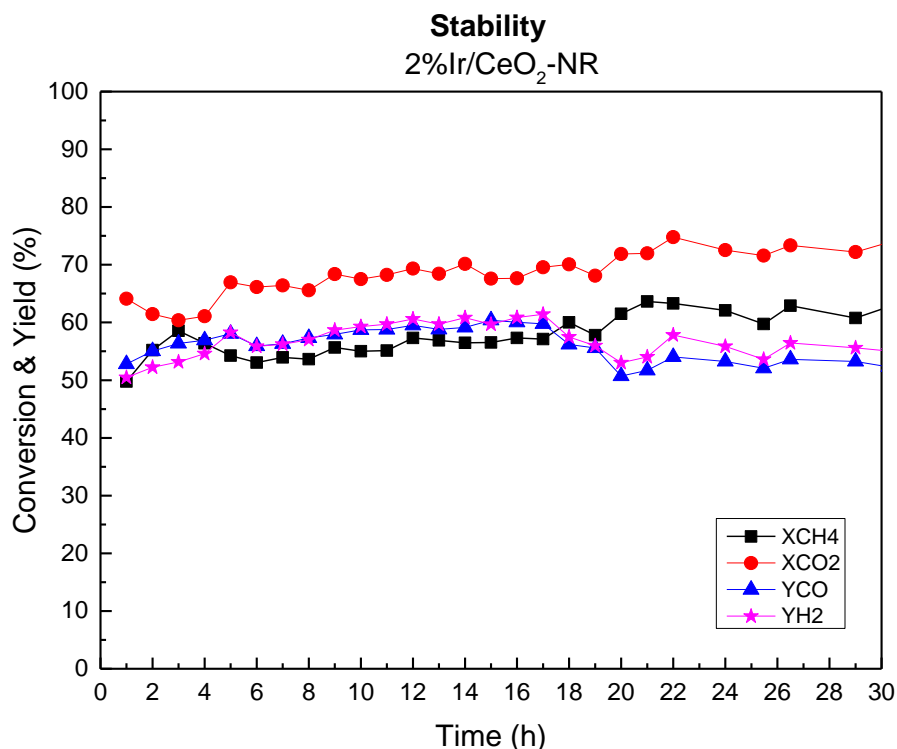
Η πτώση της ενεργότητας αυτής είναι πιθανό να οφείλεται στον σχηματισμό άνθρακα και στη σύντηξη των σωματιδίων, λόγω έλλειψης επαρκούς σταθερότητας. Εκτός από την απώλεια των ενεργών μεταλλικών θέσεων, η συσσωμάτωση επιδεινώνει περαιτέρω την εναπόθεση άνθρακα. Αρχικά στους καταλύτες Ni, ο σχηματιζόμενος άνθρακας διαχέεται εντός του πλέγματος με πορεία προς τη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα, όπου εμφανίζει τη μορφή γραφίτικού άνθρακα και συσσωρεύεται. Στη συνέχεια σχηματίζονται νανοσωλήνες άνθρακα που οδηγούν σε σταδιακή αποκόλληση των μεταλλικών σωματιδίων από το φορέα μέχρι την οριστική απενεργοποίηση του καταλύτη. Σύμφωνα με μελέτες, τα σωματίδια του Ni συχνά αναφέρεται πως εγκλείονται από άνθρακα μέσα σε νήματα (whiskers), που σχηματίζονται κατά την αντίδραση, οδηγώντας σε απώλεια δραστηριότητας. Έχει επίσης αναφερθεί ότι τα σωματίδια του Ni μπορούν να ωθηθούν στην κορυφή του νήματος και να παραμείνουν ενεργά κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.[55] Τελικά, ο καταλύτης συνεχίζει να είναι δραστήσιος, όπως και ο εξεταζόμενος, δίνοντας υψηλές τιμές μετατροπής και απόδοσης των παραπάνω αερίων.

- Παρουσίαση αποτελεσμάτων καταλύτη Ir/CeO₂-NR



Διάγραμμα 6.3.3 Μετατροπή των αερίων CH₄ και CO₂ και απόδοση των H₂ και CO συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη χρήση του καταλύτη Ir/CeO₂-NR. Πειραματικές συνθήκες: T=350-750°C, F_{t,in}=50cc/min, CO₂:CH₄=50%:50%, W=20mg.

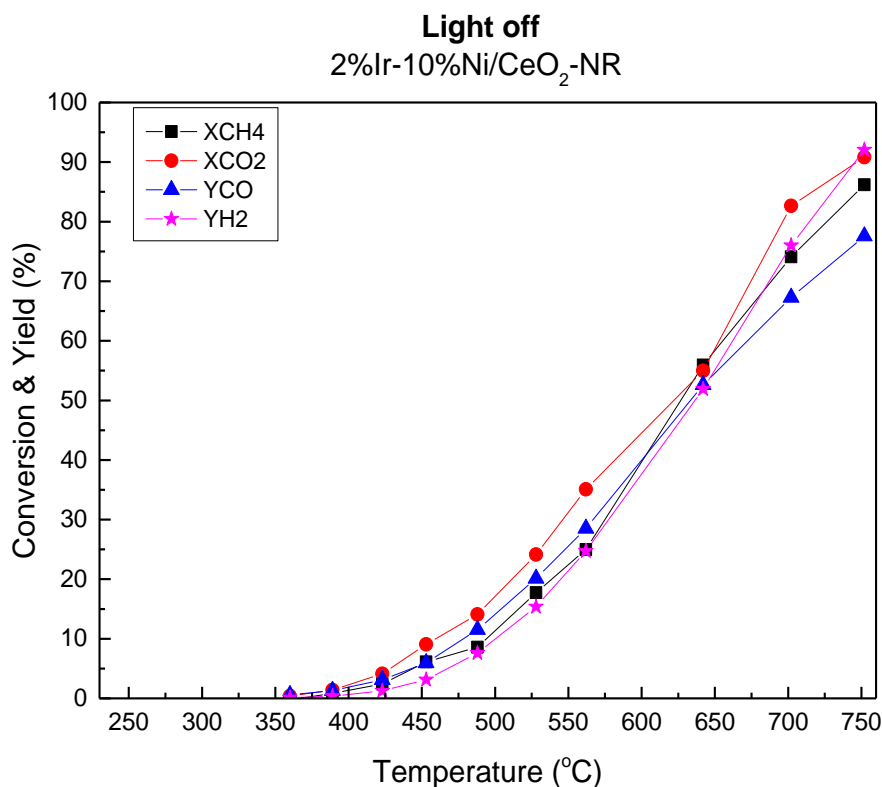
Στην περίπτωση του καταλύτη Ir/CeO₂-NR, παρατηρείται πως η απόδοση του είναι σχεδόν μηδενική για θερμοκρασίες από 350°C έως 520°C, όμως αρχίζει να ενεργοποιείται με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα στους 750°C, το ποσοστό μετατροπής φτάνει για το CH₄≈49% και για το CO₂≈64%. Όσο για τα ποσοστά απόδοσης σε CO, H₂, αυτά κυμαίνονται γύρω στο 50%. Συμπερασματικά, ο καταλύτης αυτός δεν είναι αποδοτικός σε χαμηλές θερμοκρασίες, όμως ισχύει το αντίθετο όσο πλησιάζει τους 750°C.



Διάγραμμα 6.3.4 Μετατροπή των αερίων CH₄ και CO₂ και απόδοση των H₂ και CO συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση του καταλύτη Ir/CeO₂-NR. Πειραματικές συνθήκες: T=750°C, F_{t,in}=50cc/min, CO₂:CH₄=50%:50%, W=20mg.

