



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ**  
**ΚΑΙΝΟΤΟΜΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΓΙΑ**  
**ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

της

**Όλγας Α. Μπερεκετίδου**

Υποβληθείσα στο  
Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών  
του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας

**ΚΟΖΑΝΗ, 2011**

# **ΑΝΑΠΤΥΞΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙΝΟΤΟΜΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ**

**Διδακτορική Διατριβή**

της **Όλγας Α. Μπερεκετίδου, Διπλ. Χημικό Μηχανικό Α.Π.Θ.**

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας

**Επιβλέπων Καθηγητής: Ευστάθιος Κικιανίδης**

Καθηγητής Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής  
Μακεδονίας

**Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:**

Ε.Κικιανίδης: Καθηγητής (Π.Δ.Μ.)

Γ.Μαρονέλλος: Επικ. Καθηγητής (Π.Δ.Μ.)

Μ. Γούλα: Επικ. Καθηγήτρια (ΤΕΙ.Δ.Μ.)

**Μέλη Επταμελούς Επιτροπής:**

Ε. Κικιανίδης: Καθηγητής (Π.Δ.Μ.)

Γ.Μαρονέλλος: Επικ. Καθηγητής (Π.Δ.Μ.)

Μ. Γούλα: Επικ. Καθηγήτρια (ΤΕΙ.Δ.Μ.)

Χ. Κορδούλης: Καθηγητής (Π.ΠΑΤΡΩΝ)

Α. Λεμονίδου: Καθηγήτρια (Α.Π.Θ.)

Σ. Βουτετάκης: Ερευνητής Α' (ΙΤΧΗΔ/ΕΚΕΤΑ)

Κ. Μπουρίκας: Λέκτορας (Ε.Α.Π.)

*Αφιερώνεται  
στην Άννα*

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας σε συνεργασία με το Εργαστήριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Περιβαλλοντικής Κατάλυσης του Τμήματος Τεχνολογιών Αντιρρύπανσης του Τ.Ε.Ι. Δυτικής Μακεδονίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον επιβλέποντα καθηγητή μου **κ. Ευστάθιο Κικινιόδη**, τόσο για τις πολύτιμες συμβουλές και κατευθύνσεις του, όσο και για την άριστη συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια. Η συμβολή του ήταν καθοριστική στην επιτυχή ολοκλήρωση της συγκεκριμένης διατριβής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή **κ. Γεώργιο Μαργέλλο**, μέλος της τριμελούς μου συμβουλευτικής επιτροπής, για τις συμβουλές που πρόθυμα μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διατριβής.

Ευχαριστώ ιδιαίτερος την Επίκουρο Καθηγήτρια **κ. Μαρία Γούλα**, μέλος της τριμελούς μου συμβουλευτικής επιτροπής, για την επιστημονική καθοδήγηση που μου παρείχε και την αρμονική μας συνεργασία, παράγοντες που συντέλεσαν στην επιτυχή ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής.

Ευχαριστώ τα Μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής, τον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών **κ. Χρήστο Κορδούλη**, την Καθηγήτρια του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης **κ. Αγγελική Λεμονίδου**, τον Ερευνητή Α' του Ινστιτούτου Τεχνικής Χημικών Διεργασιών του ΕΚΕΤΑ **κ. Σπυρίδων Βουτετάκη**, και τον Λέκτορα της Σχολής Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας του Ελληνικού Ανοικτού Πανεπιστημίου **κ. Κυριάκο Μπουρία**, για την ευγένεια και προθυμία που έδειξαν να συμμετάσχουν στην επταμελή Εξεταστική Επιτροπή.

Επιπλέον, θα ήθελα θερμά να ευχαριστήσω τον **κ. Δημήτριο Αβραάμ**, Δρ. Χημικό Μηχανικό, για τις πολύτιμες συμβουλές του, την καθοδήγησή του, την ηθική υποστήριξή του, την υπομονή του και τη συμβολή του στο πέρας της διατριβής.

Ευχαριστώ όλους όσους εργάστηκαν στο Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διαργασιών (ΙΤΧΗΔ/ΕΚΕΤΑ) για τη διεξαγωγή των τεχνικών χαρακτηρισμού των καταλυτικών δειγμάτων, αλλά και την εταιρία ΕΛΒΙΟ Α.Ε. για την κατασκευή της μονάδας καταλυτικών δοκιμών και συγκεκριμένα τον **κ. Θωμά Χαλκίδη**, Δρ. Χημικό Μηχανικό, για την προθυμία του να προσφέρει πολύτιμες κατευθύνσεις σχετικά με την πειραματική διαδικασία.

Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τους γονείς μου Αντώνη και Ελένη, για την συμπαράσταση και την υπομονή τους, αλλά και για τη στήριξη που μου παρείχαν όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στο σύζυγό μου Δημήτρη, ο οποίος πάντα δίπλα μου με αγάπη, υπομονή, θυσίες, χαμόγελο και εμπιστοσύνη συνέβαλε καθοριστικά στην ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής, ενώ μου χάρισε το μεγαλύτερο δώρο ζωής που ακούει στο όνομα...Άννα!

Όλγα Α. Μπερεκετίδου

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή με τίτλο «Ανάπτυξη, Χαρακτηρισμός και Αξιολόγηση Καινοτόμων Καταλυτικών Συστημάτων για την Παραγωγή Υδρογόνου από Βιοκάσιμα», μελετάται η δυνατότητα αναμόρφωσης βιοκαυσίμων, και συγκεκριμένα του βιοαερίου, με σκοπό την παραγωγή μίγματος πλούσιου σε υδρογόνο. Τις τελευταίες δεκαετίες, η «ενίσχυση» του φαινομένου του θερμοκηπίου και η κλιματική αλλαγή που συνδέονται άμεσα με τη χρήση των ορυκτών καυσίμων για παραγωγή ενέργειας, οδήγησαν τους επιστήμονες σε εναλλακτικές τεχνολογίες που παρουσιάζουν το χαρακτηριστικό να συνδυάζουν τη μαζική παραγωγή ενέργειας με την ανανεωσιμότητα και την αειφορία. Οι τελευταίες, γνωστές ως ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, έρχονται να δώσουν λύση τόσο στην προστασία του περιβάλλοντος λόγω της μηδενικής επίδρασης σε επίπεδο εκπομπών σε ρύπους, όσο και στη χρήση ανεξάντλητων πηγών ενέργειας. Με βάση τα παραπάνω, οι ερευνητικές προσπάθειες στον τομέα της ενέργειας επικεντρώνονται στην παραγωγή καυσίμων που προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές. Η παρούσα διατριβή αποτελεί τμήμα της ερευνητικής δραστηριότητας που αφορά την παραγωγή του υδρογόνου ως φορέα ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές και συγκεκριμένα από τη βιομάζα. Το υδρογόνο ως καύσιμο έχει το πλεονέκτημα ότι δεν παράγει ρυπαντικές ουσίες για την ατμόσφαιρα κατά την παραγωγή ενέργειας, ενώ τα κελιά καυσίμου αποδίδουν πολύ μεγαλύτερη απόδοση σε σχέση με τις συμβατικές μηχανές εσωτερικής καύσης. Όταν δε το υδρογόνο προέρχεται από τη βιομάζα, οι εκπομπές στην ατμόσφαιρα σε διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) είναι μηδενικές, αφού το ισοζύγιο του άνθρακα παραμένει κλειστό, μη επιβαρύνοντας έτσι το φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου είναι εφικτή από θερμοδυναμικής απόψεως και ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες της τάξεως των 700 - 900°C. Η διεργασία στοχεύει στην αξιοποίηση δύο βασικών «αερίων του θερμοκηπίου», το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) και το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), προς παραγωγή μίγματος πλούσιου σε υδρογόνο, γεγονός που την καθιστά ιδιαίτερα σημαντική από περιβαλλοντικής πλευράς. Επιπρόσθετα, η μετατροπή δύο φθηνών και σε αφθονία υλικών (μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα) σε χρήσιμα προϊόντα αποτελεί βασικό τμήμα της έρευνας στον τομέα της περιβαλλοντικής κατάλυσης.

Υποστηριζόμενοι καταλύτες νικελίου διεσπαρμένοι σε φορείς μεταλλικών οξειδίων, ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) αξιολογήθηκαν αναφορικά με την καταλυτική τους συμπεριφορά στην αντίδραση αναμόρφωσης μοντέλου καθαρού βιοαερίου με σύσταση τροφοδοσία 60% σε μεθάνιο και 40% σε διοξείδιο του άνθρακα.

Οι πλέον υποσχόμενοι καταλύτες δοκιμάστηκαν σε ρεαλιστικές συνθήκες σε δομημένη μορφή (πελλέτες), γεγονός που καθιστά τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών άμεσα για εφαρμογή.

Συγκεκριμένα, διερευνήθηκε η επίδραση της μεθόδου παρασκευής των καταλυτών στην ενεργότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα στην αντίδραση αναμόρφωσης του βιοαερίου, ενώ αναπτύχθηκε θεωρητικό μοντέλο πρόβλεψης της κατανομής της συγκέντρωσης των ιόντων μετάλλου στην επιφάνεια φορέα σε μορφή κυλινδρικών τεμαχιδίων, με στόχο τη σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων. Επιπλέον, η βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς στηριζόμενων σε αλουμίνα καταλυτών νικελίου πραγματοποιήθηκε μέσω ελέγχου της μεθόδου παρασκευής, αλλά και της ευεργετικής δράσης του οξειδίου του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ), που οδήγησαν σε μεγιστοποίηση της ενεργότητας, δραστηριότητας και του χρόνου ζωής του καταλύτη.

Όλοι οι καταλύτες νικελίου που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, είναι ιδιαίτερα ενεργοί και σταθεροί στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος 700 - 900°C. Η προσθήκη του οξειδίου του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ) στον φορέα αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) βελτιώνει σημαντικά την ενεργότητά τους στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου, ενισχύοντας τη διασπορά του μετάλλου στην επιφάνεια του φορέα και επιβεβαιώνοντας τη βιβλιογραφία ότι σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (800 - 1000°C) χρησιμοποιώντας οξείδιο του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ), οι αντιδράσεις που σχετίζονται με την εναπόθεση άνθρακα παρεμποδίζονται από τις αντιδράσεις του  $\text{CH}_4$  και του  $\text{CO}$  με το πλεγματικό οξυγόνο στην επιφάνεια του δημητρίου, προς σχηματισμό  $\text{H}_2$  και  $\text{CO}_2$ , γεγονός που δεν ευνοεί θερμοδυναμικά την εναπόθεση άνθρακα και οδηγεί σε αυξημένη παραγωγή υδρογόνου, αλλά και μείωση του παραγόμενου  $\text{CO}$ . Ιδιαίτερη σημασία έχει το γεγονός ότι η τιμή του λόγου  $\text{H}_2/\text{CO}$  αυξάνεται σημαντικά με την προσθήκη του  $\text{CeO}_2$  στο υπόστρωμα, από 0.55 (χωρίς  $\text{CeO}_2$ ) σε 0.65 (προσθήκη 10%  $\text{CeO}_2$ ) και σε 1.3 (προσθήκη 20%  $\text{CeO}_2$ ).

Αυξάνοντας το ποσοστό της δραστηρικής ουσίας από 7 σε 15% κ.β. σε νικέλιο, οι μετατροπές μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα, όπως και η απόδοση σε υδρογόνο, αυξάνονται κυρίως σε εύρος θερμοκρασιών 800 - 900°C, λόγω υψηλότερης περιεκτικότητας σε δραστηρή ουσία στο καταλυτικό σύστημα. Παράλληλα, οι τιμές των ειδικών επιφανειών των υποστηριγμένων καταλυτών φανερώνουν ότι η ειδική επιφάνεια του φορέα δεν επηρεάζεται σημαντικά όταν η ποσότητα του προστιθέμενου μετάλλου είναι μικρή (6, 7% κ.β.), ενώ, αντίθετα, μειώνεται με την προσθήκη μεγαλύτερων ποσοτήτων μετάλλου (15, 16%κ.β.).

Επιπλέον, όσο μεγαλύτερη είναι η φόρτιση του καταλύτη, τόσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των σχηματιζόμενων κρυσταλλιτών του μετάλλου, και επομένως μικρότερη είναι και η διασπορά του μετάλλου στο φορέα.

Με στόχο την ανάπτυξη βελτιωμένων καταλυτών με μακροκατανομές της δραστικής ουσίας σε καταλυτικά τεμαχίδια φορέα, αναπτύχθηκε και μια νέα τεχνική, που ονομάστηκε «συνδυασμένη μέθοδος *edf-wet*», η οποία αποτελεί μια τροποποίηση της τεχνικής ισορροπίας εναπόθεσης-διάθησης (*edf*) που χρησιμοποιείται για την παρασκευή στηριγμένων καταλυτών με υψηλή διασπορά δραστικής ουσίας, σε συνδυασμό με την τεχνική του υγρού εμποτισμού (*wet impregnation*) που χρησιμοποιείται ευρέως στην ετερογενή κατάλυση. Οι καταλύτες με περιφερειακή κατανομή νικελίου στην επιφάνεια της αλουμίνας, παρουσιάζουν υψηλότερες μετατροπές αντιδρώντων και υψηλότερο λόγο  $H_2/CO$  στο τελικό προϊόν, και κυρίως στην περίπτωση που η φόρτιση σε νικέλιο είναι χαμηλή (της τάξης του 7% κ.β.), ενώ στην περίπτωση της υψηλής φόρτισης σε νικέλιο, η δραστικότητα δεν φαίνεται να επηρεάζεται ιδιαίτερα από το είδος της μακροκατανομής.

Επιπρόσθετα, με στόχο την πρόβλεψη των μακροκατανομών της δραστικής ουσίας στην επιφάνεια του φορέα, αναπτύχθηκε θεωρητικό μοντέλο πρόβλεψης της μακροκατανομής της συγκέντρωσης της δραστικής ουσίας στην επιφάνεια καταλυτικού τεμαχιδίου, με στόχο τη σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων. Το μοντέλο εφαρμόστηκε στην εναπόθεση νικελίου (Ni) σε γ-αλουμίνα κατά την οποία τα ενεργά ιόντα προσροφούνται και αντιδρούν με τις ενεργές θέσεις της γ-αλουμίνας και προβλέφθηκε ότι στις συνθήκες της πειραματικής διαδικασίας παρασκευάζονται καταλύτες με περιφερειακές κατανομές νικελίου (Ni) σε  $pH=7.0$  και ομοιόμορφες σε  $pH=4.5$  σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Όλα τα παραπάνω συνηγορούν την πλέον σημαντική πρωτοτυπία της διατριβής η οποία συνίσταται στη σύνθεση ενεργών και σταθερών καταλυτικών υλικών με υψηλές αποδόσεις σε υδρογόνο και μηδαμινή εναπόθεση άνθρακα, ένα από τα βασικότερα προβλήματα της διεργασίας της αναμόρφωσης. Τέλος, η σύνθεση των καταλυτών με διαφορετικές μεθόδους, η επίτευξη των μακροκατανομών του νικελίου στην επιφάνεια της αλουμίνας και η πρόβλεψη των κατανομών μέσω θεωρητικού μοντέλου, ενισχύουν ακόμη περισσότερο την καινοτομία της διατριβής στον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης.



## ABSTRACT

In the present thesis, by the title ‘Synthesis, characterization and evaluation of innovative catalytic systems for hydrogen production from biogas’, is investigated the process of reforming reaction of biofuels, such as biogas, for a production of a gas stream rich to hydrogen. During the past decades, the greenhouse effect and the climate change, resulting basically from the use of fossil fuels for energy production, lead to the need of new sources of energy. Renewable energy sources are related to much lower production of greenhouse gases and at the same time they are naturally replenished. As a result, current worldwide research activities focus on the production of fuels from renewable sources. The present thesis is a part of the above mentioned research activity and focuses on the production of hydrogen as an energy carrier from renewable sources and especially from biomass. Hydrogen has the significant advantage of producing no air or other pollutants in its transformation to energy, while fuel cells, which operate primarily on hydrogen, offer enhanced efficiency in power generation. However, real environmental benefits are linked to the ability to produce hydrogen from biomass, with no net production of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>).

The dry reforming reaction of biogas is entirely feasible from the thermodynamic point of view, favored at high temperatures, at the range of 700 - 900<sup>0</sup>C. The whole process is aiming the usage of two main greenhouse gases, methane (CH<sub>4</sub>) and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) for the production of gas stream rich to hydrogen. Thus, the process is important from the environmental point of view. Moreover, the reformation of two abundant compounds (methane and carbon dioxide) to useful products is a basic part of research in the field of environmental catalysis. A variety of nickel catalysts supported on metal oxide carriers (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) were tested under conditions of dry reforming of clean model biogas (60% methane and 40% carbon dioxide). All the promising catalysts were tested in realistic conditions in the form of pellets, leading to experimental results for direct application in the future.

