

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Κατεύθυνση: Μηχανικών Περιβάλλοντος

Εργαστήριο Φυσικοχημικών Διεργασιών



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Θέμα: «Χρήση φορέων μικτού οξειδίου Gd_2O_3 και CeO_2 ειδικών
νανοδιαμορφώσεων σε μονο- και δι- μεταλλικούς καταλύτες Ir-Ni στην ξηρή
αναμόρφωση του βιοαερίου»**

Χατζηπροδρόμου Βασιλική

Χανιά, 2023

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Θέμα: «Χρήση φορέων μικτού οξειδίου Gd_2O_3 και CeO_2 ειδικών
νανοδιαμορφώσεων σε μονο- και δι- μεταλλικούς καταλύτες Ir-Ni στην ξηρή
αναμόρφωση του βιοαερίου»**

Χατζηπροδρόμου Βασιλική

Επιβλέπων καθηγητής:

Γεντεκάκης Ιωάννης

Τριμελής επιτροπή:

Καθηγητής: Γεντεκάκης Ιωάννης

Καθηγητής: Γουρλής Δημήτρης

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια: Παναγιωτοπούλου Παρασκευή

Χανιά, 2023

«Απαγορεύεται η αντιγραφή, η αποθήκευση και η διανομή της παρούσας εργασίας, εξ' ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, η αποθήκευση και η 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

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Γεντεκάκη Ιωάννη για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, αλλά και για την καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθειά του καθ'όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, που διεξήχθη στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Αμέριστες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω και στην υποψήφια Διδάκτορα Έρση Νικολαράκη, της οποίας η βοήθεια ήταν ανεκτίμητη και η συνεργασία μας άψογη σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Οφείλω, τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στους φίλους και την οικογένειά μου που βρίσκονται πάντα δίπλα μου και με στηρίζουν σε όλη την πορεία των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς των μονο- και δι- μεταλλικών καταλυτών Ιριδίου-Νικελίου (Ir-Ni), οι οποίοι υποστηρίχθηκαν σε φορέα μικτού οξειδίου που παρασκευάστηκε με δυο μεθόδους, την υδροθερμική μέθοδο και τη μέθοδο της συγκαταβύθισης, κατά τη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου. Αναλυτικότερα, η διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης βιοαερίου αναφέρεται στην αντίδραση του μεθανίου (CH_4) και του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), παράγοντας υδρογόνο (H_2) και μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Το διοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο αποτελούν δύο βασικά αέρια που συσχετίζονται με το φαινόμενο του θερμοκηπίου, το οποίο αποτελεί κύριο θέμα συζήτησης στη σύγχρονη κοινωνία, καθώς οι συνέπειες του μπορεί να αποβούν σοβαρές και επιβλαβείς στα επόμενα χρόνια. Παράλληλα, το CH_4 και το CO_2 αποτελούν μέρος από τα κύρια συστατικά του φυσικού αερίου και του βιοαερίου, τα οποία αποτελούν σχετικά φθηνές πρώτες ύλες για την παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas), το οποίο στη συνέχεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση οξυγονωμένων χημικών ουσιών και υδρογονανθράκων μέσω της διαδικασίας Fischer-Tropsch. Το αέριο σύνθεσης (H_2/CO) χρησιμοποιείται, επίσης, στη χημική βιομηχανία για την παραγωγή κύριων χημικών και ως καύσιμο σε πολλές εφαρμογές. Το H_2 έχει χαρακτηριστεί ως το καύσιμο του μέλλοντος για παραγωγή ηλεκτρισμού, καθιστώντας αυτή τη διεργασία πολύ σημαντική για περαιτέρω διερεύνηση.

Αυτή η αντίδραση, όμως, αντιμετωπίζει ένα σημαντικό πρόβλημα, τη βαθμιαία απενεργοποίηση των καταλυτών. Αυτό συχνά οφείλεται στην εναπόθεση άνθρακα και σε αυτήν την περίπτωση χρειάζονται καταλύτες που εναντιώνονται στο φαινόμενο αυτό. Ο καταλύτης νικελίου, ενώ έχει αρκετά χαμηλό κόστος, βρίσκεται σε αφθονία και είναι αρκετά ενεργός, δεν χαρακτηρίζεται από καλή σταθερότητα, διότι γίνεται σχηματισμός κωκ και συσσωμάτωσης σωματιδίων. Αντίθετα, ενώ το ιρίδιο, όπως και άλλα ευγενή μέταλλα, αντιστέκεται καλύτερα σε τέτοια φαινόμενα, το υψηλό του κόστος το αποτρέπει από το να αποτελεί μια συχνή επιλογή. Γι' αυτό το λόγο, προτιμάται η χρήση διμεταλλικών καταλυτών για αυτή την αντίδραση και μελετούνται εκτενέστερα, καθώς με τη συνεργατική δράση των δύο μετάλλων ελαττώνει την τάση για απενεργοποίηση.

Πιο συγκεκριμένα, επιλέχθηκε ισομοριακή σύσταση αντιδρώντων αερίου ($\text{CH}_4:\text{CO}_2=50\%:50\%$) και εξετάστηκαν οι μονομεταλλικοί καταλύτες, Ir/GDC-Pr, Ni/GDC-Pr, Ir/GDC-NR και Ni/GDC-NR, με σύσταση 2% w.t Ir και 10% w.t Ni, και οι διμεταλλικοί Ir-Ni/GDC-Pr και Ir/Ni-GDC-NR με σύσταση 2% w.t Ir-10% w.t Ni. Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού και χαρακτηρίστηκαν ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και την κρυσταλλικότητα τους με τη χρήση της μεθόδου BET και με την περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD). Ο φορέας μικτού οξειδίου GDC-Pr παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης, ενώ ο φορέας μικτού οξειδίου GDC-NR με την υδροθερμική μέθοδο, κατά την οποία σχηματίζονται nanorods, για την αποφυγή σχηματισμού σωματιδίων. Όπως έχει αποδειχθεί, οι φορείς παίζουν σημαντικό ρόλο στην ενίσχυση της καταλυτικής συμπεριφοράς, όπως επίσης και στη μείωση πιθανοτήτων για εναπόθεση άνθρακα κατά τις διεργασίες της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου. Αρχικά, ξεκίνησαν πρώτα τα πειράματα ενεργότητας, τα οποία κυμάνθηκαν από 350°C - 750°C και κατόπιν ακολούθησαν τα πειράματα σταθερότητας, υπό σταθερή θερμοκρασία 750°C , για 30 ώρες, ώστε να μελετηθεί η απόδοση των καταλυτών.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν, επιβεβαιώνουν τη σημασία της χρήσης των διμεταλλικών καταλυτών στη διαδικασία αυτή, καθώς όπως παρατηρήθηκε σημείωσαν τα πιο υψηλά ποσοστά μετατροπής των αντιδρώντων μεθανίου και

διοξειδίου του άνθρακα, αλλά και της απόδοσης του υδρογόνου και του μονοξειδίου του άνθρακα κατά τη διάρκεια της αύξησης της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, ο διμεταλλικός καταλύτης Ir-Ni/GDC-NR αποδείχθηκε ο πιο αποδοτικός, καθώς όσο αυξανόταν η θερμοκρασία μέχρι τους 750°C καλυτέρευε και η ενεργότητά του και κατείχε πάντα την υψηλότερη θέση στα ποσοστά μετατροπής. Κατόπιν, στα πειράματα σταθερότητας, παρόλο που στον καταλύτη νικελίου παρατηρήθηκαν πιο υψηλά ποσοστά μετατροπής των αερίων, συγκριτικά με τον καταλύτη ευγενούς μετάλλου ιριδίου, ο καταλύτης ιριδίου παρουσίασε μια ελάχιστη αύξηση στη μετατροπή των αντιδρώντων CH₄ και CO₂, ενώ η απόδοση του καταλύτη νικελίου ελαττωνόταν, γεγονός που φανερώνει την εμφάνιση του φαινομένου της εναπόθεσης άνθρακα. Όπως παρατηρήθηκε, και οι δύο διμεταλλικοί καταλύτες Ir-Ni/GDC-Pr και Ir/Ni/GDC-NR είχαν μεγαλύτερα ποσοστά μετατροπής και απόδοσης από τους μονομεταλλικούς καταλύτες που εξετάστηκαν, όμως ο διμεταλλικός καταλύτης που υποστηρίχθηκε σε φορέα που παρασκευάστηκε με την υδροθερμική μέθοδο αποδείχθηκε να είναι ο πιο δραστικός, σταθερός και αποδοτικός από τους υπόλοιπους εξεταζόμενους καταλύτες, γεγονός που εγείρει το ενδιαφέρον για περαιτέρω έρευνα και μελέτη για εφαρμογή και σε άλλες αντιδράσεις.

ABSTRACT

The aim of this diploma thesis is to study the catalytic behavior of mono - and bi - metallic Iridium-Nickel (Ir-Ni) catalysts, which were supported on a mixed oxide carrier prepared by two methods, the hydrothermal method and the precipitation method, during the process of dry reforming of biogas reaction. The dry reforming of biogas process refers to the reaction of methane (CH_4) and carbon dioxide (CO_2), producing hydrogen (H_2) and carbon monoxide (CO). Carbon dioxide and methane are two key gases associated with the greenhouse effect, which is a major topic of debate in modern society, as its consequences can be serious and harmful in the years to come. At the same time, CH_4 and CO_2 are part of the main components of natural gas and biogas, which are relatively inexpensive raw materials for the production of synthesis gas (syngas), which can be used to synthesize Oxygenated Chemicals and hydrocarbons through the Fischer-Tropsch process. Synthesis gas (H_2/CO) is also used in the chemical industry to produce main chemicals and as a fuel in many applications. H_2 has been identified as the fuel of the future for electricity generation, making this process very important for further investigation.

This reaction, however, addresses a major problem, the gradual inactivation of catalysts. This is often due to carbon deposition and in this case catalysts are needed that oppose this phenomenon. The nickel catalyst, while having a fairly low cost, is found in abundance and is quite active, is not characterized by good stability, because coke formation and particle aggregation takes place. On the contrary, while Iridium, like other noble metals, resists such phenomena better, its high cost prevents it from being a frequent choice. For this reason, the use of bimetallic catalysts for this reaction is preferred and they are studied more extensively, as the co-operative action of the two metals reduces the tendency to inactivation.

More specifically, an isomolecular composition of gas reactants was selected ($\text{CH}_4:\text{CO}_2=50\%:50\%$) and monometallic catalysts, Ir/GDC-Pr, Ni/GDC-Pr, Ir/GDC-NR and Ni/GDC-NR, with an Iridium loading 2% w.t Ir and 10% w.t Ni, and the bimetallic Ir-Ni/GDC-Pr and Ir/Ni-GDC-NR with an Iridium loading 2% w.t Ir-10% w.t Ni. The catalysts were prepared using the liquid impregnation method and characterized for their physicochemical properties and crystallinity using the BET method and X-ray diffraction (XRD). The GDC-Pr mixed oxide carrier was prepared by the Co- precipitation method, while the GDC-NR mixed oxide carrier was prepared by the hydrothermal method, in which nanorods are formed, to prevent nano-particle formation. As has been shown, carriers play an important role in enhancing catalytic behaviour, as well as reducing the chances of carbon deposition during dry biogas reformulation processes. First, they started the activity experiments, ranging from 350°C - 750°C followed by the stability experiments, at a constant temperature of 750°C , for 30 hours to study the performance of the catalysts.

The results confirm the importance of using bimetallic catalysts in this process, as they noted the highest conversion rates of methane and carbon dioxide reactants, as well as the efficiency of hydrogen and carbon oxide when the temperature rises. More specifically, the bimetallic catalyst Ir-Ni/GDC-NR proved to be the most efficient, as the temperature increased to 750°C and its activity improved and always held the highest position in conversion rates. Then, in the stability experiments, although the nickel catalyst had higher gas conversion rates compared to the noble metal iridium catalyst, the iridium catalyst showed a minimal increase in the conversion of the reactants CH_4 and CO_2 , while the efficiency of the nickel catalyst decreased, which indicates the occurrence of the phenomenon of carbon deposition. As observed, both Ir-Ni/GDC-Pr and Ir/Ni/GDC-NR bimetallic catalysts had higher conversion and

efficiency rates than the monometallic catalysts examined, but the bimetallic catalyst supported on a carrier prepared by hydrothermal method proved to be the most active, stable and efficient of the other catalysts examined, which raises interest for further research and study for application to other reactions as well.

Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ABSTRACT	7
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	11
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.1: ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.2: ΑΕΡΙΑ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.2.1: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.2.2: ΜΕΘΑΝΙΟ (CH ₄).....	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.2.3: ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΑΕΡΙΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.1: ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.2: ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΚΑΙ ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.3: ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.4: ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ.....	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	22
3.1 ΥΔΡΟΓΟΝΟ	22
3.1.1 ΠΡΑΣΙΝΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ.....	22
3.2 ΒΙΟΑΕΡΙΟ.....	22
3.2.1 ΒΙΟΑΕΡΙΟ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ	23
3.3 ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ	23
3.3.1 ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ	23
3.4 ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΞΗΡΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ	24
4.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ.....	24
4.2 ΠΙΕΣΗ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	25
4.3 ΕΝΔΙΑΜΕΣΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ	25
4.4 ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ.....	27
4.4.1: ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ, Ni.....	27
4.4.2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ	28
4.4.3: ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΙΡΙΔΙΟΥ, Ir.....	29
4.4.4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΙΡΙΔΙΟΥ	30
4.4.5: ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ-ΙΡΙΔΙΟΥ Ni-Ir	31

4.5 ΦΟΡΕΙΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ.....	32
4.5.1 ΟΞΕΙΔΙΟ ΓΑΔΟΛΙΝΙΟΥ – Gd_2O_3	32
4.5.2 ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΑΡΓΙΛΙΟΥ-ΑΛΟΥΜΙΝΑ Al_2O_3	32
4.5.3 ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ-ΣΥΡΙΑ CeO_2	33
4.5.4 ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ-ΖΙΡΚΟΝΙΑ ZrO_2	33
4.6 ΦΟΡΕΙΣ ΜΙΚΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ.....	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	34
5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	34
5.2 ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ.....	34
5.3 ΣΥΓΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ.....	35
5.4 ΜΕΘΟΔΟΣ ΥΓΡΟΥ ΕΜΠΟΤΙΣΜΟΥ.....	35
5.5 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD).....	36
5.6 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΒΕΤ	36
5.7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	37
5.8 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	40
5.8.1 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ	40
5.8.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	42
6.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ(XRD).....	42
6.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΒΕΤ	42
6.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ (TEM).....	43
6.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ.....	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	59
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	61
ΕΛΛΗΝΙΚΗ	61
ΞΕΝΗ	61
ΠΗΓΕΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	63

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Το φαινόμενο του θερμοκηπίου στη Γη	14
Εικόνα 2: Παγκόσμιες εκπομπές φαινομένου του θερμοκηπίου και θερμικά σενάρια	15
Εικόνα 3: Εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, 2021	16
Εικόνα 4: Το μοντέλο της Callendar, το οποίο αφορά την παγκόσμια ετήσια μεταβολή της θερμοκρασίας του επιφανειακού αέρα (ΔT) και του ατμοσφαιρικού CO_2 και των εφαρμογών του στην αναδρομική πρόβλεψη της υπερθέρμανσης του πλανήτη κατά τον εικοστό αιώνα: α) ΔT έναντι pCO_2 που λήφθηκε από το έγγραφο του Callendar (1938), Callendar, ‘Τεχνητή παραγωγή’. β) Παγκόσμιος ετήσιος μέσος όρος pCO_2 και pCO_2 - ισοδύναμο από παρατηρήσεις (‘Forcing in GISS Climate Change’) Εθνική Υπηρεσία Αεροναυτικής και Διαστήματος, πρόσβαση 26.05.16, http://data.giss.nasa.gov/modelforce/ghgases , γ) Παρατηρούμενη εξέλιξη της ΔT καθ’ όλη τη διάρκεια του εικοστού αιώνα (Colin P. Morice, John J. Kennedy, Nick A. Rayner and Phil D. Jones, ‘Quantifying Uncertainties in Global and Regional Temperature Change Using an Ensemble of Observational Estimates: The HadCRUT4 Dataset,’ Journal of Geophysical Research 117 (2012), doi: 10.1029/2011JD017187.....	17
Εικόνα 5: Εκπομπές μεθανίου, 2021	18
Εικόνα 6: Τύποι κυψελών καυσίμου	24
Εικόνα 7: Στοιχειώδεις αντιδράσεις της διεργασίας της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου σε υποστηριζόμενους μεταλλικούς καταλύτες	27
Εικόνα 8: Μηχανισμός σχηματισμού της αποτελεσματικής διπλής στοιβάδας [$O^{\delta-}$, $\delta+$], ο ρόλος της σε επιφανειακά καταλυτικά φαινόμενα, καθώς και η αναστολή της πυροσυσσωμάτωσης μετάλλων (I.V. Yentekakis et al. 2019).....	30
Εικόνα 9: Συσκευή ροής 2200e Nova Quantachrome.....	37
Εικόνα 10: Αέριος Χρωματογράφος συνδεδεμένος με τον H/Y και το σύστημα τροφοδοσίας.....	38
Εικόνα 11: Θερμόμετρο-Θερμορρυθμιστής	39
Εικόνα 12: Φούρνος με τον αντιδραστήρα.....	39
Εικόνα 13: Φιάλες αερίων	40
Εικόνα 14: TEM, 20nm, 5nm φορέας GDC-nanorods.....	44
Εικόνα 15: TEM, 50nm, 5nm φορέας GDC-precipitation	44

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

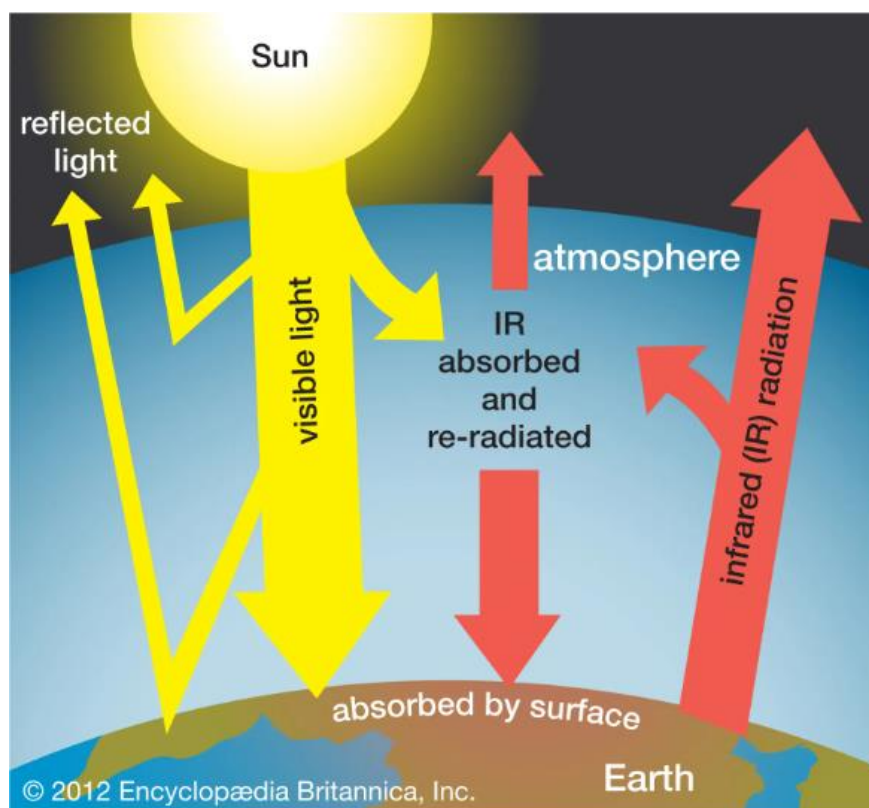
Σχήμα 1: Μοτίβα περίθλασης ακτινών X με γωνία $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$ του φορέα GDC-precipitation (a) και GDC-nanorods (b) και των ομόλογων μονο- και δι-μεταλλικών καταλυτών Ni, Ir.	42
Σχήμα 2: Συγκριτικό ραβδόγραμμα μετατροπής του CH ₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας χρησιμοποιώντας τους καταλύτες 2%w.t. Ir-10%Ni/GDC-Pr, 2% w.t. Ir/GDC-Pr, 10% w.t. Ni/GDC-Pr. Πειραματικές συνθήκες: T=400-750°C, Ft,in=50cc/min, CH ₄ :CO ₂ =50%:50%, mcat=20mg	46
Σχήμα 3: Συγκριτικό ραβδόγραμμα μετατροπής του CO ₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας με τη χρήση των καταλυτών 2%w.t. Ir-10%Ni/GDC-Pr, 2% w.t. Ir/GDC-Pr, 10% w.t. Ni/GDC-Pr. Πειραματικές συνθήκες: T=400-750°C, Ft,in=50cc/min, CH ₄ :CO ₂ =50%:50%, mcat=20mg	47
Σχήμα 4: Συγκριτικό ραβδόγραμμα μετατροπής του CH ₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας χρησιμοποιώντας τους καταλύτες 2%w.t. Ir-10%Ni/GDC-NR, 2% w.t. Ir/GDC-NR, 10% w.t. Ni/GDC-NR. Πειραματικές συνθήκες: T=400-750°C, Ft,in=50cc/min, CH ₄ :CO ₂ =50%:50%, mcat=20mg	48
Σχήμα 5: Συγκριτικό ραβδόγραμμα μετατροπής του CO ₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας χρησιμοποιώντας τους καταλύτες 2%w.t. Ir-10%Ni/GDC-NR, 2% w.t. Ir/GDC-NR, 10% w.t. Ni/GDC-NR. Πειραματικές συνθήκες: T=400-750°C, Ft,in=50cc/min, CH ₄ :CO ₂ =50%:50%, mcat=20mg	49
Σχήμα 6: Συγκριτικό διάγραμμα μετατροπής του CH ₄ συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση των καταλυτών 2%w.t Ir-10%Ni/GDC-Pr, 2% w.t Ir/GDC-Pr, 10% w.t Ni/GDC-Pr. Πειραματικές συνθήκες: T=750°C, Ft,in=50cc/min, CH ₄ :CO ₂ =50%:50%, mcat=20mg	50
Σχήμα 7: Συγκριτικό διάγραμμα μετατροπής του CO ₂ συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση των καταλυτών 2%w.t Ir-10%Ni/GDC-Pr, 2% w.t Ir/GDC-Pr, 10% w.t Ni/GDC-Pr. Πειραματικές συνθήκες: T=750°C, Ft,in=50cc/min, CH ₄ :CO ₂ =50%:50%, mcat=20mg	51
Σχήμα 8: Συγκριτικό διάγραμμα αναλογίας H ₂ /CO συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση των καταλυτών 2%w.t Ir-10%Ni/GDC-Pr, 2% w.t Ir/GDC-Pr, 10% w.t Ni/GDC-Pr. Πειραματικές συνθήκες: T=750°C, Ft,in=50cc/min, CH ₄ :CO ₂ =50%:50%, mcat=20mg	52
Σχήμα 9: Συγκριτικό διάγραμμα μετατροπής του CH ₄ συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση των καταλυτών 2%w.t Ir-10%Ni/GDC-NR, 2% w.t Ir/GDC-NR, 10% w.t Ni/GDC-NR. Πειραματικές συνθήκες: T=750°C, Ft,in=50cc/min, CH ₄ :CO ₂ =50%:50%, mcat=20mg.....	53
Σχήμα 10: Συγκριτικό διάγραμμα μετατροπής του CO ₂ συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση των καταλυτών 2%w.t Ir-10%Ni/GDC-NR, 2% w.t Ir/GDC-NR, 10% w.t Ni/GDC-NR. Πειραματικές συνθήκες: T=750°C, Ft,in=50cc/min, CH ₄ :CO ₂ =50%:50%, mcat=20mg.....	54
Σχήμα 11: Συγκριτικό διάγραμμα αναλογίας H ₂ /CO συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση των καταλυτών 2%w.t Ir-10%Ni/GDC-NR, 2% w.t Ir/GDC-NR, 10% w.t	