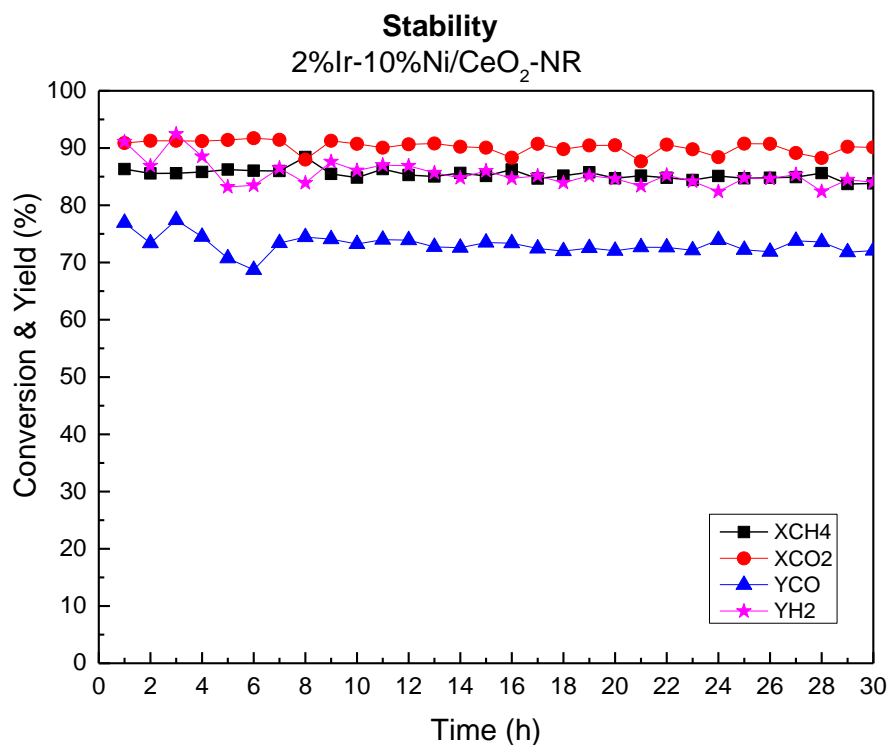
Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα, ο καταλύτης παρουσιάζει μικρές διακυμάνσεις στη σταθερότητα του κατά τη διάρκεια των 30 ωρών του πειράματος στους 750°C. Ειδικότερα, τα ποσοστά μετατροπής των αντιδρώντων CH₄ και CO₂ αυξάνονται από 50% και 65% σε 62% και 73% αντίστοιχα. Όσο για τα ποσοστά απόδοσης σε CO και H₂ παραμένουν σχεδόν σταθερά (≈57%) καθ' όλο το χρόνο λειτουργίας της αντίδρασης. Ο μέσος όρος των ποσοστών μετατροπής κυμαίνεται για το CH₄≈56% και για το CO₂≈69%. Συνεπώς, πρόκειται για έναν αποδοτικό καταλύτη, αφού δίνει σχετικά υψηλές τιμές μετατροπής και απόδοσης των παραπάνω αερίων.

- Παρουσίαση αποτελεσμάτων διμεταλλικού καταλύτη Ir-Ni/CeO₂-NR



Διάγραμμα 6.3.5 Μετατροπή των αερίων CH₄ και CO₂ και απόδοση των H₂ και CO συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη χρήση του καταλύτη Ir-Ni/CeO₂-NR. Πειραματικές συνθήκες: T=350-750°C, Ft,in=50cc/min, CO₂:CH₄=50%:50%, W=20mg.

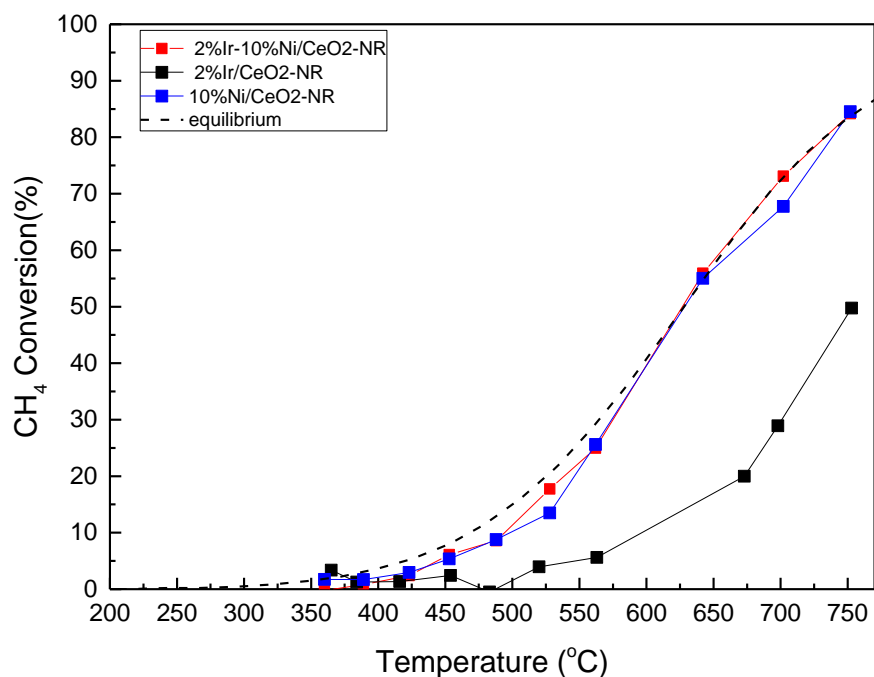
Στην περίπτωση του διμεταλλικού καταλύτη Ir-Ni/CeO₂-NR, παρατηρείται από το παραπάνω διάγραμμα πως η μετατροπή των αερίων CH₄, CO₂ και η απόδοση των H₂, CO ξεκινάει περίπου από τους 400°C και αμέσως με τη σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας παρουσιάζει εξαιρετική ενεργότητα. Η μετατροπή των αντιδρώντων είναι ιδιαίτερα υψηλή στους 750°C με το CH₄ και το CO₂ να ισούνται περίπου με 86% και 90% αντίστοιχα. Ταυτόχρονα και η απόδοση των προϊόντων κυμαίνεται σε εξίσου υψηλά επίπεδα με το H₂ και το CO περίπου στο 90% και 78% αντίστοιχα. Συνεπώς, ο καταλύτης αυτός αρχίζει να ενεργοποιείται από πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ είναι εξαιρετικά αποδοτικός όσο πλησιάζει τις υψηλότερες (T≈650-750°C).



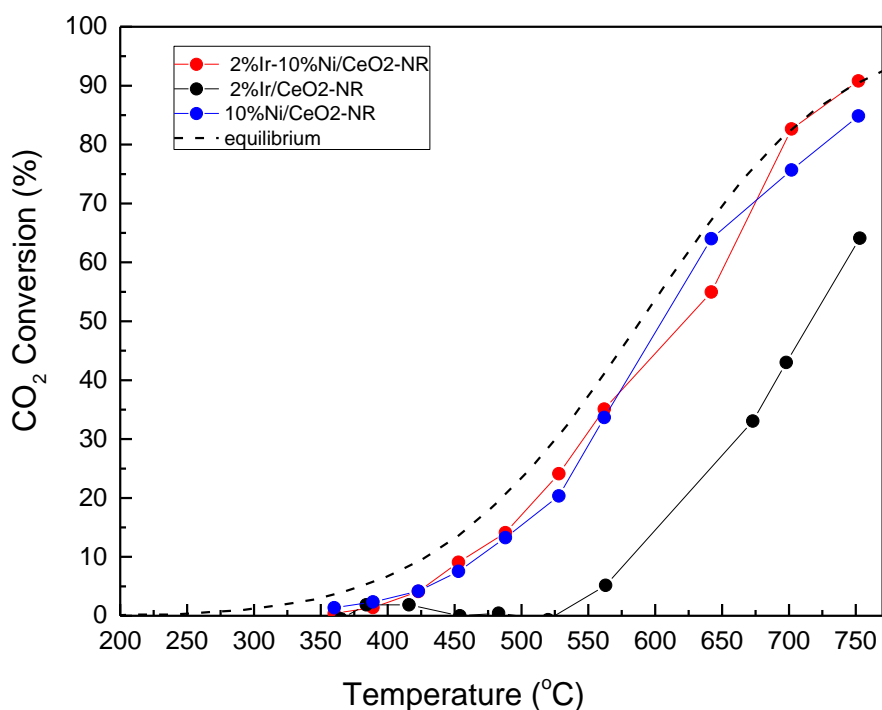
Διάγραμμα 6.3.6 Μετατροπή των αερίων CH₄ και CO₂ και απόδοση των H₂ και CO συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση του καταλύτη Ir-Ni/CeO₂-NR. Πειραματικές συνθήκες: T=750°C, F_{t,in}=50cc/min, CO₂:CH₄=50%:50%, W=20mg.