The effect of the different method on catalyst preparation to the activity, selectivity and stability towards the reforming reaction of biogas, was also investigated, whereas a theoretical model predicting the active metal species macro-distribution on cylindrical  $\gamma$ -alumina extrudates was developed, in order to compare theoretical model predictions and experimental data.

Moreover, the improvement of the catalytic performance of the supported on alumina nickel catalysts, was accomplished through the control of the catalyst preparation method and the addition of cerium oxide ( $\text{CeO}_2$ ), that lead to the maximization of the activity, efficiency and life time of the innovative catalysts.

Ni-based catalysts present high activity and stability as a function of time on stream to the dry reforming reaction of biogas at the temperature range of 700 - 900<sup>0</sup>C. Doping of  $\text{CeO}_2$  as an additive promoter on  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  improves the dry reforming activity as well as the nickel dispersion at the support's surface. According to the literature (800 - 1000<sup>0</sup>C), by applying  $\text{CeO}_2$ , the major pathways for carbon formation could be inhibited by the redox reactions between methane and carbon monoxide (produced during the dry reforming process) with the lattice oxygen ( $\text{O}_x$ ) at  $\text{CeO}_2$  surface (forming hydrogen and carbon dioxide), resulting in an increasing hydrogen production and minimizing the production of CO. It is noteworthy, that the  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratio increases significantly increasing the ceria loading at the support, from 0.55 (without  $\text{CeO}_2$ ) to 0.65 (10%  $\text{CeO}_2$  at the support) and 1.3 (20%  $\text{CeO}_2$  at the support).

Increasing the metal loading from 7 to 15wt% Ni, methane and carbon dioxide conversions, as the hydrogen yield, increase at 800 - 900<sup>0</sup>C temperature range, due to higher concentration of the active phase in the resulted catalyst. Furthermore, the specific surface areas of the supported catalysts reveal that the surface area of the support is basically affected at high metal loadings (15 or 16wt %). Additionally, an increase in the nickel loading increases the nickel crystalline size, thus resulting in a decrease in the nickel dispersion on alumina.

Aiming the synthesis of improved catalysts with micro distributions of the active phase on catalyst extrudates, a new technique (combined edf-wet) was developed, which is a modification of the Equilibrium Deposition Filtration method (EDF) that is used for supported catalysts preparation with high metal dispersion, in combination with the wet impregnation method, which is mainly used in heterogeneous catalysis.

The catalysts with an egg-shell nickel micro distribution, showed higher reactant conversions and higher  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratios at the final product, especially in low metal loading (7wt %), compared to the catalysts with high metal loading, where the activity is not influenced by the type of micro distribution.

Moreover, aiming the prediction of the active phase micro distribution at the support's surface, a theoretical model was developed, which predicts the active phase micro distribution at catalytic extrudates and the predicted results were compared with the experimental results. The model was applied in the impregnating process for nickel supported on cylindrical  $\gamma$ -alumina extrudates catalysts preparation where the active ions are adsorbed at the active sites of alumina, and was predicted that at specific experimental conditions, catalytic materials with nickel egg-shell micro distributions are developed at  $pH=7.0$  and nickel uniform micro distributions are developed at  $pH=4.5$ , in agreement with the experimental results.

All the above constitute the most important originality of the thesis, which is summed up to the synthesis of active and stable catalytic materials with high hydrogen yields and low carbon deposition, which is a major drawback of the reforming process. Finally, catalyst development with different preparation techniques, the nickel micro distributions on alumina and the development of a theoretical model for the prediction of the micro distributions of the active phase, enhance the innovation of the thesis in the field of heterogeneous catalysis.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ**

1.1	Εισαγωγή.....	1
1.2	Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας-Βιομάζα.....	10
1.3	Ενεργειακή Αξιοποίηση της Βιομάζας .....	13
1.4	Βιοκαύσιμα.....	15
1.5	Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα.....	18
1.5.1	Υδρογόνο: Το καύσιμο του μέλλοντος.....	18
1.5.2	Οφέλη της χρήσης υδρογόνου.....	22
1.5.3	Η βιομάζα ως πρώτη ύλη για την παραγωγή υδρογόνου.....	23
1.6	Το βιοαέριο ως φορέας ενέργειας μέσω παραγωγής υδρογόνου.....	30
1.6.1	Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.....	30
1.6.2	Παραγωγή υδρογόνου από το βιοαέριο.....	33
1.6.3	Τρόποι εμπλουτισμού του μίγματος σε υδρογόνο .....	37
1.6.3.1	<i>Δέσμευση του CO<sub>2</sub></i> .....	37
1.6.3.2	<i>Απομάκρυνση του CO από το ρεύμα των προϊόντων.....</i>	38
1.7	Χρήση του υδρογόνου σε κελιά καυσίμου για παραγωγή ενέργειας .....	39
1.7.1	Τα κελιά καυσίμου.....	39
1.7.2	Τύποι κελιών/στοιχείων καυσίμου.....	41
1.8	Η οικονομία του υδρογόνου.....	44
1.9	Εκτιμήσεις για τη δυνατότητα αξιοποίησης των ΑΠΕ στην Ελλάδα.....	47
1.10	Βιβλιογραφία.....	51

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>: Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΞΗΡΗΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ  
(DRY REFORMING)**

2.1	Εισαγωγή.....	55
2.2	Η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (methane dry reforming).....	56
2.2.1	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου.....	56
2.2.2	Η χημεία της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου.....	57
2.2.3	Μελέτη της κινητικής και του μηχανισμού της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου.....	58

2.2.4	Αιτίες απενεργοποίησης της καταλυτικής επιφάνειας.....	62
2.2.5	Καταλύτες για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου.....	64
<b>2.3</b>	<b>Η (ξηρή) αναμόρφωση του βιοαερίου (biogas reforming).....</b>	<b>79</b>
2.3.1	Γενικά .....	79
2.3.2	Θερμοδυναμική ανάλυση της αντίδρασης αναμόρφωσης του βιοαερίου- Υπολογισμός της σύστασης του μίγματος ισορροπίας με τη μέθοδο ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs.....	81
2.3.3	Καταλύτες για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου.....	86
<b>2.4</b>	<b>Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής.....</b>	<b>89</b>
<b>2.5</b>	<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>91</b>

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

<b>3.1</b>	<b>Εισαγωγή.....</b>	<b>95</b>
<b>3.2</b>	<b>Μέθοδοι παρασκευής φορέων και καταλυτών.....</b>	<b>95</b>
3.2.1	Θεωρητικό υπόβαθρο .....	95
3.2.1.1	Βασικές έννοιες.....	96
3.2.1.2	Στηριζόμενοι καταλύτες .....	98
3.2.1.3	Το υπόστρωμα αλουμίνα ( $Al_2O_3$ ) .....	99
3.2.1.4	Κριτήρια επιλογής καταλυτικών τεμαχιδίων .....	103
3.2.1.5	Η τεχνική του εμποτισμού.....	103
3.2.1.6	Η τεχνική της ισορροπίας εναπόθεσης-διήθησης ( <i>edf</i> ) .....	104
3.2.1.7	Μακροκατανομές της δραστηκής φάσης.....	106
3.2.2	Παρασκευή φορέων και καταλυτών.....	107
3.2.2.1	Το υπόστρωμα ( $\gamma-Al_2O_3$ ) του καταλυτικού συστήματος.....	107
3.2.2.2	Παρασκευή του υποστρώματος $CeO_2-Al_2O_3$ .....	108
3.2.2.3	Παρασκευή στηριζόμενων καταλυτών νικελίου με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού.....	108
3.2.2.4	Παρασκευή μακροκατανομών νικελίου με την «συνδυασμένη μέθοδο <i>edf-wet</i> ».....	108

<b>3.3 Τεχνικές χαρακτηρισμού φορέων και καταλυτών</b> .....	<b>110</b>
3.3.1 Μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας – Μέθοδος BET.....	<b>110</b>
3.3.2 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD).....	<b>114</b>
3.3.3 Φασματοφωτομετρία εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP).....	<b>118</b>
3.3.4 Ηλεκτρονικά μικροσκόπια.....	<b>120</b>
<b>3.4 Πειράματα Καταλυτικής Αξιολόγησης</b> .....	<b>124</b>
3.4.1 Πειραματική διάταξη .....	<b>124</b>
3.4.2 Πειραματική διαδικασία.....	<b>127</b>
3.4.3 Μεθοδολογία ανάλυσης.....	<b>128</b>
3.4.3.1 <i>Αέρια χρωματογραφία</i> .....	<b>128</b>
3.4.3.2 <i>Ανάλυση προϊόντων αντίδρασης –</i> <i>Παράμετροι της αντίδρασης αναμόρφωσης του βιοαερίου</i> .....	<b>129</b>
<b>3.5 Βιβλιογραφία</b> .....	<b>133</b>

#### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>: ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΜΑΚΡΟΚΑΤΑΝΟΜΩΝ ΤΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ**

4.1 Εισαγωγή.....	135
4.2 Ανάπτυξη των εξισώσεων μαθηματικής προτυποποίησης του εμποτισμού.....	139
4.3 Αδιαστατοποίηση των εξισώσεων του θεωρητικού μοντέλου .....	144
4.4 Εφαρμογή του μοντέλου στην εναπόθεση νικελίου (Ni) σε γ-αλουμίνα .....	146
4.5 Εκτίμηση του θεωρητικού μοντέλου .....	151
4.6 Βιβλιογραφία .....	157

#### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>: Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΞΗΡΗΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ**

5.1 Εισαγωγή .....	159
5.2 Χαρακτηρισμός φορέων και καταλυτών .....	159
5.2.1 Μέτρηση της φόρτισης του μετάλλου.....	160
5.2.2 Μέτρηση της ειδικής επιφάνειας φορέων και καταλυτών.....	160
5.2.3 Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των καταλυτών .....	162
5.2.4 Μέτρηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών των καταλυτικών δειγμάτων .....	165
5.2.5 Μελέτη της μακροκατανομής της δραστικής ουσίας στους καταλύτες .....	169

5.3	Αξιολόγηση των καταλυτικών συστημάτων.....	176
5.3.1	Επίδραση της φόρτισης του μετάλλου .....	177
5.3.2	Επίδραση της προσθήκης του CeO <sub>2</sub> στο υπόστρωμα γ-αλουμίνα.....	183
5.3.3	Επίδραση της μεθόδου παρασκευής στην καταλυτική συμπεριφορά.....	192
5.4	Υπολογισμός του ρυθμού εναπόθεσης άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια κατά τη διάρκεια της αντίδρασης .....	206
5.5	Συμπεράσματα .....	210
5.6	Βιβλιογραφία.....	213
 <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>: ΣΥΝΟΨΗ ΚΑΙ ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ</b>		
6.1	Εισαγωγή .....	215
6.2	Γενικά Συμπεράσματα .....	216
6.3	Προτάσεις για μελλοντική μελέτη.....	219
 <b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ.....</b>		
		<b>221</b>

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>

**Πίνακας 1.1:** Συγκριτικά στοιχεία ενεργειακής πυκνότητας μεταξύ του υδρογόνου και των κυριότερων από τα σημερινά «ενεργειακά» καύσιμα.....20

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>

**Πίνακας 2.1:** Ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου παρουσία στηριζόμενων καταλυτών νικελίου.....71

**Πίνακας 2.2:** Ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου παρουσία στηριζόμενων καταλυτών ευγενών μετάλλων.....73

**Πίνακας 2.3:** Επίδραση του  $CeO_2$  στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου.....79

**Πίνακας 2.4:** Καταλύτες στην αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου.....89

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>

**Πίνακας 3.1:** Φυσικά χαρακτηριστικά του εμπορικού φορέα γ-αλουμίνα της εταιρίας AKZO.....107

**Πίνακας 3.2:** Καταλύτες με διαφορετικές μεθόδους παρασκευής.....110

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>

**Πίνακας 4.1:** Ιδιότητες του διαλύματος εμποτισμού.....147

**Πίνακας 4.2:** Ιδιότητες του καταλυτικού τεμαχιδίου-υποστρώματος.....148

**Πίνακας 4.3:** Σύγκριση παραμέτρων του θεωρητικού μοντέλου με τη βιβλιογραφία.....153

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>

**Πίνακας 5.1:** Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης φρέσκων καταλυτικών δειγμάτων.....160

**Πίνακας 5.2:** Ειδική επιφάνεια των φορέων.....161

**Πίνακας 5.3:** Ειδική επιφάνεια φρέσκων καταλυτικών δειγμάτων.....161

**Πίνακας 5.4:** Μέγεθος κρυσταλλιτών νικελίου στα διάφορα καταλυτικά υλικά.....168



<b>Πίνακας 5.5:</b> Αποτελέσματα τεχνικών χαρακτηρισμού φρέσκιων καταλυτικών δειγμάτων.....	<b>175</b>
<b>Πίνακας 5.6:</b> Ποσοστό εναποτιθέμενου άνθρακα στους καταλύτες, μετά από 5ώρες αντίδρασης στους 860°C υπό συνθήκες ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου.....	<b>207</b>
<b>Πίνακας 5.7:</b> Αποτελέσματα καταλυτικών δοκιμών καταλυτικών δειγμάτων έπειτα από αναγωγή τους με υδρογόνο.....	<b>208</b>

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>

- Εικόνα 5.1:** Ανάλυση δειγμάτων TEM του καταλύτη 7%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C.....165
- Εικόνα 5.2:** Ανάλυση δειγμάτων TEM του καταλύτη 7%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7) έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C.....166
- Εικόνα 5.3:** Ανάλυση δειγμάτων TEM του καταλύτη 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C.....166
- Εικόνα 5.4:** Ανάλυση δειγμάτων TEM του καταλύτη 16%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7) έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C.....166
- Εικόνα 5.5:** Ανάλυση δειγμάτων TEM του καταλύτη 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(4.5) έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C.....167
- Εικόνα 5.6:** Ανάλυση δειγμάτων TEM του καταλύτη 7%Ni/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C.....167
- Εικόνα 5.7:** Εικόνα από SEM που ελήφθηκε από το δείγμα 7%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C.....170
- Εικόνα 5.8:** Εικόνα από SEM που ελήφθηκε από το δείγμα 7%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7) έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C.....170
- Εικόνα 5.9:** Εικόνα από SEM που ελήφθηκε από το δείγμα 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C.....170
- Εικόνα 5.10:** Εικόνα από SEM που ελήφθηκε από το δείγμα 16%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7) έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C.....171
- Εικόνα 5.11:** Εικόνα από SEM που ελήφθηκε από το δείγμα 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(4.5) έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C.....171
- Εικόνα 5.12:** Εικόνα από SEM που ελήφθηκε από το δείγμα 7%Ni/10%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C.....171

**Εικόνα 5.13:** Εικόνα από SEM που ελήφθηκε από το δείγμα 7%Ni/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C.....171

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>

- Σχήμα 1.1:** Ετήσιος παγκόσμιος πληθυσμός και παγκόσμια εκτιμώμενη ζήτηση ενέργειας σε εκατ. τόνους βαρελιού ανά μέρα ισοδύναμου πετρελαίου.....2
- Σχήμα 1.2:** Εκτιμήσεις για την παγκόσμια παραγωγή ορυκτών καυσίμων στο μέλλον.....2
- Σχήμα 1.3:** Μεταβολή της μέσης θερμοκρασίας της γης από το 1860 μέχρι το 2004.....4
- Σχήμα 1.4:** Διάγραμμα μεταβολής των επιπέδων συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα της Γης σε συνάρτηση με τη μεταβολή της μέσης θερμοκρασίας αυτής.....5
- Σχήμα 1.5:** Η διείσδυση των ΑΠΕ στο ενεργειακό ισοζύγιο της χώρας μας έως το 2020...11
- Σχήμα 1.6:** Τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης βιομάζας.....14
- Σχήμα 1.7:** Πυρόλυση βιομάζας για παραγωγή υδρογόνου.....25
- Σχήμα 1.8:** Σύστημα παραγωγής υδρογόνου και μεθανίου από υγρή βιομάζα, σε δύο στάδια.....29
- Σχήμα 1.9:** Περιγραφή της αρχής λειτουργίας των κελιών καυσίμου.....40
- Σχήμα 1.10:** Σύγκριση της απόδοσης των διάφορων συστημάτων παραγωγής ενέργειας...41
- Σχήμα 1.11:** Ανάπτυξη συστημάτων παραγωγής υδρογόνου και ενέργειας.....50