Ni/GDC-NR. Πειραματικές συνθήκες: $T=750^{\circ}\text{C}$, $F_{t,in}=50\text{cc/min}$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2=50\%:50\%$, $m_{cat}=20\text{mg}$	55
Σχήμα 12: Συγκριτικό διάγραμμα καταλυτικής σταθερότητας ως προς τη μετατροπή του CH_4 για τους καταλύτες 2%w.t Ir-10%Ni/GDC-Pr, 2% w.t Ir/GDC-Pr, 10% w.t Ni/GDC-Pr, 2% w.t Ir-10%Ni/GDC-NR, 2% w.t Ir/GDC-NR, 10% w.t Ni/GDC-NR. Πειραματικές συνθήκες: $T=750^{\circ}\text{C}$, 1bar, $F_{t,in}=50\text{cc/min}$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2=50\%:50\%$, $m_{cat}=20\text{mg}$	56
Σχήμα 13: : Συγκριτικό διάγραμμα καταλυτικής σταθερότητας ως προς τη μετατροπή του CO_2 για τους καταλύτες 2%w.t Ir-10%Ni/GDC-Pr, 2% w.t Ir/GDC-Pr, 10% w.t Ni/GDC-Pr, 2% w.t Ir-10%Ni/GDC-NR, 2% w.t Ir/GDC-NR, 10% w.t Ni/GDC-NR. Πειραματικές συνθήκες: $T=750^{\circ}\text{C}$, 1bar, $F_{t,in}=50\text{cc/min}$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2=50\%:50\%$, $m_{cat}=20\text{mg}$	57
Σχήμα 14: Συγκριτικό διάγραμμα καταλυτικής σταθερότητας ως προς το λόγο H_2/CO για τους καταλύτες 2%w.t Ir-10%Ni/GDC-Pr, 2% w.t Ir/GDC-Pr, 10% w.t Ni/GDC-Pr, 2% w.t Ir-10%Ni/GDC-NR, 2% w.t Ir/GDC-NR, 10% w.t Ni/GDC-NR. Πειραματικές συνθήκες: $T=750^{\circ}\text{C}$, 1bar, $F_{t,in}=50\text{cc/min}$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2=50\%:50\%$, $m_{cat}=20\text{mg}$	58

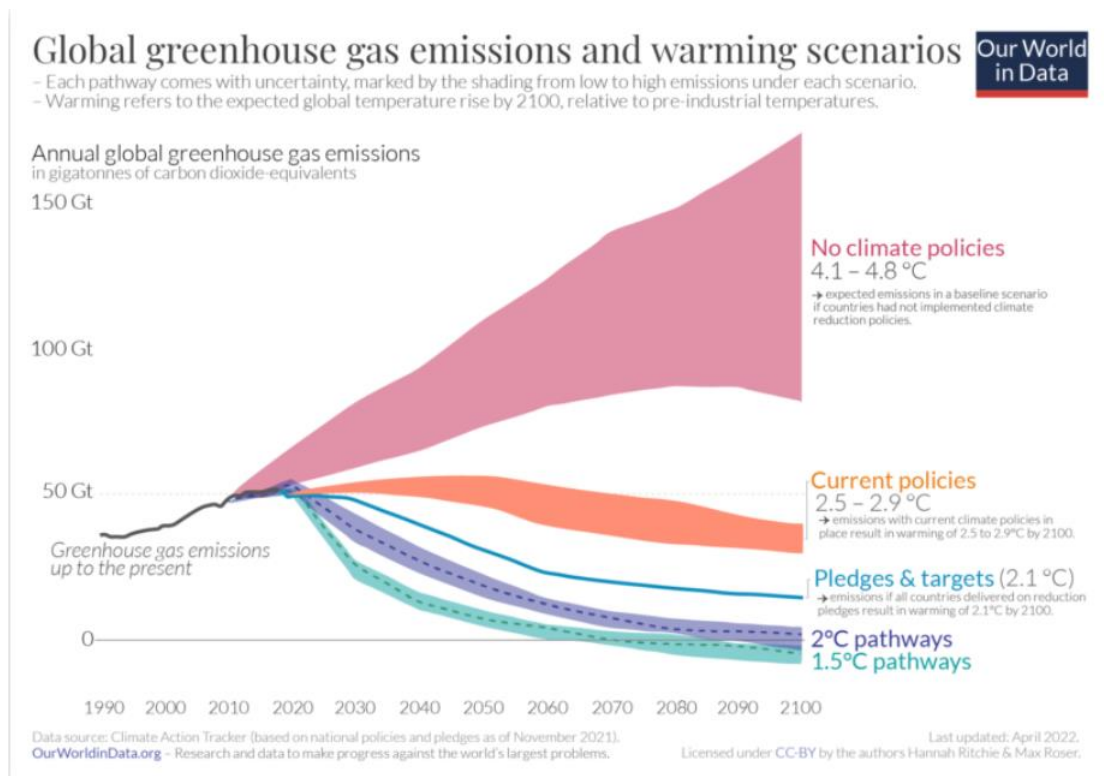
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.1: ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου, ένα ζήτημα το οποίο απασχολεί σημαντικά τη σύγχρονη κοινωνία, ανακαλύφθηκε από το Γάλλο μαθηματικό και φυσικό Joseph Fourier το 1824 και κατόπιν, το 1896, μελετήθηκε εκτενέστερα από το Σουηδό χημικό Svante August Arrhenius. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου αποτελεί μια φυσική διεργασία, που συμβάλλει στην επίτευξη ενός φιλικού και προσιτού περιβάλλοντος για πιο ευνοϊκή ζωή. Κατά τη διαδικασία του φαινομένου, ενώ η Γη κινείται σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες και η μέση θερμοκρασία της Γης θα έπρεπε να είναι περίπου στους -20°C , η μέση θερμοκρασία της Γης διατηρείται περίπου στους 15°C , καθιστώντας τη Γη βιώσιμη. Στο φαινόμενο του θερμοκηπίου λαμβάνουν μέρος κάποια αέρια, που ονομάζονται αέρια του θερμοκηπίου, τα οποία είναι: το Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), οι Υδρογονοχλωροφθοράνθρακες HCFCs, το μεθάνιο (CH_4), το Υποξείδιο του αζώτου (N_2O), το Όζον (O_3) καθώς και άλλα αέρια, όμως με διαφορετικό ποσοστό συνεισφοράς το καθένα. Αυτά τα αέρια συμβάλλουν στην απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας της Γης και την επιστροφή της ξανά πίσω στο έδαφος, καθώς παγιδεύουν μέρος της θερμότητας που εκπέμπεται από την επιφάνεια της γης και την εμποδίζουν να διαφύγει στο διάστημα. Αυτό προκαλεί την αύξηση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας, η οποία με τη σειρά της θερμαίνει την επιφάνεια του πλανήτη.^{[1][5]}



Εικόνα 1: Το φαινόμενο του θερμοκηπίου στη Γη



Εικόνα 2: Παγκόσμιες εκπομπές φαινομένου του θερμοκηπίου και θερμικά σενάρια

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.2: ΑΕΡΙΑ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.2.1: ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) είναι ένα άχρωμο, άοσμο αέριο που υπάρχει φυσικά στην ατμόσφαιρα της Γης. Αποτελείται από ένα άτομο άνθρακα και δύο άτομα οξυγόνου και είναι ένα αέριο θερμοκηπίου που βοηθά στην παγίδευση της θερμότητας στην ατμόσφαιρα της Γης, η οποία είναι σημαντική για τη διατήρηση ενός σταθερού κλίματος και την υποστήριξη της ζωής στη Γη.

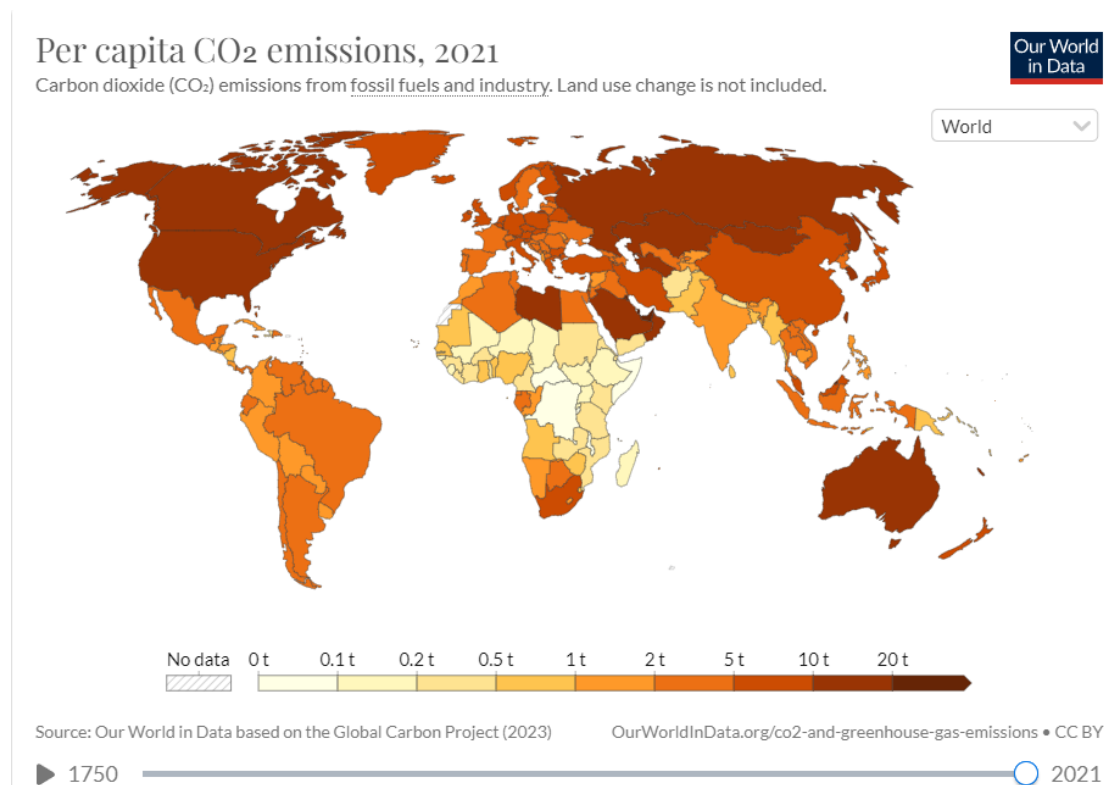
Το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) που συμβάλλει σημαντικά στην παραγωγή ενέργειας, αποβάλλεται στην ατμόσφαιρα σε τεράστιες ποσότητες της τάξεως των 100 τρισεκατομμυρίων τόνων το χρόνο, ένα ποσό που το καθιστά αέριο ρύπο, καθώς έχει όχι τόσο άμεσες, αλλά σημαντικές επιδράσεις στην πορεία της ζωής των ανθρώπων και του πλανήτη.

Το διοξείδιο του άνθρακα παράγεται επίσης μέσω διαφόρων φυσικών και ανθρώπινων δραστηριοτήτων, όπως αναπνοή, ηφαιστειακές εκρήξεις, καύση ορυκτών καυσίμων και αποψίλωση των δασών. Είναι ένα σημαντικό μέρος του κύκλου του άνθρακα, το οποίο περιλαμβάνει την κίνηση του άνθρακα μέσω διαφόρων τμημάτων του συστήματος της Γης.

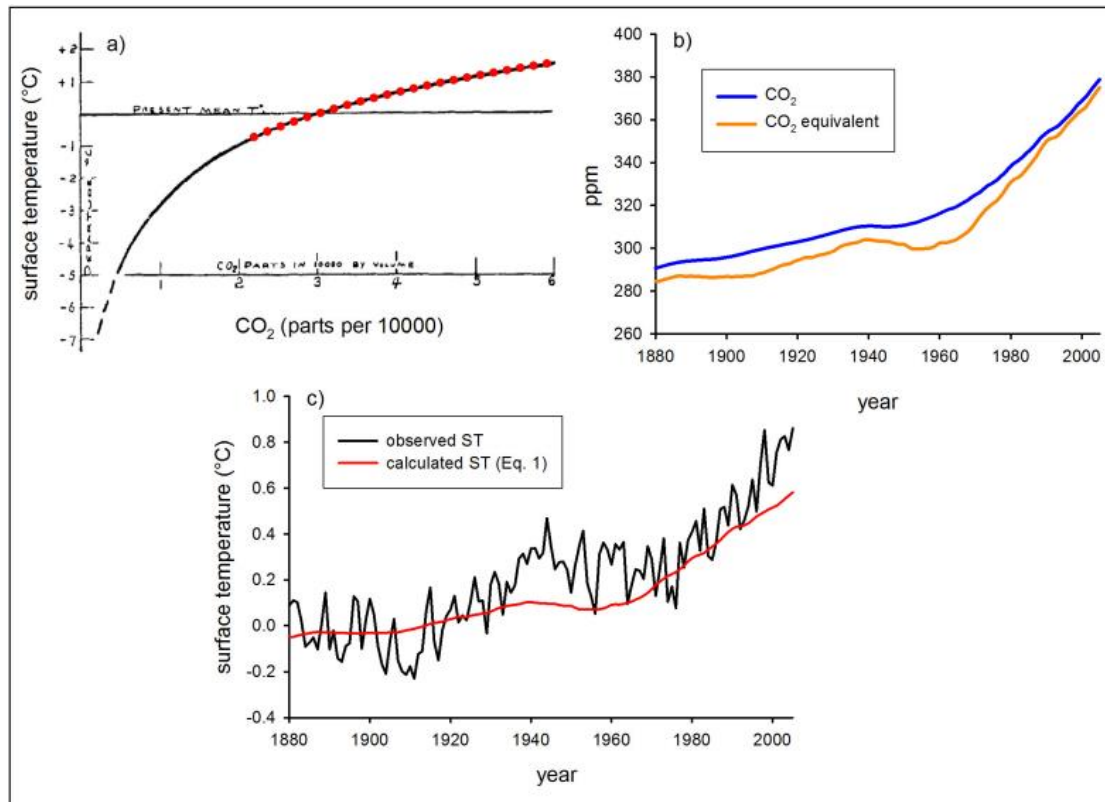
Ωστόσο, μια υπερβολική ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Η καύση ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή και τη μεταφορά ενέργειας είναι η κύρια πηγή ανθρωπογενών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα και αυτό συμβάλλει στην κλιματική αλλαγή, την όξυνση των ωκεανών και άλλα περιβαλλοντικά προβλήματα. Το τελευταίο διάστημα έχει παρατηρηθεί ραγδαία αύξηση της συγκέντρωσης του

διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, μια αύξηση της τάξης των 1,5 ppm/έτος, με αποτέλεσμα η συγκέντρωσή του να αυξηθεί σε 30% σχετικά με την τιμή που είχε πριν περίπου 200 χρόνια, καθώς επίσης όπως αναφέρεται από ερευνητές υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να διπλασιαστεί στο άμεσο μέλλον.^[1]

Για να αντιμετωπιστεί το ζήτημα των υπερβολικών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, πολλές χώρες και οργανισμοί εργάζονται για τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, την προώθηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και την αύξηση της ενεργειακής απόδοσης. Επιπλέον, αναπτύσσονται διάφορες τεχνολογίες για τη δέσμευση και αποθήκευση διοξειδίου του άνθρακα από βιομηχανικές διεργασίες και την ατμόσφαιρα, οι οποίες θα μπορούσαν να συμβάλουν στον μετριασμό των αρνητικών επιπτώσεων των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα.^[1]



Εικόνα 3: Εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, 2021



Εικόνα 4: Το μοντέλο της Callendar, το οποίο αφορά την παγκόσμια ετήσια μεταβολή της θερμοκρασίας του επιφανειακού αέρα (ΔT) και του ατμοσφαιρικού CO_2 και των εφαρμογών του στην αναδρομική πρόβλεψη της υπερθέρμανσης του πλανήτη κατά τον εικοστό αιώνα: α) ΔT έναντι $p\text{CO}_2$ που λήφθηκε από το έγγραφο του Callendar (1938), Callendar, 'Τεχνητή παραγωγή'. β) Παγκόσμιος ετήσιος μέσος όρος $p\text{CO}_2$ και $p\text{CO}_2$ - ισοδύναμο από παρατηρήσεις ('Forcing in GISS Climate Change') Εθνική Υπηρεσία Αεροναυτικής και Διαστήματος, πρόσβαση 26.05.16, <http://data.giss.nasa.gov/modelforce/ghgases> , γ) Παρατηρούμενη εξέλιξη της ΔT καθ' όλη τη διάρκεια του εικοστού αιώνα (Colin P. Morice, John J. Kennedy, Nick A. Rayner and Phil D. Jones, 'Quantifying Uncertainties in Global and Regional Temperature Change Using an Ensemble of Observational Estimates: The HadCRUT4 Dataset,' Journal of Geophysical Research 117 (2012), doi: 10.1029/2011JD017187.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.2.2: ΜΕΘΑΝΙΟ (CH_4)

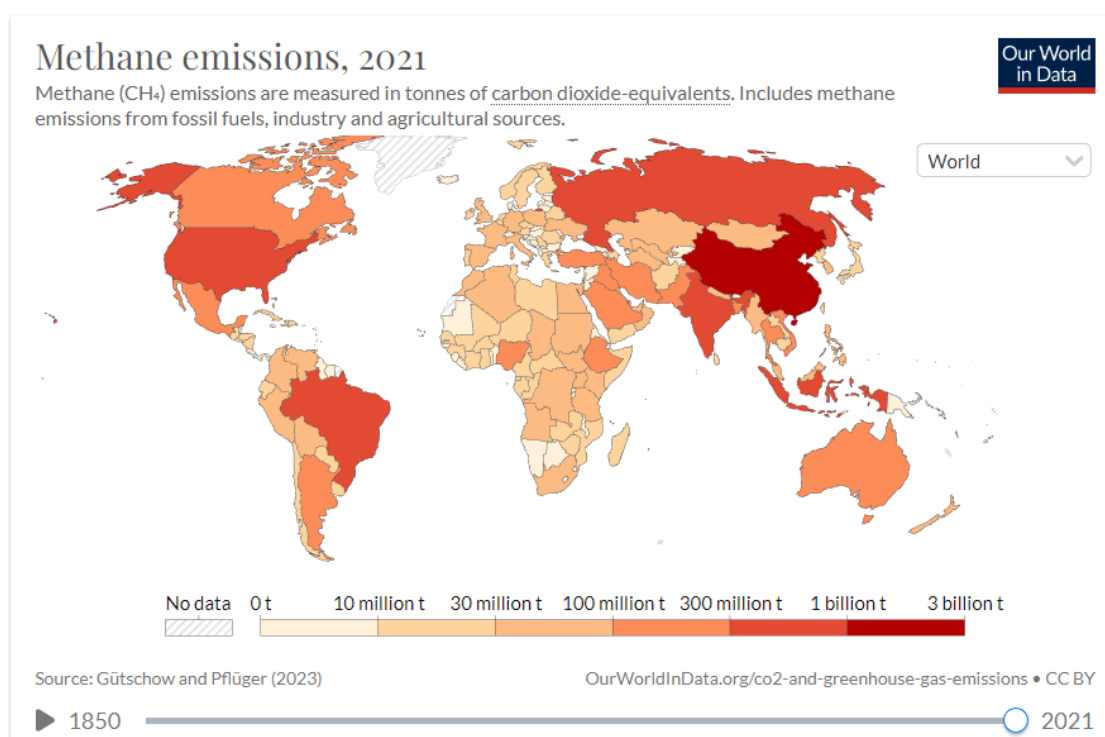
Το μεθάνιο (CH_4) είναι ένα άχρωμο, άοσμο και εξαιρετικά εύφλεκτο αέριο που είναι το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου. Είναι το απλούστερο μόριο υδρογονάνθρακα και αποτελείται από ένα άτομο άνθρακα και τέσσερα άτομα υδρογόνου. Το μεθάνιο είναι ένα ισχυρό αέριο θερμοκηπίου, με δυναμικό υπερθέρμανσης του πλανήτη που είναι περίπου 28 φορές μεγαλύτερο από το διοξείδιο του άνθρακα σε χρονικό διάστημα 100 ετών.

Το μεθάνιο παράγεται φυσικά από διάφορες πηγές, συμπεριλαμβανομένων των υγροτόπων, των τερμιτών και των ζώων. Παράγεται επίσης μέσω διαφόρων ανθρώπινων δραστηριοτήτων, συμπεριλαμβανομένης της εξόρυξης και μεταφοράς ορυκτών καυσίμων, χώρων υγειονομικής ταφής και γεωργικών πρακτικών όπως η καλλιέργεια ρυζιού και η κτηνοτροφία. ^[1]

Το μεθάνιο έχει διάφορες χρήσεις, μεταξύ άλλων ως καύσιμο για θέρμανση και παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών ουσιών όπως η μεθανόλη και ως πρώτη ύλη για την παραγωγή υδρογόνου. Χρησιμοποιείται

επίσης ως καύσιμο για τη μεταφορά, ειδικά σε οχήματα συμπιεσμένου φυσικού αερίου (CNG).

Ωστόσο, οι υπερβολικές εκπομπές μεθανίου μπορεί να έχουν αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Το μεθάνιο είναι ένα ισχυρό αέριο θερμοκηπίου που συμβάλλει στην κλιματική αλλαγή και οι εκπομπές του μπορούν επίσης να οδηγήσουν σε ατμοσφαιρική ρύπανση και τοπικές επιπτώσεις στην υγεία. Για την αντιμετώπιση αυτού του ζητήματος, πολλές χώρες και οργανισμοί εργάζονται για τη μείωση των εκπομπών μεθανίου μέσω μέτρων όπως η βελτίωση της ανίχνευσης και επισκευής διαρροών στον τομέα του πετρελαίου και του φυσικού αερίου, η εφαρμογή καλύτερων πρακτικών διαχείρισης κοπριάς στη γεωργία και η προώθηση της χρήσης μεταφορών χαμηλών εκπομπών.



Εικόνα 5: Εκπομπές μεθανίου, 2021

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.2.3: ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΑΕΡΙΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Σύμφωνα με τα όσα αναφέρονται παραπάνω, παρατηρείται ότι η αντιμετώπιση των αερίων εκπομπών μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα αποτελεί σημαντική πτυχή του μετριασμού της κλιματικής αλλαγής και της μείωσης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Παρακάτω αναφέρονται μερικοί τρόποι αντιμετώπισης αυτών των εκπομπών:^[1]

- Μείωση της χρήσης ορυκτών καυσίμων: η καύση ορυκτών καυσίμων συμβάλλει σημαντικά στις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, οπότε η μείωση της εξάρτησής μας από τα ορυκτά καύσιμα μπορεί να συμβάλει στη μείωση των εκπομπών. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όπως η αιολική, η ηλιακή και η υδροηλεκτρική ενέργεια και με την αύξηση της ενεργειακής απόδοσης.