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα, ο καταλύτης παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας στους 750°C. Ειδικότερα, το ποσοστό μετατροπής κυμαίνεται για το CH₄≈85% και για το CO₂≈90%. Όσο για τα ποσοστά απόδοσης, αυτά εμφανίζουν τις πρώτες ώρες μικρές διακυμάνσεις αλλά ύστερα σταθεροποιούνται για το CO≈74% και για το H₂≈85%. Συμπερασματικά, πρόκειται για έναν ιδιαίτερα αποδοτικό καταλύτη, αφού δίνει αρκετά υψηλές τιμές τόσο μετατροπής όσο και απόδοσης των παραπάνω αερίων.

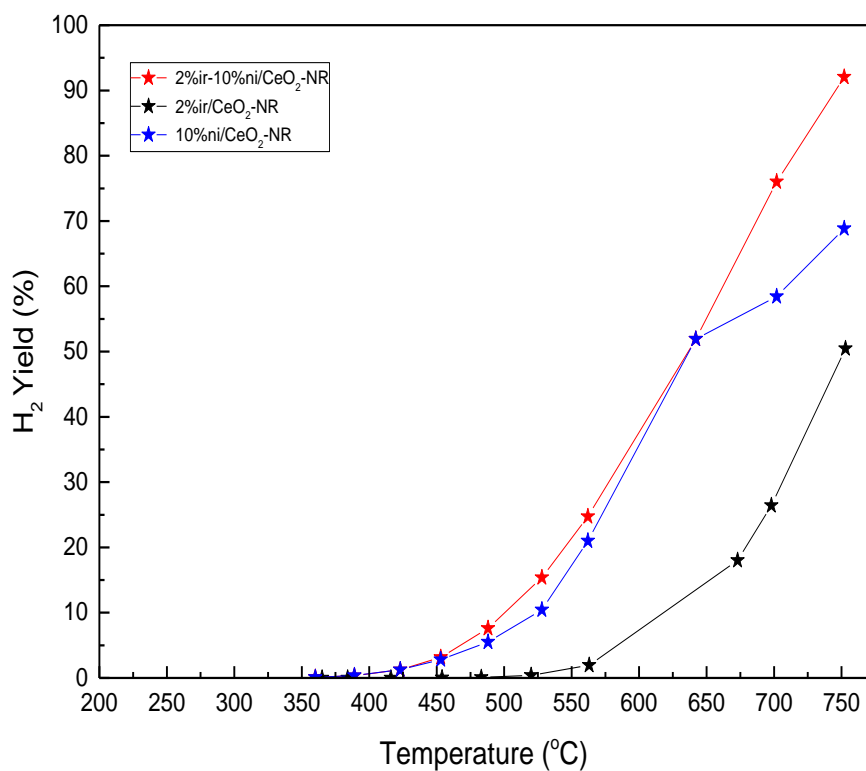
- Συγκριτικά διαγράμματα Light off



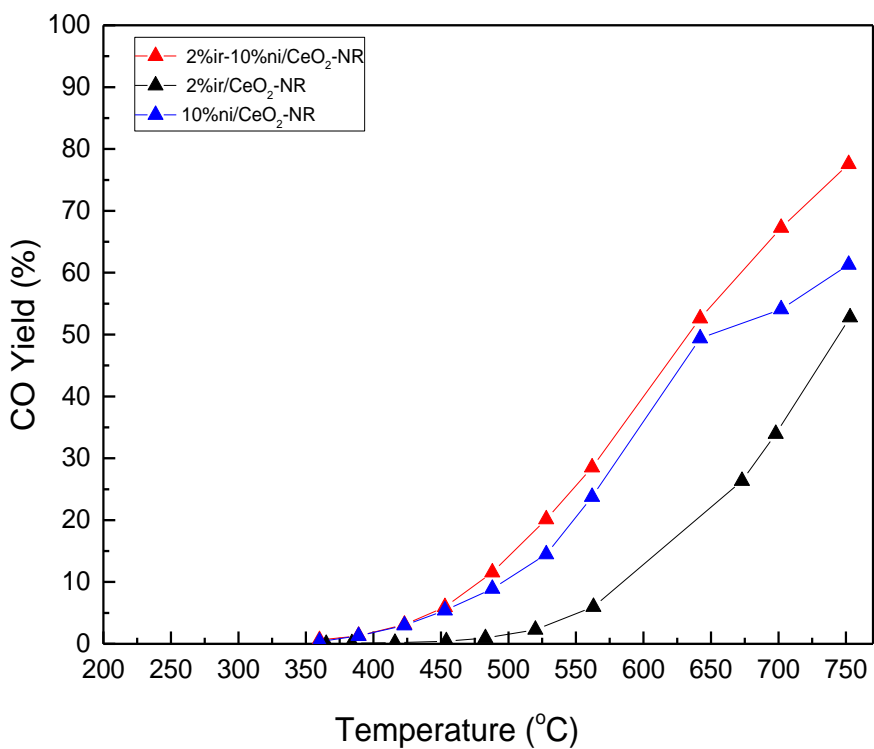
Διάγραμμα 6.3.7 Συγκριτικό διάγραμμα μετατροπής του CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη χρήση των καταλυτών 10% w.t Ni/CeO₂-NR, 2% w.t Ir/CeO₂-NR και 2% w.t Ir-10% w.t Ni/CeO₂-NR.



Διάγραμμα 6.3.8 Συγκριτικό διάγραμμα μετατροπής του CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη χρήση των καταλυτών 10% w.t Ni/CeO₂-NR, 2% w.t Ir/CeO₂-NR και 2% w.t Ir-10% w.t Ni/CeO₂-NR.



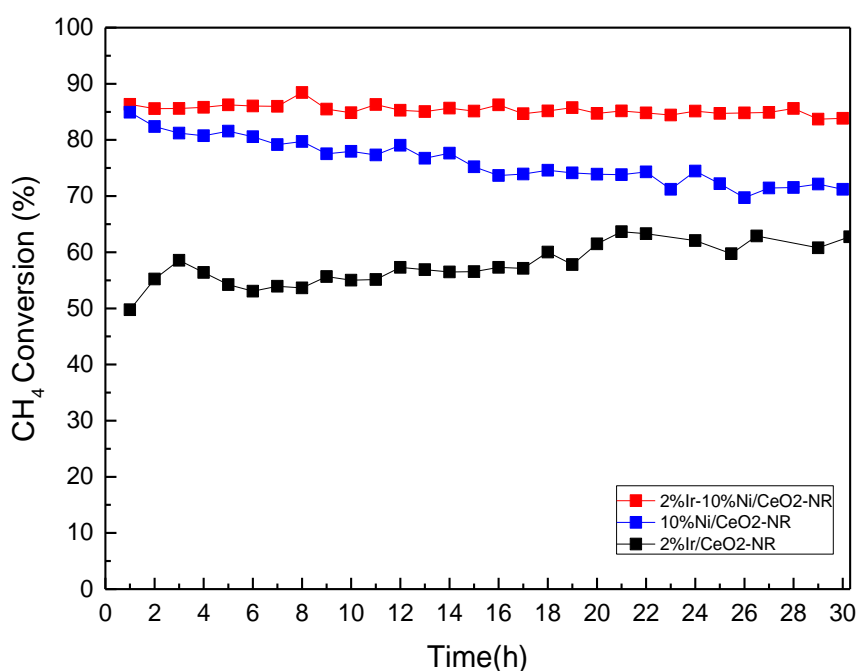
Διάγραμμα 6.3.9 Συγκριτικό διάγραμμα απόδοσης του H₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη χρήση των καταλυτών 10% w.t Ni/CeO₂-NR, 2% w.t Ir/CeO₂-NR και 2% w.t Ir-10% w.t Ni/CeO₂-NR.