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>

- Σχήμα 2.1:** Προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα σε καταλύτη Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....61
- Σχήμα 2.2:** Σύσταση του μίγματος ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για μοριακό λόγο CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5.....82
- Σχήμα 2.3:** Θερμοδυναμική σύσταση του μίγματος ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για μοριακό λόγο CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.0 σε ατμοσφαιρική πίεση.....84
- Σχήμα 2.4:** Θερμοδυναμική σύσταση του μίγματος ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για μοριακό λόγο CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.3 σε ατμοσφαιρική πίεση.....84

**Σχήμα 2.5:** Προβλεπόμενη κατανομή του μίγματος ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για την ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου.....85

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>**

**Σχήμα 3.1:** Η δομή του σπινελίου.....100

**Σχήμα 3.2:** Επιφανειακή δομή γ-αλουμίνας.....101

**Σχήμα 3.3:** Διαφασική περιοχή «τεμαχιδίου φορέα – υδατικού διαλύματος» σε τρεις περιοχές pH.....103

**Σχήμα 3.4:** Σχηματική διάταξη συσκευής μέτρησης ειδικών επιφανειών.....112

**Σχήμα 3.5:** Περιθλαση ακτίνων X από κρύσταλλο.....115

**Σχήμα 3.6:** Σχηματική απεικόνιση της διάταξης περιθλασίμετρου ακτίνων X.....116

**Σχήμα 3.7:** Σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτόμετρου ειπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, (α) με μονοχρωμάτορα και (β) με πολυχρωμάτορα.....119

**Σχήμα 3.8:** Σχηματική αναπαράσταση των αλληλεπιδράσεων των ηλεκτρονίων μιας δέσμης ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου με το προς μελέτη δείγμα.....120

**Σχήμα 3.9:** Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.....121

**Σχήμα 3.10:** Σχηματική αναπαράσταση ενός TEM.....123

**Σχήμα 3.11:** Διάγραμμα ροής συστήματος διεξαγωγής καταλυτικών δοκιμών.....126

**Σχήμα 3.12:** Πειραματική διάταξη αέριου χρωματογράφου, GC.....128

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>**

**Σχήμα 4.1:** Σύστημα πολλαπλών φάσεων α, β, γ.....140

**Σχήμα 4.2:** Σχηματική απεικόνιση προσρόφησης μετάλλου.....149

**Σχήμα 4.3:** Σύγκριση θεωρητικών και πειραματικών κατανομών του νικελίου σε γ-αλουμίνα σε pH=7.0 για τον καταλύτη 16%κ.β. σε νικέλιο (C°=0.34M).....151

**Σχήμα 4.4:** Σύγκριση θεωρητικών και πειραματικών κατανομών του νικελίου σε γ-αλουμίνα σε pH=4.5 για τον καταλύτη 15%κ.β. σε νικέλιο (C°=0.34M).....152

**Σχήμα 4.5:** Σύγκριση θεωρητικών και πειραματικών κατανομών του νικελίου σε γ-αλουμίνα σε pH=7.0 για τον καταλύτη 6%κ.β. σε νικέλιο ( $C^{\circ}=0.17M$ ).....152

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>**

**Σχήμα 5.1:** Φάσμα XRD που ελήφθηκε από το δείγμα 7%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C.....162

**Σχήμα 5.2:** Φάσμα XRD που ελήφθηκε από το δείγμα 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7) έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C.....162

**Σχήμα 5.3:** Φάσμα XRD που ελήφθηκε από το δείγμα 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C.....163

**Σχήμα 5.4:** Φάσμα XRD που ελήφθηκε από το δείγμα 16%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7) έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C.....163

**Σχήμα 5.5:** Φάσμα XRD που ελήφθηκε από το δείγμα 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(4.5) έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C.....163

**Σχήμα 5.6:** Φάσμα XRD που ελήφθηκε από τα δείγματα 7%Ni/10%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet και 7%Ni/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet έπειτα από πύρωσή τους σε θερμοκρασία 800°C.....164

**Σχήμα 5.7:** Κατανομή του νικελίου κατά μήκος της διαμέτρου του καταλυτικού τεμαχιδίου 16%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7) σε pH=7.0 έπειτα από πύρωσή του σε θερμοκρασία 800°C, σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα της ανάλυσης SEM.....173

**Σχήμα 5.8:** Κατανομή του νικελίου κατά μήκος της διαμέτρου του καταλυτικού τεμαχιδίου 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(4.5) σε pH=4.5 έπειτα από πύρωσή του σε θερμοκρασία 800°C, σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα της ανάλυσης SEM.....173

**Σχήμα 5.9:** Κατανομή του νικελίου κατά μήκος της διαμέτρου του καταλυτικού τεμαχιδίου 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7) σε pH=7.0 έπειτα από πύρωσή του σε θερμοκρασία 800°C, σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα της ανάλυσης SEM.....173

**Σχήμα 5.10:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ), της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ) και του λόγου H<sub>2</sub>/CO συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης στην ισορροπία, για μοριακή αναλογία στην είσοδο CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5.....176

<b>Σχήμα 5.11:</b> Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ) και της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ), συναρτήσε της θερμοκρασίας αντίδρασης για τον καταλύτη 7%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet.....	<b>177</b>
<b>Σχήμα 5.12:</b> Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ) και της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ), συναρτήσε της θερμοκρασίας αντίδρασης για τον καταλύτη 15%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet.....	<b>178</b>
<b>Σχήμα 5.13:</b> Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ) και της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ), συναρτήσε της θερμοκρασίας αντίδρασης για τους καταλύτες 7-15% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet.....	<b>179</b>
<b>Σχήμα 5.14:</b> Κατανομή των προϊόντων αντίδρασης, συναρτήσε του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 7%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet.....	<b>180</b>
<b>Σχήμα 5.15:</b> Κατανομή των προϊόντων αντίδρασης, συναρτήσε του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 15%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet.....	<b>181</b>
<b>Σχήμα 5.16:</b> Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ), της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ) και του λόγου H <sub>2</sub> /CO συναρτήσε του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 7%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet.....	<b>181</b>
<b>Σχήμα 5.17:</b> Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ), της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ) και του λόγου H <sub>2</sub> /CO συναρτήσε του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 15%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet.....	<b>182</b>
<b>Σχήμα 5.18:</b> Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ) και της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ), συναρτήσε της θερμοκρασίας αντίδρασης για τον καταλύτη 7%Ni/10%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet.....	<b>184</b>
<b>Σχήμα 5.19:</b> Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ) και της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ), συναρτήσε της θερμοκρασίας αντίδρασης για τον καταλύτη 7%Ni/20%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet.....	<b>184</b>
<b>Σχήμα 5.20:</b> Κατανομή των προϊόντων αντίδρασης, συναρτήσε του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 7%Ni/10%CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet.....	<b>186</b>
<b>Σχήμα 5.21:</b> Κατανομή των προϊόντων αντίδρασης, συναρτήσε του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 7%Ni/20%CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet.....	<b>186</b>

- Σχήμα 5.22:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ), της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ) και του λόγου  $H_2/CO$  συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 7%Ni/10%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet.....**187**
- Σχήμα 5.23:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ), της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ) και του λόγου  $H_2/CO$ , συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 7%Ni/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet.....**187**
- Σχήμα 5.24:** Μεταβολή της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ), συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για τους καταλύτες 7%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet, 7%Ni/10%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet και 7% Ni/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet.....**189**
- Σχήμα 5.25:** Μεταβολή της εκλεκτικότητας σε υδρογόνο ( $S_{H_2}$ ), συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για τους καταλύτες 7%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet, 7%Ni/10%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet και 7% Ni/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet.....**190**
- Σχήμα 5.26:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ) και της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ), συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 7% Ni/10%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet και 7% Ni/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet.....**190**
- Σχήμα 5.27:** Μεταβολή του λόγου  $H_2/CO$  συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τους καταλύτες 7% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet, 7%Ni/10%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet και 7%Ni/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet.....**191**
- Σχήμα 5.28:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ) και της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ), συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 16%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7).....**193**
- Σχήμα 5.29:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ) και της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ), συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(4.5).....**193**
- Σχήμα 5.30:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ) και της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ), συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7).....**194**
- Σχήμα 5.31:** Κατανομή των προϊόντων αντίδρασης, συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 16%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7).....**196**



<b>Σχήμα 5.32:</b> Κατανομή των προϊόντων αντίδρασης, συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 15%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -edf(4.5).....	<b>197</b>
<b>Σχήμα 5.33:</b> Κατανομή των προϊόντων αντίδρασης, συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 6%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -edf(7).....	<b>197</b>
<b>Σχήμα 5.34:</b> Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου (X <sub>CH<sub>4</sub></sub> ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα (X <sub>CO<sub>2</sub></sub> ), της απόδοσης σε υδρογόνο (Y <sub>H<sub>2</sub></sub> ) και του λόγου H <sub>2</sub> /CO συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 16%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -edf(7).....	<b>198</b>
<b>Σχήμα 5.35:</b> Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου (X <sub>CH<sub>4</sub></sub> ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα (X <sub>CO<sub>2</sub></sub> ), της απόδοσης σε υδρογόνο (Y <sub>H<sub>2</sub></sub> ) και του λόγου H <sub>2</sub> /CO συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 15%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -edf(4.5).....	<b>199</b>
<b>Σχήμα 5.36:</b> Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου (X <sub>CH<sub>4</sub></sub> ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα (X <sub>CO<sub>2</sub></sub> ), της απόδοσης σε υδρογόνο (Y <sub>H<sub>2</sub></sub> ) και του λόγου H <sub>2</sub> /CO συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 6%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -edf(7).....	<b>199</b>
<b>Σχήμα 5.37:</b> Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου (X <sub>CH<sub>4</sub></sub> ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα (X <sub>CO<sub>2</sub></sub> ) και της απόδοσης σε υδρογόνο (Y <sub>H<sub>2</sub></sub> ), συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 15% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet και 16%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -edf(7).....	<b>201</b>
<b>Σχήμα 5.38:</b> Μεταβολή του λόγου H <sub>2</sub> /CO συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 15%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet, 16%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -edf(7) και 15%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -edf(4.5).....	<b>202</b>
<b>Σχήμα 5.39:</b> Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου (X <sub>CH<sub>4</sub></sub> ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα (X <sub>CO<sub>2</sub></sub> ) και της απόδοσης σε υδρογόνο (Y <sub>H<sub>2</sub></sub> ), συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τους καταλύτες 16%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -edf(7) και 15%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -edf(4.5).....	<b>202</b>
<b>Σχήμα 5.40:</b> Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου (X <sub>CH<sub>4</sub></sub> ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα (X <sub>CO<sub>2</sub></sub> ) και της απόδοσης σε υδρογόνο (Y <sub>H<sub>2</sub></sub> ), συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 7%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet και 6%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -edf(7).....	<b>203</b>
<b>Σχήμα 5.41:</b> Μεταβολή του λόγου H <sub>2</sub> /CO συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τους καταλύτες 7%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet και 6%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -edf(7).....	<b>204</b>
<b>Σχήμα 5.42:</b> Κατανομή των προϊόντων αντίδρασης, συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τους καταλύτες 7%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet και 6%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -edf(7).....	<b>204</b>

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>

### ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ

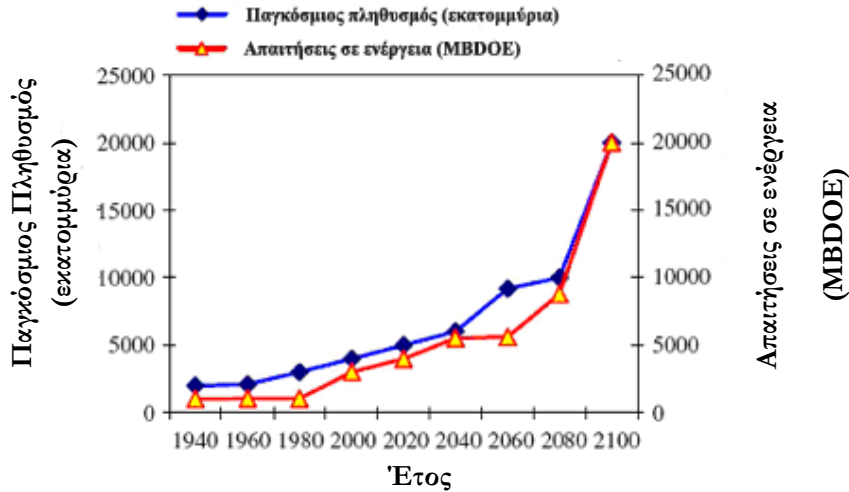
---

#### 1.1 Εισαγωγή

Εδώ και αρκετές χιλιετίες, ο άνθρωπος έχει αναπτύξει τη μοναδική ικανότητα να δημιουργεί εργαλεία προκειμένου να ικανοποιήσει τις καθημερινές του ανάγκες σε υλικά και πνευματικά αγαθά. Η ικανότητά του αυτή, γνωστή και ως τεχνολογία, εξελίχθηκε με το πέρασμα του χρόνου σε σταθερό χαρακτηριστικό της οργανωμένης κοινωνίας του, διαδραματίζοντας ολοένα και μεγαλύτερη δυναμική στην εξέλιξη και διαμόρφωση του παγκόσμιου πολιτισμού του. Για τον σημερινό άνθρωπο, η μαζική χρήση της αναπτυσσόμενης τεχνολογίας, σε όλους σχεδόν τους τομείς της καθημερινής του δραστηριότητας, αποτελεί πλέον την αναγκαία προϋπόθεση για την εξασφάλιση των απαραίτητων μέσων διαβίωσης, αλλά και για την ανάπτυξη του σύνθετου και πολυδιάστατου πλέγματος κοινωνικών σχέσεων που έχει πλέον δημιουργήσει. Από την άλλη μεριά, η εντυπωσιακή ανάπτυξη της σύγχρονης τεχνολογικής δραστηριότητας, έχει πλέον αρχίσει σταδιακά να επιφέρει σημαντικές επιπτώσεις στο φυσικό περιβάλλον του πλανήτη, διαταράσσοντας την οικολογική ισορροπία αυτού και επιβαρύνοντας την ύπαρξη και διαβίωση των υπόλοιπων ζώντων οργανισμών πάνω σ' αυτόν. Η ραγδαία εξέλιξη της τεχνολογίας, σε συνδυασμό με την επακόλουθη άνοδο του βιοτικού επιπέδου, έχει ως αποτέλεσμα τη διαρκώς αυξανόμενη ζήτηση για παροχή ενέργειας με στόχο την κάλυψη των παγκόσμιων απαιτήσεων.

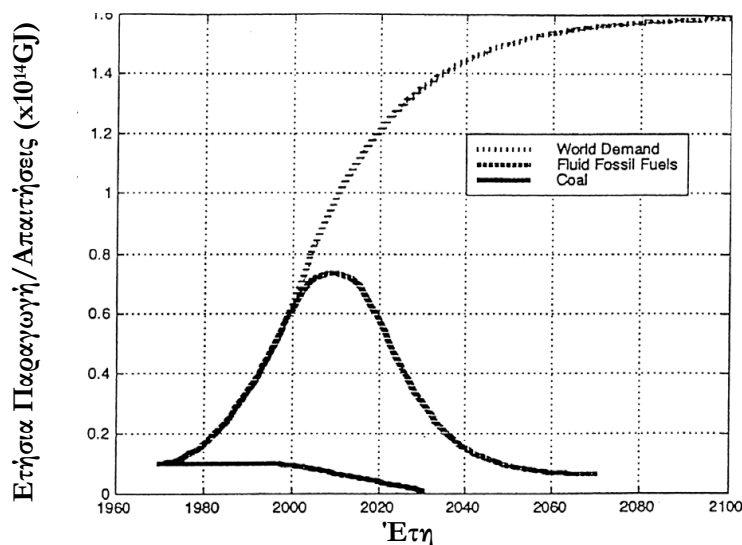
Μια πρόσφατη μελέτη του Παγκόσμιου Συμβουλίου Ενέργειας (WEC) αναφέρει ότι χωρίς καμία αλλαγή στις συνήθειές μας, η παγκόσμια απαίτηση σε ενέργεια το 2020 θα είναι 50% - 80% υψηλότερη από τα επίπεδα του 1990. Η παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας εκτιμάται σήμερα στα 22 δισεκατομμύρια κιλοβατώρες το χρόνο ( $\text{kWhyr}^{-1}$ ), και σε 53.22 δισεκατομμύρια κιλοβατώρες το χρόνο ( $\text{kWhyr}^{-1}$ ) μέχρι το 2020 [1]. Οι αυξανόμενες απαιτήσεις για ενέργεια οφείλονται κυρίως σε δυο λόγους: α) στην συνεχή αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και β) στην βελτίωση των συνθηκών διαβίωσης στις ανεπτυγμένες χώρες. Εκτιμάται ότι ο πληθυσμός της γης, ο οποίος σήμερα είναι περίπου 6 δισεκατομμύρια αυξάνεται κατά 1.5% ανά έτος. Καθώς ο πληθυσμός αυξάνεται, η ανάγκη για όλο και περισσότερη ενέργεια αυξάνεται επίσης (Σχήμα 1.1).