- Μείωση των εκπομπών μεθανίου από τη γεωργία: το μεθάνιο παράγεται από ζώα, οπότε η βελτίωση της ποιότητας των ζωοτροφών και η εφαρμογή καλύτερων πρακτικών διαχείρισης κοπριάς μπορούν να συμβάλουν στη μείωση των εκπομπών μεθανίου από τη γεωργία.
- Αύξηση της χρήσης μεταφορών χαμηλών εκπομπών: οι μεταφορές αποτελούν σημαντική πηγή εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, επομένως η προώθηση της χρήσης οχημάτων χαμηλών εκπομπών, όπως τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα και η βελτίωση των δημόσιων συγκοινωνιών μπορούν να συμβάλουν στη μείωση των εκπομπών.
- Βελτίωση της διαχείρισης αποβλήτων: οι χώροι υγειονομικής ταφής αποτελούν σημαντική πηγή εκπομπών μεθανίου, επομένως η βελτίωση των πρακτικών διαχείρισης αποβλήτων, όπως η κομποστοποίηση και η ανακύκλωση, μπορεί να συμβάλει στη μείωση αυτών των εκπομπών.
- Εφαρμογή τεχνολογιών δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα (CCS): οι τεχνολογίες CCS μπορούν να συλλαμβάνουν εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα από βιομηχανικές διεργασίες και να τις αποθηκεύουν υπόγεια, συμβάλλοντας στη μείωση των εκπομπών.
- Προώθηση της αναδάσωσης: τα δέντρα απορροφούν διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα και το αποθηκεύουν στη βιομάζα τους, οπότε η προώθηση της αναδάσωσης (φύτευση νέων δασών και αποκατάσταση υποβαθμισμένων δασών) μπορεί να συμβάλει στη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα.
- Ενθάρρυνση βιώσιμων πρακτικών χρήσης γης: οι βιώσιμες πρακτικές χρήσης γης, όπως η γεωργία και η αγροδασοκομία, μπορούν να βοηθήσουν στην απομόνωση του άνθρακα στα εδάφη και τη βλάστηση, μειώνοντας τόσο τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα όσο και του μεθανίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.1: ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η κατάλυση διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην προώθηση φιλικών προς το περιβάλλον διαδικασιών και στη μείωση των επιπτώσεων των χημικών αντιδράσεων στο περιβάλλον. Παρακάτω αναφέρονται ορισμένοι τρόποι με τους οποίους η κατάλυση συμβάλλει στο περιβάλλον:

- Ανάπτυξη πράσινης χημείας και βιώσιμης σύνθεσης: η κατάλυση αποτελεί βασικό συστατικό της πράσινης χημείας, η οποία στοχεύει στην ανάπτυξη χημικών διεργασιών που είναι πιο βιώσιμες και φιλικές προς το περιβάλλον. Με την προώθηση πιο αποτελεσματικών και φιλικών προς το περιβάλλον

χημικών αντιδράσεων, η κατάλυση βοηθά στην προώθηση του πεδίου της πράσινης χημείας.^[26]

- Έλεγχος της ατμοσφαιρικής ρύπανσης (ελαχιστοποίηση τοξικών εκπομπών): οι καταλυτικοί μετατροπείς στα οχήματα μειώνουν τις τοξικές εκπομπές από κινητήρες καύσης μετατρέποντας επιβλαβείς ρύπους όπως μονοξείδιο του άνθρακα, οξείδια του αζώτου και υδρογονάνθρακες σε λιγότερο επιβλαβείς ουσίες.^[27]
- Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας: Εφαρμογές της κατάλυσης στην παραγωγή ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, συμπεριλαμβανομένης της χρήσης καταλυτών για την παραγωγή υδρογόνου, τη μετατροπή βιομάζας και τη χρήση διοξειδίου του άνθρακα. Οι καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων, όπως τα βιοκαύσιμα, τα οποία προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές όπως φυτά ή απόβλητα. Αυτά τα καύσιμα έχουν χαμηλότερα αποτυπώματα άνθρακα από τα παραδοσιακά ορυκτά καύσιμα και μπορούν να βοηθήσουν στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου.^[28]
- Επεξεργασία νερού: Χρήση ετερογενούς κατάλυσης για την επεξεργασία νερού και αποκατάσταση της ρύπανσης, καλύπτοντας διάφορες καταλυτικές διεργασίες για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων, βαρέων μετάλλων και αναδυόμενων ρύπων. Οι καταλύτες συμβάλλουν στην προώθηση της αποδοτικότερης χρήσης των πρώτων υλών, οδηγώντας σε λιγότερη παραγωγή αποβλήτων. Αυτό μειώνει την ανάγκη διάθεσης αποβλήτων και ελαχιστοποιεί τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των βιομηχανικών διεργασιών.^[29]

Συνολικά, η κατάλυση έχει συμβάλει σημαντικά στο περιβάλλον προωθώντας πιο βιώσιμες και φιλικές προς το περιβάλλον βιομηχανικές διαδικασίες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.2: ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΚΑΙ ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

Η κατάλυση χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, στην ομογενή και στην ετερογενή:

- Ομογενής κατάλυση: Ο καταλύτης και οι αντιδρώσες ουσίες είναι στην ίδια φάση, συνήθως μέσα σε διαλύματα.
- Ετερογενής κατάλυση: Ενώ ο καταλύτης είναι κυρίως στερεό σώμα, οι αντιδρώσες ουσίες εντοπίζονται στην υγρή ή στην αέρια φάση. Ονομάζεται επίσης και επιφανειακή κατάλυση, διότι η αντίδραση λαμβάνει μέρος στην επιφάνεια του στερεού.

Στην ομογενή κατάλυση, ο καταλύτης που χρησιμοποιείται είναι κάποιο καλά συγκεκριμένο είδος (μόριο, ιόν, ένζυμο, σύμπλοκο ιόν). Ωστόσο, στην ετερογενή κατάλυση, η καταλυτική δράση διαδραματίζεται σε σταθερές μόνος θέσεις της καταλυτικής επιφάνειας, τις ενεργές θέσεις, όπου δύσκολα μπορούν να προσδιοριστούν η συγκέντρωση και η φύση τους.^[7]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.3: ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

- **Τα μέταλλα** (ενεργά κέντρα), επειδή χημειορροφούν το οξυγόνο και το υδρογόνο, χαρακτηρίζονται συχνά ως δραστικοί καταλύτες σε αντιδράσεις οξείδωσης-αναγωγής, όπως και σε αντιδράσεις υδρογόνωσης-

αφυδρογόνωσης. (Μέταλλα ή μεταλλικοί καταλύτες: Ni, Ir, Pt, Pd, Rh, Fe, Ru κ.λ.π.)^[7]

- **Μονωτές:** Η καταλυτική ενεργότητα των μονωτών απορρέει από την επιφανειακή τους οξύτητα. Είναι αποτελεσματικοί σε αντιδράσεις ισομερισμού, πολυμερισμού, διάσπασης και αφυδάτωσης. (Μονωτές: Al_2O_3 , SiO_2)^[7]
- **Ημιαγωγοί:** Χαρακτηριστικό τους είναι η μικρή σχετικά αγωγιμότητα, η οποία με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και η ίδια. Η προσθήκη ξένων κατιόντων, διαφορετικού σθένους στην κρυσταλλική τους δομή μπορεί να προκαλέσει μεταβολή στην αγωγιμότητα τους. Οι ημιαγωγοί, καθώς και οι μεταλλικοί καταλύτες είναι αποτελεσματικά ενεργοί στους ίδιους τύπους αντιδράσεων. (Ημιαγωγοί: NiO , ZnO , V_2O_5 κ.λ.π.)^[7]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.4: ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

Τα μέρη ενός στερεού καταλύτη χωρίζονται σε 3 κατηγορίες:

1. **Φορέας:** Με τη χρήση του φορέα επιτυγχάνεται μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας, ώστε να πραγματοποιείται ευκολότερα η διασπορά της καταλυτικά ενεργού ύλης. Προτιμώνται είτε οξείδια του μετάλλου, όπως CeO_2 (Σύρια), ZrO_2 (Ζιρκονία), Al_2O_3 (Αλουμίνα), ή ενεργός άνθρακας ή κάποιος ζεόλιθος.^[7]
2. **Καταλυτικά ενεργό φάση:** Παράγει τα ενεργά κέντρα για χημειορόφηση και επιφανειακή αντίδραση. Τις περισσότερες φορές γίνεται με κάποιο μέταλλο, όπως το Ir, Ni, Ru και το Pt ή με κάποιο ημιαγωγό.^[7]
3. **Προωθητής:** Εμφανίζονται σε πάρα πολύ μικρές συγκεντρώσεις (ppm), ώστε να επιτύχουν τα παρακάτω αποτελέσματα:
 - Διατήρηση φυσικής υπόστασης του καταλύτη
 - Αύξηση ρυθμού της αντίδρασης
 - Αύξηση εκλεκτικότητας

Κάποιοι προωθητές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι τα αλκάλια (Na, K, Li, Rb, Cs) και οι αλκαλικές γαίες (Mg, Ca, Ba, Sr).^[7]

Η κατάλυση για να είναι έγκυρη και επιτυχής, πρέπει το καταλυτικό σύστημα να καλύπτει κάποια συγκεκριμένα κριτήρια, τα οποία θα αναφερθούν παρακάτω:

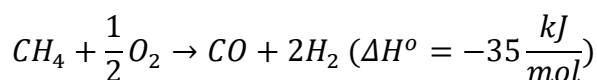
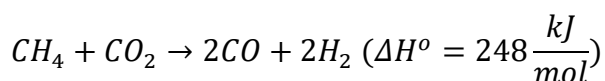
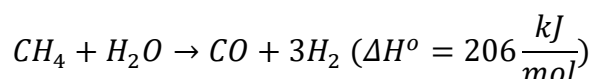
- **Εκλεκτικότητα:** Αποτελεί μέτρο της επιτάχυνσης της αντίδρασης η οποία παράγει τα επιθυμητά προϊόντα αντί τα ανεπιθύμητα προϊόντα που μπορούν να παραχθούν. Η μεταβολή της εκλεκτικότητας συχνά εξαρτάται από την πίεση, τη θερμοκρασία, το βαθμό μετατροπής, τη σύσταση παροχής των αντιδρώντων και τη φύση του καταλύτη.^[7]
- **Ενεργότητα:** Πρόκειται για το ρυθμό με τον οποίο η καταλυτική αντίδραση επιταχύνεται. Η μέτρησή της γίνεται συχνά με το ρυθμό της αντίδρασης.^[7]
- **Σταθερότητα:** Εξετάζεται πόσο σταθερή παραμένει η δραστηριότητα του καταλύτη συναρτήσει του χρόνου σε σταθερή θερμοκρασία. Κατά τη διαδικασία αυτή ο καταλύτης μπορεί να οδηγηθεί σε απενεργοποίηση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

3.1 ΥΔΡΟΓΟΝΟ

Ένα από τα πιο αποδοτικά καύσιμα των κυψελών καυσίμου είναι το υδρογόνο (H_2). Κρίνεται ως το πιο «καθαρό», καθώς έχει μόνο παραγόμενο χημικό προϊόν το νερό, το οποίο δεν αποτελεί κίνδυνο για το περιβάλλον. Επειδή το H_2 είναι ένα ακριβό προϊόν, πραγματοποιούνται έρευνες για παραγωγή H_2 από οικονομικές πρώτες ύλες. Οικονομική πρώτη ύλη για παραγωγή H_2 είναι το φυσικό αέριο, που βρίσκεται σε μεγάλα αποθέματα στη φύση. Το φυσικό αέριο είναι μίγμα αερίων με βασικό συστατικό το μεθάνιο (CH_4), οπότε από το φυσικό αέριο μπορεί να παραχθεί H_2 και αέριο σύνθεσης ($CO + H_2$).^[1]

Το υδρογόνο ή το αέριο σύνθεσης προέρχεται από το μεθάνιο μέσω μιας διεργασίας (μερικής) οξείδωσης, που ονομάζεται αναμόρφωση (reforming), η οποία δρα με υδρατμό ή με διοξείδιο του άνθρακα, καθώς και με O_2 , έπειτα από εκλεκτική μερική οξείδωση του μεθανίου, ακολουθώντας τις παρακάτω αντιδράσεις, οι οποίες επιτελούνται καταλυτικά με ικανοποιητικούς ρυθμούς σε υψηλές θερμοκρασίες:^[1]



3.1.1 ΠΡΑΣΙΝΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί με ηλεκτρόλυση του νερού. Όταν η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται από μια καθαρή, ανανεώσιμη πηγή, όπως η υδροηλεκτρική, αιολική ή ηλιακή, το υδρογόνο ονομάζεται 'πράσινο υδρογόνο'. Το 2019, το πράσινο υδρογόνο δεν ήταν οικονομικά ανταγωνιστικό με το γκρίζο υδρογόνο, αλλά αυτό αλλάζει καθώς το κόστος των ανανεώσιμων πηγών ενέργεια μειώνεται γρήγορα και οι ηλεκτρολύτες γίνονται πιο αποδοτικοί. Ωστόσο, η προσφορά πράσινου υδρογόνου στο μέλλον φαίνεται περιορισμένη για τουλάχιστον τις επόμενες δεκαετίες.^[19]

3.2 ΒΙΟΑΕΡΙΟ

Το βιοαέριο έχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί άμεσα ως καύσιμο ή έμμεσα ως παράγοντας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, λόγω των ιδιοτήτων του να προσφέρει καθαρά αποτελέσματα καύσης, απουσιάζοντας οι οσμές και η αιθάλη.^[4] Η παραγωγή βιοαερίου αποτελείται κυρίως από διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο. Η αναερόβια χώνευση είναι η αποσύνθεση της οργανικής ύλης χωρίς οξυγόνο και είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για τη μετατροπή της βιομάζας σε ενέργεια. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε μια ευρεία ποικιλία των πρώτων υλών συμπεριλαμβανομένων των βιομηχανικών, αστικών αποβλήτων, των γεωργικών, δημοτικών, αποβλήτων τροφίμων, και των βιοχημικών αποβλήτων.^[15]

3.2.1 ΒΙΟΑΕΡΙΟ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Σε περιοχές όπως η Ελλάδα, η εποχιακή παραγωγή αποβλήτων (π.χ. απόβλητα από φρούτα, επεξεργασία πατάτας κ.λ.π.) αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την επιτυχή υλοποίηση ενός έργου βιοαερίου. Το βιοαέριο μπορεί να παραχθεί από σχεδόν όλα τα οργανικά απόβλητα. Σήμερα στην Ευρώπη, υπάρχουν σχετικά περιορισμένοι όγκοι βιοαερίου που προέρχονται από εγκαταστάσεις λυμάτων, χώρους υγειονομικής ταφής και βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Ο μεγάλος όγκος βιοαερίου το 2030 προβλέπεται να παραχθεί από μεγάλες κεντρικές μονάδες καύσης, κτηνοτροφικές εγκαταστάσεις και βιομηχανίες επεξεργασίας τροφίμων.^[14]

Στην Ελλάδα, το βιοαέριο παράγεται κυρίως από εγκαταστάσεις λυμάτων, χώρους υγειονομικής ταφής και βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Σύμφωνα με εκτιμήσεις του Κέντρου Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας και Εξοικονόμησης Ενέργειας Ελλάδας (ΚΑΠΕ) βάσει συντηρητικών σεναρίων, εκτιμάται ότι η αναερόβια χώνευση μόνο από ζωικά απόβλητα θα μπορούσε να τροφοδοτήσει μονάδες συμπαραγωγής βιοαερίου συνολικής ισχύος 350 MW εγκατεστημένης ισχύος.^[14]

3.3 ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

Όπως είναι φανερό, στη σημερινή εποχή, το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης εξελίσσεται ραγδαία. Γι' αυτό το λόγο, η βιομηχανία χρειάζεται για να καλύπτει τις ενεργειακές της ανάγκες το φυσικό αέριο, το οποίο δεν είναι υψηλής ρυπογόνου απόδοσης, σε αντίθεση με το πετρέλαιο και τον άνθρακα. Λόγω της αυξημένης ζήτησής του το τελευταίο διάστημα, προβλέπεται ότι θα αποτελεί από τις πιο δυναμικές πηγές ενέργειας σήμερα και θα αφήσει πίσω το πετρέλαιο και τον άνθρακα. Παρακάτω παρουσιάζονται οι λόγοι που το καθιστούν ιδιαίτερα σημαντικό:^[1]

- Είναι διαθέσιμο σε μεγάλες ποσότητες σε αστικά και βιομηχανικά κέντρα
- Υπάρχει στη φύση σε μεγάλα αποθέματα
- Δημιουργεί ελάχιστα περιβαλλοντικά προβλήματα κατά τη χρήση του για παραγωγή ενέργειας
- Έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία 20 χρόνια οι τεχνολογίες για την αναβάθμισή του

Πιο συγκεκριμένα, το φυσικό αέριο είναι αέριο μίγμα αποτελούμενο από μεθάνιο (CH_4). Όπως προαναφέρθηκε, υπάρχει πλούσιο απόθεμα στη φύση.

3.3.1 ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Η εισαγωγή του φυσικού αερίου στην Ελλάδα, το οποίο έχει χαρακτηριστεί ως το μεγαλύτερο μεταπολεμικά ενεργειακό έργο στη χώρα μας, σκοπεύει να οδηγήσει στο μέλλον σε πολλά οφέλη σε πολλούς τομείς της εθνικής οικονομίας. Ακολουθούν κάποια μελλοντικά αποτελέσματα του έργου που πρόκειται να υλοποιηθούν: ^[1]

- Ελάττωση της χώρας από το πετρέλαιο
- Εξοικονόμηση ενέργειας
- Προστασία περιβάλλοντος
- Προώθηση βιομηχανικής ανάπτυξης
- Δημιουργία νέων θέσεων εργασίας

3.4 ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Οι κυψέλες καυσίμου ή αλλιώς κελιά ή κυψελίδες καυσίμου έγιναν γνωστές το 1839 από τον sir William Grove. Οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις, οι

οποίες μετατρέπουν κατευθείαν τη χημική ενέργεια εξώθερμων αντιδράσεων σε ηλεκτρική και μικρό, ελεγχόμενο ποσοστό αυτής σε θερμότητα. Με τις κυψέλες καυσίμου επιτυγχάνονται αποδόσεις >70% με φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο, εάν η λειτουργία τους έχει σχέση με χαμηλές και ελεγχόμενες εκπομπές ρύπων και με αθόρυβες διεργασίες. Χαρακτηριστικό τους είναι η «καθαρή» τεχνολογία. Αρκετά θετικό είναι ο περιορισμός των δαπανών ελέγχου των εκπομπών του, αφού η απόδοσή τους είναι περιορισμένη έως καθόλου ρυπογόνα για την ατμόσφαιρα. Επιπρόσθετα, προσαρμόζονται στο μέγεθος των ενεργειακών αναγκών που χρειάζεται κάθε φορά.^[1]

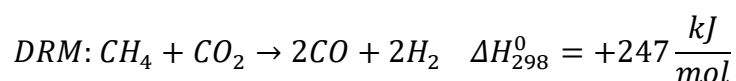
	Ανοδική αντίδραση	Ηλεκτρολύτης	Καθοδική αντίδραση
PEFC	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Πολυμερικές μεμβράνες Αγώγιμο ιόν: H^+	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
SOFC	$2\text{H}_2 + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	Μικτά κεραμικά οξειδία Αγώγιμο ιόν: O^{2-}	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$
MCFC	$2\text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^-$	Μίγμα τηγμένων ανθρακικών αλάτων Αγώγιμο ιόν: CO_3^{2-}	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$
PAFC	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Διάλυμα H_3PO_4 Αγώγιμο ιόν: H^+	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$
AFC	$2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	Διάλυμα KOH Αγώγιμο ιόν: OH^-	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

Εικόνα 6: Τύποι κυψελών καυσίμου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΞΗΡΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ

4.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (DRM) κατατάσσεται μεταξύ των κορυφαίων θεμάτων εφαρμοσμένης ετερογενούς κατάλυσης υπό το πρίσμα της παραγωγής ανανεώσιμης ενέργειας, της προστασίας του περιβάλλοντος και της βιώσιμης οικονομίας. Η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (DRM) είναι μια καταλυτική αντίδραση που περιλαμβάνει την ταυτόχρονη μετατροπή του μεθανίου (CH_4) και του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), δύο βασικά αέρια του θερμοκηπίου, σε αέριο σύνθεσης (syngas), το οποίο είναι μίγμα υδρογόνου (H_2) και μονοξειδίου του άνθρακα (CO). Το αέριο σύνθεσης (syngas), έπειτα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή χημικών στη διεργασία Fischer-Tropsch, καθώς και σε κυψέλες καυσίμου ως πηγή υδρογόνου. Μέσω της αντίδρασης παρέχεται μια αποτελεσματική μέθοδος για την ανακύκλωση του διοξειδίου του άνθρακα μέσω μιας πιο βιώσιμης προσέγγισης στη χρήση του φυσικού αερίου, καθώς και για την άμεση χρήση του βιοαερίου. Η αντίδραση είναι ισχυρά ενδόθερμη και απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες για να πραγματοποιηθεί.^[11] Η ξηρή αναμόρφωση διατυπώνεται ως εξής:



Ο μηχανισμός της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης είναι πολύπλοκος και περιλαμβάνει πολλαπλά στάδια, τα οποία είναι: η προσρόφηση, η ενεργοποίηση των αντιδρώντων, ο σχηματισμός των ενδιάμεσων ειδών, η υδρογόνωση, η εναπόθεση άνθρακα και η αφαίρεση άνθρακα. Η κατανόηση αυτού του μηχανισμού είναι

απαραίτητη για το σχεδιασμό και τη βελτιστοποίηση καταλυτών και αντιδραστήρων για την αποτελεσματική και βιώσιμη παραγωγή αερίου σύνθεσης από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα.^[12] (Yentekakis et al., 2021)

4.2 ΠΙΕΣΗ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου (DRM) εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένου του καταλύτη, των συγκεντρώσεων του αντιδραστήρα και του σχεδιασμού του αντιδραστήρα. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είναι αλληλοεξαρτώμενες και πρέπει να ελέγχονται προσεκτικά για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης της αντίδρασης. Κατόπιν πολλών ερευνών έχουμε οδηγηθεί στο συμπέρασμα ότι η αύξηση της πίεσης και η μείωση της θερμοκρασίας παίζουν καταλυτικό ρόλο.

Αναφορικά με την πίεση, η DRM εκτελείται συνήθως σε υψηλές πιέσεις, που κυμαίνονται από 1 έως 30 atm. Η υψηλότερη πίεση μπορεί να αυξήσει το ρυθμό αντίδρασης, αλλά μπορεί επίσης να προωθήσει ανεπιθύμητα αποτελέσματα, όπως η εναπόθεση άνθρακα.

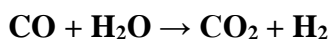
Όσον αφορά τη θερμοκρασία της αντίδρασης, η υψηλή θερμοκρασία απαιτείται για την ενεργοποίηση των μορίων μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα, τα οποία έχουν ισχυρούς δεσμούς άνθρακα-υδρογόνου και άνθρακα-οξυγόνου. Όπως προαναφέρθηκε με την πίεση, η αύξηση της θερμοκρασίας έχει παρόμοια αποτελέσματα, την αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, αλλά και ανεπιθύμητα αποτελέσματα, όπως η εναπόθεση άνθρακα.

4.3 ΕΝΔΙΑΜΕΣΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου είναι μια εξαιρετικά ενδόθερμη διεργασία ($\Delta H^0_{298} = +247 \text{ kJ/mol}$) που παράγει αέριο σύνθεσης με ιδανική μοριακή αναλογία $\text{H}_2:\text{CO}$ ίση με 1:1. Ενδιάμεσες αντιδράσεις όπως μετατόπιση υδραερίου, μεθανοποίηση, σχηματισμός άνθρακα, αντίδραση Boudouard, αεριοποίηση άνθρακα, αντιδράσεις οξείδωσης άνθρακα και πυρόλυση μεθανίου μπορούν να λάβουν χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη, επηρεάζοντας την απόδοση και την παραγωγή του H_2/CO της προαναφερθείσας διαδικασίας. (Yentekakis et al, 2016)

Η αντίδραση μετατόπισης υδραερίου (WGS) είναι μια χημική αντίδραση στην οποία το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) αντιδρά με υδρατμούς (H_2O) για να σχηματίσει διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και αέριο υδρογόνο (H_2). Η αντίδραση WGS είναι μια σημαντική βιομηχανική διαδικασία, που χρησιμοποιείται συνήθως για τη μετατροπή του CO που παράγεται από τη μερική οξείδωση των υδρογονανθράκων σε ένα πιο χρήσιμο και λιγότερο τοξικό προϊόν, δηλαδή αέριο υδρογόνο.