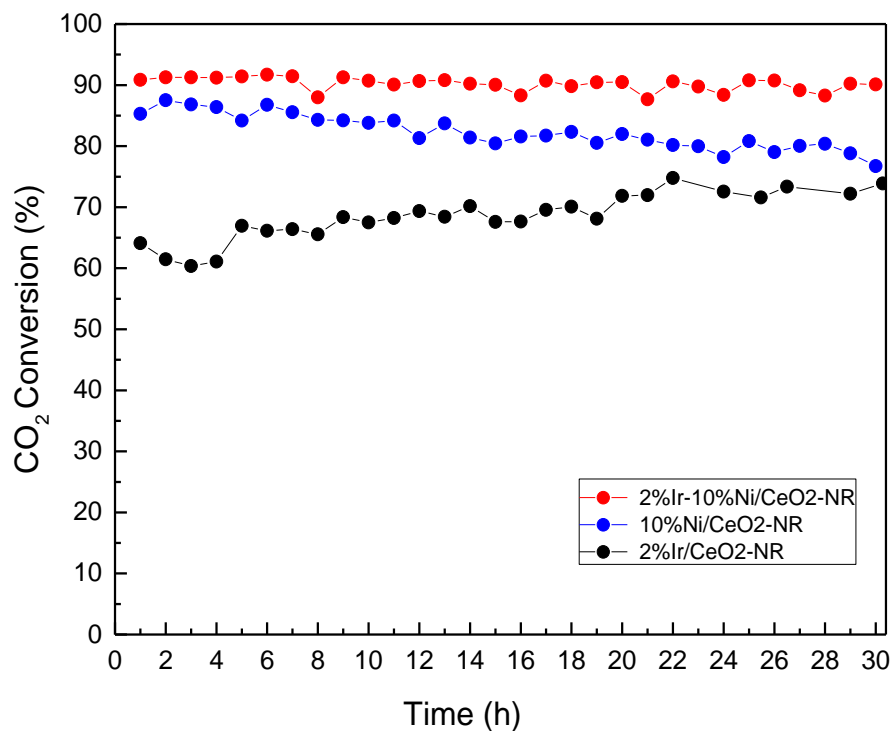
Διάγραμμα 6.3.10 Συγκριτικό διάγραμμα απόδοσης του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη χρήση των καταλυτών 10% w.t Ni/CeO₂-NR, 2% w.t Ir/CeO₂-NR και 2% w.t Ir-10% w.t Ni/CeO₂-NR.

Ο διμεταλλικός καταλύτης Ir-Ni/CeO₂-NR δείχνει εξαιρετική ενεργότητα συγκριτικά με τους υπόλοιπους που εξετάζονται κατά την αύξηση της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, ενεργοποιείται άμεσα ($\approx 400^{\circ}\text{C}$) και στη συνέχεια παρουσιάζει την υψηλότερη μετατροπή αντιδρώντων CH₄, CO₂ (≈ 86 και 90% αντίστοιχα στους 750°C) και απόδοση προϊόντων H₂, CO μέχρι το τέλος του πειράματος, σχεδόν τα μέγιστα ποσοστά με βάση τη θερμοδυναμική της αντίδρασης. Ο καταλύτης Ni/CeO₂-NR παρουσιάζει παρόμοια αποτελέσματα με τον πρώτο. Ειδικότερα, ενεργοποιείται εξίσου γρήγορα σε χαμηλές θερμοκρασίες και παρατηρείται πως το ποσοστό μετατροπής του CH₄ ταυτίζεται με αυτό του διμεταλλικού στους 750°C . Αντίστοιχα σε αυτή τη θερμοκρασία, τα ποσοστά μετατροπής του CO₂ αλλά και απόδοσης σε H₂, CO είναι λίγο χαμηλότερα από αυτά του Ir-Ni. Τέλος, ο καταλύτης Ir/CeO₂-NR ενεργοποιείται με πιο αργό ρυθμό σε σχέση με τους Ir-Ni και Ni, περίπου από τους 520°C . Χαρακτηρίζεται ως ο λιγότερο αποδοτικός καταλύτης αφού δίνει τα κατώτερα ποσοστά μετατροπής και απόδοσης των παραπάνω αερίων καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, φτάνοντας στους 750°C να μετατρέπεται το CH₄ $\approx 49\%$ και το CO₂ $\approx 64\%$.