Με τις παρούσες συνθήκες, ένα μεγάλο ποσοστό, περίπου 65%, της παγκόσμιας απαίτησης για ενέργεια καλύπτεται από τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα (πετρέλαιο, φυσικό αέριο), εξαιτίας της μεγάλης διαθεσιμότητας και της εύκολης χρήσης τους.



**Σχήμα 1.1:** Ετήσιος παγκόσμιος πληθυσμός και παγκόσμια εκτιμώμενη ζήτηση ενέργειας σε εκατ. τόνους βαρελιού ανά μέρα ισοδύναμου πετρελαίου [2]

Σύμφωνα με τις προβλέψεις των επιστημόνων, αναμένεται ότι η παγκόσμια παραγωγή ορυκτών καυσίμων θα φτάσει σε ένα μέγιστο, ενώ στη συνέχεια θα αρχίσει να μειώνεται. Από την άλλη μεριά, καθώς ο πληθυσμός αυξάνεται, η ανάγκη για όλο και περισσότερη ενέργεια αυξάνεται. Επιπλέον, οι πλούσιες βιομηχανικές χώρες, οι οποίες αποτελούν το 25% του παγκόσμιου πληθυσμού, καταναλώνουν το 75% του παγκοσμίου αποθέματος ενέργειας [2]. Στο Σχήμα 1.2 παρουσιάζονται οι εκτιμήσεις για τους ρυθμούς παραγωγής των ορυκτών καυσίμων και της παγκόσμιας ζήτησης σε ενέργεια στο μέλλον.



**Σχήμα 1.2:** Εκτιμήσεις για την παγκόσμια παραγωγή ορυκτών καυσίμων στο μέλλον [2]

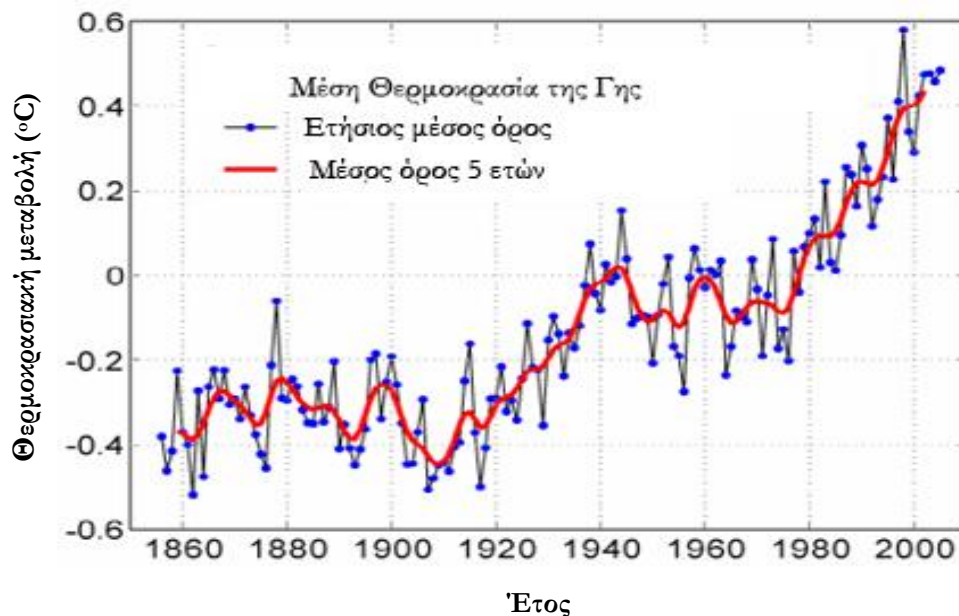
Μεγάλο μειονέκτημα της χρήσης των ορυκτών καυσίμων αποτελεί η επιβάρυνση του περιβάλλοντος, η οποία προκαλείται από την εξόρυξη των ορυκτών καυσίμων και από τα προϊόντα της καύσης τους.

Η εξόρυξη του άνθρακα καταστρέφει και ερημώνει την περιοχή της εξόρυξης, η οποία μένει ακρησιμοποιήτη για πολύ καιρό. Κατά την διάρκεια της εξαγωγής, μεταφοράς και αποθήκευσης του πετρελαίου και των αερίων, λαμβάνουν χώρα διαρροές που προκαλούν μόλυνση νερού και αέρα. Οι διεργασίες των διυλιστηρίων έχουν επίσης αρνητικό αντίκτυπο. Ωστόσο, η μεγαλύτερη περιβαλλοντολογική ζημιά/βλάβη λαμβάνει χώρα κατά την καύση, ανεξάρτητα από τον τελικό σκοπό (πχ. θέρμανση, παραγωγή ηλεκτρισμού ή κινητήρια ενέργεια για μεταφορά).

Είναι φανερό, ότι προκειμένου ο σύγχρονος άνθρωπος να συνεχίσει να αναπτύσσει στο μέλλον τον τεχνολογικό του πολιτισμό, θα πρέπει να υιοθετήσει, σε παγκόσμια και μαζική κλίμακα, νέες τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας, οι οποίες αφενός θα στηρίζουν τις μεγάλες ανάγκες του σε κατανάλωση αυτής, όπως έχουν διαμορφωθεί μέχρι σήμερα, και αφετέρου δεν θα επιβαρύνουν σημαντικά το φυσικό περιβάλλον του πλανήτη του μέσα στο οποίο διαβιώνει. Οι νέες αυτές τεχνολογίες είναι πλέον γνωστές ως εναλλακτικές τεχνολογίες και παρουσιάζουν το χαρακτηριστικό να συνδυάζουν τη μαζική παραγωγή ενέργειας με την ανανεωσιμότητα και την αιεφορία. Κι αυτό γιατί, όπως έχει διαπιστωθεί από επιστημονικές μελέτες, προκειμένου το φυσικό περιβάλλον της Γης να μπορέσει να επανέλθει στην φυσική ισορροπία που είχε πριν την εποχή των ορυκτών καυσίμων, θα πρέπει τα επίπεδα της ρύπανσης (στο έδαφος, στην ατμόσφαιρα και στους υδάτινους πόρους του) να μειωθούν κατά ένα ποσοστό της τάξης του 95% περίπου. Η ενέργεια που παράγεται από τα διάφορα ορυκτά καύσιμα, προκύπτει από την καύση του άνθρακα που περιέχουν αυτά με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα. Από τη διεργασία αυτή παράγεται θερμότητα, καθώς και διάφορες, αέριες κυρίως, χημικές ενώσεις όπως π.χ. το  $\text{CO}_2$ , τα  $\text{NO}_x$  και τα  $\text{SO}_x$ . Οι χημικές αυτές ενώσεις παράγονται σε ανάλογη σύσταση με τη σύσταση των κύριων στοιχείων τους (C, N και S αντίστοιχα) στην αρχική μάζα του ορυκτού καυσίμου από το οποίο προήλθαν. Από τα διάφορα χημικά στοιχεία που περιέχουν τα ορυκτά καύσιμα, ο C υπάρχει σε μεγαλύτερη αναλογία στη μάζα τους. Επομένως, το  $\text{CO}_2$  που παράγεται κατά την καύση τους, παράγεται κι αυτό σε μεγαλύτερη αναλογία από τα υπόλοιπα καυσαέρια ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  κ.λ.π.). Το  $\text{CO}_2$  όμως (και δευτερευόντως τα υπόλοιπα καυσαέρια), αποτελούν σήμερα τα κύρια αέρια που είναι υπεύθυνα για την επιδείνωση του γνωστού «φαινομένου του θερμοκηπίου» στην ατμόσφαιρα της Γης.

«Φαινόμενο του θερμοκηπίου» ονομάζεται η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας που εκπέμπει ο ήλιος από την γήινη ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας. Ένα μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας περνά αναλλοίωτο στη γη, φτάνει στην επιφάνεια του εδάφους και ακτινοβολείται σαν μεγάλο μήκους υπέρυθρη ακτινοβολία. Ένα ποσοστό αυτής απορροφάται από την ατμόσφαιρα, τη θερμαίνει και επανεκπέμπεται στην επιφάνεια του εδάφους. Το φαινόμενο αυτό, που επιτρέπει τη διέλευση της ακτινοβολίας αλλά ταυτόχρονα την εγκλωβίζει, μοιάζει με τη λειτουργία ενός θερμοκηπίου και ο Γάλλος μαθηματικός Fourier το ονόμασε το 1822 «Φαινόμενο Θερμοκηπίου».

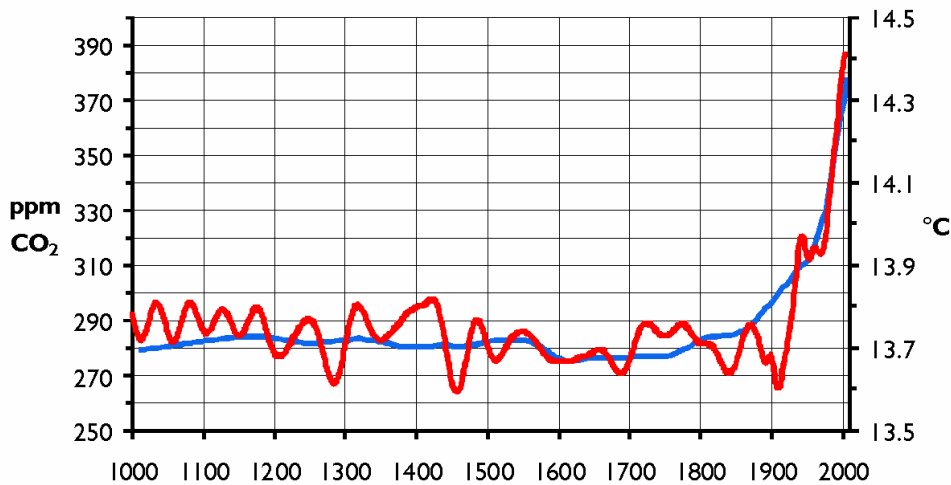
Το φαινόμενο του θερμοκηπίου αποτελεί μια φυσική διεργασία που εξασφαλίζει στη Γη μια θερμοκρασία επιφάνειας εδάφους γύρω στους  $15^{\circ}\text{C}$ , ενώ χωρίς αυτό η θερμοκρασία θα ήταν  $-18^{\circ}\text{C}$ . Όμως τα τελευταία χρόνια, λέγοντας φαινόμενο θερμοκηπίου δεν αναφερόμαστε στη φυσική διεργασία, αλλά στην έξαρση αυτής, λόγω της ρύπανσης της ατμόσφαιρας που προκύπτει από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Το πρόβλημα λοιπόν έγκειται στο γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις των ρυπογόνων αερίων έχουν αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια, με αποτέλεσμα την αύξηση της απορροφούμενης ακτινοβολίας και την επακόλουθη θερμοκρασιακή μεταβολή. Υπολογίζεται ότι η μέση θερμοκρασία της Γης έχει αυξηθεί κατά  $0.7$  με  $0.8^{\circ}\text{C}$  από το 1880 (Σχήμα 1.3), λόγω της έξαρσης του φαινομένου, ενώ μέχρι το έτος 2100, εάν δεν ληφθούν μέτρα, η αύξηση της θερμοκρασίας θα είναι από  $1.5$  έως  $4.5^{\circ}\text{C}$  [3].



Σχήμα 1.3: Μεταβολή της μέσης θερμοκρασίας της γης από το 1860 μέχρι το 2004 [3]

Επίσης, στο παρακάτω Σχήμα 1.4 απεικονίζεται το διάγραμμα μεταβολής των μέσων επιπέδων συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> στη γήινη ατμόσφαιρα τα τελευταία 1000 χρόνια σε συνάρτηση με τη διακύμανση της μέσης θερμοκρασίας αυτής κατά το ίδιο χρονικό διάστημα.

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω Σχήματα 1.3 και 1.4, η έντονη αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της Γης τα τελευταία 50 χρόνια συμβαδίζει με την μαζική αύξηση της εκπομπής του CO<sub>2</sub>, που προέρχεται κυρίως από τη χρήση των ορυκτών καυσίμων για παραγωγή ενέργειας.



**Σχήμα 1.4:** Διάγραμμα μεταβολής των επιπέδων συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα της Γης σε συνάρτηση με τη μεταβολή της μέσης θερμοκρασίας αυτής [4]

Ο μηχανισμός του φαινομένου του θερμοκηπίου βασίζεται στο γεγονός ότι οι υδρατμοί, το διοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο της ατμόσφαιρας σχηματίζουν ένα φυσικό διαχωριστικό στρώμα γύρω από τη Γη. Ένα ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας απορροφάται από μόρια όζοντος-νερού, ενώ το υπόλοιπο φτάνει στην επιφάνεια της Γης, τη θερμαίνει και επανεκπέμπεται ως υπέρυθη ακτινοβολία. Περίπου το 70% της ενέργειας του ηλίου ακτινοβολείται προς τα πίσω στο διάστημα, ενώ κάποιο ποσό παγιδεύεται από τα αέρια του θερμοκηπίου, που θερμαίνουν ακόμη περισσότερο την ατμόσφαιρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η γη να διατηρείται θερμή και να εμφανίζεται το φαινόμενο της ζωής. Όμως οι αυξημένες ποσότητες των εκπομπών των αερίων, αλλάζουν την ισορροπία του σύνθετου αυτού οικοσυστήματος, οδηγώντας στην αύξηση της μέσης θερμοκρασίας στον πλανήτη [5].

Όλα τα αέρια της ατμόσφαιρας που συμβάλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, εντάσσονται στον όρο *αέρια του θερμοκηπίου*. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι φυσικό, ωστόσο ενισχύεται από την ανθρώπινη δραστηριότητα, η οποία συμβάλει στην αύξηση της συγκέντρωσης των αερίων του θερμοκηπίου. Συνεπώς, τα τελευταία χρόνια λέγοντας φαινόμενο του θερμοκηπίου δεν αναφερόμαστε στη φυσική διεργασία, αλλά στην έξαρση αυτής, λόγω της ρύπανσης της ατμόσφαιρας από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Τα βασικότερα «αέρια του θερμοκηπίου» είναι τα ακόλουθα:

**Το Διοξείδιο του άνθρακα:** Ο κυριότερος συντελεστής του «ενισχυμένου» φαινομένου του θερμοκηπίου είναι το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ). Ευθύνεται παγκοσμίως για τουλάχιστον το 60% του φαινομένου. Στις βιομηχανικές χώρες, αποτελεί το 80% των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Στη γη υπάρχουν πεπερασμένες ποσότητες άνθρακα, οι οποίες, όπως και το νερό, ανακυκλώνονται με τον κύκλο του άνθρακα. Πρόκειται για ένα ιδιαίτερα πολύπλοκο σύστημα στο οποίο ο άνθρακας κινείται μεταξύ της ατμόσφαιρας, της επιγειακής βιόσφαιρας και των ωκεανών. Ο άνθρακας απελευθερώνεται ως  $\text{CO}_2$  με την αναπνοή, καθώς και με το θάνατο και την αποσύνθεση. Τα ορυκτά καύσιμα είναι τα απολιθωμένα υπολείμματα νεκρών ζώων και φυτών τα οποία συντίθενται υπό συγκεκριμένες συνθήκες σε διάστημα εκατομμυρίων ετών και συνεπώς έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε άνθρακα [6]. Πολλά δισεκατομμύρια τόνοι άνθρακα ανταλλάσσονται με φυσικό τρόπο κάθε χρόνο μεταξύ της ατμόσφαιρας, των ωκεανών και της επιγειακής χλωρίδας. Τα επίπεδα διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα παρουσιάζουν αποκλίσεις μικρότερες από 10% κατά τη διάρκεια των 10,000 χρόνων που προηγήθηκαν της βιομηχανικής επανάστασης. Ωστόσο, από το 1800 η συγκέντρωσή του έχει αυξηθεί κατά περίπου 30%, καθώς τεράστιες ποσότητες ορυκτών καυσίμων οδηγούνται σε καύση για παραγωγή ενέργειας, κυρίως στις αναπτυγμένες χώρες. Σήμερα εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα τουλάχιστον 25 δισεκατομμύρια τόνοι  $\text{CO}_2$  το χρόνο. Το  $\text{CO}_2$  μπορεί να παραμείνει στην ατμόσφαιρα για 50 - 200 χρόνια, ανάλογα με τον τρόπο ανακύκλωσης και επιστροφής του στο έδαφος και τους ωκεανούς.

**Το Μεθάνιο:** Το δεύτερο σημαντικότερο αέριο που ευθύνεται για το ενισχυμένο φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ). Από τις απαρχές της βιομηχανικής επανάστασης, οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις μεθανίου έχουν διπλασιαστεί και συμβάλλουν κατά περίπου 20% στην ενίσχυση του φαινομένου. Στις βιομηχανικές χώρες, το μεθάνιο αποτελεί συνήθως το 15% των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Συνήθως εκπέμπεται από διάφορες φυσικές πηγές και πηγές που επηρεάζονται από την ανθρώπινη δραστηριότητα, με κυριότερες τις τελευταίες.