Η στοιχειομετρική εξίσωση για την αντίδραση WGS είναι:



Η αντίδραση βρίσκεται συνήθως σε ισορροπία υπό τις τυπικές συνθήκες επιτέλεσης της αντίδρασης αναμόρφωσης, με αποτέλεσμα να παράγεται παραπάνω H_2 από το υπάρχοντα στο σχήμα αντιδράσεων υδρατμό, καθορίζοντας το λόγο H_2/CO .^[1]

Η αντίδραση WGS εκτελείται συνήθως παρουσία καταλύτη, ο οποίος μπορεί να ενισχύσει τον ρυθμό αντίδρασης και την εκλεκτικότητα. Οι πιο συνηθισμένοι καταλύτες για την αντίδραση WGS είναι τα μεταβατικά μέταλλα, όπως ο σίδηρος, ο χαλκός, το νικέλιο και το κοβάλτιο, που υποστηρίζονται από υλικά υψηλής επιφάνειας, όπως η αλούμινα ή το πυρίτιο.^[13]

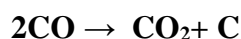
Η αντίδραση WGS είναι μια εξώθερμη αντίδραση και η σταθερά ισορροπίας της εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, η αντίδραση περιορίζεται από την κινητική και είναι σχετικά αργή. Σε υψηλές θερμοκρασίες, ο ρυθμός αντίδρασης αυξάνεται, αλλά η σταθερά ισορροπίας μετατοπίζεται προς τα αντιδραστήρια, περιορίζοντας τη μετατροπή του CO σε CO₂.^[13]

Η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης υδραερίου (rWGS) είναι μια χημική αντίδραση κατά την οποία το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) αντιδρά με το αέριο υδρογόνο (H₂) για να σχηματίσει μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και υδρατμούς (H₂O). Η αντίδραση rWGS μπορεί να επηρεάσει το λόγο H₂/CO και να οδηγήσει σε λόγους αερίου σύνθεσης μικρότερους της μονάδας.

Η στοιχειομετρική εξίσωση για την αντίδραση rWGS είναι:



Η αντίδραση Boudouard είναι μια χημική αντίδραση που περιλαμβάνει τη θερμική αποσύνθεση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και στοιχειακό άνθρακα (C). Η αντίδραση εκτελείται συνήθως σε υψηλές θερμοκρασίες (>800°C) και χαμηλές πιέσεις και μπορεί να αναπαρασταθεί με την ακόλουθη εξίσωση: ^[1]



Η αντίδραση Boudouard είναι μια εξώθερμη διεργασία και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή αερίου σύνθεσης, ενός μείγματος μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου, το οποίο αποτελεί πολύτιμη πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών και καυσίμων. Επίσης, μπορεί να καταλυθεί από διάφορους καταλύτες, όπως οξείδια αλκαλικών μετάλλων και οξείδια μεταβατικών μετάλλων. Οι καταλύτες μπορούν να ενισχύσουν τον ρυθμό αντίδρασης και την εκλεκτικότητα και μπορούν επίσης να επηρεάσουν το σχηματισμό διαφορετικών προϊόντων, όπως νανοσωλήνες άνθρακα και φουλερένια.

Η διάσπαση του μεθανίου, γνωστή και ως **πυρόλυση μεθανίου**, είναι μια ενδόθερμη διαδικασία κατά την οποία το μεθάνιο (CH₄) διαχωρίζεται στα συστατικά του στοιχεία, υδρογόνο (H₂) και άνθρακα (C). Η στοιχειομετρική εξίσωση για την αντίδραση είναι:



Η διάσπαση του μεθανίου έχει διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές, όπως η παραγωγή υδρογόνου, ακετυλενίου και μαύρου άνθρακα. Η διαδικασία μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τη μετατροπή του φυσικού αερίου σε πολύτιμα προϊόντα, όπως το υδρογόνο για κυψέλες καυσίμου, ή για την παραγωγή συνδυαστικού αερίου, ενός

μείγματος μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών και καυσίμων.

Η βελτιστοποίηση του σχεδιασμού και των συνθηκών λειτουργίας του αντιδραστήρα, καθώς και η επιλογή κατάλληλων καταλυτών, είναι ζωτικής σημασίας για την επίτευξη υψηλής μετατροπής, επιλεκτικότητας και ενεργειακής απόδοσης στη διαδικασία διάσπασης του μεθανίου.

Η εμφάνιση αυτών των παράλληλων ενδιάμεσων αντιδράσεων μπορεί να επηρεάσει την εκλεκτικότητα, τη δραστηριότητα και τη σταθερότητα των καταλυτών της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου. Η βελτιστοποίηση των συνθηκών αντίδρασης και των ιδιοτήτων του καταλύτη μπορεί να βοηθήσει στην άμβλυνση αυτών των επιπτώσεων και στη βελτίωση της συνολικής απόδοσης της διαδικασίας.

<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.

Εικόνα 7: Στοιχειώδεις αντιδράσεις της διεργασίας της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου σε υποστηριζόμενους μεταλλικούς καταλύτες

4.4 ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

4.4.1: ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ, Ni

Το νικέλιο είναι ένα χημικό στοιχείο, που συμβολίζεται ως Ni. Είναι αργυροειδές-άσπρο, σκληρό και όλκιμο μέταλλο που ανήκει στην ομάδα μετάλλων μετάβασης. Το νικέλιο είναι το πέμπτο πιο κοινό στοιχείο στη Γη και βρίσκεται σε βράχους, στο έδαφος, σε νερό και στο φλοιό της Γης. Έχει πολλές σημαντικές εφαρμογές στη

σύγχρονη κοινωνία, καθώς χρησιμοποιείται στην παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα, όπως και στην παραγωγή επαναφορτιζόμενων μπαταριών, αλλά και στις αεροδιαστημικές και ηλεκτρονικές βιομηχανίες. Ακόμη είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό στη διάβρωση και στην οξείδωση, γεγονός που το καθιστά σημαντικό συστατικό σε πολλά κράματα και επικαλύψεις.

Ένας καταλύτης νικελίου είναι ένας τύπος καταλύτη που περιέχει νικέλιο ως ενεργό συστατικό του. Χρησιμοποιείται συνήθως σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες όπως η υδρογόνωση, η αναμόρφωση και η σύνθεση χημικών ουσιών.

Οι καταλύτες νικελίου προτιμώνται συχνά λόγω:

- Της υψηλής δραστηριότητας
- Της εκλεκτικότητας
- Χαμηλού κόστους

Μπορούν επίσης να λειτουργούν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, γεγονός που μπορεί να μειώσει το κόστος παραγωγής.

Οι καταλύτες νικελίου μπορούν να παρασκευαστούν σε διάφορες μορφές, όπως υποστηριζόμενοι καταλύτες νικελίου και νανοσωματίδια νικελίου. Οι υποστηριζόμενοι καταλύτες νικελίου είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος τύπος και συνήθως υποστηρίζονται σε υλικό υψηλής επιφάνειας όπως αλουμίνα ή πυρίτιο. Αυτοί οι καταλύτες μπορούν να έχουν ποικίλες ποσότητες φόρτωσης νικελίου, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν τη δραστηριότητα και την εκλεκτικότητα τους.

Λόγω του χαμηλού κόστους και της σημαντικής απόδοσης DRM, οι καταλύτες Ni ήταν ευρέως μελετημένοι για εφαρμογές DRM. Ωστόσο, οι περισσότερες από αυτές τις μελέτες δείχνουν ότι οι καταλύτες με βάση το Ni χάνουν τη δραστηριότητά τους λόγω της σημαντικής εναπόθεσης άνθρακα και της σοβαρής θερμικής πυροσυσσωμάτωσης. (Yentekakis et al., 2021)

Από την άλλη πλευρά, οι καταλύτες με βάση το ευγενές μέταλλο εμφανίζουν ενισχυμένη απόδοση DRM σε σύγκριση με τους καταλύτες με βάση το Ni και χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη αντοχή στο φαινόμενο της εναπόθεσης άνθρακα. (Yentekakis et al., 2021)

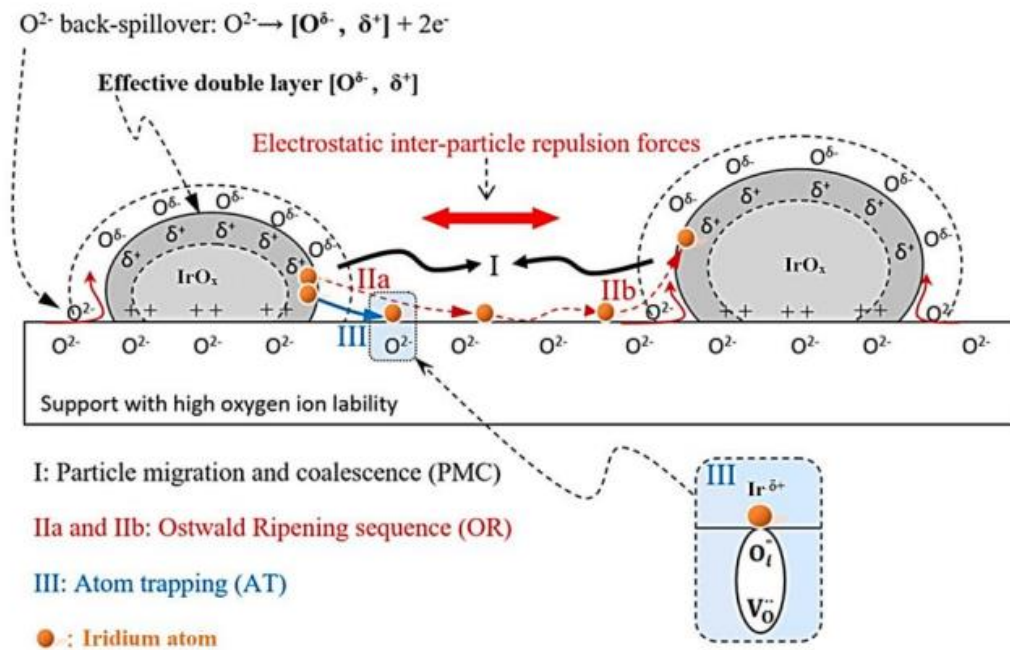
4.4.2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

Οι Yentekakis et al. (2017) [20] μελέτησαν τη σταθερότητα των καταλυτών Ni που υποστηρίχθηκαν σε μη τροποποιημένη και τροποποιημένη αλούμινα, με διαφορετική περιεκτικότητα σε CeO_2 , σε διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης (600°C, 650°C, 700°C, 750°C, 800°C και ωριαίες ταχύτητες χώρου με βάση το βάρος (Weight-based Hourly Space Velocities, WHSV). Μια πτώση της καταλυτικής απόδοσης, που υποδεικνύεται από μείωση της μετατροπής CH_4 , παρατηρήθηκε για όλα τα δείγματα. Ωστόσο, αυτή η πτώση ήταν πιο έντονη για τον καταλύτη Ni/Al, για τον οποίο η απώλεια δραστηριότητας ήταν σχεδόν 40% στους 650°C για τις δύο πρώτες ώρες της αντίδρασης. Οι τροποποιημένοι καταλύτες αν και απενεργοποιούνται επίσης κατά τον παρατεταμένο χρόνο αντίδρασης, εξακολουθούν να παραμένουν πιο ενεργοί και εκλεκτικοί σε σύγκριση με τον μη τροποποιημένο. Οι παρατηρούμενες διαφορές ήταν πιο έντονες στην περιοχή χαμηλής θερμοκρασίας αντίδρασης (περίπου 600-650°C), δηλαδή στην περιοχή όπου η εναπόθεση άνθρακα ευνοείται θερμοδυναμικά. Η

θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA/DTG) του άνθρακα που εναποτίθεται στους καταλύτες, έδειξε την παρουσία ενός άνθρακα που οξειδώνεται δύσκολα (πιθανώς γραφιτικού) στο Ni/Al καταλύτη και εύκολα οξειδωμένα είδη (πιθανώς άμορφες ή /και δομές νανοσωλήνων) σε Ni/10CeAl, Ni/20CeAl καταλύτες. Η ενισχυμένη διαθεσιμότητα ασταθούς οξυγόνου μαζί με την ανώτερη βασικότητα των τροποποιημένων καταλυτών φαίνεται να είναι υπεύθυνοι για τις παρατηρούμενες ευεργετικές επιδράσεις στην αποτελεσματικότητα DRM και τη σταθερότητα κατά τον παρατεταμένο χρόνο αντίδρασης.

4.4.3: ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΙΡΙΔΙΟΥ, Ir

Το ιρίδιο είναι ένα χημικό στοιχείο, που συμβολίζεται ως Ir. Έχει ατομικό αριθμό 77 και σχετική ατομική μάζα 192,217. Ανήκει στην ομάδα 9 του περιοδικού πίνακα, στην περίοδο 6, στον τομέα d και στην 3^η κύρια σειρά των στοιχείων μετάπτωσης. Βρίσκεται στην ομάδα του λευκόχρυσου (Platinum Group Metals). Λόγω του υψηλού σημείου τήξης, είναι από τα πιο ανθεκτικά στη διάβρωση μέταλλα, καθιστώντας το αρκετά χρήσιμο για βιομηχανικές εφαρμογές. Είναι, επίσης, σημαντικό ως καταλύτης στις χημικές αντιδράσεις, όπου μπορεί να επιταχύνει τις αντιδράσεις και να τις κάνει πιο αποτελεσματικές, αφού παρέχουν μια εναλλακτική οδό αντίδρασης με χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Αυτοί οι καταλύτες χρησιμοποιούνται ευρέως στη χημική βιομηχανία για ποικίλες εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης της οργανικής σύνθεσης, των κυψελών καυσίμου και της παραγωγής φαρμακευτικών προϊόντων.^[9] Επίσης, έχει πολύ καλές ιδιότητες, όσον αφορά αντιδράσεις οξείδωσης CO υδρογονανθράκων, αλλά και σε αντιδράσεις που αφορούν αναγωγή NO_x. Ο βασικός ανασταλτικός παράγοντας για να χρησιμοποιείται το ιρίδιο ως καταλύτης σε τέτοιες εφαρμογές είναι η τάση του να προκαλεί συσσωμάτωση στο φορέα.^[21,22] Έχει βρεθεί μια μέθοδος σταθεροποίησης, η οποία στηρίζεται στη χρήση φορέων, οι οποίοι έχουν υψηλή ικανότητα να αποθηκεύουν οξυγόνο, καθώς διαθέτουν κενές θέσεις οξυγόνου, για τη διασπορά νανοσωματιδίων Ir, οι επιφάνειες των οποίων περιβάλλονται από ένα ηλεκτρονιακό διπλό στρώμα [O^{δ-},δ⁺], (Εικόνα 4), που είναι ανθεκτικό στη μετακίνηση και τη συνένωση σωματιδίων (PMC) που αναπτύσσονται από τις ηλεκτροστατικές αποθητικές δυνάμεις.^[22,23,24]



Εικόνα 8: Μηχανισμός σχηματισμού της αποτελεσματικής διπλής στοιβάδας $[O^{\delta-}, \delta^+]$, ο ρόλος της σε επιφανειακά καταλυτικά φαινόμενα, καθώς και η αναστολή της πυροσυσσωμάτωσης μετάλλων (I.V. Yentekakis et al. 2019)

Τα χαρακτηριστικά του Ir που το κάνουν να ξεχωρίζει είναι:

- Δραστικότητα
- Ανθεκτικότητα
- Χαμηλή τοξικότητα
- Σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις

Οι καταλύτες ιριδίου χρησιμοποιούνται συχνά σε συνδυασμό με άλλους καταλύτες ή πρόσθετα, λόγω του υψηλού κόστους τους, για την επίτευξη συγκεκριμένων αποτελεσμάτων αντίδρασης. Χρησιμοποιούνται επίσης μερικές φορές ως μέρος ενός καταλυτικού συστήματος στο οποίο πολλοί καταλύτες συνεργάζονται για να παράγουν το επιθυμητό προϊόν. Από πρόσφατες μελέτες έχει αποφανθεί ότι τα καταλυτικά συστήματα που βασίζονται σε Ir εμφανίζουν πολύ καλή και ικανοποιητική καταλυτική δράση.^[21]

4.4.4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΙΡΙΔΙΟΥ

Οι Yentekakis et al. (2016) [8] μελέτησαν τη συμπεριφορά των καταλυτών ιριδίου, που υποστηρίχθηκαν σε φορείς $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και μικτών οξειδίων $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (ACZ), $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (CZ) κατά τη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, για να εξετάσουν τη σταθερότητα αυτών των καταλυτών μετά από μακρόχρονη λειτουργία σε συνθήκες αντίδρασης, καθώς και την αντοχή τους σε επίπονη οξειδωτική θερμική γήρανση (sintering). Από τα αποτελέσματα, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι υπήρχε έντονη αλληλεπίδραση φορέα-ενεργού φάσης στους καταλύτες Ir/ACZ και Ir/CZ, προστατεύοντας το Ir από φθορά σε οξειδωτικές διεργασίες, μια ιδιότητα που δεν παρουσίασε ο Ir/ Al_2O_3 . Η «προστασία» αυτή προέρχεται από το CeO_2 , ακόμη και σε μικρή ποσότητα, στο φορέα ACZ. Οι φορείς

που περιέχουν CeO_2 και συνεπώς διαθέτουν ευμετάβλητο πλεγματικό οξυγόνο, έχουν την ιδιότητα να αντιστέκονται σε συσσωμάτωση υπό οξειδωτικές συνθήκες, αλλά και στην εναπόθεση άνθρακα, συγκεκριμένα γραφιτικού. Οι Yentekakis et al. (2021) [12] εξέτασαν, μέσω της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου σε παραγωγή αερίου σύνθεσης, τους καταλύτες ιριδίου, υποστηριγμένους σε τρία οξείδια, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ACZ, CZ, που χαρακτηρίζονται από διαφορετική χωρητικότητα αποθήκευσης οξυγόνου (OSC), με σκοπό να διασαφηνιστούν οι επιπτώσεις αυτών των σημαντικών υποστηρικτικών υλικών στη δραστηριότητα των καταλυτών, την εκλεκτικότητα, τη χρονική σταθερότητα και την αντίσταση στην οξειδωτική θερμική γήρανση και την εναπόθεση άνθρακα. Μέσω των αποτελεσμάτων, παρατηρήθηκε ότι η χρήση υποστηρίξεων ACZ και CZ με επαρκείς κενές θέσεις οξυγόνου αυξάνουν σημαντικά το ποσοστό κατανάλωσης CO_2 , αλλά δεν επηρεάζει αισθητά το ποσοστό κατανάλωσης του CH_4 . Ο σχηματισμός του γραφιτικού άνθρακα καταστέλλεται σημαντικά με το Ir/ACZ, σε σύγκριση με το Ir/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και είναι αμελητέο για το δείγμα Ir/CZ. Είναι ενδιαφέρον ότι ο τελευταίος καταλύτης δεν προώθησε τη συσσώρευση οποιουδήποτε τύπου εναποθέσεων άνθρακα κατά τη διάρκεια της DRM, επαληθεύοντας το σημαντικό ρόλο των ασταθών O^{2-} ειδών της υποστήριξης στο ρυθμό αεριοποίησης της επιφάνειας των ειδών άνθρακα. Τα πειράματα οξειδωτικής θερμικής γήρανσης έδειξαν ότι το OSC είναι ένας βασικός παράγοντας για την πρόληψη της ανάπτυξης σωματιδίων ιριδίου (πυροσυσσωμάτωση) παρά το γεγονός ότι το IrO_2 είναι ιδιαίτερα επιρρεπές σε φαινόμενα συσσωμάτωσης υπό τέτοιες συνθήκες. Έτσι, το Ir/ACZ και το Ir/CZ (αλλά όχι το Ir / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) διατηρούν την αρχική τους δραστηριότητα DRM, ακόμη και μετά από τη θερμική γήρανση. Τέλος, αυτά τα πλεονεκτήματα του ιριδίου που υποστηρίζονται σε φορείς με υψηλή ικανότητα αποθήκευσης ευμετάβλητου πλεγματικού οξυγόνου δείχνουν ότι τέτοιοι καταλύτες μπορούν να είναι οικονομικά αποδοτικοί, σταθεροί και ιδιαίτερα ενεργοί, ειδικά για τη χαμηλής θερμοκρασίας διαδικασία DRM, η οποία παραμένει προκλητική και ελκυστική βιομηχανική εφαρμογή.

4.4.5: ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ-ΙΡΙΔΙΟΥ Ni-Ir

Οι διμεταλλικοί καταλύτες είναι στρατηγικές που έχουν χρησιμοποιηθεί για να ελαχιστοποιήσουν ανεπιθύμητες ενέργειες στην κατάλυση Ni DRM. (Yentekakis et al., 2021).

Οι διμεταλλικοί καταλύτες νικελίου-ιριδίου είναι ένας τύπος καταλύτη που χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών χημικών αντιδράσεων. Αυτοί οι καταλύτες αποτελούνται από νανοσωματίδια που συνήθως υποστηρίζονται σε ένα στερεό υπόστρωμα.

Οι διμεταλλικοί καταλύτες μπορούν να προσφέρουν πλεονεκτήματα έναντι των παραδοσιακών μονομεταλλικών καταλυτών. Για παράδειγμα, ο συνδυασμός δύο μετάλλων με διαφορετικές καταλυτικές ιδιότητες μπορεί να οδηγήσει σε συνεργιστικές επιδράσεις, όπου ο καταλύτης είναι πιο ενεργός ή επιλεκτικός από οποιοδήποτε μέταλλο μόνο του. Οι διμεταλλικοί καταλύτες, που βασίζονται σε ευγενές μέταλλο, όπως το Ir, βελτιώνουν τη δραστηριότητα ενός μονομεταλλικού καταλύτη που βασίζεται στο Ni, αποφεύγοντας την εναπόθεση άνθρακα και ταυτόχρονα αντιστέκονται στη συσσωμάτωση. Επίσης, είναι πιο σταθεροί, λόγω της αυξημένης αντοχής στην απενεργοποίηση με πυροσυσσωμάτωση, έκπλυση ή δηλητηρίαση.

4.5 ΦΟΡΕΙΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

Η ειδική πορώδης επιφάνεια κατά την οποία διασπείρεται ο μεταλλικός καταλύτης ονομάζεται φορέας. Ο φορέας βοηθάει αρκετά τον καταλύτη με τρόπους που αναφέρονται παρακάτω:

1. Σταθεροποίηση ενεργών μεταλλικών σωματιδίων, με αποτέλεσμα την αποτροπή της συσσωμάτωσης και μείωση της απενεργοποίησης
2. Το στήριγμα παρέχει πρόσθετη επιφάνεια για αντίδραση, αυξάνοντας την προσβασιμότητα των ενεργών μεταλλικών σωματιδίων στα αντιδραστήρια
3. Το στήριγμα μπορεί να τροποποιήσει τις ιδιότητες του ενεργού μετάλλου, για παράδειγμα την ηλεκτρονική του δομή, η οποία μπορεί να επηρεάσει την καταλυτική δραστηριότητα και την εκλεκτικότητα.