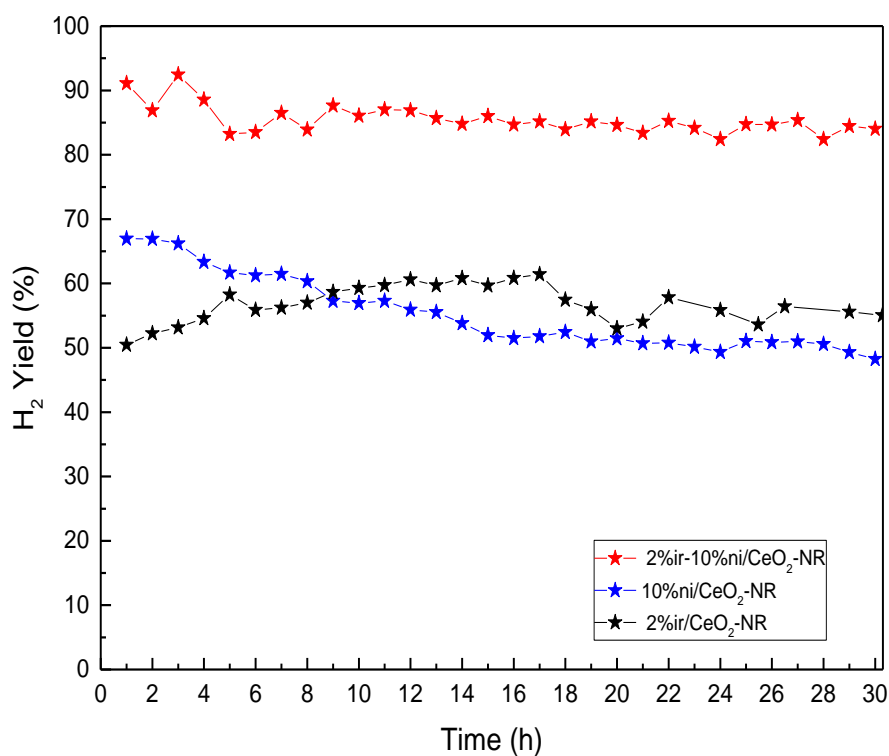
- Συγκριτικά διαγράμματα Stability



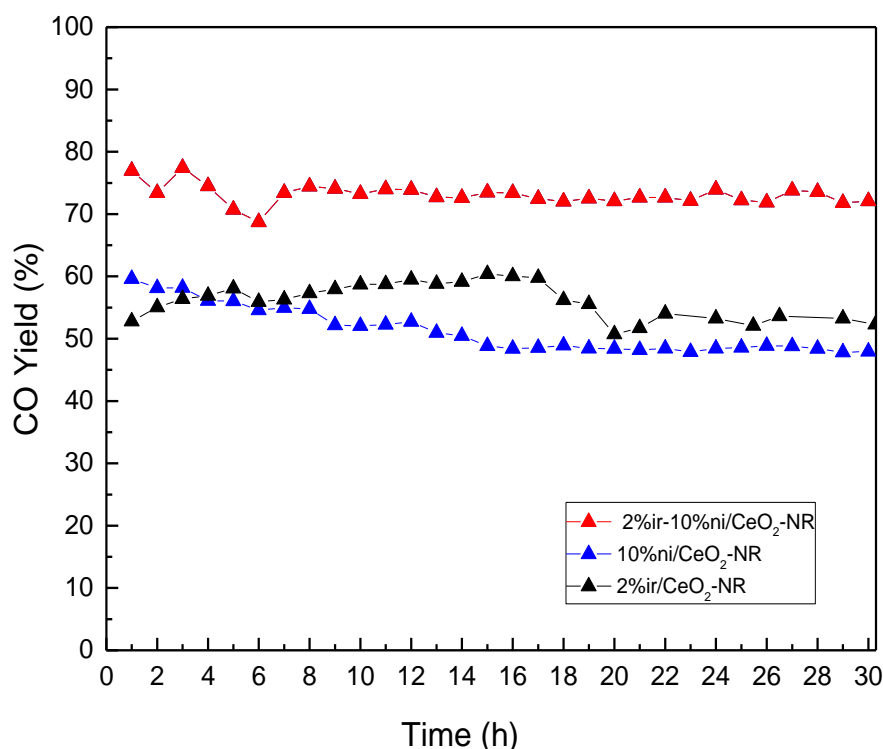
Διάγραμμα 6.3.11 Συγκριτικό διάγραμμα μετατροπής του CH₄ συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση των καταλυτών 10% w.t Ni/CeO₂-NR, 2% w.t Ir/CeO₂-NR και 2% w.t Ir-10% w.t Ni/CeO₂-NR.



Διάγραμμα 6.3.12 Συγκριτικό διάγραμμα μετατροπής του CO₂ συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση των καταλυτών 10% w.t Ni/CeO₂-NR, 2% w.t Ir/CeO₂-NR και 2% w.t Ir-10% w.t Ni/CeO₂-NR.



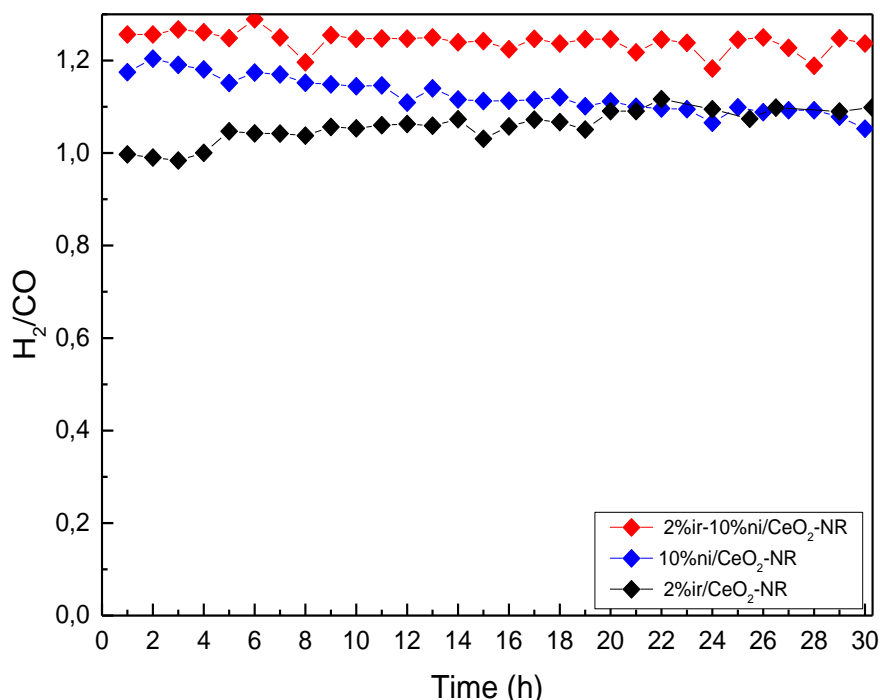
Διάγραμμα 6.3.13 Συγκριτικό διάγραμμα απόδοσης του H₂ συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση των καταλυτών 10% w.t Ni/CeO₂-NR, 2% w.t Ir/CeO₂-NR και 2% w.t Ir-10% w.t Ni/CeO₂-NR.



Διάγραμμα 6.3.14 Συγκριτικό διάγραμμα απόδοσης του CO συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση των καταλυτών 10% w.t Ni/CeO₂-NR, 2% w.t Ir/CeO₂-NR και 2% w.t Ir-10% w.t Ni/CeO₂-NR.

Όσον αφορά τα πειράματα σταθερότητας, ο διμεταλλικός καταλύτης Ir-Ni/CeO₂-NR παρουσιάζει τα καλύτερα αποτελέσματα, αφού δίνει την υψηλότερη μετατροπή αντιδρώντων CH₄, CO₂ (≈ 85 και 90% αντίστοιχα) και απόδοση προϊόντων H₂, CO κατά τη διάρκεια των 30 ωρών. Ειδικότερα, πρόκειται για έναν εξαιρετικά σταθερό καταλύτη κατά τον παρατεταμένο χρόνο της αντίδρασης, διατηρώντας τα ποσοστά μετατροπής και απόδοσης των παραπάνω αερίων πολύ υψηλά. Ο καταλύτης Ni/CeO₂-NR είναι αρκετά σταθερός και δίνει λίγο χαμηλότερα ποσοστά συγκριτικά με τον διμεταλλικό, όμως η μετατροπή-απόδοση των αερίων φθίνει με το πέρασμα του χρόνου κατά 10-20%. Τέλος, ο καταλύτης Ir/CeO₂-NR εμφανίζει αυξανόμενα ποσοστά μετατροπής των CH₄, CO₂ συναρτήσει του χρόνου, πλησιάζοντας αυτά του Ni στο τέλος του πειράματος. Αντιθέτως, στην απόδοση σε H₂, CO παρατηρείται μια μικρή αύξηση κατά τη διάρκεια του πειράματος, η οποία όμως δεν συνεχίζεται έως το τέλος.

- Συγκριτικό διάγραμμα αναλογίας H_2/CO



Διάγραμμα 6.3.15 Συγκριτικό διάγραμμα αναλογίας H_2/CO συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση των καταλυτών 10% w.t Ni/CeO₂-NR, 2% w.t Ir/CeO₂-NR και 2% w.t Ir-10% w.t Ni/CeO₂-NR.

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα, η μέση τιμή του λόγου H_2/CO για κάθε εξεταζόμενο καταλύτη κατά τη διάρκεια του πειράματος είναι μεγαλύτερη της μονάδας. Ειδικότερα, κατά σειρά από τον μεγαλύτερο προς τον μικρότερο λόγο εμφανίζονται ως εξής: Ir-Ni/CeO₂-NR > Ni/CeO₂-NR > Ir/CeO₂-NR. Αρχικά, ο διμεταλλικός καταλύτης παρουσιάζει τη τιμή $H_2/CO \approx 1,23$, ακολουθούν οι μονομεταλλικοί καταλύτες του νικελίου και τελικά του ιριδίου με λόγο περίπου 1,12 και 1,05 αντίστοιχα. Είναι γεγονός πως οι εξεταζόμενοι καταλύτες εμφανίζουν υψηλότερη εκλεκτικότητα ως προς το H_2 παρά προς το CO.

Τα παραπάνω αποτελέσματα μπορεί να οφείλονται σε κάποιο μικρό και συστηματικό σφάλμα ανάλυσης (~10%) λόγω της ολοκλήρωσης των κορυφών CO και H_2 των χρωματογραφημάτων που παρουσίαζαν αλληλοεπικάλυψη.

Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για τη μελέτη συμπεριφοράς και καταλληλότητας των μονομεταλλικών καταλυτών Ni/CeO₂-NR, Ir/CeO₂-NR και του διμεταλλικού καταλύτη Ir-Ni/CeO₂ υπό συγκεκριμένες συνθήκες στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου, διεξάγονται τα εξής συμπεράσματα:

- Κατά τη μελέτη ενεργότητας, οι εξεταζόμενοι καταλύτες παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά μετατροπής των αντιδρώντων CH₄, CO₂ της διεργασίας όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Ειδικότερα, ο διμεταλλικός καταλύτης Ir-Ni χαρακτηρίζεται ως ο αποδοτικότερος, καθώς ενεργοποιείται άμεσα και παρουσιάζει τόσο την υψηλότερη μετατροπή των CH₄ και CO₂ (με ποσοστά 86% και 90% αντίστοιχα στους 750°C) όσο και απόδοση σε H₂, CO περίπου από τους 400°C μέχρι τους 750°C. Ακολουθεί με μικρή διαφορά ο καταλύτης Ni, ο οποίος ενεργοποιείται επίσης από τους 400°C, δίνοντας ίδιο ποσοστό μετατροπής για το CH₄ και λίγο χαμηλότερα για το CO₂, αλλά και για τις αποδόσεις σε H₂, CO. Τελευταίος σε σειρά έρχεται ο καταλύτης Ir, ο οποίος είναι ο λιγότερο αποδοτικός, αφού ενεργοποιείται αργότερα από τους υπόλοιπους και δίνει τα κατώτερα ποσοστά μετατροπής-απόδοσης των αερίων της αντίδρασης καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος.
- Όσο για τα επακόλουθα πειράματα σταθερότητας, οι μονομεταλλικοί καταλύτες Ni και Ir εμφανίζουν αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα κατά τις 30 ώρες συνεχόμενης λειτουργίας της διεργασίας υπό τους 750°C. Πιο συγκεκριμένα, για τον πρώτο, η μετατροπή του CH₄ αλλά και η απόδοση σε H₂ μειώνονται μόνο κατά ≈15% μέχρι το τέλος του πειράματος, ενώ για τον τελευταίο, η μετατροπή του CH₄ αυξάνεται ελάχιστα και η απόδοση σε H₂ παραμένει σχεδόν σταθερή. Στην πρώτη περίπτωση παρουσιάζεται σταδιακή πτώση ενεργότητας, υπονοώντας την τάση του καταλύτη προς σχηματισμό άνθρακα. Σε αντίθεση με τη συμπεριφορά του ευγενούς μετάλλου Ir, το οποίο είναι ένας αρκετά σταθερός καταλύτης για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου. Η αλληλεπίδρασή του με φορείς που περιέχουν CeO₂, και άρα διαθέτουν ευμετάβλητο πλεγματικό οξυγόνο, το καθιστούν ιδιαίτερα αντιστεκόμενο σε συσσωμάτωση υπό οξειδωτικές συνθήκες, καθώς και αντιστεκόμενο στην εναπόθεση άνθρακα, ιδιαίτερα γραφιτικού. Βέβαια, η μικρή αυξητική τάση στις μετατροπές των αερίων και η σταθερότητα στις αποδόσεις με την πάροδο του χρόνου χρήζει περαιτέρω διερεύνησης, πιθανώς σε πείραμα σταθερότητας μεγαλύτερης διάρκειας. Είναι γεγονός πως και στις δυο περιπτώσεις εμφανίζονται υψηλά ποσοστά μετατροπής και απόδοσης αερίων, ωστόσο, ο καταλύτης Ni εμφανίζει υψηλότερες τιμές μετατροπών συγκριτικά με τον καταλύτη Ir. Όσον αφορά τον διμεταλλικό καταλύτη Ir-Ni, παρουσιάζει εξαιρετική δραστηριότητα καθ' όλη τη διάρκεια της συνεχούς λειτουργίας της αντίδρασης με ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά μετατροπής των CH₄ και CO₂ (≈85% και 90% αντίστοιχα) και απόδοσης σε H₂ και CO (≈85% και 74% αντίστοιχα). Είναι φανερό πως οι καταλύτες οι οποίοι περιέχουν Ir δεν εμφανίζουν τάση προς εναπόθεση άνθρακα, σε αντίθεση με τον μονομεταλλικό Ni, αφού το Ir αποτρέπει τη δημιουργία του. Αναμφίβολα, η προσθήκη μικρής ποσότητας από ένα ευγενές μέταλλο και συγκεκριμένα του Ir στον διμεταλλικό Ir-Ni, φαίνεται να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ενεργότητα και στη σταθερότητα του καταλύτη, καθώς ενισχύει την αντίσταση του σε φαινόμενα συσσωμάτωσης και εναπόθεσης άνθρακα. Ωστόσο, αυτό παρατηρείται μόνο στην περίπτωση του διμεταλλικού Ir-Ni καθώς μεμονωμένα ο μονομεταλλικός καταλύτης Ir δεν φαίνεται εξίσου δραστήριος. Ως αποτέλεσμα, ο καταλύτης Ir-Ni είναι ο αποδοτικότερος εκ των τριών εξεταζόμενων, καθιστώντας τον αρκετά

υποσχόμενο ως προς την ενεργότητα και την αντοχή του, ιδίως όταν διασπείρεται σε υποστρώματα που περιέχουν σύρια (CeO_2).

Από τη μελέτη της αναλογίας των αερίων προϊόντων (H_2/CO) της ξηρής αναμόρφωσης, εφόσον αποκλίνει από την μονάδα, αποδεικνύεται πως η αναλογία αυτή μπορεί να επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι η σύσταση των αντιδρώντων του μίγματος, το υπόστρωμα, η ενεργή φάση του καταλύτη και κατά πόσο αυτή ευνοεί άλλες παράλληλες αντιδράσεις με την κύρια διεργασία. Το αποτέλεσμα της εν λόγω αναλογίας είναι μεγαλύτερο της μονάδας, γεγονός που σημαίνει πως οι εξεταζόμενοι καταλύτες εμφανίζουν υψηλότερη εκλεκτικότητα ως προς το H_2 παρά προς το CO .

- Τα αποτελέσματα που αφορούν τις παραγωγικότητες H_2 και CO , καθώς και τον λόγο H_2/CO πιθανόν να εμπεριέχουν κάποιο μικρό (~10%) και συστηματικό σφάλμα ανάλυσης, το οποίο θα προέρχεται από τον τρόπο ολοκλήρωσης των κορυφών CO και H_2 των χρωματογραφημάτων που παρουσίαζαν αλληλοεπικάλυψη. Στα παρόντα αποτελέσματα επιλέχθηκε ως απλούστερος ο διαχωρισμός των κορυφών μέσω της μεθόδου της εφαιπτομένης, αλλά για καλύτερη ακρίβεια θα χρειαστεί η χρήση της μεθόδου της «αποσυνέλιξης» (deconvolution) των κορυφών όλων των χρωματογραφημάτων.