Οι πηγές που επηρεάζονται από την ανθρώπινη δραστηριότητα περιλαμβάνουν την εξόρυξη και την καύση ορυκτών καυσίμων, την κτηνοτροφία (τα βοοειδή καταναλώνουν φυτά, τα οποία ζυμώνονται στο πεπτικό τους σύστημα και τα οποία εκπέμπουν μεθάνιο μέσω της εκπνοής και των περιττωμάτων τους), τις ρυζοκαλλιέργειες (οι ορυζώνες παράγουν μεθάνιο καθώς οι οργανικές ύλες του εδάφους αποσυντίθενται χωρίς αρκετό οξυγόνο) και τους χώρους ταφής (κι εδώ τα οργανικά απόβλητα αποσυντίθενται χωρίς αρκετό οξυγόνο). Το μεθάνιο στην ατμόσφαιρα δεσμεύει 23 φορές πιο αποτελεσματικά την ηλιακή ακτινοβολία σε σύγκριση με το CO<sub>2</sub>. Ωστόσο, η διάρκεια ζωής του είναι μικρότερη και κυμαίνεται από 10 έως 15 χρόνια.

**Το υποξείδιο του αζώτου:** Το υποξείδιο του αζώτου (N<sub>2</sub>O) απελευθερώνεται με φυσικό τρόπο από τους ωκεανούς και τα παρθένα δάση, καθώς και από τα βακτήρια του εδάφους. Οι πηγές που επηρεάζονται από την ανθρώπινη δραστηριότητα περιλαμβάνουν κυρίως τα αζωτούχα λιπάσματα, αλλά και την καύση των ορυκτών καυσίμων. Στις βιομηχανικές χώρες, το N<sub>2</sub>O αποτελεί το 6% των εκπομπών στο σύνολο των αερίων του θερμοκηπίου. Όπως το διοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο, έτσι και το υποξείδιο του αζώτου θεωρείται ένα αέριο του θερμοκηπίου, γιατί τα μόριά του απορροφούν τη θερμότητα της ατμόσφαιρας αποτρέποντας τη διαφυγή της στο διάστημα. Το N<sub>2</sub>O είναι 310 φορές πιο αποτελεσματικό από το διοξείδιο του άνθρακα στην απορρόφηση της θερμότητας. Από τις απαρχές της βιομηχανικής επανάστασης, οι συγκεντρώσεις υποξειδίου του αζώτου στην ατμόσφαιρα έχουν αυξηθεί κατά περίπου 16% και συμβάλλουν κατά 4 – 6% στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου.

**Φθοριούχα αέρια θερμοκηπίου (Φρέον):** Είναι τα μόνα αέρια θερμοκηπίου που δεν παράγονται με φυσικό τρόπο, αλλά έχουν δημιουργηθεί από τον άνθρωπο για βιομηχανικούς σκοπούς. Το μερίδιό τους στις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου από τις βιομηχανικές χώρες είναι περίπου 1.5%. Όμως, είναι εξαιρετικά ισχυρά αφού μπορούν να δεσμεύσουν θερμότητα 22,000 φορές πιο αποτελεσματικά από το CO<sub>2</sub> και παραμένουν στην ατμόσφαιρα για χιλιάδες χρόνια. Τα φθοριούχα αέρια θερμοκηπίου περιλαμβάνουν τους υδροφθοράνθρακες (HFCs) που χρησιμοποιούνται για την ψύξη και την κατάψυξη συμπεριλαμβανομένων των συστημάτων κλιματισμού, το εξαφθοριούχο θείο (SF<sub>6</sub>) που χρησιμοποιείται για παράδειγμα στην ηλεκτρονική βιομηχανία και τους υπερφθοράνθρακες (PFC) που εκπέμπονται κατά την παραγωγή αλουμινίου και χρησιμοποιούνται στην ηλεκτρονική βιομηχανία.



Αδιαμφισβήτητα, τα γνωστότερα από αυτά τα αέρια είναι οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs) που δεν είναι μόνον φθοριούχα αέρια θερμοκηπίου, αλλά καταστρέφουν και το στρώμα του όζοντος. Αποσύρονται σταδιακά από την κυκλοφορία σύμφωνα με το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ του 1987 για τις ουσίες που καταστρέφουν το στρώμα του όζοντος [7-9].

**Οι Υδρατμοί:** Βασικό αέριο του θερμοκηπίου είναι οι υδρατμοί ( $H_2O$ ), οι οποίοι ευθύνονται για περίπου τα 2/3 του φυσικού φαινομένου του θερμοκηπίου. Στην ατμόσφαιρα, τα μόρια του νερού δεσμεύουν τη θερμότητα που εκπέμπεται από την επιφάνεια της γης και την επανειπέμπουν εκ νέου προς όλες τις κατευθύνσεις, θερμαίνοντας έτσι την επιφάνεια της γης πριν επιστρέψουν τελικά στο διάστημα. Οι υδρατμοί της ατμόσφαιρας αποτελούν τμήμα του υδρολογικού κύκλου, ενός κλειστού συστήματος κυκλοφορίας του νερού από τους ωκεανούς και το έδαφος προς την ατμόσφαιρα και από εκεί πίσω στο έδαφος μέσω της εξάτμισης και της διαπνοής, της συμπύκνωσης και της κατακρήμνισης. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες δεν αυξάνουν τους υδρατμούς στην ατμόσφαιρα. Ωστόσο, ο θερμότερος αέρας μπορεί να κατακρατήσει πολύ περισσότερη υγρασία και συνεπώς, οι αυξημένες θερμοκρασίες εντείνουν περαιτέρω τις κλιματικές αλλαγές.

Είναι φανερό λοιπόν, ότι η επιβάρυνση της ατμόσφαιρας με ρύπους, που εκπέμπονται κυρίως από ανθρωπογενείς παράγοντες, προκαλεί αρνητικές συνέπειες τόσο στην ανθρώπινη υγεία, όσο και στο περιβάλλον. Εκτός από το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία, ένας άλλος τομέας ο οποίος επηρεάζεται από τα καύσιμα, και ιδιαίτερα το πετρέλαιο, είναι η παγκόσμια οικονομία. Μελέτες εκτιμούν ότι με τους σημερινούς ρυθμούς κατανάλωσης τα κοιτάσματα αυτά επαρκούν για λιγότερο από 50 χρόνια [10]. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με την αβεβαιότητα που κυριαρχεί για την τιμή του πετρελαίου, αποτελούν μάλλον την κινητήριο δύναμη για την προσπάθεια που γίνεται για την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και την συνεχώς αυξανόμενη χρηματοδότηση της έρευνας στον τομέα αυτό.

Οι ερευνητές θα πρέπει επομένως να αναζητήσουν πιθανές εναλλακτικές πηγές ενέργειας για να αντικαταστήσουν τα ορυκτά καύσιμα. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, από τις οποίες μπορεί να παραχθεί «καθαρή» ενέργεια, και περιλαμβάνουν την ηλιακή, την αιολική, την υδροηλεκτρική, τη γεωθερμική ενέργεια, τα θαλάσσια ρεύματα, τα κύματα, τις παλίρροιας και τη βιομάζα.

Από την πλευρά του καταναλωτή, περίπου ένα τέταρτο της ενέργειας χρησιμοποιείται σαν ηλεκτρική ενέργεια και τα τρία τέταρτα σαν καύσιμο. Οι παραπάνω πηγές ενέργειας πρέπει να μετατραπούν στις κατάλληλες μορφές που χρειάζεται ο καταναλωτής. Σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα οι παραπάνω ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι δυνατό να μετατραπούν απευθείας σε καύσιμο, για χρήση σε μέσα μεταφοράς. Επιπρόσθετα, οι παραπάνω ΑΠΕ, αν και είναι φιλικές προς το περιβάλλον, είναι πρακτικά ανεξάντλητες και είναι αποδεκτές στη συνείδηση του κόσμου, εντούτοις δεν μπορούν να εφαρμοστούν άμεσα κυρίως λόγω του απαγορευτικού κόστους δημιουργίας των εγκαταστάσεων για την εκμετάλλευσή τους, της εξαρτώμενης διαθεσιμότητάς τους από τις καιρικές συνθήκες, αλλά και της αδυναμίας προσαρμογής τους στις διακυμάνσεις ζήτησης ενέργειας.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι υπάρχει άμεση απαίτηση αντικατάστασης των ορυκτών καυσίμων με κάποιο άλλο οποίο θα ικανοποιεί τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- ✓ Πρέπει να είναι εύκολο στην μεταφορά του.
- ✓ Πρέπει να ευμετάβλητο και να μετατρέπεται εύκολα σε άλλες μορφές ενέργειας για τη χρήση του καταναλωτή.
- ✓ Πρέπει να έχει υψηλή απόδοση.
- ✓ Πρέπει να είναι ασφαλές στην χρήση του.

Επιπλέον, το συνανιόλουθο ενεργειακό σύστημα πρέπει να είναι συμβατό με το περιβάλλον και οικονομικά ελκυστικό. Με βάση τα παραπάνω, η πρόταση αντικατάστασης των ορυκτών καυσίμων με υδρογόνο θεωρείται πολλά υποσχόμενη καθώς το υδρογόνο έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους από οποιοδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο, 120.7 kJ/mol, και περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο από αυτό της συμβατικής βενζίνης, ενώ παράλληλα είναι το αφθονότερο στοιχείο στον κόσμο, βρίσκεται όμως συχνά ενωμένο με άλλα στοιχεία. Η παραγωγή και η χρήση του υδρογόνου δεν συνδέεται με εκπομπές αερίων που επιβαρύνουν το περιβάλλον. Μπορεί να παραχθεί από ένα ευρύ φάσμα πρώτων υλών (ορυκτά καύσιμα, υδρόλυση νερού, βιομάζα).

Αυτά τα χαρακτηριστικά καθιστούν το υδρογόνο τον πιο ιδανικό υποψήφιο ως το μελλοντικό φορέα ενέργειας, εφόσον παραχθεί, χρησιμοποιώντας ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

## 1.2 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας-Βιομάζα

Οι **ήπιες μορφές ενέργειας** (ή *ανανεώσιμες πηγές ενέργειας* (ΑΠΕ), ή *νέες πηγές ενέργειας*, ή *πράσινη ενέργεια*) είναι μορφές εκμεταλλεύσιμης ενέργειας που προέρχονται από διάφορες φυσικές διαδικασίες, όπως ο άνεμος, η γεωθερμία και άλλες. Ο όρος «ήπιες» αναφέρεται σε δυο βασικά χαρακτηριστικά τους. Καταρχάς, για την εκμετάλλευσή τους δεν απαιτείται κάποια ενεργητική παρέμβαση, όπως εξόρυξη, άντληση ή καύση, όπως με τις μέχρι τώρα χρησιμοποιούμενες πηγές ενέργειας, αλλά απλώς η εκμετάλλευση της ήδη υπάρχουσας ροής ενέργειας στη φύση. Δεύτερον, πρόκειται για «καθαρές» μορφές ενέργειας, πολύ «φιλικές» στο περιβάλλον, που δεν αποδεσμεύουν υδρογονάνθρακες, διοξείδιο του άνθρακα ή τοξικά και ραδιενεργά απόβλητα, όπως οι υπόλοιπες πηγές ενέργειας που χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα.

Έτσι οι ΑΠΕ θεωρούνται από πολλούς μία αφετηρία για την επίλυση των οικολογικών προβλημάτων που αντιμετωπίζει η Γη. Σύμφωνα με την *Οδηγία 2001/77/ΕΚ*, Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) είναι οι μη ορυκτές ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, δηλαδή η αιολική, η ηλιακή και η γεωθερμική ενέργεια, η ενέργεια κυμάτων, η παλιρροϊκή ενέργεια, η υδραυλική ενέργεια, τα αέρια τα εκλυόμενα από χώρους υγειονομικής ταφής, από εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού και τα βιοαέρια [11].

Οι ΑΠΕ χρησιμοποιούνται είτε άμεσα (κυρίως για θέρμανση) είτε μετατρέπομενες σε άλλες μορφές ενέργειας (κυρίως ηλεκτρική ή μηχανική ενέργεια). Υπολογίζεται ότι το τεχνικά εκμεταλλεύσιμο ενεργειακό δυναμικό απ' τις ήπιες μορφές ενέργειας είναι πολλαπλάσιο της παγκόσμιας συνολικής κατανάλωσης ενέργειας.

Το υψηλό όμως μέχρι πρόσφατα κόστος των νέων ενεργειακών εφαρμογών, καθώς και τα τεχνικά προβλήματα εφαρμογής τους, εμπόδισαν την εκμετάλλευση έστω και μέρους αυτού του δυναμικού. Ειδικά στην Ελλάδα, που έχει μορφολογία και κλίμα κατάλληλο για νέες ενεργειακές εφαρμογές, η εκμετάλλευση του συγκεκριμένου ενεργειακού δυναμικού θα βοηθούσε σημαντικά στην ενεργειακή αυτονομία της χώρας.

Ιδιαίτερα υψηλούς στην αρχή, ξεκίνησαν σαν πειραματικές εφαρμογές. Σήμερα όμως λαμβάνονται υπόψη στους επίσημους σχεδιασμούς των ανεπτυγμένων κρατών όσον αφορά την ενεργειακή τους πολιτική και, αν και αποτελούν πολύ μικρό ποσοστό της ενεργειακής παραγωγής, ετοιμάζονται βήματα για περαιτέρω αξιοποίησή τους.

Το κόστος δε των εφαρμογών ήπιων μορφών ενέργειας μειώνεται συνεχώς τα τελευταία είκοσι χρόνια και ειδικά η αιολική και υδροηλεκτρική ενέργεια, αλλά και η βιομάζα, μπορούν πλέον να ανταγωνίζονται παραδοσιακές πηγές ενέργειας όπως ο άνθρακας και η πυρηνική ενέργεια. Ενδεικτικά, στις Η.Π.Α. ένα 6% της ενέργειας προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές, ενώ στην Ευρωπαϊκή Ένωση έχει προβλεφθεί το 2010 το 25% της ενέργειας να προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές (κυρίως υδροηλεκτρικά και βιομάζα) [12]. Σύμφωνα με επίσημη έκθεση του ΥΠΕΚΑ, η εκτίμηση της διείσδυσης των ΑΠΕ στο ενεργειακό ισοζύγιο, παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχήμα:



**Σχήμα 1.5:** Η διείσδυση των ΑΠΕ στο ενεργειακό ισοζύγιο της χώρας μας έως το 2020. [Πηγή: ΥΠΕΚΑ, Εθνικοί Δεσμευτικοί Στόχοι και Εκτίμηση Διείσδυσης ΑΠΕ, 28/06/2011]

Η Έκθεση του Εθνικού Σχεδίου Δράσης για την επίτευξη της συμβολής των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας στην τελική κατανάλωση ενέργειας σε ποσοστό 20% έως το 2020, απορρέει από την Οδηγία 28/2009/ΕΚ, και περιλαμβάνει εκτιμήσεις για την εξέλιξη του ενεργειακού τομέα και τη διείσδυση των τεχνολογιών των ΑΠΕ έως το 2020. Οι εκτιμήσεις αυτές εξειδικεύονται στη συμμετοχή των ΑΠΕ στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, θερμότητας και ψύξης κυρίως για τον οικιακό τομέα, αλλά και στη χρήση βιοκαυσίμων στις μεταφορές. Αναφέρονται επίσης μέτρα για την μείωση της κατανάλωσης ενέργειας και την αύξηση της αξιοποίησης των ΑΠΕ, καθώς και στοιχεία για τις βασικές διοικητικές δομές που θα επιταχύνουν τη διείσδυση αυτή.

Το Εθνικό Σχέδιο Δράσης μετά τις πιθανές βελτιώσεις που θα προέλθουν από τη διαβούλευση με την ΕΕ, θα αποτελέσει τη βάση για τη σύνταξη σχετικής Υπουργικής Απόφασης για τη διείσδυση των ΑΠΕ στο ενεργειακό ισοζύγιο της χώρας.

Το Εθνικό Σχέδιο Δράσης και η πρόοδος στην εφαρμογή του θα εξετάζεται ανά δύο χρόνια και θα επικαιροποιείται, ώστε να λαμβάνονται υπόψη οι εξελίξεις της αγοράς και η βελτίωση των τεχνολογιών, αλλά και η ζήτηση της ενέργειας [11].