4.5.1 ΟΞΕΙΔΙΟ ΓΑΔΟΛΙΝΙΟΥ – Gd_2O_3

Το γαδολίνιο είναι ένα μέταλλο μαλακό, όλκιμο και ασημί, το οποίο κατατάσσεται στην ομάδα των λανθανιδών (σπάνιες γαίες). Το συγκεκριμένο μέταλλο δεν οξειδώνεται στον ξηρό αέρα, όμως δημιουργεί οξείδια στον υγρό αέρα. Επίσης, η αντίδραση με το νερό είναι αργή και διαλύει οξέα. Μια επιπλέον ιδιότητα του είναι ότι όταν βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου είναι έντονα μαγνητικό.^[6]

Το γαδολίνιο μπορεί να επιφέρει κάποιες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Όπως και οι υπόλοιπες λανθανίδες, έτσι και το γαδολίνιο σχηματίζει ενώσεις με χαμηλή έως μέτρια τοξικότητα. Τα άλατα του γαδολινίου μπορούν να προκαλέσουν ερεθισμό στο δέρμα, καθώς και στα μάτια. Όμως η τοξικότητα του γαδολινίου δεν έχει μελετηθεί και αναλυθεί λεπτομερώς. Ωστόσο, δε φαίνεται να απειλεί περιβαλλοντικά τα φυτά και τα ζώα.^[6]

Το οξείδιο του γαδολινίου (Gd_2O_3) χρησιμοποιείται μερικές φορές ως υποστήριγμα ή ως φορέας σε καταλύτες και χρησιμοποιείται για την επιτάχυνση των χημικών αντιδράσεων, χωρίς να καταναλώνεται στη διαδικασία. Ένα από τα οφέλη της χρήσης του οξειδίου του γαδολινίου είναι η ικανότητά του να σταθεροποιεί ορισμένες φάσεις οξειδίων μετάλλων και να ενισχύει την καταλυτική του δραστηριότητα. Ένα επίσης πλεονέκτημα είναι ότι ανήκει στα άφθονα στοιχεία των σπάνιων γαιών. Δεν υπάρχει ελεύθερο στη φύση, όμως μπορεί να βρεθεί μέσω σπάνιων ορυκτών.^[6]

4.5.2 ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΑΡΓΙΛΙΟΥ-ΑΛΟΥΜΙΝΑ Al_2O_3

Το οξείδιο του αργιλίου ή αλούμινα (Al_2O_3) είναι μια χημική ένωση που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ως υποστήριγμα ή φορέας. Είναι μια λευκή ή υπόλευκη σκόνη που παράγεται από τη θερμική αποσύνθεση του υδροξειδίου του αλουμινίου. Η αλούμινα είναι ένα ευπροσάρμοστο υλικό με μια σειρά από χρήσιμες ιδιότητες, όπως η υψηλή μηχανική δύναμη, η χημική σταθερότητα και η θερμική αντίσταση.

Μια από τις πιο κοινές εφαρμογές της αλούμινας είναι ως υλικό υποστήριξης για ετερογενείς καταλύτες. Η υψηλή επιφάνεια και το πορώδες της αλούμινας την καθιστούν ιδανικό υλικό για την υποστήριξη καταλυτικά ενεργών μετάλλων, όπως η πλατίνα, το παλλάδιο, σε ένα ευρύ φάσμα αντιδράσεων, συμπεριλαμβανομένης της υδρογόνωσης, της οξείδωσης και της αφυδρογόνωσης. Συμβάλλει επίσης στη

σταθεροποίηση των μορίων των μετάλλων, αποτρέποντας τη συσσωμάτωσή τους και βελτιώνοντας την καταλυτική απόδοση και τη διάρκεια ζωής του καταλύτη.

4.5.3 ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ-ΣΥΡΙΑ CeO_2

Το οξείδιο του Δημητρίου είναι ένα οξείδιο μετάλλων σπάνιων γαιών με χημικό τύπο CeO_2 . Είναι ένα υλικό που υπάρχει σε αφθονία συγκριτικά με τις υπόλοιπες σπάνιες γαίες και βρίσκει εφαρμογές σε ποικίλες βιομηχανίες, συμπεριλαμβανομένων των καταλυτών, της κεραμικής και της ηλεκτρονικής.

Πιο συγκεκριμένα, το οξείδιο του δημητρίου είναι μια σκόνη ανοιχτού άσπρου/κίτρινου χρώματος και είναι η πιο γνωστή ένωση του δημητρίου. Είναι ένα ευέλικτο υλικό που βρίσκει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών στην κατάλυση, ως καταλύτης ή ως φορέας σε καταλύτες. Το οξείδιο του δημητρίου αποτελεί αντικείμενο μιας πληθώρας μελετών τόσο στον ακαδημαϊκό χώρο, όσο και στη βιομηχανία. Ο αριθμός των δημοσιεύσεων με κεντρικό θέμα αυτό το οξείδιο από το 1950 έως το 2015 υπερβαίνει τα 26.000 και μία ανάλυση κατά τη διάρκεια των ετών από το 1994 δείχνει μια σταθερή αύξηση του ενδιαφέροντος για το συγκεκριμένο θέμα. Αξίζει να αναφερθεί, επίσης, η εμφάνιση μελετών σχετικά με την απασχόληση του οξειδίου του δημητρίου σε νέους επιστημονικούς τομείς όπως η βιολογία και η ιατρική. Ακόμη ένα νέο και ερευνητικό θέμα με ιδιαίτερο ενδιαφέρον που έχει προκύψει, είναι η φωτοκατάλυση από ενώσεις με βάση το σύριο, καθώς και η αξιοποίηση του σύρια σε ηλιακούς αντιδραστήρες για τη θερμική διάσπαση του H_2O και του CO_2 για καύσιμα.^[17]

Οι μοναδικές του ιδιότητες, όπως η χωρητικότητα αποθήκευσης οξυγόνου, η οξειδοαναγωγή και η επιφανειακή οξύτητα, το καθιστούν αποτελεσματικό καταλύτη σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες. Επίσης, είναι πολύτιμο υλικό, καθώς βελτιώνει τη δραστηριότητα, την εκλεκτικότητα και τη σταθερότητα πολλών διαφορετικών τύπων καταλυτών.^[18]

4.5.4 ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ-ΖΙΡΚΟΝΙΑ ZrO_2

Το οξείδιο του ζirkονίου, επίσης γνωστό ως ζirkονία (ZrO_2), είναι ένα υλικό με ευρύ φάσμα στις εφαρμογές της κατάλυσης. Χαρακτηρίζεται από μοναδικές ιδιότητες, όπως η υψηλή θερμική σταθερότητα, η χημική αδράνεια και η υψηλή επιφάνεια, που το καθιστούν αποτελεσματικό καταλύτη.

Παρακάτω αναφέρονται μερικά παραδείγματα καταλυτικών εφαρμογών οξειδίου του ζirkονίου:

- Κατάλυση βάσης
- Όξινη κατάλυση
- Κατάλυση οξειδοαναγωγής
- Κατάλυση υδρογόνωσης
- Περιβαλλοντική κατάλυση

Το οξείδιο του ζirkονίου είναι ένα πολύτιμο υλικό για τη βελτίωση της δραστηριότητας, της εκλεκτικότητας και της σταθερότητας των καταλυτών. Η χρήση του ως καταλύτη έχει αποδειχθεί σε πολλές οργανικές και ανόργανες αντιδράσεις, περιβαλλοντική αποκατάσταση και παραγωγή ενέργειας.

4.6 ΦΟΡΕΙΣ ΜΙΚΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ

Τα μικτά οξείδια, γνωστά κι ως μικτά οξείδια μετάλλων, είναι μια κατηγορία καταλυτών που αποτελούνται από δύο ή περισσότερα οξείδια μετάλλων συνδυασμένα μεταξύ τους. Ο συνδυασμός διαφορετικών οξειδίων μετάλλων μπορεί να δημιουργήσει καλύτερα αποτελέσματα και να ενισχύσει τις καταλυτικές ιδιότητες του καταλύτη.

Μερικοί φορείς μικτών οξειδίων αναφέρονται παρακάτω:

- Οξείδιο Δημητρίου-Ζιρκονίου
- Οξείδιο Σιδήρου-Χρωμίου
- Οξείδιο Χαλκού-Ψευδαργύρου

Συνολικά, οι καταλύτες μικτών οξειδίων προσφέρουν πολλά πλεονεκτήματα έναντι των καταλυτών, όπως ενισχυμένη δραστηριότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η συγκεκριμένη εργασία μελετά την καταλληλότητα και τη συμπεριφορά των καταλυτών για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης. Παρασκευάστηκαν μονο- και δι-μεταλλικοί καταλύτες νικελίου-ιριδίου (Ni-Ir) με φόρτιση 10% w.t Ni και 2% w.t Ir. Ο φορέας που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί είναι οξείδιο του γαδολίνιου (Gd_2O_3) και οξείδιο του δημητρίου (CeO_2), το οποίο είναι μικτό οξείδιο. Αρχικά, παρασκευάστηκε ο φορέας του μικτού οξειδίου CeO_2 και Gd_2O_3 με τη χρήση δύο μεθόδων, αυτής της υδροθερμικής και της συγκαταβύθισης, με σκοπό να μελετηθεί κατά πόσο η παράμετρος, αυτής τη μεθόδου σύνθεσης, και κατ' επέκταση της νανομορφολογίας που προκύπτει, μπορεί να επηρεάσει την απόδοση των καταλυτών DRM, έχοντας ελεγχόμενες συνθήκες. Στη συνέχεια ακολουθεί η παρασκευή των καταλυτών με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό ισομοριακή σύσταση βιοαερίου ($CH_4:CO_2=50\%:50\%$) και με ροή εισόδου $ft,in=50cc/min$. Στον αντιδραστήρα τοποθετήθηκαν 20mg καταλύτη και προστέθηκαν 50mg $\alpha-Al_2O_3$.

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε για τον έλεγχο της καταλυτικής συμπεριφοράς των καταλυτών που μελετώνται είναι αντιδραστήρας συνεχούς ροής και σταθερής κλίνης, ο οποίος είναι κατασκευασμένος από χαλαζία διαμέτρου 3mm. Ακολουθεί το σύστημα ανάλυσης, το οποίο αποτελείται από ένα αέριο χρωματογράφο (GC 2014 SHIMADZU), που είναι συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή καθώς και με το υπόλοιπο σύστημα τροφοδοσίας. Καταληκτικά, τα συστατικά οδηγούνται σε ανιχνευτή TCD (Thermal Conductivity Detector) και η καταγραφή των αποτελεσμάτων γίνεται σε συγκεκριμένο πρόγραμμα (Shimadzu VP-class) του H/Y.

5.2 ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Η παρασκευή του φορέα που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία, δηλαδή του οξειδίου του δημητρίου και του οξειδίου του γαδολίνιου $Ce(0,9)Gd(0,1)$, γίνεται

με υδροθερμική μέθοδο, μέσω της οποίας πραγματοποιείται σχηματισμός nanorods, που συμβάλλει στον εμποτισμό του σχηματισμού σωματιδίων.^[14]

Αρχικά, προστίθεται διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) στο διάλυμα του οξειδίου του δημητρίου $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και του γαδολίνιου $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και πραγματοποιείται ανάδευση για 1h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατόπιν, τοποθετείται το μίγμα σε Teflon δοχείο για 25h στους 100°C μέσα στον ξηραντήρα. Έπειτα, γίνονται εκπλύσεις με δις απεσταγμένο νερό και διαδοχικές φυγοκεντρίσεις μέχρι το pH να φτάσει το 7 και επιπλέον εκπλύσεις με αιθανόλη και διαδοχικές φυγοκεντρίσεις έτσι ώστε να αποφευχθεί η συσσώματωση. Τέλος, γίνεται ξήρανση για 12h στους 100°C και κατόπιν πύρωση για 2h στους 750°C .

5.3 ΣΥΓΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ

Κατά τη μέθοδο της συγκαταβύθισης για μικτά οξείδια, είναι σημαντικό να γίνεται σωστή επιλογή του άλατος που καθιζάνει σε συγκεκριμένες συνθήκες. Επιπλέον, προτιμάται το pH να προσαρμόζεται και να παραμένει σταθερό κατά τη διαδικασία της συγκαταβύθισης.^[12]

Στη συγκεκριμένη περίπτωση προστίθεται διάλυμα γαδολίνιου $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ στο διάλυμα οξειδίου του δημητρίου $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ υπό συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια προστίθεται αμμωνία NH_3 (25%) σε σταθερή θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό ανάδευση με γρήγορο ρυθμό για να επιτευχθεί τιμή pH ίση με 10, έως ότου γίνει πάστα. Έπειτα, το πηχτό υλικό που έχει δημιουργηθεί φιλτράρεται μέσω φίλτρων διήθησης και κατόπιν ξηραίνεται για 12h στους 100°C . Καταληκτικά, το μικτό οξείδιο GDC ολοκληρώνεται με πύρωση στους 750°C για 2h.

5.4 ΜΕΘΟΔΟΣ ΥΓΡΟΥ ΕΜΠΟΤΙΣΜΟΥ

Στη συνέχεια ακολουθεί η παρασκευή των υποστηριγμένων καταλυτών, οι οποίοι είναι το Ιρίδιο (Ir) και το Νικέλιο (Ni) στο φορέα GDC, και γίνεται με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Κατά τη διαδικασία αυτή γίνεται εμβάπτισμα του φορέα, δηλαδή αναμιγνύεται ο φορέας με την πρόδρομη ένωση.

Στην αρχή, σε ένα ποτήρι ζέσεως, το οποίο βρίσκεται σε συνεχή ανάδευση, διαλύεται σε δις απεσταγμένο νερό η πρόδρομη ένωση του Ni, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Κατόπιν, με αργούς ρυθμούς γίνεται προσθήκη κατάλληλης ποσότητας GDC στο υδατικό διάλυμα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ συγκέντρωσης 10 mg/ml, για να πραγματοποιηθεί ο υγρός εμποτισμός. Μέχρι να εξατμιστεί το απεσταγμένο νερό, βρίσκεται υπό ανάδευση και σε σταθερή θερμοκρασία, 70°C - 100°C , με ταυτόχρονη προσθήκη 1M διαλύματος NH_3 (25%), για να αυξηθεί η τιμή του pH στο 6. Δημιουργείται ένα ίζημα στη συσκευή ανάδευσης, το οποίο απομακρύνεται στην ημίρρευστη μορφή του και υπόκειται σε ξήρανση στους 100°C για 12h. Καταληκτικά, γίνεται αναγωγή υπό συνεχή ροή 20% H_2 σε Ar στους 400°C για 2h και στη συνέχεια αναγωγή στους 750°C υπό συνεχή ροή 20% H_2 σε Ar.

Η ίδια διαδικασία πραγματοποιείται και για την παρασκευή του ιριδίου. Σε ένα ποτήρι ζέσεως, το οποίο βρίσκεται σε συνεχή ανάδευση, διαλύεται σε δις απεσταγμένο νερό η πρόδρομη ένωση του Ir, $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Κατόπιν, με αργούς ρυθμούς γίνεται προσθήκη κατάλληλης ποσότητας GDC στο υδατικό διάλυμα $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

συγκέντρωσης 2 mg/ml, για να πραγματοποιηθεί ο υγρός εμποτισμός. Μέχρι να εξατμιστεί το απεσταγμένο νερό, βρίσκεται υπό ανάδευση και σε σταθερή θερμοκρασία, 70°-100°C, με ταυτόχρονη προσθήκη 1M διαλύματος NH₃ (25%), για να αυξηθεί η τιμή του pH στο 6. Δημιουργείται ένα ίζημα στη συσκευή ανάδευσης, το οποίο απομακρύνεται σε ημίρρευστη μορφή και υπόκειται σε ξήρανση στους 100°C για 12h. Καταληκτικά, γίνεται αναγωγή υπό συνεχή ροή 20% H₂ σε Ar στους 400°C για 2h και στη συνέχεια αναγωγή στους 750°C υπό συνεχή ροή 20% H₂ σε Ar.

Για την παρασκευή του διμεταλλικού καταλύτη 2% w.t Ir – 10% w.t Ni/GDC, προστίθεται 2mg/ml υδατικό διάλυμα IrCl₃ σε 10mg/ml υδατικού διαλύματος Ni(NO₃)₂. Στη συνέχεια, υπό αργούς ρυθμούς προστίθεται κατάλληλη ποσότητα φορέα GDC-NR και γίνεται ανάδευση στους 70°-100°C έως ότου το μίγμα πήξει. Κατόπιν γίνεται ξήρανση για 12h στους 100°C. Όταν ολοκληρωθεί η ξήρανση γίνεται αναγωγή υπό συνεχή ροή 20% H₂ σε Ar για 2h στους 400°C για να απομακρυνθούν τα χλώρια και τα νιτρικά και κατόπιν αναγωγή στους 750°C υπό συνεχή ροή 20% H₂ σε Ar.

5.5 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD)

Για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος σκέδασης ακτινών X (XRD) σε σκόνη. Για τον σκοπό αυτόν χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο BrukerAXS D8 Advance στα 35kV και 35mA με Cu Kα ακτινοβολία και ανιχνευτή LynxEye με φίλτρο Ni. Οι μετρήσεις και η ανάλυση των αποτελεσμάτων XRD πραγματοποιήθηκαν στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Το εύρος γωνίας ήταν θ εύρους 4-70° και ταχύτητα σάρωσης 0,5°/min. Όλα τα καταλυτικά υλικά που μελετήθηκαν, πριν από τις μετρήσεις XRD είχαν αναχθεί στους 400°C για 2 ώρες σε 20%H₂/Ar, έως τους 700 °C υπό την ίδια ροή. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε ανοικτή βάση δεδομένων κρυσταλλογραφίας (COD) για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών δομών

5.6 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ BET

Η διαδικασία χαρακτηρισμού των καταλυτών είναι σημαντική για τη μελέτη και την αξιολόγηση των ιδιοτήτων τους. Στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκε η τεχνική BET (Brunauer-Emmet-Teller), η οποία έχει σκοπό στον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας και της διαμόρφωσης των πόρων. Η ειδική επιφάνεια και τα πορώδη χαρακτηριστικά θεωρούνται σημαντικές ιδιότητες. Η μελέτη και ο προσδιορισμός αυτών των μεγεθών γίνεται με την προσρόφηση των μορίων ενός αδρανούς αερίου πάνω στην επιφάνεια τους. Το σύνηθες αδρανές αέριο που λαμβάνει μέρος τις περισσότερες φορές σε αυτή τη μέθοδο είναι το άζωτο N₂. Πρακτικά, γίνεται προσδιορισμός της ποσότητας αερίου που προσροφάται για διάφορες πιέσεις ισορροπίας και έπειτα ακολουθεί η κατασκευή των αντίστοιχων ισόθερμων προσρόφησης, οι οποίες είναι διαγράμματα που παρουσιάζουν την ποσότητα αερίου που προσροφήθηκε, υπό σταθερή θερμοκρασία, σε συνάρτηση της μερικής του πίεσης (P/P₀), όπου:

- P: πίεση ισορροπίας
- P₀: η τάση των ατμών του αερίου σε θερμοκρασία πειράματος ^[3]

Αναλυτικότερα, το συγκεκριμένο πείραμα για τον χαρακτηρισμό των καταλυτών και του φορέα εκπονήθηκε με τη χρήση της συσκευής ροής 2200e Nova (Quantachrome)

στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, όπου έγινε προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας με ρόφηση αζώτου στους -196°C κάνοντας χρήση της μεθόδου BET. Κατόπιν, μελετήθηκε το πορώδες με τον υπολογισμό του όγκου του αζώτου (N_2) στην υψηλότερη σχετική πίεση.

Τέλος, να σημειωθεί ότι πριν ξεκινήσουν οι μετρήσεις απαερώνονται τα δείγματα για 12h υπό κενό στους 350°C .



Εικόνα 9: Συσκευή ροής 2200e Nova Quantachrome

5.7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών διεργασιών της σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε, απαρτίζεται από τρία μέρη που αναφέρονται παρακάτω:

- ο **Το σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων:** αποτελείται από φιάλες υψηλής πίεσης 200bar, όπου περιέχονται αέρια μεθανίου (CH_4), διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), υδρογόνου (H_2) και αργού (Ar) με καθαρότητα 100%. Περιλαμβάνει, επίσης, τέσσερις βαλβίδες, μια για κάθε φιάλη αερίου, καθώς και ροόμετρα μάζας που συνδέονται με κάθε φιάλη ξεχωριστά. Ακόμη, αποτελείται από μανόμετρα και εκτονωτές πίεσης για να πραγματοποιείται έλεγχος κατά τη χρήση των αερίων.
- ο **Αντιδραστήρας:** Είναι αντιδραστήρας συνεχούς ροής και στερεάς κλίνης και είναι κατασκευασμένος από χαλαζία εσωτερικής διαμέτρου 3mm. Βρίσκεται εσωτερικά τοποθετημένος σε φούρνο μεγάλου θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας ($T < 1000^{\circ}\text{C}$), αφού όπως προαναφέρθηκε η ξηρή αναμόρφωση λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, στο εσωτερικό του τοποθετείται ο στερεός καταλύτης και στηρίζεται από δύο φράγματα υαλοβάμβακα. Η λειτουργία του φούρνου για σωστή θερμοκρασία επιτυγχάνεται με τη χρήση κατάλληλου ρυθμιστή. Αξιοσημείωτη είναι η

βαλβίδα 2 θέσεων, η οποία συνδέεται με το θάλαμο τροφοδοσίας πριν τον αντιδραστήρα και διαχωρίζει αν το αέριο μίγμα περάσει από τον αντιδραστήρα (through reactor) και κατόπιν από τον αέριο χρωματογράφο για ανάλυση προϊόντων, ή αν θα περάσει κατευθείαν στον χρωματογράφο (by pass) για ανάλυση των αντιδρώντων αερίου μίγματος.

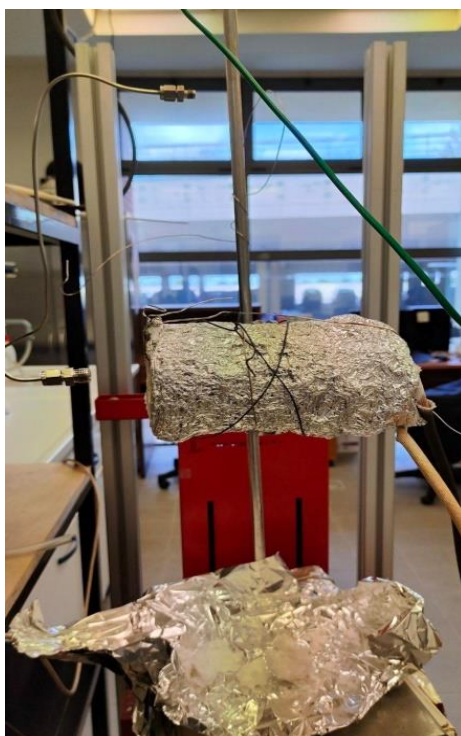
- **Μονάδα ανάλυσης:** Η μονάδα ανάλυσης περιλαμβάνει έναν αέριο χρωματογράφο GC 2014 SHIMADZU που έχει χρωματογραφική πληρωμένη στήλη από ανοξείδωτο ατσάλι με διάμετρο 2μm και συνδέεται με H/Y. Στη συγκεκριμένη μονάδα αναλύονται τα αντιδρώντα και τα προϊόντα του πειράματος και εξάγονται τα ποσοστά συστάσεων των αερίων. Συγκεκριμένα, εξάγονται οι μετρήσεις που ακολουθούν: $P_{CH_4 in}$, $P_{CO_2 in}$, $P_{CH_4 out}$, $P_{CO_2 out}$, $P_{H_2 out}$, $P_{CO out}$.