Είναι γεγονός πως η μετάβαση της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα στην ανανεώσιμη ενέργεια μπορεί να μετριάσει και να αντιμετωπίσει τις παγκόσμιες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Προκειμένου να μειωθεί το αποτύπωμα αυτών, κρίνεται αναγκαίο να αναπτυχθούν καθαρότερες και πιο βιώσιμες τεχνολογικές λύσεις που βασίζονται σε πηγές ενέργειας. Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου έχει αναδειχθεί ως μια εναλλακτική τεχνολογία για την αξιοποίηση τόσο του CO_2 όσο και του CH_4 για την καταπολέμηση των προκλήσεων της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Ωστόσο, απαιτείται η δημιουργία αποτελεσματικών καταλυτών, ώστε να μην απενεργοποιούνται λόγω του ενδοθερμικού χαρακτήρα αυτής της διεργασίας, η οποία εμφανίζεται συνήθως σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μέσω διερεύνησης νέων τεχνικών υλικών, καθώς η σχεδίαση του καταλύτη και η αλληλεπίδραση της επιφάνειας είναι σημαντικοί παράγοντες για την καλύτερη απόδοση και αντοχή του καταλύτη στον σχηματισμό άνθρακα. Παράλληλα, απαιτείται και διερεύνηση των μηχανισμών απενεργοποίησης και των τύπων σχηματισμού άνθρακα στην αντίδραση DRM που επηρεάζουν την καταλυτική απόδοση και την αντοχή της αντίδρασης. Τέλος, σημαντική είναι η προώθηση καταλυτών με βάση τη σύρια σε μορφή nanorods, καθώς η υψηλή δραστηριότητα που προσδίδεται στο προϊόν ευνοεί την επίτευξη καλύτερων αποτελεσμάτων κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου.

Βιβλιογραφία

Ελληνική

- [1] Αγγελική Φωτιάδη, «Το φαινόμενο του Θερμοκηπίου-Ενεργειακό ισοζύγιο του Πλανήτη», Ανοιχτά ακαδημαϊκά μαθήματα, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, Αγρίνιο.
- [2] Ιωάννης Β. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική Ρύπανση: επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες», Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2010, Αθήνα
- [3] Σώκος Χρήστος, «Οι επιπτώσεις του φαινομένου του θερμοκηπίου», Ανακτήθηκε από: <http://www.rodia-elafos.gr/portal/perivantologika/80---to--toy->
- [4] Science Wiki, «ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ». Ανακτήθηκε από: https://science.fandom.com/el/wiki/%CE%A6%CE%B1%CE%B9%CE%BD%CF%8C%CE%BC%CE%B5%CE%BD%CE%BF_%CE%98%CE%B5%CF%81%CE%BC%CE%BF%CE%BA%CE%B7%CF%80%CE%AF%CE%BF%CF%85
- [5] Αγγελική Φωτιάδη, «Τα αέρια του 'θερμοκηπίου' και η επίδραση τους στο ενεργειακό ισοζύγιο», Ανοιχτά ακαδημαϊκά μαθήματα, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, Αγρίνιο.
- [6] Χ. Τσαμής, «ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ». Ανακτήθηκε από: <http://users.sch.gr/xtsamis/OkosmosMas/FainThermoKip.htm>
- [7] Βαλαβανίδης Θ., Ευσταθίου Κ., «Η χημική ένωση του μήνα, Μεθάνιο». Ανακτήθηκε από: http://195.134.76.37/chemicals/chem_CH4.htm
- [8] Εφημερίδα των Συντακτών, «Το διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα έφτασε σε νέο επίπεδο ρεκόρ». Ανακτήθηκε από: https://www.efsyn.gr/epistimi/epistimonika-nea/343091_dioxeidio-toy-anthraka-stin-atmosfaira-eftase-se-neo-epipedo-rekor
- [9] Βαλαβανίδης Θ., Ευσταθίου Κ., «Η χημική ένωση του μήνα, Διοξείδιο του άνθρακα». Ανακτήθηκε από: http://195.134.76.37/chemicals/chem_carbondioxide.htm
- [10] «ΝΕΟ ΡΕΚΟΡ ΕΠΙΠΕΔΟΥ CO2 ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ». Ανακτήθηκε από: <https://helios.media.uoa.gr/datajour/?p=2930>
- [11] Ευρωπαϊκή Επιτροπή, «Μείωση των εκπομπών μεθανίου στον τομέα της ενέργειας». Ανακτήθηκε από: https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/el/qanda_21_6684
- [12] Zoumpoulis, A., Peleka, E., & Triantafyllidis, K. (2015). Η Κατάλυση ως βασική «Αρχή» της Πράσινης Χημείας [Chapter]. In Zoumpoulis, A., Peleka, E., & Triantafyllidis, K. 2015. Πράσινη χημεία και τεχνολογία στη βιώσιμη ανάπτυξη [Undergraduate textbook]. Kallipos, Open Academic Editions. chapter 7. Ανακτήθηκε από: <http://hdl.handle.net/11419/2327>
- [13] Λυκουργιώτης Α., Κορδούλης Χ., 2010. ΚΑΤΑΛΥΣΗ, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημείας, Πάτρα.
- [14] Χατζησυμεών Μ., 2006. Καταλυτική συμπεριφορά Ιριδίου και Ροδίου στη ξηρή αναμόρφωση του Μεθανίου: Επίδραση των φορέων Αλούμινας, Αλούμινας-Σύριας-Ζιρκόνιας και Σύριας-Ζιρκόνιας. Διπλωματική Εργασία. Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.
- [15] Θεολογίδης Χ., 2012. Εκλεκτική Καταλυτική Απονίτρωση Υδατικών Μέσων με Χρήση H₂ Παρουσία O₂ σε Σηριζόμενους Καταλύτες Pd-Cu σε Σύστημα Συνεχούς Ροής. Διδακτορική Διατριβή. Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος
- [16] Παπαγεωργίου Κ., 2019. Σύνθεση, χαρακτηρισμός και καταλυτικές ιδιότητες διμεταλλικών καταλυτών Ni-M (M=Cu, Fe ή Ag) για την ξηρή αναμόρφωση βιοαερίου. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία. Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημείας, Πάτρα.
- [17] Μπουφίνα Α., 2016. Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοδομημένων υλικών με καταλυτικές ιδιότητες. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία. Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημείας, Πάτρα.

- [18] Γούλα Γ., 2009. Κινητική, ηλεκτροκινητική συμπεριφορά και ηλεκτροδιακά φαινόμενα καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτών σε κυψελίδες καυσίμου για αντιδράσεις που σχετίζονται με τον έλεγχο ρυπογόνων εκπομπών. Διδακτορική Διατριβή. Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- [19] Φανουργιάκης Σ., 2016. Αναμόρφωση βιοαερίου σε προηγμένα καταλυτικά συστήματα. Μεταπτυχιακή Διατριβή. Πολυτεχνείο Κρήτης, Γενικό Τμήμα, Χανιά.
- [20] Παλιουδάκη Γ., 2016. Επίδραση του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά καταλυτών με βάση το Ir κατά την ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου. Μεταπτυχιακή Διατριβή. Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.
- [21] Μιχαηλίδης Δ., Pashaj R., 2016. Επίδραση της μεθόδου παρασκευής των καταλυτών μικτών οξειδίων CuO-CeO₂ στην απόδοση της αντίδρασης καταλυτικής διάσπασης N₂O. Διπλωματική Εργασία. Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών.
- [22] Μπερεκετίδου Α., 2011. Ανάπτυξη, χαρακτηρισμός και αξιολόγηση καινοτόμων καταλυτικών συστημάτων για την παραγωγή υδρογόνου από βιοκαύσιμα. Διδακτορική Διατριβή. Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών.
- [23] Teodorita Al Seadi, Dominik Rutz, Heinz Prassl, Michael Köttner, Tobias Finsterwalder, Silke Volk, Rainer Janssen, Κωνσταντίνος Σιούλας, Εγχειρίδιο Βιοαερίου (2008).
- [24] Άμορφα Κράματα και Νανοδομημένα Υλικά. Εργασία 1η, Σύνθεση Νανοδομημένων Υλικών. Χοσελίδης Αλέξανδρος (2012).
- [25] Δρ. Αναστασόπουλος Γεώργιος, «Βιολογικές Πρώτες Ύλες Οργανικών Βιομηχανιών». Ανακτήθηκε από: <https://ocw.aoc.ntua.gr/modules/document/file.php/CHEMENG126/%CE%95%CF%81%CE%B3%CE%B1%CF%83%CF%84%CE%B7%CF%81%CE%B9%CE%B1%CE%BA%CE%AD%CF%82%20%CE%91%CF%83%CE%BA%CE%AE%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%82/Lab7a.pdf>
- [26] Κορδούλης, Χ. και Α. Λυκουργιώτης (2003) "Καταλυτικές Επιφάνειες", Πάτρα: εκδόσεις ΕΑΠ.
- [27] Μακρίδου Ο., 2011. Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη της προσροφητικής ικανότητας νέων υβριδικών οργανικών – ανόργανων πορωδών πυριτικών υλικών. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, Θεσσαλονίκη.