Από τις παραπάνω εναλλακτικές μορφές ενέργειας, η βιομάζα, αν και είναι η λιγότερο γνωστή στο ευρύ κοινό, ίσως να αποτελεί την πιο ελπιδοφόρα πρόταση παραγωγής «καθαρής» ενέργειας. Με τον όρο βιομάζα ορίζεται το σύνολο της ύλης που έχει οργανική (βιολογική) προέλευση, εξαιρώντας τα ορυκτά καύσιμα. Με βάση τον ορισμό αυτό, περιλαμβάνεται οποιοδήποτε υλικό προέρχεται άμεσα ή έμμεσα από φυτική ή ζωική ύλη, όπως φυτικές ύλες από φυσικά οικοσυστήματα ή από ενεργειακές καλλιέργειες, καθώς και τα υπολείμματα της εκμετάλλευσής τους, τα υποπροϊόντα της δασικής, γεωργικής, κτηνοτροφικής και αλιευτικής παραγωγής, αλλά και το βιολογικής προέλευσης μέρος των αστικών λυμάτων και απορριμμάτων. Η βιομάζα είναι διαθέσιμη ευρέως και αποτελεί μια καθαρή και ανανεώσιμη πηγή, η οποία δεν συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, δεδομένου ότι η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που εκλύεται από τη καύση της, είναι περίπου ίση με αυτή που προσλαμβάνεται από τα φυτά κατά τις διεργασίες ανάπτυξής τους.

Η απελευθέρωση της ενεργειακής αγοράς και η θέσπιση περισσότερων κινήτρων για νέες εγκαταστάσεις ΑΠΕ πιστεύεται ότι θα ενισχύσουν το ενδιαφέρον των επενδυτών και για την αξιοποίηση της βιομάζας. Η εκμετάλλευση της συγκεκριμένης ΑΠΕ στην ηλεκτροπαραγωγή με τρόπο συστηματικό μπορεί να προσφέρει [13]:

- μεγαλύτερη διαφοροποίηση των χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών,
- μείωση της εξάρτησης από εισαγόμενες ενεργειακές πρώτες ύλες,
- καθαρότερη παραγωγή ενέργειας,
- ουσιαστική συμβολή στην υλοποίηση της αποκεντρωμένης παραγωγής, γεγονός που αποτελεί και στόχο της ΕΕ, καθώς ενοείται η δημιουργία μικρών μονάδων ηλεκτροπαραγωγής κοντά σε διαθέσιμες ποσότητες βιομάζας,

- την εισαγωγή νέων «καθαρών» τεχνολογιών καύσης στερεών καυσίμων στο ενεργειακό σύστημα της χώρας, ιδιαίτερα με την υλοποίηση μονάδων συνδυασμένης καύσης άνθρακα - βιομάζας,
- αύξηση των μονάδων συμπαραγωγής θερμότητας και ηλεκτρισμού, καθώς η χρήση της βιομάζας (όπως και της γεωθερμίας) ευνοεί τεχνικοοικονομικά τη δημιουργία τους,
- την ενεργειακή αξιοποίηση των παραγόμενων απορριμμάτων και τη συνολικά καλύτερη διαχείρισή τους, των οποίων η διάθεση αποτελεί ήδη σημαντικό πρόβλημα στα μεγάλα αστικά κέντρα.

Ωστόσο, στα **μειονεκτήματα** της παραγωγής ενέργειας από βιομάζα περιλαμβάνονται:

- το κόστος συλλογής και επεξεργασίας της πρώτης ύλης, γεγονός που αντιμετωπίζεται με τη δημιουργία μονάδων πλησίον των παραγόμενων υλών,
- καθώς και το μικρό ενεργειακό περιεχόμενο συγκριτικά με ισόποση μάζα ορυκτού καυσίμου, το οποίο θα μπορούσε να αντισταθμιστεί από τα περιβαλλοντικά οφέλη της καύσης της βιομάζας.

### 1.3 Ενεργειακή Αξιοποίηση της Βιομάζας

Η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας περιλαμβάνει τις ακόλουθες τεχνολογίες:

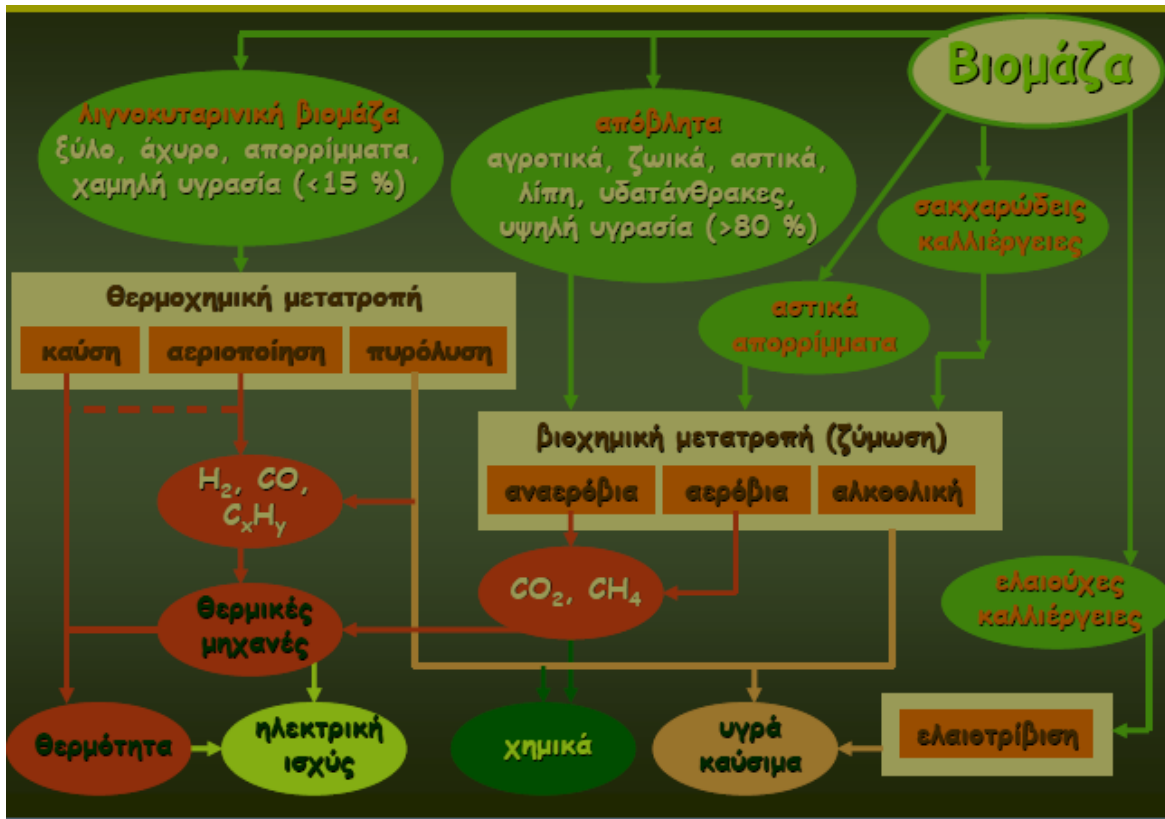
**Θερμική επεξεργασία της βιομάζας**, η οποία παρέχει τη δυνατότητα:

- είτε άμεσης εκμετάλλευσης του θερμικού περιεχομένου της σε μονάδες καύσης ή συνδυασμένης καύσης με ορυκτά καύσιμα,
- είτε έμμεσης εκμετάλλευσης σε εγκαταστάσεις πυρόλυσης ή εξαερίωσης όπου παράγεται αέριο προϊόν που μετά τον καθαρισμό του αποτελεί άριστη καύσιμη ύλη για την παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας.

**Βιοαποικοδόμηση της βιομάζας** μέσω της οποίας παράγεται καύσιμο βιοαέριο.

**Φυσική ή και χημική επεξεργασία** της βιομάζας, που οδηγεί στην παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων. Αξίζει να τονιστεί ότι η καύση της βιομάζας και των προϊόντων της που προέρχονται από θερμική ή βιολογική κατεργασία, χωρίς να έχουν υποστεί περαιτέρω επεξεργασία, δεν συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Καθώς οι ποσότητες CO<sub>2</sub> που παράγονται κατά την καύση της θεωρείται ότι έχουν ήδη δεσμευτεί για τη δημιουργία της, η βιομάζα παρουσιάζει μηδενικό ισοζύγιο CO<sub>2</sub> και θεωρείται «ουδέτερο» καύσιμο ως προς το διοξείδιο του άνθρακα. Τα βιομηχανικά εκμεταλλεύσιμα αποθέματα βιομάζας περιλαμβάνουν κυρίως αγροτικά και δασικά υπολείμματα, προϊόντα ενεργειακών καλλιεργειών και στερεά αστικά απορρίμματα.

Συνολικά, περισσότεροι από 12Mt δασικών και αγροτικών παραπροϊόντων είναι διαθέσιμα για παραγωγή ενέργειας, αντιστοιχώντας σε πάνω από 4.5Mtoe. Περιλαμβάνουν υπολείμματα υλοτομίας και επεξεργασίας ξύλου, άχυρο, στελέχη βαμβακιού και καπνού, πυρηνόξυλο, παραπροϊόντα από καλλιέργειες καλαμποκιού, ηλιανθων, κ.ά [14]. Οι σημαντικότερες διεργασίες ενεργειακής μετατροπής βιομάζας, καθώς και τα βασικότερα προϊόντα τους, παρουσιάζονται στο παρακάτω Σχήμα:



Σχήμα 1.6: Τεχνολογίες Ενεργειακής Αξιοποίησης Βιομάζας [15]

Σύμφωνα με την ετήσια έκθεση της υπηρεσίας ΑΠΕ του Υπουργείου Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής, για το έτος 2010, με την ψήφιση του ν. 3851/2010 εισήχθησαν ρυθμίσεις που συνεπάγονται ουσιώδεις αλλαγές σε σχέση με το προϋφιστάμενο καθεστώς στον τομέα ηλεκτροπαραγωγής από βιομάζα. Δεδομένου του οικονομικά διαθέσιμου στη χώρα δυναμικού βιομάζας, καθώς και ότι οι εν λόγω σταθμοί «βάσης» παρέχουν εγγυημένη ισχύ και συμβάλουν στην σταθερότητα του συστήματος, και ως τέτοιοι είναι επιθυμητοί από τους αρμόδιους διαχειριστές του δικτύου και του συστήματος, τα υιοθετηθέντα όρια κρίνονται ως συμπιεσμένα προς τα κάτω. Λαμβανομένων υπόψη τόσο του επενδυτικού ενδιαφέροντος που εκτιμάται ότι θα εκδηλωθεί, αλλά και των δυνατοτήτων που προσφέρονται για βιώσιμη ανάπτυξη, με ενεργοποίηση του αγροτικού πληθυσμού στην ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας, αντί χρήσης άλλων τεχνολογιών, πχ. εγκατάστασης Φ/Β σταθμών, ενδεχόμενα στο μέλλον να εξεταστεί πιθανή εξαίρεση αυτών από την εκτίμηση υπερκάλυψης ισχύος της ανωτέρω απόφασης.

Η τεχνολογία ενεργειακής αξιοποίησης βιοαερίου το οποίο προέρχεται από την αναερόβια χώνευση μίγματος διαφορετικών πρώτων υλών και συγκεκριμένα χλωρής βιομάζας πτηνοκτηνοτροφικών αποβλήτων, είναι ευρύτατα διαδεδομένη σε χώρες του εξωτερικού προ πολλών ετών, συγκεντρώνει δε σήμερα ιδιαίτερο επενδυτικό ενδιαφέρον στη χώρα μας. Έως το τέλος του 2010 υποβλήθηκαν 124 αιτήσεις για χορήγηση άδειας παραγωγής συνολικής ισχύος 1.462MW, ενώ εκδόθηκαν 37 άδειες παραγωγής συνολικής ισχύος 443MW [16].

#### **1.4 Βιοκαύσιμα**

Με τον όρο «εναλλακτικά καύσιμα» εννοούμε τα καύσιμα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν καθαρά ή ως μίγματα με συμβατικά καύσιμα, (π.χ. diesel, βενζίνη) για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών, κυρίως στον τομέα των μεταφορών. Βασική διαφορά τους με τα συμβατικά καύσιμα είναι ότι η παραγωγή και χρήση τους είναι εξαιρετικά φιλικές προς το περιβάλλον. Στα εναλλακτικά καύσιμα εντάσσονται και τα «βιοκαύσιμα» τα οποία αναφέρονται σε οποιοδήποτε αέριο ή υγρό καύσιμο που προέρχεται από την κατεργασία της βιομάζας και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον τομέα των μεταφορών και γενικά στην παραγωγή ενέργειας [17].



Τα βιοκαύσιμα αποτελούν μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, αφού προέρχονται από τη βιομάζα, και άρα συγκεντρώνουν όλα τα πλεονεκτήματα που προαναφέρθηκαν για τη βιομάζα. Η διαχείριση και η μεταφορά τους είναι σχετικά εύκολη, ενώ για την διανομή τους μπορεί να χρησιμοποιηθεί το υπάρχον δίκτυο, καθιστώντας τα οικονομικά ελκυστικά. Τα σημαντικότερα από τα βιοκαύσιμα αναφέρονται παρακάτω [17]:

**Βιοντήζελ** (πετρέλαιο βιολογικής προέλευσης): είναι οι μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (ΜΛΟ – FAME) που παράγονται από φυτικά ή ζωικά έλαια και λίπη και είναι ποιότητας πετρελαίου ντιζελ, για χρήση ως Βιοκαύσιμο. Παράγεται από φυτικά έλαια, ζωικά λίπη, διάφορες ενεργειακές καλλιέργειες, φύκια, αλλά και ποικίλα ανακυκλωμένα λάδια. Το βιοντήζελ ανήκει στη μεγάλη οικογένεια των ανανεώσιμων καυσίμων και είναι το πλέον γνωστό και διαδεδομένο από τα βιοκαύσιμα. Η συνήθης χρήση του είναι ως καύσιμο σε ντιζελοκινητήρες και τούτο διότι η χημική του σύσταση είναι παραπλήσια με αυτή του ορυκτού ντήζελ, δηλαδή του πετρελαίου κίνησης που προέρχεται από την διύλιση του αργού πετρελαίου.

**Βιοαιθανόλη:** είναι η αιθανόλη που παράγεται από Βιομάζα ή από βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα αποβλήτων, για χρήση ως Βιοκαύσιμο. Η βιοαιθανόλη μπορεί να παραχθεί σε μεγάλες ποσότητες από την βιομάζα, ως εκ τούτου μπορεί να θεωρηθεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Η συγκεκριμένη αλκοόλη έχει ένα σημαντικό πλεονέκτημα έναντι των συμβατικών καυσίμων ότι είναι ουδέτερη όσον αφορά το CO<sub>2</sub>, καθώς το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται κατά τη διεργασία κάυσης της έχει ήδη καταναλωθεί για την ανάπτυξη της βιομάζας και άρα ένας κλειστός κύκλος επιτυγχάνεται. Η βιοαιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε σταθερές αλλά και κινητές εφαρμογές. Άλλωστε, είναι γνωστό ότι η αιθανόλη χρησιμοποιείται σε μίγματα με βενζίνη σε ποσοστά 10 και 85% (E10 και E85 αντίστοιχα). Μια άλλη εφαρμογή της βιοαιθανόλης είναι η μετατροπή της σε (ETBE), σε αντιστοιχία με την μεθανόλη και το MTBE, μέσω της αντίδρασής της με το ισοβουτυλένιο.

**Βιομεθανόλη:** είναι η μεθανόλη που παράγεται από Βιομάζα, για χρήση ως Βιοκαύσιμο. Η διεργασία παραγωγής της βιομεθανόλης περιλαμβάνει αεριοποίηση της βιομάζας, σχηματίζοντας αέριο σύνθεσης και έχει ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών. Καταρχάς, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε συμβατικούς κινητήρες με μικρές τροποποιήσεις. Πρόκειται για μια γνωστή τεχνολογία, αφού άλλωστε είχε χρησιμοποιηθεί από τους Γερμανούς κατά τη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου. Μια άλλη εφαρμογή της μεθανόλης είναι η μετατροπή της σε (MTBE), γνωστό προσθετικό καυσίμου σε μηχανές εσωτερικής καύσης. Το MTBE παράγεται από την αντίδραση της βιομεθανόλης με το ισοβουτυλένιο.

**Βιοαέριο:** είναι το καύσιμο αέριο που παράγεται από Βιομάζα ή βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων, το οποίο μπορεί να καθαριστεί και να αναβαθμιστεί σε ποιότητα φυσικού αερίου, για χρήση ως Βιοκαύσιμο. Το βιοαέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) 55 - 70% και διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) 30 - 45%. Επίσης περιέχει ελάχιστες ποσότητες άλλων αερίων, όπως άζωτο, υδρογόνο, αμμωνία και υδρόθειο, η δε θερμογόνος δύναμή του κυμαίνεται από 20 έως  $25\text{MJ}/\text{m}^3$ . Το βιοαέριο μπορεί να τροφοδοτήσει μηχανές εσωτερικής καύσης, (MEK), καυστήρες αερίου ή αεριοστρόβιλους για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας, ενώ μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο μεταφορών, μετά τη διαδικασία του καθαρισμού, δηλαδή την απομάκρυνση των σωματιδίων,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και την αναβάθμισή του σε βιομεθάνιο.