Εικόνα 10: Αέριος Χρωματογράφος συνδεδεμένος με τον H/Y και το σύστημα τροφοδοσίας



Εικόνα 11: Θερμόμετρο-Θερμορυθμιστής



Εικόνα 12: Φούρνος με τον αντιδραστήρα



Εικόνα 13: Φιάλες αερίων

5.8 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Στη συγκεκριμένη εργασία η μελέτη ενδιαφέροντος ήταν η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου και κατ'επέκταση η συμπεριφορά των μονό- και δι-μεταλλικών καταλυτών νικελίου Ni και ιριδίου Ir σε φορέα μικτό οξείδιο GDC, το οποίο παρασκευάστηκε με δύο διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης, με ισομοριακή σύσταση μίγματος CH_4/CO_2 (50%:50%). Για την ενεργοποίηση των καταλυτών, πριν ξεκινήσει η διεργασία, υποβάλλονται σε αναγωγή 20% H_2 σε Ar για 30min στους 750°C. Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χωρίζονται σε δύο μέρη: στα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας (Light off) και στα πειράματα καταλυτικής σταθερότητας συναρτήσει του χρόνου σε σταθερή θερμοκρασία (Stability). Ο αντιδραστήρας φορτίζεται με 20mg καταλύτη μαζί με 50mg $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5.8.1 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ

Αρχικά, ανοίγεται ο χρωματογράφος και ο H/Y. Τα μηχανήματα είναι συνδεδεμένα με τον H/Yμ, όπου είναι εγκατεστημένο ένα πρόγραμμα κατάλληλο για να λαμβάνονται οι μετρήσεις. Ακολουθεί το άνοιγμα των φιαλών του αερίου H_2 και Ar, ρυθμίζονται τα ποσοστά των ροών και ελέγχεται ότι η βαλβίδα είναι γυρισμένη στο By Pass. Κατόπιν, με ροή 20% H_2/Ar (50cc/min) και η βαλβίδα στο through reactor, ανοίγεται ο φούρνος και πραγματοποιείται αύξηση της θερμοκρασίας στους 750°C, κάνοντας αναγωγή για 30 λεπτά. Μόλις περάσουν 30 λεπτά, μειώνεται η θερμοκρασία στους 300°C χωρίς να αλλάξει η ροή. Η τροφοδοσία του H_2 και του Ar σταματάει μόλις η βαλβίδα γυρίσει By Pass κι έπειτα ανοίγονται οι φιάλες αερίου του CO_2 και του CH_4 . Αφού η θερμοκρασία της στήλης φτάσει στους 40°C, γίνεται λήψη του χρωματογραφήματος, όπου μετρούνται οι συγκεντρώσεις $P_{\text{CH}_4, \text{in}}$, $P_{\text{CO}_2, \text{in}}$ και η ροή των $F_{\text{CH}_4, \text{in}}$, $F_{\text{CO}_2, \text{in}}$ στην είσοδο.

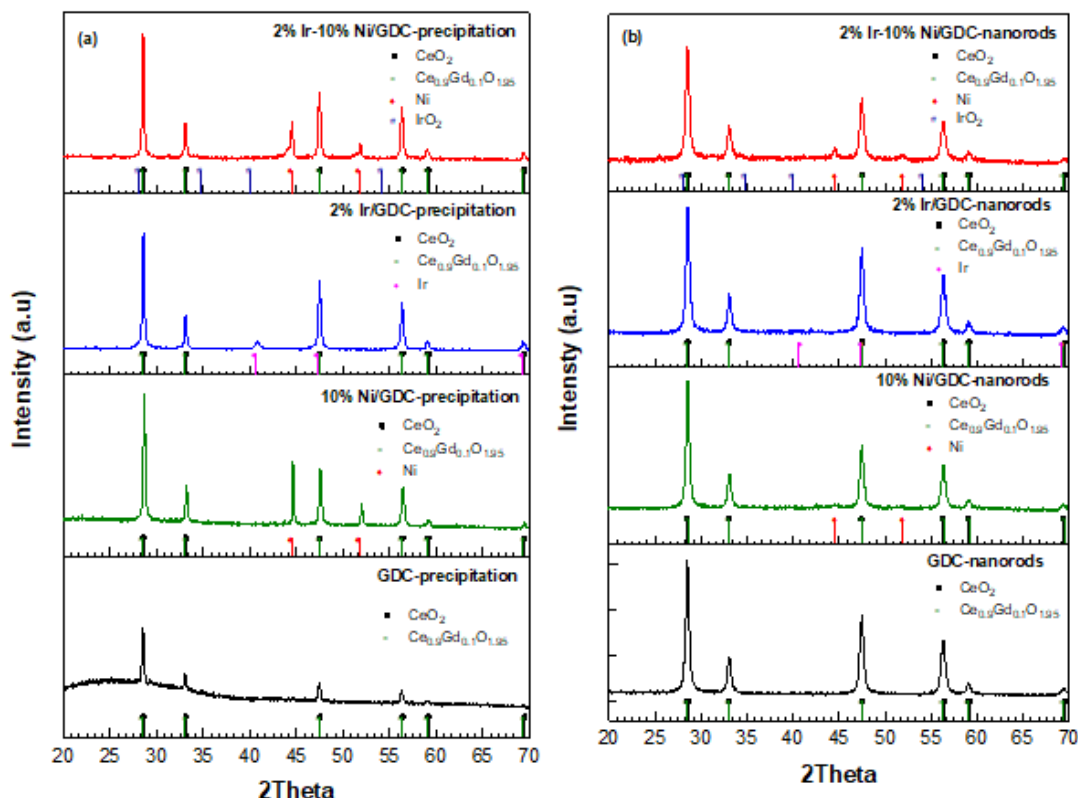
Ακολουθεί το γύρισμα της βαλβίδας στο through reactor, με τα αντιδρώντα πλέον να περνάνε μέσα από τον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια ανεβαίνει σταδιακά η θερμοκρασία έως τους 350°C και ξεκινάει να λαμβάνονται οι μετρήσεις. Το πείραμα της καταλυτικής ενεργότητας πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 350°C έως 750°C. Με αυτόν τον τρόπο γίνεται μελέτη της συμπεριφοράς του καταλύτη καθώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία. Λαμβάνονται μετρήσεις ανά 25°C-30°C της σύστασης των αντιδρώντων και των προϊόντων, μέχρι η θερμοκρασία να φτάσει τους 570°C. Κατόπιν, λαμβάνονται μετρήσεις με μεγαλύτερο βήμα μέχρι η θερμοκρασία να φτάσει τους 750°C και τελικά σταθεροποιείται.

5.8.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ

Όσον αφορά το πείραμα της καταλυτικής σταθερότητας, το οποίο ακολουθεί το πείραμα της καταλυτικής ενεργότητας, υπό σταθερή θερμοκρασία, 750°C, λαμβάνονται μετρήσεις ανά 1h για 30h ώρες συνεχόμενα και λαμβάνονται 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, τα οποία επεξεργάζονται από κατάλληλο πρόγραμμα του H/Y που είναι συνδεδεμένο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ(XRD)



Σχήμα 1: Μοτίβα περίθλασης ακτίνων X με γωνία $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$ του φορέα GDC-precipitation (a) και GDC-nanorods (b) και των ομόλογων μονο- και δι-μεταλλικών καταλυτών Ni, Ir.

Από την ανάλυση των πειραμάτων XRD προκύπτουν τα κρυσταλλογράφηματα ακτίνων X (Σχήμα 1), από τα οποία διακρίνονται καθαρά οι φάσεις του μικτού οξειδίου του φορέα GDC τόσο για την περίπτωση που παρασκευάστηκε υδροθερμικά όσο και για εκείνη που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης. Επιπλέον εμφανίζονται και οι κρυσταλλικές φάσεις του οξειδίου του δημητρίου σε γωνίες $2\theta = 28,6^\circ, 33,1^\circ, 47,5^\circ, 56,4^\circ, 59,1^\circ$ και $69,5^\circ$ αποτέλεσμα το οποίο συμφωνεί και με τη βιβλιογραφία (S.Tuti et al 2022)^[16]. Όσον αφορά τους μονομεταλλικούς και διμεταλλικούς καταλύτες που σχετίζονται με την παρουσία της μεταλλικής φάσης, εμφανώς διακριτή είναι για το Ni σε γωνίες $2\theta = 44,5^\circ$ και $51,8^\circ$ ενώ λιγότερο διακριτή για το Ir, πιθανόν λόγω καλής διασποράς και μικρού μεγέθους αυτών των νανοσωματιδίων, το οποίο έχει διαπιστωθεί και σε προγενέστερη μελέτη των (I. Γεντεκάκη et al 2021)^[11].

6.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ BET

Στον πίνακα που παρουσιάζεται παρακάτω διακρίνονται τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών για την ειδική επιφάνεια, το πορώδες και τη μέση διάμετρο των πόρων των καταλυτών που εξετάστηκαν, καθώς και των φορέων.

Πίνακας 1: Αποτελέσματα χαρακτηρισμού με τη χρήση της μεθόδου BET

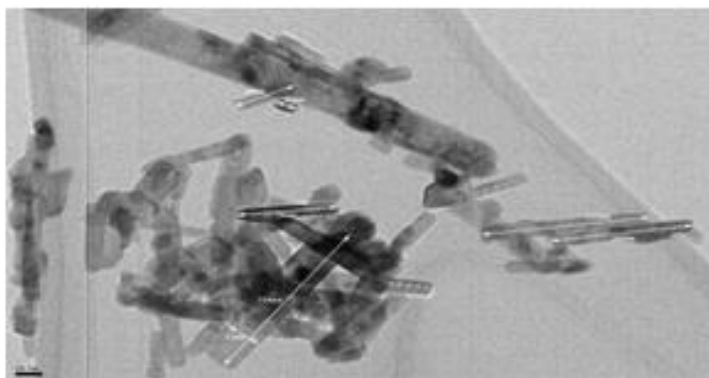
Supports & Catalysts	S_{BET} (m^2/g)	Total pore volume (cc/g)	Average pore diameter (nm)
GDC-NR	47.46	0.27	22.32
GDC-Pr	6.21	0.01	7.23
10%Ni/GDC-NR	37.61	0.23	24.79
10%Ni/GDC-Pr	17.41	0.03	6.71
2%Ir/GDC-NR	49.42	0.30	24.39
2%Ir/GDC-Pr	11.94	0.02	6.54
2%Ir-10%Ni/GDC-NR	51.63	0.19	14.76
2%Ir-10%Ni/GDC-Pr	10.75	0.02	7.87

Σχολιασμός: Από τον πίνακα μπορεί να παρατηρηθεί, ότι σημειώνονται μεγάλες διαφορές ανάμεσα στους φορείς GDC-NR και GDC-Pr τόσο για την επιφάνεια, με τιμές 47,46 και 6,21 αντίστοιχα, όσο και για τη μέση διάμετρο των πόρων, με τιμές 22,32 και 7,23 αντίστοιχα. Το ίδιο ισχύει και για τους αντίστοιχους καταλύτες, οι οποίοι παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις στις τιμές, μεταξύ των καταλυτών που υποστηρίχθηκαν με GDC-NR, οι οποίοι παρασκευάστηκαν με υδροθερμική μέθοδο και των καταλυτών που υποστηρίχθηκαν με GDC-Pr, παρασκευασμένοι με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης. Όπως φάνηκε, όλοι οι καταλύτες υποστηριγμένοι σε φορείς GDC-NR σημείωσαν τις υψηλότερες τιμές και συγκεκριμένα ο διμεταλλικός καταλύτης Ir-Ni/GDC-NR παρουσίασε τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια με τιμή 51.63.

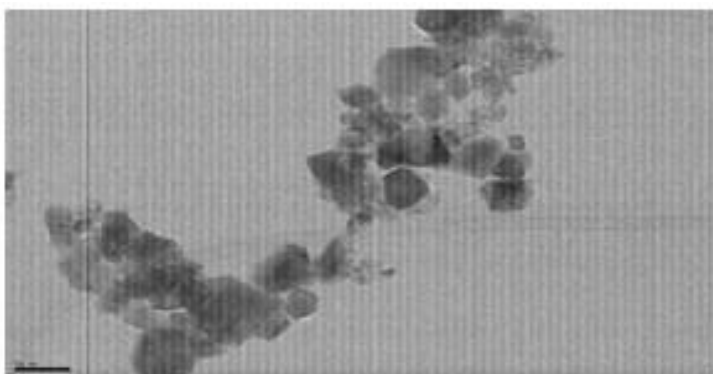
6.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ (TEM)

Προκειμένου να προσδιοριστεί η μορφολογία που επιτεύχθηκε από την εκάστοτε μέθοδο σύνθεσης του μικτού οξειδίου GDC του φορέα που εξετάστηκε, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στις ακόλουθες εικόνες. Συγκεκριμένα, στην εικόνα 13 παρουσιάζεται η νανοδιαμόρφωση του φορέα GDC που παρασκευάστηκε υδροθερμικά επιβεβαιώνοντας τη νανοραβδοειδή μορφολογία του. Αντίστοιχα από την εικόνα 14, η οποία αφορά το φορέα GDC που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης, διακρίνονται ακανόνιστες νανοδομές του μικτού οξειδίου.

Τα πειράματα διεξήχθησαν από το Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ). Η συνεργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του έργου «Ανάπτυξη και επίδειξη σε πιλοτική κλίμακα καινοτόμου, αποδοτικής και περιβαλλοντικά φιλικής διεργασίας παραγωγής καθαρού H_2 και ηλεκτρικής ισχύος από βιοαέριο.» της δράσης ΕΡΕΥΝΩ-ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ-ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ.



Εικόνα 14: TEM, 20nm, 5nm φορέας GDC-nanorods



Εικόνα 15: TEM, 50nm, 5nm φορέας GDC-precipitation

6.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ

Ο υπολογισμός της μετατροπής (Conversion %) των αντιδρώντων για το μεθάνιο (CH_4) (Σχέση 1) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) (Σχέση 2) ορίζεται από τους τύπους που αναγράφονται παρακάτω:

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

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

Ο υπολογισμός της απόδοσης της παραγωγής (Yield %) των προϊόντων του υδρογόνου (H₂) (Σχέση 3) και του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) (Σχέση 4) ορίζεται από τους τύπους που ακολουθούν:

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

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

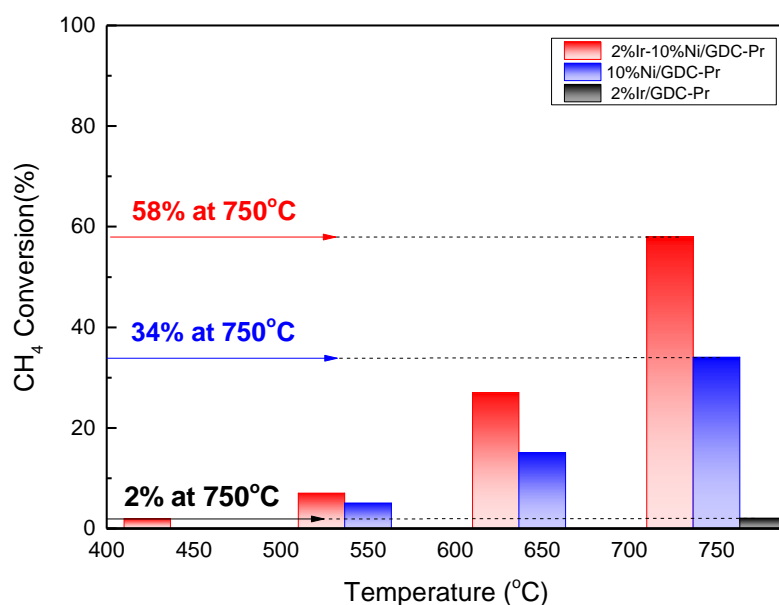
Για τη μελέτη της σταθερότητας των μονο- και διμεταλλικών καταλυτών Ir-Ni, οι οποίοι είναι υποστηριγμένοι σε φορείς μικτού οξειδίου GDC, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων κατά τη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (CH₄). Πρώτα ξεκίνησαν τα πειράματα ενεργότητας, αφού αρχικά έγινε αναγωγή του H₂ σε Ar σε θερμοκρασία που κυμάνθηκε από 350°C-750°C. Κατόπιν, ακολούθησαν τα πειράματα σταθερότητας, τα οποία διήρκησαν 30h με σταθερή θερμοκρασία στους 750°C. Αυτά τα πειράματα διεξήχθησαν υπό ισομοριακή σύσταση των αντιδρώντων (CH₄:CO₂=50%:50%), σταθερή ροή F_{t,in}=50cc/min και μάζα καταλύτη 20mg.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται και αναλύονται παρακάτω:

Σημείωση: Στα διαγράμματα που παρουσιάζονται παρακάτω, κάθε καταλύτης έχει συγκεκριμένο σχήμα και χρώμα. Οι καταλύτες που έχουν υποστηριχθεί με GDC-Pr είναι με ανοιχτά σύμβολα, ενώ οι καταλύτες που έχουν υποστηριχθεί με GDC-NR παρουσιάζονται με κλειστά σύμβολα.

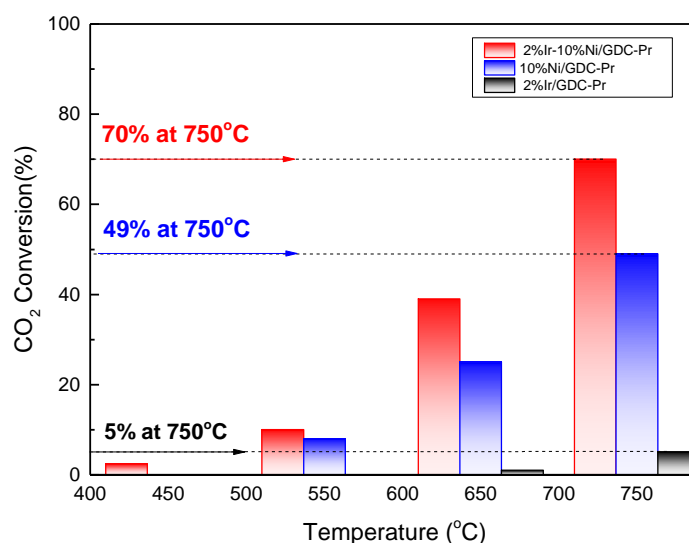
- Συγκριτικά ραβδόγραμμα αποτελεσμάτων καταλυτικής ενεργότητας (Light off)

Μόνο- και διμεταλλικοί καταλύτες που υποστηρίχθηκαν με GDC-Pr



Σχήμα 2: Συγκριτικό ραβδόγραμμα μετατροπής του CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας χρησιμοποιώντας τους καταλύτες 2%w.t. Ir-10%Ni/GDC-Pr, 2%w.t. Ir/GDC-Pr, 10%w.t. Ni/GDC-Pr. Πειραματικές συνθήκες: T=400-750°C, Ft,in=50cc/min, CH₄:CO₂=50%:50%, mcat=20mg

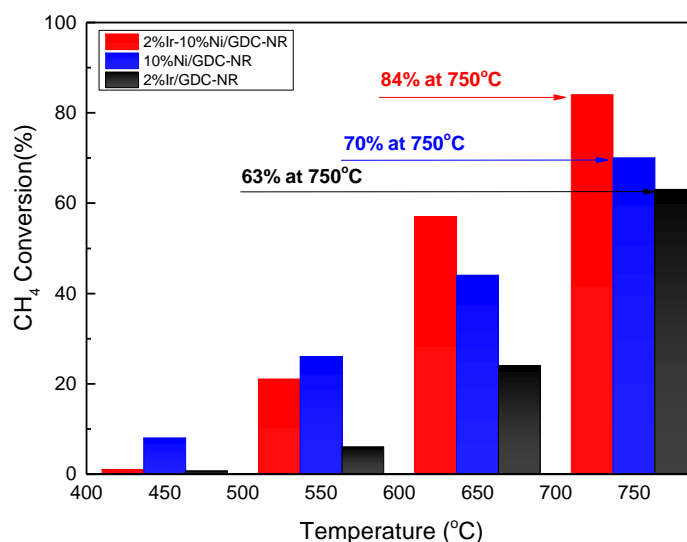
Σχολιασμός: Παρατηρώντας το παραπάνω ραβδόγραμμα, διακρίνεται ότι ο διμεταλλικός καταλύτης Ir-Ni/GDC-Pr παρουσιάζει καλύτερη ενεργότητα, συγκριτικά με τους μονομεταλλικούς καταλύτες Ir/GDC-Pr και Ni/GDC-Pr. Ωστόσο, δεν παρουσιάζει υψηλή μετατροπή μεθανίου, με το τέλος του πειράματος στους 750°C να έχει ποσοστό 58%. Επίσης, παρατηρείται ότι ο καταλύτης του ιριδίου δεν ανταποκρίνεται θετικά, με οριακά μηδενική μετατροπή μεθανίου όσο αυξάνεται η θερμοκρασία.



Σχήμα 3: Συγκριτικό ραβδόγραμμα μετατροπής του CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας με τη χρήση των καταλυτών 2%w.t. Ir-10%Ni/GDC-Pr, 2%w.t. Ir/GDC-Pr, 10%w.t. Ni/GDC-Pr. Πειραματικές συνθήκες: T=400-750°C, Ft,in=50cc/min, CH₄:CO₂=50%:50%, mcat=20mg

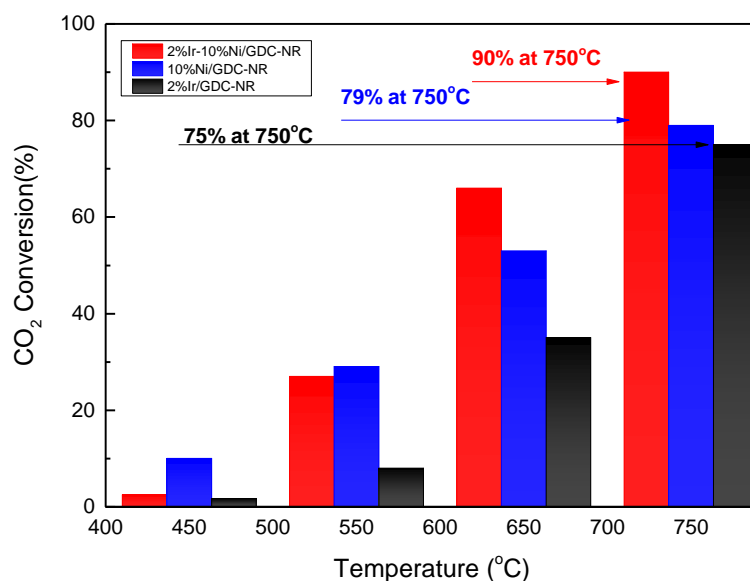
Σχολιασμός: Σύμφωνα με το ραβδόγραμμα, την υψηλότερη σε ποσοστά ενεργότητα την κατέχει ο διμεταλλικός καταλύτης Ir-Ni/GDC-Pr, ο οποίος αρχίζει να ενεργοποιείται στους 400°C και μέχρι τους 750°C, όπου ολοκληρώνεται και το πείραμα Light off, έχει ποσοστό μετατροπής διοξειδίου του άνθρακα 70%. Ακολουθεί ο μονομεταλλικός καταλύτης Ni/GDC-Pr με ποσοστό 49% και τελευταίος με οριακά μηδενική μετατροπή CO₂, έρχεται ο μονομεταλλικός καταλύτης Ir/GDC-Pr, ο οποίος έχει μια πολύ μικρή αύξηση της τάξης του 5% προς το τέλος του πειράματος Light off στις υψηλές θερμοκρασίες.