Ξένη

- [28] Hannah Ritchie, Max Roser and Pablo Rosado (2020) - "CO₂ and Greenhouse Gas Emissions". Ανακτήθηκε από: <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>
- [29] Ioannis V. Yentekakis, Grammatiki Goula, Maria Hatzisymeon, Ioanna Betsi-Argyropoulou, Georgia Botzolaki, Kalliopi Kousi, Dimitris I. Kondarides, Martin J. Taylor, Christopher M.A. Parlett, Amin Osatiashtiani, Georgios Kyriakou, Juan Pedro Holgado, Richard M. Lambert. Effect of support oxygen storage capacity on the catalytic performance of Rh nanoparticles for CO₂ reforming of methane. Applied Catalysis B: Environmental 243 (2019) 490-501
- [30] Nikolaraki, E.; Goula, G.; Panagiotopoulou, P.; Taylor, M.J.; Kousi, K.; Kyriakou, G.; Kondarides, D.I.; Lambert, R.M.; Yentekakis, I.V. Support Induced Effects on the Ir Nanoparticles Activity, Selectivity and Stability Performance under CO₂ Reforming of Methane. Nanomaterials 2021, 11, 2880. <https://doi.org/10.3390/nano11112880>
- [31] Ioannis V. Yentekakis, Paraskevi Panagiotopoulou, Georgios Artemakis. A review of recent efforts to promote dry reforming of methane (DRM) to syngas production via bimetallic catalysts formulations. Applied Catalysis B: Environmental 296 (2021) 120210

- [32] Jaylin Sasson Bitters, Tina He, Elizabeth Nestler, Sanjaya D. Senanayake, Jingguang G. Chen, Cheng Zhang. Utilizing bimetallic catalysts to mitigate coke formation in dry reforming of methane. *Journal of Energy Chemistry* 68 (2022) 124-142
- [33] WIREs Energy Environ 2014, 3: 231–253. doi: 10.1002/wene.93
- [34] Bawadi Abdullah, Nur Azeanni Abd Ghani, Dai-Viet N. Vo. Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts. *Journal of Cleaner Production* 162 (2017) 170-185
- [35] Utsab Guharoy, Tomas Ramirez Reina, Jian LiuQiao Sun, Sai Gu, Qiong Cai. A theoretical overview on the prevention of coking in dry reforming of methane using non-precious transition metal catalysts. *Journal of CO2 Utilization* 53 (2021) 101728
- [36] Sergey Sokolov, Evgenii V. Kondratenko, Marga-Martina Pohl, Axel Barkschat, Uwe Rodemerck. Stable low-temperature dry reforming of methane over mesoporous $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ supported Ni catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 113-114 (2012) 19-30
- [37] Preeti Gangadharan, Krishna C. Kanchi, Helen H. Lou. Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane. *Chemical Engineering Research and Design* 90 (2012) 1956–1968
- [38] S.C. Tsang, J.B. Claridge, M.L.H. Green. Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas. *Catalysis Today* 23 (1995) 3-15
- [39] Jianjun Guo, Hui Lou, Hong Zhao, Dingfeng Chai, Xiaoming Zheng. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. *Applied Catalysis A: General* 273 (2004), 75–82
- [40] Joung Woo Han, Jun Seong Park, Min Suk Choi, Hyunjoo Lee. Uncoupling the size and support effects of Ni catalysts for dry reforming of methane. *Applied Catalysis B: Environmental* 203 (2017), 625-632
- [41] Yi-An Zhu, De Chen, Xing-Gui Zhou, Wei-Kang Yuan. DFT studies of dry reforming of methane on Ni catalyst. *Catalysis Today* 148 (2009), 260-267
- [42] Nicolas Abdel Karim Aramouni, Jad G. Touma, Belal Abu Tarboush, Joseph Zeaiter, Mohammad N. Ahmad. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82 (2018) 2570-2585
- [43] Silvia C.P. Maina, Adriana D. Ballarini, Julieta I. Vilella, Sergio R. de Miguel. Study of the performance and stability in the dry reforming of methane of doped alumina supported iridium catalysts. *Catalysis Today* 344 (2020) 129-142
- [44] Pedro Nothaft Romano, Jose Faustino Souza de Carvalho Filho, Joao Monnerat Araujo Ribeiro de Almeida, Eduardo Falabella Sousa-Aguiar. Screening of mono and bimetallic catalysts for the dry reforming of methane. *Catalysis Today* 394-396 (2022) 348–356.
- [45] S. Faramawy, T. Zaki, A.A.-E. Sakr. Natural gas origin, composition, and processing: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 34 (2016) 34-54
- [46] Nicolae Scarlat, Jean-François Dallemand, Fernando Fahl. Biogas: Developments and perspectives in Europe. *Renewable Energy* 129 (2018) 457-472
- [47] Yentekakis IV and Goula G (2017) Biogas Management: Advanced Utilization for Production of Renewable Energy and Added value Chemicals. *Front. Environ. Sci.* 5:7. doi: 10.3389/fenvs.2017.00007
- [48] Ke Liu, Chunshan Song, Velu Subramani, 2010. Hydrogen and Syngas Production Purification Technologies, A John Wiley & Sons, Inc., Publication
- [49] Michael Ball, Martin Wietschel. The future of hydrogen – opportunities and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 615–627
- [50] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today* 139 (2009) 244–260
- [51] S.Mekhilef, R.Saidur, A.Safari. Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 981–989

- [52] Stephen H. Clarke, Andrew L. Dicks, Kevin Pointon, Thomas A. Smith, Angie Swann. Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells. *Catalysis Today* 38 (1997) 411-423
- [53] Lin Zhang, Qian Zhang, Yi Liu, Yi Zhang. Dry reforming of methane over Ni/MgO-Al₂O₃ catalysts prepared by two-step hydrothermal method. *Applied Surface Science* 389 (2016) 25-33
- [54] Mahmoud Nasrollahzadeh, S. Mohammad Sajadi, Mohaddeseh Sajjadi, Zahra Issaabadi, Monireh Atarod. An Introduction to Green Nanotechnology. *Interface Science and Technology* 28 (2019) 2-346
- [55] N.D. Charisiou, G. Siakavelas, L. Tzounis, V. Sebastian, A. Monzon, M.A. Baker, S.J. Hinder, K. Polychronopoulou, I.V. Yentekakis, M.A. Goula. An in depth investigation of deactivation through carbon formation during the biogas dry reforming reaction for Ni supported on modified with CeO₂ and La₂O₃ zirconia catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (2018) 18955-18976
- [56] Knut Wittich, Michael Krämer, Nils Bottke, and Stephan Andreas Schunk. Catalytic Dry Reforming of Methane: Insights from Model Systems. *ChemCatChem* 2020, 12, 1 – 19. DOI: 10.1002/cctc.201902142
- [57] Luqmanulhakim Baharudin, Norhasyimi Rahmat, Nur Hidayati Othman, Nilay Shah, Syed Shatir A. Syed-Hassan. Formation, control, and elimination of carbon on Ni-based catalyst during CO₂ and CH₄ conversion via dry reforming process: A review. *Journal of CO₂ Utilization* 61 (2022) 102050