**Βιο-ETBE:** είναι ο αιθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (ETBE) που παράγεται από βιοαιθανόλη, για χρήση ως Βιοκαύσιμο. Το κατ' όγκο ποσοστό Βιο-ETBE που υπολογίζεται ως Βιοκαύσιμο είναι 47% επί του συνόλου του.

**Βιο-MTBE:** είναι ο μεθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (MTBE) που παράγεται από βιομεθανόλη, για χρήση ως Βιοκαύσιμο. Το κατ' όγκο ποσοστό Βιο-MTBE που υπολογίζεται ως Βιοκαύσιμο είναι 36% επί του συνόλου του.

**Βιουδρογόνο:** είναι το υδρογόνο που παράγεται από Βιομάζα ή βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων, για χρήση ως Βιοκαύσιμο.

Τα οφέλη της εισαγωγής βιοκαυσίμων στον τομέα των μεταφορών εστιάζονται στα εξής [18]:

- ✓ Βελτίωση της ποιότητας του αέρα στις αστικές περιοχές, μείωση των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου και κύρια του διοξειδίου του άνθρακα.
- ✓ Μείωση της εξάρτησης από το πετρέλαιο, την εισαγόμενη ενέργεια και τις εξωγενείς ενεργειακές πηγές.
- ✓ Δημιουργία νέων ευκαιριών για βιώσιμη αγροτική ανάπτυξη, ενίσχυση της περιφερειακής ανάπτυξης και αναθέρμανση της αγροτικής οικονομίας.
- ✓ Δημιουργία μεταποιητικών και βιομηχανικών μονάδων, νέων θέσεων εργασίας και επενδυτικών ευκαιριών στον τομέα της παραγωγής βιοκαυσίμων.
- ✓ Αύξηση του ποσοστού διεύθυνσης της ελληνικής προστιθέμενης αξίας στο παραγόμενο προϊόν, συναλλαγματικό όφελος και βελτίωση του ισοζυγίου εξαγωγών.

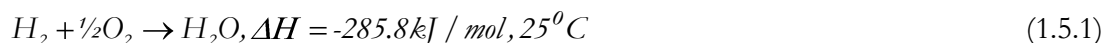
- ✓ Συμβολή στην επίτευξη των στόχων για εξοικονόμηση ενέργειας, διαφοροποίησης ενεργειακών πόρων και ασφάλειας εφοδιασμού καυσίμων.

## 1.5 Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα

### 1.5.1 Υδρογόνο: Το καύσιμο του μέλλοντος

Έχει προβλεφθεί ότι το υδρογόνο θα αποτελέσει την κύρια πηγή ενέργειας στο μέλλον και έχει πρόσφατα χαρακτηριστεί από πολλούς σαν «καύσιμο του μέλλοντος». Είναι ένα μη ρυπογόνο, ανεξάντλητο, αποτελεσματικό και ελιυστικά οικονομικό καύσιμο για τις ενεργειακές απαιτήσεις. Η χρήση του υδρογόνου σαν καύσιμο προσφέρει μια σημαντική μείωση στις εκπομπές του μονοξειδίου του άνθρακα, CO, του διοξειδίου του άνθρακα, CO<sub>2</sub>, και των παραγώγων του οξειδίου του αζώτου, NO<sub>x</sub>, όταν τα **μη** ορυκτά καύσιμα χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του υδρογόνου. Το υδρογόνο είναι ένα άχρωμο, άοσμο, άγευστο και μη δηλητηριώδες αέριο υπό κανονικές συνθήκες στη γη. Τυπικά υπάρχει ως διατομικό μόριο, που σημαίνει ότι κάθε μόριο υδρογόνου έχει δύο άτομα υδρογόνου, γι' αυτό και το καθαρό υδρογόνο κοινώς εκφράζεται ως «H<sub>2</sub>». Είναι το πιο άφθονο στοιχείο στο διάστημα υπολογιζοντάς το κατά 90% από το διάστημα κατά βάρος. Ωστόσο, δεν είναι κοινώς ευρισκόμενο με την καθαρή του μορφή γιατί συνδυάζεται με άλλα στοιχεία.

Το γεγονός ότι το υδρογόνο αντιδρά με το οξυγόνο για να παράγει ενέργεια και νερό (Εξίσωση 1.5.1) είναι η βάση της αποκαλούμενης ενέργειας υδρογόνου.



Σε σύγκριση με μια μηχανή καύσης βενζίνης, η εκπομπή των οξειδίων του αζώτου είναι πολύ μικρότερη για την μηχανή που τροφοδοτείται με υδρογόνο. Το προϊόν της καύσης υδρογόνου με τον αέρα είναι υδρατμοί και η ρύπανση είναι μικρότερη όταν περιορίζεται η μέγιστη θερμοκρασία καύσης. Οι εκπεμπόμενοι ρύποι των ΜΕΚ υδρογόνου, αν και θεωρητικά θα έπρεπε να είναι μηδενικοί, στην πραγματικότητα είναι απειροελάχιστοι σε σχέση με τους κινητήρες βενζίνης. Κατά την καύση του υδρογόνου, παράγονται ορισμένα οξείδια του αζώτου, τα οποία οφείλουν την ύπαρξή τους στην καύση του υδρογόνου με τον αέρα, ο οποίος περιέχει κατά 79% άζωτο.

Η παρουσία του αζώτου και του οξυγόνου στις υψηλές θερμοκρασίες του θαλάμου καύσης δημιουργεί τις συνθήκες διάστασης για την παραγωγή οξειδίων του αζώτου στα παράγωγα καύσης του υδρογόνου. Το υδρογόνο αντιδρά εύκολα με αέρα και το μίγμα είναι αρικετό σταθερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Παρόλα αυτά, η ενέργεια ανάφλεξης του υδρογόνου είναι πολύ χαμηλή σε σχέση με άλλα υγρά ή αέρια καύσιμα. Το υδρογόνο αναφλέγεται ακόμη και σε χαμηλή περιεκτικότητα στον αέρα, αφού τα όρια αναφλεξιμότητας του υδρογόνου βρίσκονται μεταξύ 4 και 75% περιεκτικότητάς του κ.ο. στον αέρα σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Οι κινητήρες βενζίνης πρέπει να λειτουργούν σε στοιχειομετρική αναλογία αέρα- καυσίμου, δημιουργώντας με τον τρόπο αυτό συνθήκες για σχηματισμό οξειδίων του αζώτου, άκαυστων υδρογονανθράκων και μονοξειδίου του άνθρακα στα παράγωγα της καύσης. Το υδρογόνο καίγεται σε πολύ φτωχά μίγματα με αποτέλεσμα την μείωση των οξειδίων του αζώτου λόγω των μειωμένων θερμοκρασιών στο θάλαμο καύσης [19].

Οι ιδιότητες που συμβάλλουν στη χρήση του ως καύσιμο είναι οι ακόλουθες:

- ❖ Όρια ευφλεκτότητας: Το υδρογόνο έχει ένα ευρύ φάσμα ευφλεκτότητας σε σύγκριση με άλλα καύσιμα. Επομένως, οι μηχανές υδρογόνου μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικότερα σε αποκλειστικά «φτωχά» μίγματα (leanmixtures) από ότι οι μηχανές βενζίνης. Λιγότερο από το 4% κατά όγκο του υδρογόνου παράγει με τον αέρα έναν καύσιμο μίγμα.
- ❖ Ενέργεια ανάφλεξης: Το υδρογόνο έχει την πολύ χαμηλή ενέργεια ανάφλεξης (0.02MJ).
- ❖ Όρια έκρηξης/εκπυροκρότησης (Detonation limits): Το υδρογόνο είναι εκρηκτικό σε ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων όταν εγκλωβίζεται, εντούτοις, σε αντίθεση με τα άλλα καύσιμα, είναι πολύ δύσκολο να εκραγεί όταν είναι ελεύθερο.
- ❖ Θερμοκρασία ανάφλεξης: Έναντι των άλλων καυσίμων, το υδρογόνο έχει την υψηλότερη θερμοκρασία ανάφλεξης.
- ❖ Ταχύτητα καύσης/φλόγας (flame): Η ταχύτητα καύσης υδρογόνου είναι σχεδόν μια τάξης μεγέθους μεγαλύτερη από αυτήν της βενζίνης.

- ❖ Διάχυση: Το υδρογόνο έχει πολύ υψηλή διαχυτότητα. Αυτή η ικανότητα του να διαχέεται στον αέρα είναι αρκετά μεγαλύτερη από τη βενζίνη και είναι συμφέρουσα για δύο κύριους λόγους: α) αυτό διευκολύνει το σχηματισμό ενός ομοιόμορφου μίγματος καυσίμου και αέρα, και β) εάν υπάρξει μια διαρροή υδρογόνου, το υδρογόνο διαχέεται γρήγορα. Κατά συνέπεια, μη ασφαλείς συνθήκες μπορούν να αποφευχθούν ή να ελαχιστοποιηθούν.
- ❖ Πυκνότητα: Το υδρογόνο έχει πολύ χαμηλή πυκνότητα. Αυτό οδηγεί σε δύο προβλήματα όταν χρησιμοποιείται σε μια εσωτερική μηχανή καύσης: α) ένας πολύ μεγάλος όγκος είναι απαραίτητος για να αποθηκευθεί αρκετό υδρογόνο και να δώσει στο όχημα μια επαρκή κινητήρια δύναμη, και β) η πυκνότητα ενέργειας ενός μίγματος υδρογόνου – αέρα, και ως εκ τούτου το έργο εξόδου, μειώνεται.

Οι ενεργειακές απαιτήσεις του μέλλοντος μπορούν πράγματι να καλυφθούν από την μαζική χρησιμοποίηση του υδρογόνου ως φορέα ενέργειας, μιας και το υδρογόνο, εκτός από την δυνατότητα που έχει να παράγει σχεδόν «καθαρή» ενέργεια στη πράξη, αποτελεί, όπως έχουμε αναφέρει και το πιο συμφέρον, από άποψη ενεργειακών δυνατοτήτων, καύσιμο σε σχέση με όλα τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται σήμερα. Το γεγονός αυτό απεικονίζεται στον παρακάτω πίνακα, στον οποίο γίνεται μια σύγκριση μεταξύ της ενεργειακής πυκνότητας του υδρογόνου με τα υπόλοιπα «ενεργειακά» καύσιμα.

**Πίνακας 1.1:** Συγκριτικά στοιχεία ενεργειακής πυκνότητας μεταξύ του υδρογόνου και των κυριοτέρων από τα σημερινά «ενεργειακά» καύσιμα [20]

Καύσιμο	Υδρογόνο	Φυσικό Αέριο	LPG (προπάνιο)	Πετρέλαιο (αργό)	Μεθανόλη	Βενζίνη	Μπαταρίες μολύβδου
Ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα βάρους (kWh/kg)	33.3	13.9	12.9	12.1	5.6	12.7	0.03
Ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα όγκου (kWh/lt)	0.53	2.6	7.5	10.8	4.4	8.7	0.09

Όπως παρατηρούμε από τον παραπάνω πίνακα, το υδρογόνο παρουσιάζει την μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα βάρους του ( $33.3\text{kWh/kg}$ ) σε σχέση με αυτή των υπολοίπων (ορυκτών ή μη) «ενεργειακών» καυσίμων που χρησιμοποιούνται σήμερα. Από την άλλη μεριά όμως, παρουσιάζει και την μικρότερη ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα όγκου του ( $0.53\text{kWh/l}$ ) σε σχέση με αυτά, γεγονός που οφείλεται στην εξαιρετικά μικρή του αέρια πυκνότητα υπό συνθήκες περιβάλλοντος. Αυτό αποτελεί σήμερα το κυριότερο εμπόδιο στην ανάπτυξη της τεχνολογίας του, κυρίως στον τομέα της ασφαλούς και αποτελεσματικής αποθήκευσής του. Όμως, τα τελευταία χρόνια γίνονται μεγάλες προσπάθειες να επιλυθεί και το πρόβλημα αυτό, μέσω κυρίως της ανάπτυξης των τεχνικών μεθόδων αποθήκευσής του σε διάφορα υλικά. Τα αποτελέσματα αυτών των προσπαθειών χουν ήδη αρχίσει σιγά – σιγά να γίνονται ορατά.

Οι κυψελίδες ή κελιά καυσίμου αποτελούν συσκευές παραγωγής ενέργειας όπου η χημική ενέργεια ενός καυσίμου πχ. του υδρογόνου μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια με υψηλή απόδοση, χωρίς θόρυβο και χωρίς την επιβάρυνση του περιβάλλοντος λόγω απουσίας εκπομπής ρύπων. Αν σαν καύσιμο χρησιμοποιείται υδρογόνο το οποίο έχει παραχθεί από την ηλεκτρόλυση του νερού χρησιμοποιώντας ενέργεια από φωτοβολταϊκά στοιχεία, αιολική ενέργεια ή άλλες ανανεώσιμες μορφές ενέργειας, τότε μπορούμε να μιλάμε ακόμα και για μηδενική συνολική παραγωγή καυσαερίων. Τα κελιά καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια των καυσίμων άμεσα σε ηλεκτρική, παρακάμπτοντας τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς που διέπουν τις συμβατικές θερμικές μηχανές. Αποτελούνται από τον ηλεκτρολύτη, ο οποίος βρίσκεται σε άμεση επαφή με δύο πορώδη ηλεκτρόδια. Όλοι οι τύποι κελιών καυσίμου συνδυάζουν το υδρογόνο και το οξυγόνο για να παράγουν συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα, νερό και θερμότητα. Ανεξάρτητα από το συγκεκριμένο τύπο κελιών καυσίμου, τα αέρια καύσιμα (συνήθως υδρογόνο) και τα οξειδωτικά αέρια μίγματα (συνήθως ατμοσφαιρικός αέρας) τροφοδοτούνται συνεχώς στην άνοδο και στην κάθοδο, αντίστοιχα. Τα αέρια ρεύματα των αντιδρώντων δεν αναμιγνύονται, δεδομένου ότι τα διαχωρίζει ο ηλεκτρολύτης.

Η ηλεκτροχημική καύση του υδρογόνου και η ηλεκτροχημική αναγωγή του οξυγόνου, πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, το πορώδες των οποίων παρέχει την απαραίτητη επιφάνεια για αυτές τις αντιδράσεις προκειμένου να ενισχυθούν καθώς επίσης και για να διευκολύνουν τη μεταφορά μάζας των αντιδρώντων/προϊόντων από/προς τον ηλεκτρολύτη προς/από την αέρια φάση.

Σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν διάφορα διαδοχικά βήματα, συμπεριλαμβανομένης της προσρόφησης/εκρόφησης, της επιφανειακής διάχυσης των αντιδρώντων ή των προϊόντων και της μεταφοράς φορτίου προς ή από το ηλεκτρόδιο. Η μεταφορά φορτίου περιορίζεται σε ένα στενό (σχεδόν μονοδιάστατο) όριο τριών φάσεων (trb) μεταξύ της αέριας φάσης, του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτροδίου-καταλύτη. Η ηλεκτρο-κάυση του υδρογόνου διατηρεί μια διαφορά στο χημικό δυναμικό του ηλεκτρο-ενεργού είδους (το αγωγιμο ιόν) μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, το οποίο αποτελεί την ωθούσα δύναμη για την ιοντική ροή μέσω του ηλεκτρολύτη, η οποία εκφράζεται με το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος ή διαφορετικά με την ηλεκτρεγερτική δύναμή του (emf). Τα κελιά καυσίμου θεωρούνται ως η βέλτιστη τεχνολογία μετατροπής ενέργειας για την μεγιστοποίηση της απόδοσης σε παραγόμενη ισχύ, με χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι τα σημερινά κελιά καυσίμου επιτυγχάνουν αποδόσεις της τάξης των 40 - 55% ως προς την κατώτερη θερμογόνο δύναμη (LHV) ανεξάρτητα από το μέγεθός τους [21].