Μόνο- και διμεταλλικοί καταλύτες που υποστηρίχθηκαν με GDC-NR



Σχήμα 4: Συγκριτικό ραβδόγραμμα μετατροπής του CH₄ συναρτήσει της θερμοκρασίας χρησιμοποιώντας τους καταλύτες 2%w.t. Ir-10%Ni/GDC-NR, 2%w.t. Ir/GDC-NR, 10%w.t. Ni/GDC-NR. Πειραματικές συνθήκες: T=400-750°C, Ft,in=50cc/min, CH₄:CO₂=50%:50%, mcat=20mg

Σχολιασμός: Σύμφωνα με το ραβδόγραμμα που παρουσιάζεται παραπάνω, διακρίνεται η εξαιρετική ενεργότητα που παρουσιάζει ο διμεταλλικός καταλύτης Ir-Ni/GDC-NR κατά την αύξηση της θερμοκρασίας. Αναλυτικότερα, ενεργοποιείται περίπου στους 400°C και αυξάνεται μέχρι τους 750°C παρουσιάζοντας μετατροπή μεθανίου 84%. Κατόπιν, οι καταλύτες Ni/GDC-NR και Ir/GDC-NR παρουσιάζουν παρόμοια αποτελέσματα μεταξύ τους με μετατροπή μεθανίου 70% και 63% αντίστοιχα, με τη διαφορά ότι ο καταλύτης νικελίου ενεργοποιείται πιο άμεσα και κρατάει σταθερή πορεία αύξησης μέχρι τους 750°C, γεγονός που δείχνει ότι το νικέλιο έχει πολύ καλή συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης, ενώ ο καταλύτης ιριδίου ενεργοποιείται με πιο αργό ρυθμό, καθώς ενισχύεται η απόδοσή του σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

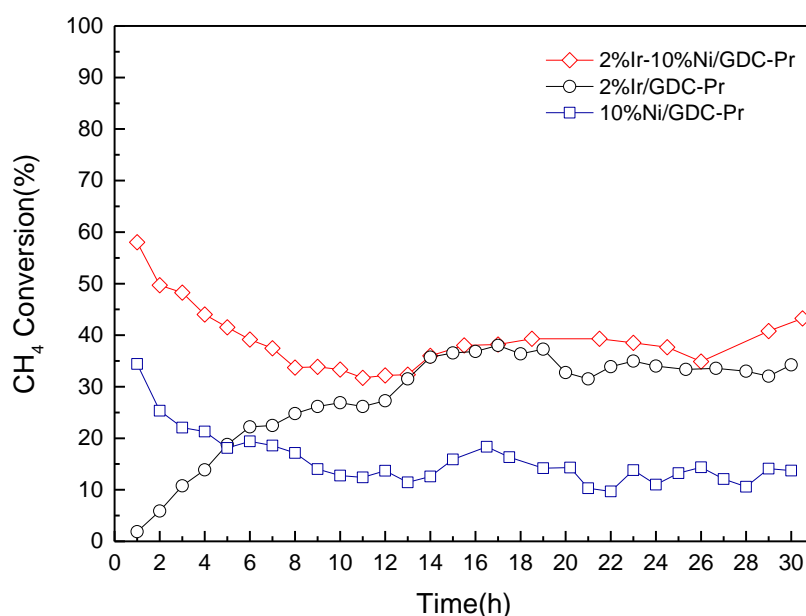


Σχήμα 5: Συγκριτικό ραβδόγραμμα μετατροπής του CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας χρησιμοποιώντας τους καταλύτες 2%w.t. Ir-10%Ni/GDC-NR, 2%w.t. Ir/GDC-NR, 10%w.t. Ni/GDC-NR. Πειραματικές συνθήκες: T=400-750°C, Ft,in=50cc/min, CH₄:CO₂=50%:50%, mcat=20mg

Σχολιασμός: Στο παραπάνω ραβδόγραμμα διακρίνεται ότι ο καταλύτης Ni/GDC-NR ενεργοποιείται με πιο γρήγορο ρυθμό, από το διμεταλλικό καταλύτη Ir-Ni/GDC-NR. Παρ'όλα αυτά, ο διμεταλλικός καταλύτης παρουσιάζει καλύτερη ενεργότητα, κατέχοντας την υψηλότερη μετατροπή CO₂ 90% συγκριτικά με τους μονομεταλλικούς καταλύτες νικελίου και ιριδίου, οι οποίοι στους 750°C έχουν ποσοστά μετατροπής CO₂ 79% και 75% αντίστοιχα.

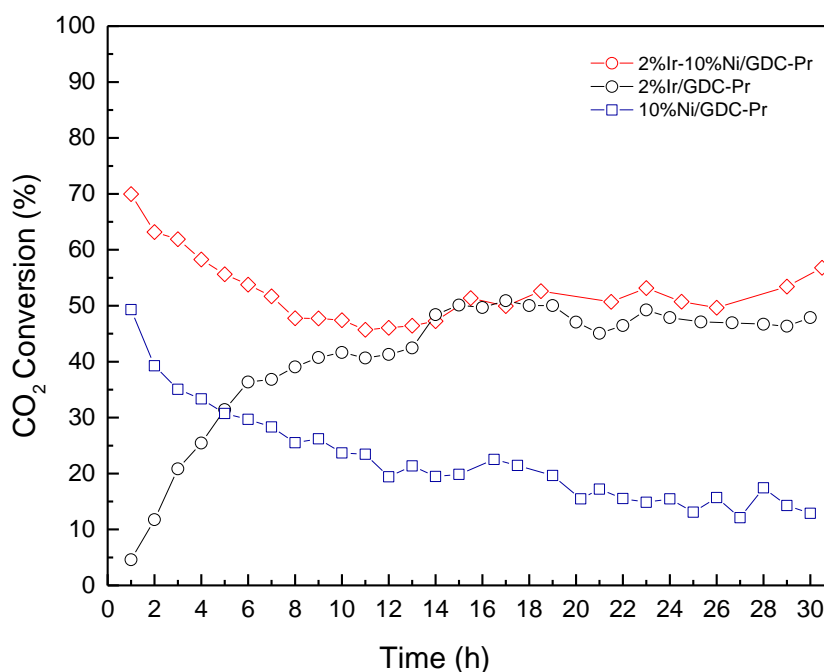
- Συγκριτικά διαγράμματα αποτελεσμάτων καταλυτικής σταθερότητας (Stability)

Μόνο- και διμεταλλικοί καταλύτες που υποστηρίχθηκαν με GDC-Pr



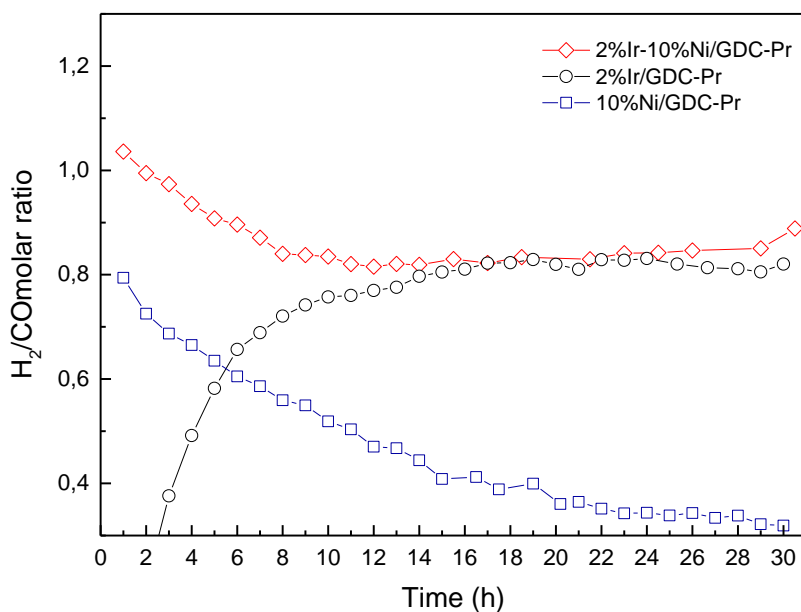
Σχήμα 6: Συγκριτικό διάγραμμα μετατροπής του CH₄ συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση των καταλυτών 2%w.t Ir-10%Ni/GDC-Pr, 2%w.t Ir/GDC-Pr, 10%w.t Ni/GDC-Pr. Πειραματικές συνθήκες: T=750°C, Ft,in=50cc/min, CH₄:CO₂=50%:50%, mcat=20mg

Σχολιασμός: Όσον αφορά το παραπάνω διάγραμμα, παρατηρείται ότι η μετατροπή του CH₄ δεν παραμένει σταθερή με το πέρασμα του χρόνου. Επίσης, μειώνεται η ενεργότητα του διμεταλλικού καταλύτη Ir-Ni/GDC-Pr, καθώς και του μονομεταλλικού Ni/GDC-Pr κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ο μονομεταλλικός καταλύτης Ir/GDC-Pr ξεκινάει σχεδόν ανενεργός και κατά τη διάρκεια του πειράματος αυξάνεται σημαντικά η ενεργότητά του και η μετατροπή μεθανίου σταθεροποιείται τελικά στο 35%. Παρά τη μείωση που παρουσίασε ο διμεταλλικός καταλύτης, στις 30h κατέχει το υψηλότερο ποσοστό, που ανέρχεται στα 46% και τελευταίος έρχεται ο καταλύτης Ni/GDC-Pr με αρκετά μικρό ποσοστό, συγκριτικά με τους άλλους δύο, της τάξης του 15%.



Σχήμα 7: Συγκριτικό διάγραμμα μετατροπής του CO₂ συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση των καταλυτών 2%w.t Ir-10%Ni/GDC-Pr, 2%w.t Ir/GDC-Pr, 10%w.t Ni/GDC-Pr. Πειραματικές συνθήκες: T=750°C, Ft,in=50cc/min, CH₄:CO₂=50%:50%, mcat=20mg

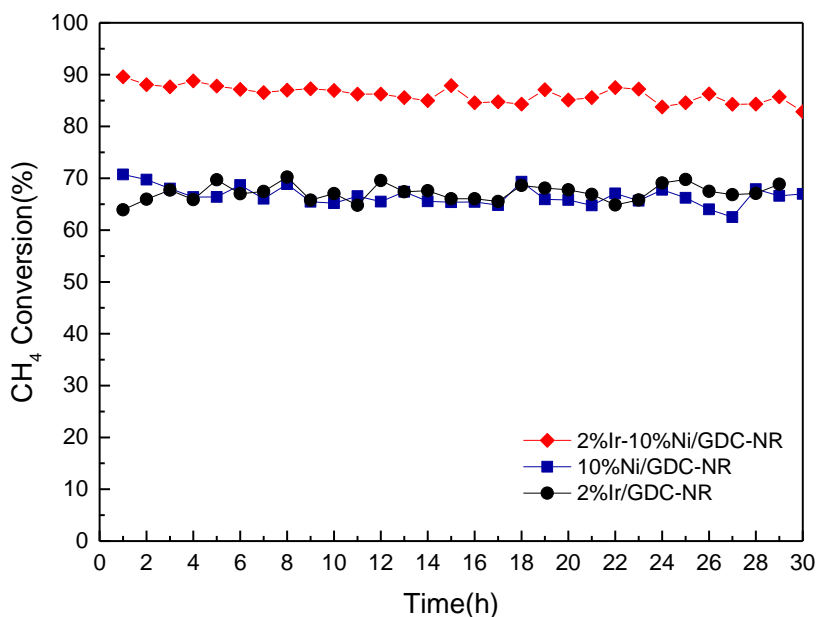
Σχολιασμός: Σύμφωνα με το διάγραμμα που παρουσιάζεται παραπάνω, παρατηρείται ότι η μετατροπή του CO₂ δεν παραμένει σταθερή καθώς περνάει ο χρόνος. Όπως και στη μετατροπή του CH₄ που σχολιάστηκε παραπάνω, έτσι και εδώ η δραστηριότητα του διμεταλλικού καταλύτη Ir-Ni/GDC-Pr και του μονομεταλλικού Ni/GDC-Pr μειώνεται με το πέρασμα του χρόνου, ενώ τα ποσοστά μετατροπής για τον μονομεταλλικό καταλύτη Ir/GDC-Pr αυξάνονται τις πρώτες 18h και τις υπόλοιπες 12h παρουσιάζουν κάποιες μικρές αυξομειώσεις της τάξης του 3%, έπειτα σταθεροποιείται έχοντας την τελευταία ώρα της πειραματικής διαδικασίας ποσοστό 48%. Ο διμεταλλικός καταλύτης έχει το μεγαλύτερο ποσοστό μετατροπής CO₂ της τάξης του 56% στο πέρασμα των 30h και τελευταίος είναι ο καταλύτης Ni/GDC-Pr με πολύ μικρό ποσοστό της τάξης του 14%.



Σχήμα 8: Συγκριτικό διάγραμμα αναλογίας H_2/CO συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση των καταλυτών 2%w.t Ir-10%Ni/GDC-Pr, 2%w.t Ir/GDC-Pr, 10%w.t Ni/GDC-Pr. Πειραματικές συνθήκες: $T=750^\circ C$, $Ft,in=50cc/min$, $CH_4:CO_2=50\%:50\%$, $m_{cat}=20mg$

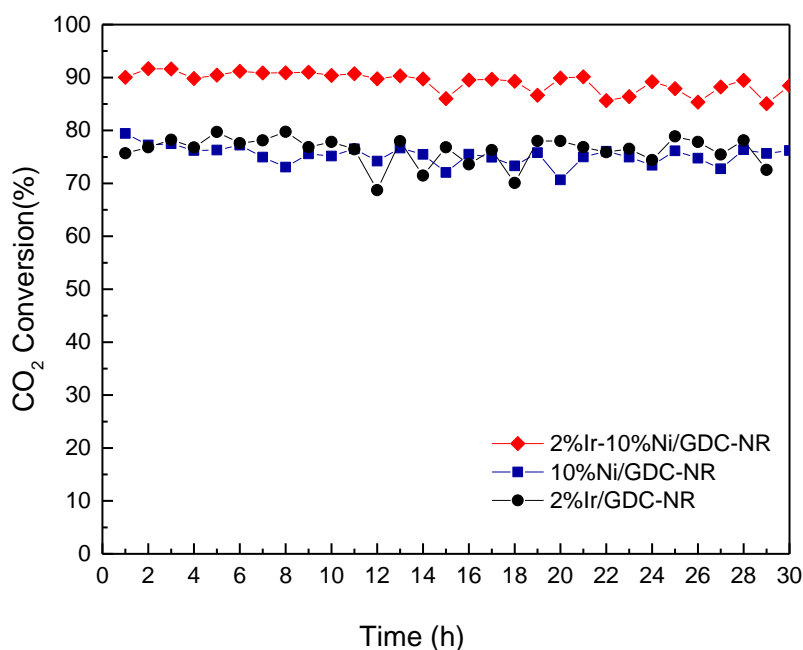
Σχολιασμός: Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα διακρίνεται ότι η μέση τιμή και για τους τρεις καταλύτες είναι κάτω από τη μονάδα. Πιο συγκεκριμένα, ενώ ο διμεταλλικός καταλύτης ξεκινάει με λόγο πάνω από τη μονάδα, περίπου 1,04, με το πέρασμα του χρόνου μειώνεται και τελικά, έπειτα από 30h, ισούται με $H_2/CO \approx 0,9$. Εξαιρετική μείωση παρουσιάζει και ο καταλύτης Ni/GDC-Pr, ο οποίος ξεκινάει με $H_2/CO \approx 0,8$ και καθώς περνάει ο χρόνος καταλήγει να μηδενίζεται. Αντίθετα, ο καταλύτης Ir/GDC-Pr ξεκινάει με μηδενικό λόγο και στην πορεία του χρόνου καταλήγει να έχει λόγο $H_2/CO \approx 0,82$.

Μόνο- και διμεταλλικοί καταλύτες που υποστηρίχθηκαν με GDC-NR



Σχήμα 9: Συγκριτικό διάγραμμα μετατροπής του CH₄ συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση των καταλυτών 2%w.t Ir-10%Ni/GDC-NR, 2%w.t Ir/GDC-NR, 10%w.t Ni/GDC-NR. Πειραματικές συνθήκες: T=750°C, Ft,in=50cc/min, CH₄:CO₂=50%:50%, mcat=20mg

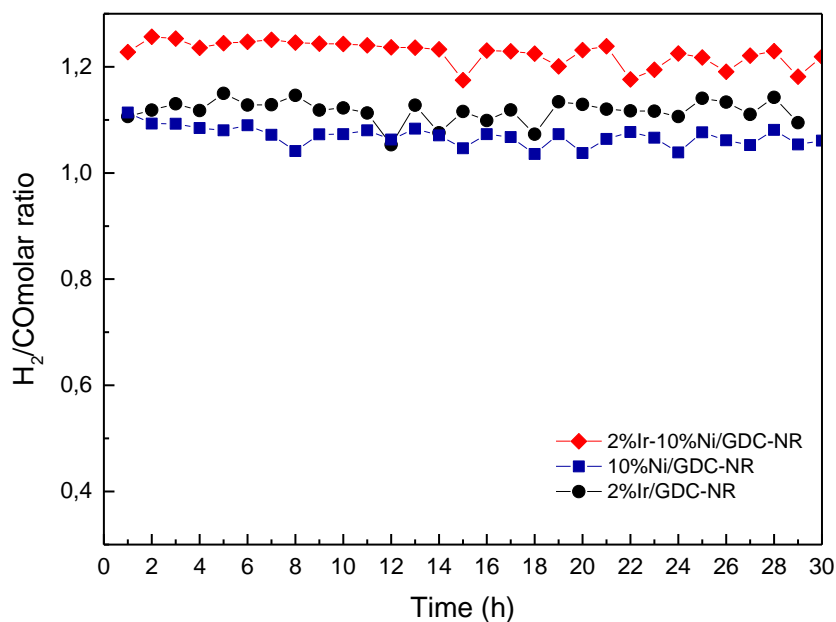
Σχολιασμός: Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα, διακρίνεται ότι η μετατροπή του CH₄, καθώς περνάει ο χρόνος, παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα σε συνθήκες αντίδρασης και για τους τρεις καταλύτες με κάποιες μικρές αυξομειώσεις της τάξης του 5%. Πιο συγκεκριμένα, ο διμεταλλικός καταλύτης Ir-Ni/GDC-NR κατέχει το υψηλότερο ποσοστό, που ανέρχεται στα 85% έπειτα από 30h σταθερής θερμοκρασίας, ενώ ο καταλύτης Ir/GDC-NR βρίσκεται αρκετά κοντά με τον καταλύτη Ni/GDC-NR, με ποσοστά 70% και 68% αντίστοιχα.



Σχήμα 10: Συγκριτικό διάγραμμα μετατροπής του CO₂ συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση των καταλυτών 2%w.t Ir-10%Ni/GDC-NR, 2%w.t Ir/GDC-NR, 10%w.t Ni/GDC-NR. Πειραματικές συνθήκες: T=750°C, Ft,in=50cc/min, CH₄:CO₂=50%:50%, mcat=20mg

Σχολιασμός: Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα, συμπεραίνεται ότι και οι τρεις καταλύτες υπήρξαν σταθεροί κατά τη διάρκεια των 30h υπό σταθερή θερμοκρασία 750°C. Ο διμεταλλικός καταλύτης Ir-Ni/GDC-NR έχει τη μεγαλύτερη απόδοση προς την κατανάλωση του CH₄, ξεκινώντας με μέγιστη τιμή 90% στην αρχή της διαδικασίας και καταλήγει, έπειτα από μικρές αυξομειώσεις, στο 89%. Για τους καταλύτες Ni/GDC-NR και Ir/GDC-NR παρατηρείται μια παρόμοια πορεία με κάποιες μικρές αυξομειώσεις της τάξης του 5%, οι οποίες μπορεί να οφείλονται σε κάποιο πειραματικό σφάλμα, ξεκινώντας με τον πρώτο καταλύτη στα 80% και με το δεύτερο στα 75% και καταλήγοντας με ποσοστό μετατροπής 77% και 75% αντίστοιχα έπειτα από 30h.

Παρατήρηση: Σύμφωνα με τα πειράματα σταθερότητας, διαπιστώθηκε ότι ο διμεταλλικός καταλύτης Ir-Ni/GDC-NR επιφέρει τα καλύτερα αποτελέσματα, δίνοντας την πιο υψηλή μετατροπή των αντιδρώντων CH₄, CO₂ (≈ 85 – 90%) και απόδοση των προϊόντων H₂, CO με το πέρασμα των 30h, χαρακτηρίζοντάς τον ως ένας αρκετά σταθερός καταλύτης, που διατηρεί τα ποσοστά απόδοσης και μετατροπής αρκετά υψηλά με το πέρασμα του χρόνου.

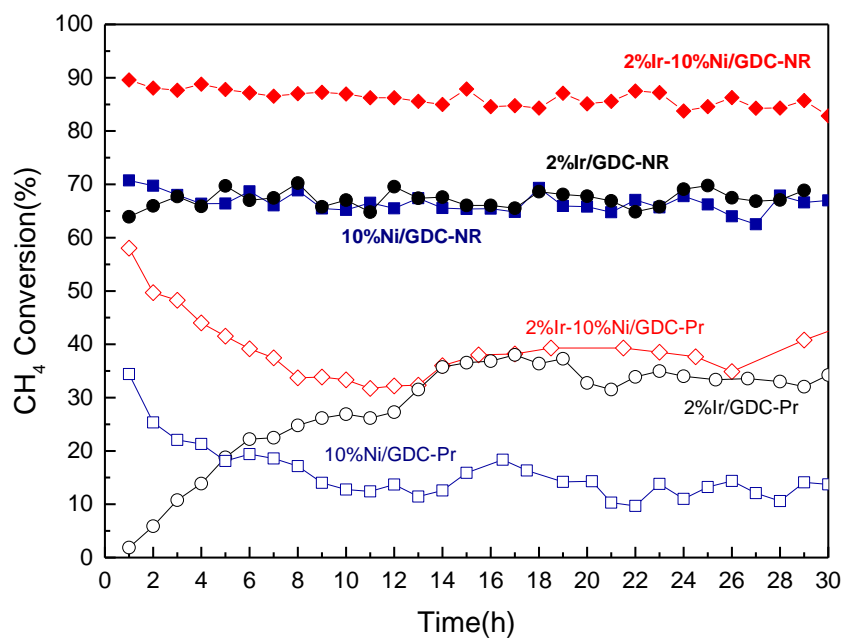


Σχήμα 11: Συγκριτικό διάγραμμα αναλογίας H₂/CO συναρτήσει του χρόνου κατά τη χρήση των καταλυτών 2%w.t Ir-10%Ni/GDC-NR, 2%w.t Ir/GDC-NR, 10%w.t Ni/GDC-NR. Πειραματικές συνθήκες: T=750°C, Ft,in=50cc/min, CH₄:CO₂=50%:50%, mcat=20mg

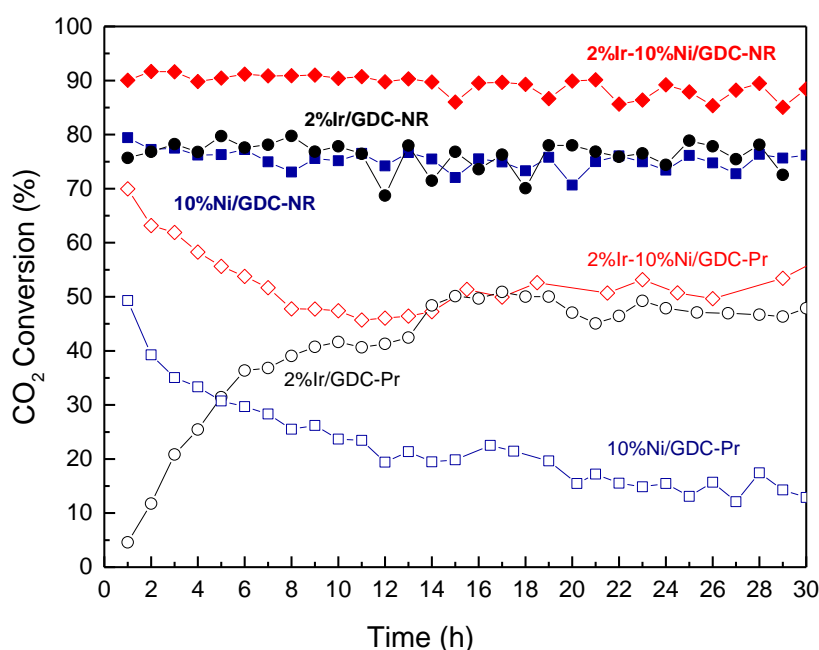
Σχολιασμός: Μελετώντας το παραπάνω διάγραμμα, διαπιστώνεται ότι η μέση τιμή του λόγου H₂/CO είναι μεγαλύτερη της μονάδας καθ'όλη τη διάρκεια του πειράματος και για κάθε εξεταζόμενο καταλύτη. Αξίζει να σημειωθεί πως οι συγκεκριμένοι καταλύτες παρουσιάζουν μεγαλύτερη εκλεκτικότητα ως προς το H₂, σε σχέση με το CO. Αναλυτικότερα, ο διμεταλλικός καταλύτης έχει τιμή H₂/CO ≈ 1,21 και ακολουθούν οι μονομεταλλικοί καταλύτες Ir/GDC-NR και Ni/GDC-NR με λόγο 1,10 και 1,09 αντίστοιχα.

Τα παραπάνω αποτελέσματα μπορεί να παρουσιάζουν κάποια σφάλματα, που μπορεί να οφείλονται στην ολοκλήρωση των κορυφών H₂ και CO κατά την ανάλυση χρωματογραφημάτων, οι οποίες παρουσιάζουν αλληλοεπικάλυψη.

- Συγκριτικά διαγράμματα καταλυτικής σταθερότητας ως προς τη μετατροπή του CH₄, του CO₂ και του λόγου H₂/CO

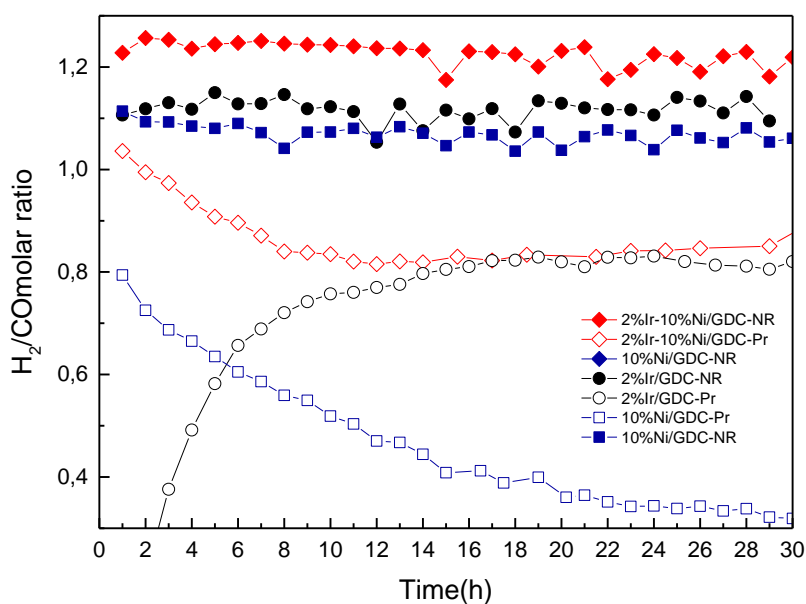


Σχήμα 12: Συγκριτικό διάγραμμα καταλυτικής σταθερότητας ως προς τη μετατροπή του CH₄ για τους καταλύτες 2%w.t Ir-10%Ni/GDC-Pr, 2%w.t Ir/GDC-Pr, 10%w.t Ni/GDC-Pr, 2%w.t Ir-10%Ni/GDC-NR, 2%w.t Ir/GDC-NR, 10%w.t Ni/GDC-NR. Πειραματικές συνθήκες: T=750°C, 1bar, Ft,in=50cc/min, CH₄:CO₂=50%:50%, mcat=20mg



Σχήμα 13: Συγκριτικό διάγραμμα καταλυτικής σταθερότητας ως προς τη μετατροπή του CO₂ για τους καταλύτες 2%w.t Ir-10%Ni/GDC-Pr, 2%w.t Ir/GDC-Pr, 10%w.t Ni/GDC-Pr, 2%w.t Ir-10%Ni/GDC-NR, 2%w.t Ir/GDC-NR, 10%w.t Ni/GDC-NR. Πειραματικές συνθήκες: T=750°C, 1bar, Ft,in=50cc/min, CH₄:CO₂=50%:50%, mcat=20mg

Σχολιασμός: Όπως διακρίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα 16 και 17, για τη μετατροπή του CH₄ και του CO₂, είναι φανερό πως ο διμεταλλικός καταλύτης Ir-Ni/GDC-NR εμφανίζει εξαιρετική δραστηριότητα, χωρίς ιδιαίτερες μεταπτώσεις κατά τη διάρκεια της συνεχούς λειτουργίας της αντίδρασης. Αναλυτικότερα, είναι ευδιάκριτα τα υψηλά ποσοστά μετατροπής των CH₄ και CO₂ με ποσοστά 85% και 89% αντίστοιχα. Επιπλέον, παρατηρείται ότι όλοι οι καταλύτες που υποστηρίχτηκαν από φορέα που παρασκευάστηκε με την υδροθερμική μέθοδο, σημείωσαν καλύτερη απόδοση στην αντίδραση DRM, συγκριτικά με τους καταλύτες που υποστηρίχτηκαν από φορέα που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης. Και οι τρεις καταλύτες Ir-Ni/GDC-Pr, Ni/GDC-Pr, Ir/GDC-Pr παρουσιάζουν μετατροπή CH₄ και CO₂ μικρότερη του 70%, ενώ οι καταλύτες Ir-Ni/GDC-NR, Ni/GDC-NR, Ir/GDC-NR όπως φαίνεται και στα δύο διαγράμματα είναι ≥ 70%, κάτι που επιβεβαιώνει την σημαντική απόδοση και το σπουδαίο ρόλο της μεθόδου σύνθεσης και ταυτόχρονα της μορφολογίας του φορέα GDC-NR.



Σχήμα 14: Συγκριτικό διάγραμμα καταλυτικής σταθερότητας ως προς το λόγο H_2/CO για τους καταλύτες 2%w.t Ir-10%Ni/GDC-Pr, 2%w.t Ir/GDC-Pr, 10%w.t Ni/GDC-Pr, 2%w.t Ir-10%Ni/GDC-NR, 2%w.t Ir/GDC-NR, 10%w.t Ni/GDC-NR. Πειραματικές συνθήκες: $T=750^{\circ}C$, 1bar, $F_{t,in}=50cc/min$, $CH_4:CO_2=50\%:50\%$, $m_{cat}=20mg$

Σχολιασμός: Το παραπάνω συγκριτικό διάγραμμα του λόγου H_2/CO κάνει εμφανές το σημαντικό ρόλο που διαδραματίζει η υδροθερμική μέθοδος σύνθεσης, καθώς ενισχύεται η απόδοση και ο λόγος H_2/CO είναι μεγαλύτερος της μονάδας καθ'όλη τη διάρκεια των 30ωρών για όλους τους καταλύτες που έχουν υποστηριχθεί με GDC-NR, οι οποίοι αποδείχθηκαν αρκετά σταθεροί. Αντίθετα, οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης φθίνουν στο πέρασμα του χρόνου, εκτός από τον καταλύτη Ir/GDC-Pr, ο οποίος αυξάνεται όσο περνάει η ώρα, όμως ο λόγος H_2/CO παραμένει κάτω της μονάδας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου (DRM), κατά την οποία γίνεται μετατροπή του μεθανίου, το οποίο αποτελείται κατά κύριο λόγο από τα δύο πιο επιβλαβή αέρια του θερμοκηπίου, το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και το μεθάνιο (CH_4), σε παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas). Η διεργασία αυτή διερευνήθηκε με τη χρήση μόνο- και διμεταλλικών καταλυτών Ir-Ni υποστηριγμένων σε φορείς μικτού οξειδίου $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ειδικών νανοδιαμορφώσεων, με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση του μετάλλου της ενεργού φάσης όσο και της διαφορετικής μεθόδου σύνθεσης του φορέα και κατ' επέκταση της μορφολογίας του. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω:

- Όσον αφορά τα καταλυτικά πειράματα ενεργότητας, παρατηρήθηκε ότι οι καταλύτες που εξετάστηκαν και υποστηρίχθηκαν σε φορείς που παρασκευάστηκαν με την υδροθερμική μέθοδο εμφάνιζαν υψηλά ποσοστά μετατροπής αντιδρώντων μεθανίου (CH_4) και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) κατά την αύξηση της θερμοκρασίας. Ωστόσο, την υψηλότερη μετατροπή τόσο των αντιδρώντων του CH_4 , όσο και του CO_2 , καθ' όλη τη διαδικασία της καταλυτικής ενεργότητας, την κατείχε ο διμεταλλικός καταλύτης Ir-Ni/GDC-NR, ο οποίος στους 750°C είχε ποσοστά 85% και 90% αντίστοιχα. Όπως παρατηρείται για τους καταλύτες Ni/GDC-NR και Ir/GDC-NR υψηλότερη ήταν η μετατροπή του CO_2 με ποσοστά που είναι αρκετά κοντά μεταξύ τους, της τάξης του 79% και 75% αντίστοιχα, ενώ η μετατροπή του CH_4 σημείωσε μικρότερα ποσοστά και συγκεκριμένα 70% και 63% αντίστοιχα. Αναφορικά με τους καταλύτες που υποστηρίχθηκαν σε φορείς που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης, δηλαδή το διμεταλλικό καταλύτη Ir-Ni/GDC-Pr και τους μονομεταλλικούς Ni/GDC-Pr και Ir/GDC-Pr, παρατηρήθηκαν χαμηλά ποσοστά μετατροπής αντιδρώντων CH_4 και CO_2 . Πιο συγκεκριμένα, ο καταλύτης Ir/GDC-Pr παρουσίασε τη χαμηλότερη μετατροπή με ποσοστά μετατροπής 2% CH_4 και 5% CO_2 , ενώ ο καταλύτης νικελίου είχε κάπως καλύτερα ποσοστά, όχι όμως αρκετά υψηλά για να επιτυγχάνεται ικανοποιητική μετατροπή μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα. Ο διμεταλλικός καταλύτης, που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης, παρουσίασε τα υψηλότερα ποσοστά μετατροπής, αλλά και εκείνα τα ποσοστά δεν κατάφεραν να ξεπεράσουν το 70%.
- Κατόπιν, ακολούθησαν τα πειράματα σταθερότητας, κατά τα οποία παρατηρήθηκε ότι η χρήση της μεθόδου της συγκαταβύθισης δεν απέφερε υψηλά ποσοστά μετατροπής CH_4 και CO_2 για κανένα εξεταζόμενο καταλύτη, γεγονός που φανερώνει πως η μορφολογία διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη δραστηριότητα του καταλύτη. Αναλυτικότερα, εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι ενώ ο καταλύτης του ιριδίου (Ir/GDC-Pr) ήταν ανενεργός κατά ένα μεγάλο διάστημα, έπειτα από 18h αυξήθηκε ενεργά η δραστηριότητά του, γεγονός που χρήζει περαιτέρω διερεύνηση. Ο διμεταλλικός καταλύτης Ir-Ni/GDC-Pr ήταν αποδοτικότερος από τους μονομεταλλικούς καταλύτες Ni/GDC-Pr και Ir/GDC-Pr, όμως ο διμεταλλικός καταλύτης Ir-Ni/GDC-NR αποδείχθηκε ο πιο δραστήσιμος σε όλη τη διάρκεια της συνεχούς λειτουργίας της αντίδρασης και παρουσίασε αρκετά υψηλά ποσοστά μετατροπής CH_4 και CO_2 , 85% και 89% αντίστοιχα. Οι μονομεταλλικοί καταλύτες Ni/GDC-NR και Ir/GDC-NR είχαν

αρκετά κοντινά ποσοστά μετατροπής. Συγκεκριμένα το ποσοστό της μετατροπής του CH_4 ήταν 68% και 77% αντίστοιχα και του CO_2 77% και 75% αντίστοιχα. Η χρήση του ιριδίου στους καταλύτες συμβάλλει στον εμποδισμό των φαινομένων συσσωμάτωσης και της εναπόθεσης άνθρακα, παρουσιάζει υψηλή ενεργότητα και παράλληλα ευνοεί στην παραγωγή H_2 και CO . Όπως παρατηρήθηκε, και στους δύο διμεταλλικούς καταλύτες Ir-Ni, η προσθήκη μιας ποσότητας ενός ευγενούς μετάλλου, όπως το ιρίδιο, επηρεάζει τον καταλύτη και επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα, βελτιώνοντας τη σταθερότητα και την ενεργότητα του καταλύτη, ενώ ταυτόχρονα αντιστέκεται στην εναπόθεση άνθρακα. Το ίδιο, όμως, δεν ισχύει και για το μονομεταλλικό καταλύτη Ir, ο οποίος δε φάνηκε να είναι το ίδιο αποδοτικός και δραστήσιμος με το διμεταλλικό καταλύτη Ir-Ni. Επιπλέον, από τα πειραματικά αποτελέσματα φάνηκε ότι ο διμεταλλικός καταλύτης Ir-Ni/GDC-NR, βασισμένος σε φορέα που παρασκευάστηκε με την υδροθερμική μέθοδο, είναι ο πιο δραστήσιμος και αποδοτικός από τους υπόλοιπους καταλύτες που εξετάστηκαν, γεγονός που τον καθιστά ευνοϊκό για περαιτέρω έρευνα και μελέτη σε διμεταλλικούς καταλύτες που περιέχουν και ευγενές μέταλλο, όπως το ιρίδιο στη συγκεκριμένη περίπτωση. Συνεπώς, τόσο η ενεργός φάση, δηλαδή η προσθήκη μιας μικρής ποσότητας ενεργού μετάλλου, όσο και η μέθοδος σύνθεσης του φορέα και κατ' επέκταση η μορφολογία που προκύπτει, αποτελούν μια σημαντική παράμετρο για την απόδοση των καταλυτών DRM.

- Παράλληλα μελετήθηκε και η αναλογία των αέριων προϊόντων (H_2/CO), κατά την οποία όμως παρατηρήθηκε απόκλιση από τη μονάδα. Και οι 3 καταλύτες που υποστηρίχθηκαν με φορέα που παρασκευάστηκε με την υδροθερμική μέθοδο, εμφάνισαν αποτελέσματα μεγαλύτερα της μονάδας, επιτυγχάνοντας υψηλότερη εκλεκτικότητα ως προς το H_2 παρά προς το CO . Αντίθετα, οι καταλύτες που υποστηρίχθηκαν με φορέα που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης δεν κατάφεραν να ξεπεράσουν τη μονάδα. Αναφορικά με τα αποτελέσματα της παραγωγικότητας του H_2 και του CO , καθώς και την αναλογία του H_2/CO , φαίνεται να έχουν κάποιο μικρό συστηματικό σφάλμα ανάλυσης, της τάξης του 5%-10%. Αυτό, ίσως, οφείλεται στον τρόπο ολοκλήρωσης των κορυφών του H_2 και του CO των χρωματογραφημάτων που παρουσίαζαν αλληλοεπικάλυψη. Στα παραπάνω αποτελέσματα έγινε χρήση της μεθόδου της εφαπτομένης για το διαχωρισμό των κορυφών, ενώ για μεγαλύτερη ακρίβεια μπορεί να γίνει χρήση της μεθόδου της «αποσυνέλιξης» των κορυφών όλων των χρωματογράφων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

1. «Ατμοσφαιρική ρύπανση: Επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες». Εκδόσεις Κλειδάριθμος 2010. Ιωάννης Γεντεκάκης
2. «Μέθοδοι παρασκευής καταλυτικών δειγμάτων» Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Χημικής Μηχανικής 2, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας
3. «Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη της προσροφητικής ικανότητας νέων υβριδικών οργανικών-ανόργανων πορωδών πυριτικών υλικών». Όλγα Γ. Μακρίδου, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας
4. «Το Βιοαέριο στην Κυκλική Οικονομία». Σωτηρία Γιουλδούρη, Πτυχιακή/Διπλωματική Εργασία, Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, 2021
5. «Φαινόμενο του Θερμοκηπίου» Κατσαφάδος Πέτρος, Μαυροματίδης Ηλίας, Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις, 2015
6. <https://athenslab.gr/diagnostikes-exetaseis/gadolinio-gd-1248>
7. «Προηγμένες τεχνολογίες επεξεργασίας αέριων ρύπων» Σημειώσεις, Παναγιωτοπούλου Παρασκευή, 2021
8. «Αναμόρφωση βιοαερίου σε υποστηριγμένους καταλύτες Ιριδίου: Η επίδραση του CeO_2 στην καταλυτική συμπεριφορά και σταθερότητα» Γ. Γεντεκάκης, Γ. Γούλα, Ι. Μπέτση-Αργυροπούλου, Μ. Χατζησυμεών, Π. Παναγιωτοπούλου, Κ. Κούση, Δ. Κονταρίδης, Μ. Taylor, G. Kyriakou και R.M Lambert, 2016
9. Ανακτήθηκε από: [Ιρίδιο - Βικιπαίδεια \(wikipedia.org\)](https://el.wikipedia.org/wiki/Ιρίδιο)

ΞΕΝΗ

10. «Syngas production via the biogas dry reforming reaction over Ni supported on zirconia modified with CeO_2 or La_2O_3 catalysts» M.A. Goula, N.D. Charisiou, G. Siakavelas, L. Tzounis, I.Tsiaoussis, P. Panagiotopoulou, G.Goula, I.V. Yentekakis (2017)
11. «Support included effects on the Ir Nanoparticles Activity, Selectivity and Stability performance under CO_2 reforming of methane. » Ersi Nikolaraki, Grammatiki Goula, Paraskevi Panagiotopoulou, Martin J. Taylor, Kalliopi Kousi, Georgios Kyriakou, Dimitris I. Kondarides, Richard M. Lambert, Ioannis V. Yentekakis (2021)

12. «A review of recent efforts to promote dry reforming of methane (DRM) to syngas production via bimetallic catalyst formulations» Ioannis V. Yentekakis, Paraskevi Panagiotopoulou, Georgios Artemakis (2021)
13. «A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics» Byron Smith R J , Muruganandam Loganathan and Murthy Shekhar Shantha (2010)
14. «The characterization of purified citrate-coated cerium oxide nanoparticles prepared via hydrothermal synthesis» Matthew L. Hancocka, Robert A. Yokelb, Matthew J. Becka, Julie L. Calahanb, Travis W. Jarrellsb, Eric J. Munsonb, George A. Olaniyana, Eric A. Grulkea
15. «Utilization of Agricultural and Livestock Waste in Anaerobic Digestion (A.D): Applying the Biorefinery Concept in a Circular Economy. » Grigorios Rekleitis, Katherine-Joanne Haralambous, Maria Loizidou, Konstantinos Aravossis.
16. «Dry Reforming of Methane on Ni/Nanorod-CeO₂ Catalysts Prepared by One-Pot Hydrothermal Synthesis: The effect of Ni Content on Structure, Activity and Stability. » Simonetta Tutti, Igor Luisetto, Umberto Pasqual Laverdura and Eleonora Marconi.
17. «Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials» Tiziano Montini, Michele Melchionna, Matteo Monai and Paolo Fornasiero. Department of Chemical and Pharmaceutical Sciences, University of Trieste and ICCOM-CNR and INSTM Trieste Research Units Via L.Giorgieri 1, Italy.
18. «Catalytic properties of ceria and CeO₂-Containing materials» Alessandro Trovarelli, Catalysis Reviews, 38:4, 439-520, DOI: 10.1080/01614949608006464
19. «How green is blue hydrogen? » Robert W. Howarth, Mark Jacobson, doi.org/10.1002/ese3.956 , 2021
20. «Studying the stability of Ni supported on modified with CeO₂ alumina catalysts for the biogas dry reforming reaction.» N.D. Charisiou, A. Iordanidis, K. Polychronopoulou, I. V. Yentekakis, M. A. Goula
21. «Dry reforming of methane: catalytic performance and stability of Ir catalysts supported on γ -Al₂O₃, Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{2- δ} (YSZ) or Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2- δ} (GDC) supports.» I.V. Yentekakis, G. Goula, P. Panagiotopoulou, A. Katsoni, E. Diamadopoulos, D. Mantzavinos, A. Delimitis, , 2015.
22. «Stabilization of catalyst particles against sintering on oxide supports with high oxygen ion lability exemplified by Ir-catalysed decomposition of N₂O» I.V. Yentekakis, , G. Goula, , P. Panagiotopoulou, S. Kampouri, M.J. Taylor, G. Kyriakou, R.M. Lambert, 2016.
23. «Ir-catalyzed nitrous oxide (N₂O) decomposition: Effect of the Ir particle size and metal-support interactions.» Yentekakis, I.V., Goula, G., Kampouri, S., Betsi-Argyropoulou, I., Panagiotopoulou, P., Taylor, M.J., Kyriakou, G., Lambert, R.M., 2018.
24. «Oxidative thermal sintering and redispersion of Rh nanoparticles on supports with high oxygen ion lability.» Goula, G., Botzolaki, G., Osatiashtiani, A., Parlett, C.M.A., Kyriakou, G., Lambert, R.M., Yentekakis, I.V., 2019.
25. «Effect of Alkali Promotes (K) on Nitrous Oxide Abatement Over Ir/AL₂O₃ Catalyst» E.Papista. E.Pachatouridou, M.A. Goula, G.E. Marnellos, E.Iliopoulou, M.Konsolakis, I.V Gentekakis, 2016

26. «Catalysis for Sustainability: Goals, Challenges, and Impacts» by C. Pak and S. Chatterjee. Chemical Reviews, Vol. 118, No. 2, pp. 958-1013, 2018.
27. «Catalytic Converters for Automotive Emissions Control» by G. J. Hutchings. Catalysis Today, Vol. 150, No. 1-2, pp. 2-10, 2010.
28. «Catalysis for Renewable Energy Production» by A. Corma and H. Garcia. ACS Catalysis, Vol. 1, No. 7, pp. 805-819, 2011.
29. «Heterogeneous Catalysis for Water Remediation» by V. S. Batista, A. F. Silva, and J. L. Figueiredo. Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 202, pp. 537-562, 2017.

ΠΗΓΕΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Encyclopedia Britannica, 'Greenhouse effect'. Ανακτήθηκε από:
<https://www.britannica.com/science/greenhouse-effect>

Εικόνα 2: Global greenhouse gas emissions and warming scenarios. Ανακτήθηκε από:
[CO₂ and Greenhouse Gas Emissions - Our World in Data](#)

Εικόνα 3: CO₂ emissions, 2021. Ανακτήθηκε από: ourworldindata.org

Εικόνα 4: 'CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models.' Thomas R. Anderson, Ed Hawkins and Philip D. Jones

Εικόνα 5: Methane emissions, 2021. Ανακτήθηκε από: ourworldindata.org

Εικόνα 6: Ειδικά Κεφάλαια Παραγωγής Ενέργειας. Ενότητα 5(β): Κυψέλες καυσίμου. Γεώργιος Μαρνέλλος. Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

Εικόνα 7: «A review of recent efforts to promote dry reforming of methane (DRM) to syngas production via bimetallic catalyst formulations» Ioannis V. Yentekakis, Paraskevi Panagiotopoulou, Georgios Artemakis (2021)

Εικόνα 8: «Effect of support oxygen storage capacity on the catalytic performance of Rh nanoparticles for CO₂ reforming of methane», Ioannis V. Yentekakis, Grammatiki Goulaa, 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, 2019