### 1.5.2. Οφέλη της χρήσης υδρογόνου

Τα κυριότερα *πλεονεκτήματα* της χρήσης του υδρογόνου είναι:

**Μειωμένες εκπομπές του φαινομένου του θερμοκηπίου:** Τα αέρια του θερμοκηπίου θεωρούνται ότι είναι υπεύθυνα για τις αλλαγές του παγκόσμιου κλίματος. Παγιδεύουν την υπερβολική ζέστη από την υπέρυθη ακτινοβολία του ηλίου που, σε άλλη περίπτωση θα διέφευγε στο διάστημα, όπως ακριβώς ένα θερμοκήπιο χρησιμοποιείται για να παγιδεύει θερμότητα. Η χρήση υδρογόνου με μεγάλης αποδοτικότητας κελιά καυσίμου για τις μετακινήσεις και για παράγωγη ενέργειας, θα μειώνει σημαντικά τις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου (GHG: Green House Gases), ειδικά αν το υδρογόνο παράγεται χρησιμοποιώντας ανανεώσιμες πηγές.

**Μείωση της ρύπανσης του αέρα:** Η καύση των ορυκτών καυσίμων από τις εγκαταστάσεις ηλεκτρικής ενέργειας, τα οχήματα και άλλες πηγές είναι υπεύθυνη για την περισσότερη αιθαλομίχλη και τις επιβλαβείς ουσίες του αέρα. Τα κελιά καυσίμου που τροφοδοτούνται με καθαρό υδρογόνο δεν εκπέμπουν επιβλαβείς ρυπαντικές ουσίες, ενώ τα κελιά καυσίμου που χρησιμοποιούν αναμορφωτή για να μετατρέψουν τα καύσιμα όπως το φυσικό αέριο, η μεθανόλη ή η βενζίνη σε υδρογόνο, εκπέμπουν μικρά ποσά ρυπαντών όπως το CO, ποσοστό πολύ μικρότερο από το αντίστοιχο που παράγεται από την καύση ορυκτών καυσίμων.

**Βελτιωμένη ενεργειακή αποδοτικότητα:** Τα κελιά καυσίμου είναι περισσότερο αποδοτικά ενεργειακά απ' ό τι η καύση σε εργοστάσιο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που έχει απόδοση 33% - 35%, όταν οι εγκαταστάσεις κελιών καυσίμων παράγουν ηλεκτρική ενέργεια με απόδοση πάνω από 60%. Τα οχήματα κελιών καυσίμου (FCVs: Fuel Cell Vehicles), που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο, μπορούν να χρησιμοποιούν περίπου 40% της περιεχόμενης στο καύσιμο ενέργειας.

Η πραγματική πρόκληση για το μέλλον όσον αφορά το περιβάλλον έγκειται στην ανάπτυξη μεθόδων παραγωγής υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Θεωρώντας ότι μπορεί κανείς να παράγει υδρογόνο από νερό με έναν αποδοτικό και ελκυστικά αποτελεσματικό τρόπο, η αντίδραση του υδρογόνου με αέρα επιστρέφοντας στο νερό θα μπορούσε να προσφέρει μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Όταν το υδρογόνο αντιδρά με το οξυγόνο, O<sub>2</sub>, (θερμική, ηλεκτρολυτική ή ηλιακή διάσπαση του νερού), το υδρογόνο είναι ένα απολύτως καθαρό καύσιμο, αφού ούτε CO<sub>2</sub> αλλά ούτε NO<sub>x</sub> παράγονται κατά τη διεργασία της καύσης.

### 1.5.3 Η βιομάζα ως πρώτη ύλη για την παραγωγή υδρογόνου

Το ενδιαφέρον για παραγωγή υδρογόνου, ιδιαίτερα μέσω ανανεώσιμων μορφών ενέργειας, όπως η βιομάζα, έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια κυρίως λόγω της ανάπτυξης των κελιών καυσίμων, οι οποίες με βάση το H<sub>2</sub> μπορούν να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια. Το υδρογόνο, αν και αποτελεί το πιο απλό και κοινό στοιχείο στο σύμπαν και τη γη, εντούτοις δεν απαντάται ελεύθερο στη φύση, αλλά σε διάφορες ενώσεις, όπως το νερό και οι υδρογονάνθρακες. Η φθηνότερη διεργασία παραγωγής ενέργειας, αλλά συνάμα «καθαρή» και αποδοτικής, είναι μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης (reforming). Η διεργασία αυτή αναλύεται διεξοδικά στο επόμενο κεφάλαιο. Άλλοι τρόποι παραγωγής ανανεώσιμου υδρογόνου είναι μέσω της αεριοποίησης της βιομάζας, της ηλεκτρόλυσης του νερού καθώς και της φωτοκαταλυτικής διάσπασής του. Μεσοπρόθεσμα, η παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα μπορεί να είναι η πιο εφαρμόσιμη και βιώσιμη «καθαρή» επιλογή για την παραγωγή υδρογόνου.

Οι σημαντικότερες διεργασίες παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα είναι:

α) Η **πυρόλυση**, δηλαδή η καύση της βιομάζας σε θερμοκρασίες 650 – 800K και 0.1 – 0.5 MPa απουσία αέρα για μετατροπή της βιομάζας σε υγρό πετρέλαιο, στερεό ζωικό άνθρακα και αέρια προϊόντα.



Η πυρόλυση μπορεί περαιτέρω να διαφοροποιηθεί σε αργή πυρόλυση και ταχεία πυρόλυση. Εάν η πρώτη ύλη είναι κυρίως στερεός ζωικός άνθρακας, η αργή πυρόλυση δεν ενδείκνυται για παραγωγή υδρογόνου.

Η ταχεία πυρόλυση είναι μια διαδικασία που λαμβάνει χώρα σε υψηλή θερμοκρασία και κατά την οποία η βιομάζα θερμαίνεται γρήγορα απουσία αέρα για σχηματισμό ατμού και στη συνέχεια με συμπύκνωση σε ένα σκούρο υγρό βιοκαύσιμο. Τα προϊόντα της ταχείας πυρόλυσης μπορεί να είναι αέρια, υγρά και στερεά.

(i) Τα αέρια προϊόντα περιλαμβάνουν  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  και άλλα αέρια ανάλογα με την οργανική φύση της βιομάζας στην πυρόλυση.

(ii) Τα υγρά προϊόντα περιλαμβάνουν πίσσα και λάδια που παραμένουν σε υγρή μορφή σε θερμοκρασία δωματίου, όπως η ακετόνη και το οξικό οξύ.

(iii) Τα στερεά προϊόντα αποτελούνται κυρίως από προσροφητικό άνθρακα και άλλα αδρανή συστατικά.

Παρόλο που οι περισσότερες διεργασίες πυρόλυσης έχουν σχεδιαστεί για παραγωγή βιοκαυσίμων, το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί απ'ευθείας μέσω ταχείας πυρόλυσης εάν επιτυγχάνονται υψηλές θερμοκρασίες και επαρκής χρόνος παραμονής, όπως παρακάτω:



Οι ατμοί του μεθανίου και άλλων υδρογονανθράκων που παράγονται μπορούν να οδηγηθούν σε αναμόρφωση με ατμό για μεγαλύτερη παραγωγή υδρογόνου:

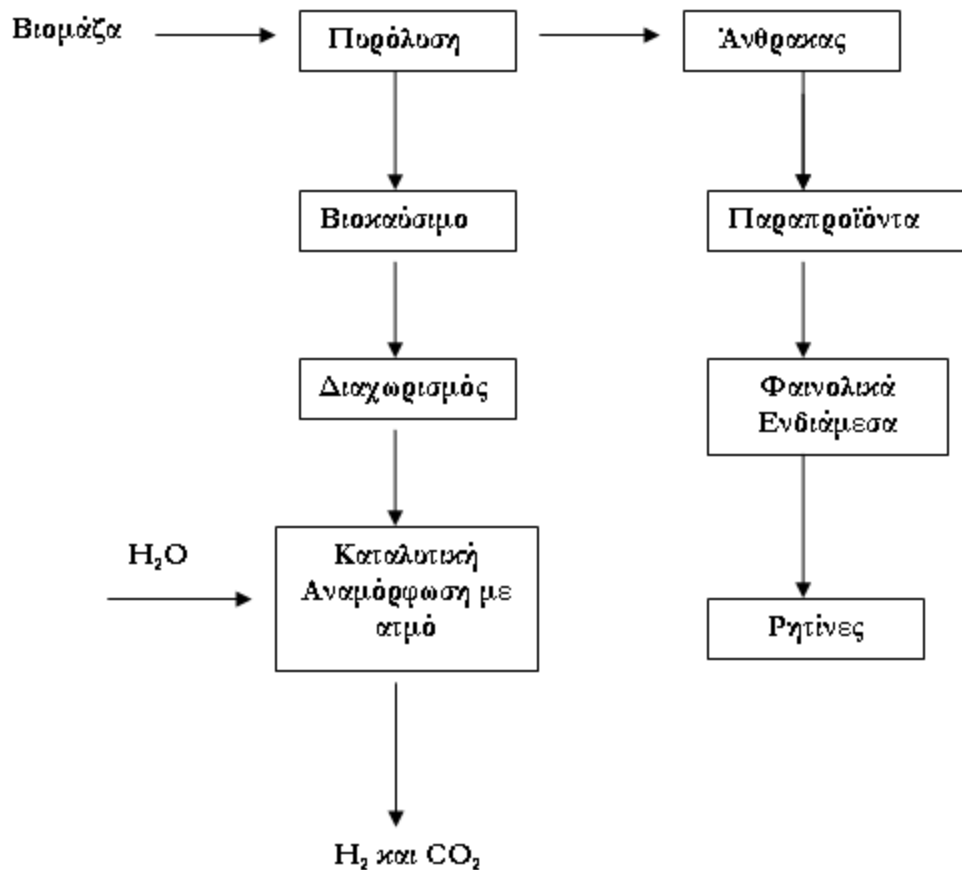


Με στόχο την αύξηση στην παραγωγή υδρογόνου, η αντίδραση μετατόπισης του ύδατος, *water – gas shift*, λαμβάνει χώρα ως εξής:



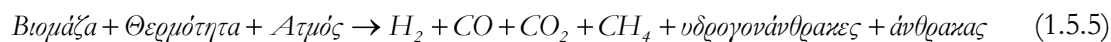
Εκτός από τα αέρια προϊόντα, και τα πετρελαιοειδή είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή υδρογόνου. Το έλαιο της πυρόλυσης μπορεί να διαχωριστεί σε δύο φάσεις και η φάση που είναι διαλυτή στο νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή υδρογόνου.

Το διάγραμμα ροής παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.7. Πειραματικά αποτελέσματα έχουν δείξει ότι όταν χρησιμοποιούνται στηριζόμενοι καταλύτες νικελίου (Ni), η μέγιστη απόδοση σε υδρογόνο φτάνει το 90%. Με πρόσθετη αναμόρφωση με ατμό και την αντίδραση μετατόπισης του ύδατος (WGS), η απόδοση αυξάνεται σημαντικά. Η θερμοκρασία, ο ρυθμός θέρμανσης, ο χρόνος παραμονής, το είδος του καταλύτη, η παρουσία ή όχι ανόργανων αλάτων, (χλωριούχα, ανθρακικά και χρωμικά) αποτελούν βασικές παραμέτρους ελέγχου του ρυθμού της αντίδρασης [22-24]. Ανάμεσα σε διάφορα οξείδια μετάλλων, τα  $Al_2O_3$  και  $Cr_2O_3$  παρουσιάζουν καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά σε σχέση με άλλα. Ανάμεσα στους καταλύτες, το  $Na_2CO_3$  είναι καλύτερο από το  $K_2CO_3$  και το  $CaCO_3$ . Παρόλο που τα ευγενή μέταλλα όπως το ρουθίνιο (Ru) και το ρόδιο (Rh), είναι πιο δραστήρια από τους καταλύτες νικελίου και λιγότερο ευαίσθητα στο σχηματισμό άνθρακα, δεν χρησιμοποιούνται συχνά εξαιτίας του υψηλού τους κόστους [25-28].



Σχήμα 1.7: Πυρόλυση βιομάζας για παραγωγή υδρογόνου

β) **Αεριοποίηση βιομάζας.** Η βιομάζα είναι δυνατό να αεριοποιηθεί σε υψηλές θερμοκρασίες (μεγαλύτερες των 1000K). Τα συστατικά της βιομάζας υπόκεινται σε μερική οξείδωση, η οποία οδηγεί σε παραγωγή αερίων και άνθρακα. Ο άνθρακας τελικά ανάγεται προς σχηματισμό  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  και  $CH_4$ . Η μετατροπή αυτή εκφράζεται ως εξής:



Σε αντίθεση με την πυρόλυση, η αεριοποίηση στερεάς βιομάζας διεξάγεται *παρουσία* αέρα. Εξάλλου, η αεριοποίηση αποσκοπεί στην παραγωγή αερίων προϊόντων, ενώ η πυρόλυση στην παραγωγή βιοελαίου και άνθρακα. Τα παραγόμενα αέρια είναι δυνατό να οδηγηθούν σε αναμόρφωση με ατμό για παραγωγή υδρογόνου και αυτή η διαδικασία βελτιώνεται με την αντίδραση *water – gas shift*, όπως έχει ήδη αναφερθεί.

Η αεριοποίηση εφαρμόζεται σε βιομάζα με περιεκτικότητα σε υγρασία μικρότερη του 35%. Ένας από τους βασικούς παράγοντες στην αεριοποίηση της βιομάζας, είναι ο σχηματισμός πίσσας κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Η ανεπιθύμητη πίσσα ίσως προικαλέσει το σχηματισμό αεροζόλ και πολυμερισμό σε περισσότερο πολύπλοκη δομή, τα οποία δεν ευνοούν την παραγωγή υδρογόνου μέσω αναμόρφωσης με ατμό. Σήμερα, τρεις μέθοδοι είναι διαθέσιμες για την ελαχιστοποίηση του σχηματισμού πίσσας:

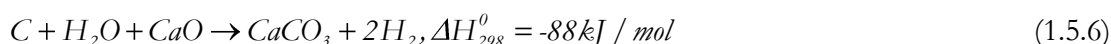
(i) ο κατάλληλος σχεδιασμός του αεριοποιητή, (ii) κατάλληλη λειτουργία και έλεγχος, (iii) προσθετικά/καταλύτες.

Παράμετροι λειτουργίας, όπως η θερμοκρασία, το αντιδραστήριο αεριοποίησης και ο χρόνος παραμονής, παίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό και την διάσπαση της πίσσας. Έχει αναφερθεί ότι η πίσσα διασπάται θερμικά σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1273K. Η χρήση διαφόρων προσθέτων (δολομίτης, ολιβίνης) στο εσωτερικό του αεριοποιητή βοηθούν στην αναγωγή της πίσσας. Οι καταλύτες όχι μόνο μειώνουν το ποσοστό της πίσσας, αλλά και βελτιώνουν την ποιότητα του αερίου προϊόντος και την απόδοση της αντίδρασης. Δολομίτες, στηριζόμενοι καταλύτες νικελίου και αλκαλικά οξείδια μετάλλων, χρησιμοποιούνται ευρέως ως καταλύτες αεριοποίησης [26].

Ένα ακόμη πρόβλημα της αεριοποίησης της βιομάζας, είναι ο σχηματισμός τέφρας που μπορεί να προικαλέσει εναπόθεση, πυροσυσσωμάτωση, απόφραξη και συσσωμάτωση. Για να επιλυθούν προβλήματα που προικαλούνται από την τέφρα, κλασματική απόσταξη και έκπλυση λαμβάνουν χώρα, με στόχο τη μείωση της τέφρας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

Παρόλο που η κλασματική απόσταξη είναι αποτελεσματική για την απομάκρυνση της τέφρας, υπάρχει πιθανότητα να επιβαρύνει την ποιότητα της τέφρας που απομένει. Από την άλλη, η έκπλυση μπορεί να απομακρύνει τα ανόργανα συστατικά της βιομάζας και ταυτόχρονα να βελτιώσει την ποιότητα της τέφρας. Πρόσφατα, η αεριοποίηση αποβλήτων ελιάς σε ένα αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης, ερευνήθηκε για παραγωγή αερίου και απέδειξε τη μεγάλη σημασία της έκπλυσης ως προ - επεξεργασία για παραγωγή αερίων.

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από τη διεργασία αεριοποίησης προϊόντων με την ίδια διαδικασία της αναμόρφωσης με ατμό και της αντίδρασης μετατόπισης ύδατος (*water – gas shift*), όπως συζητήθηκε και στην περίπτωση της πυρόλυσης. Επειδή τα προϊόντα της αεριοποίησης είναι κυρίως αέρια, αυτή η διεργασία ευνοεί περισσότερο την παραγωγή υδρογόνου σε σχέση με την πυρόλυση. Με στόχο την βελτιστοποίηση της διεργασίας παραγωγής υδρογόνου, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες από ερευνητές που αφορούν την μελέτη της παραγωγής  $H_2$  από αεριοποίηση της βιομάζας σε ποικίλους τύπους βιομάζας και διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας. Χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης με τους κατάλληλους καταλύτες, μπορεί να επιτευχθεί παραγωγή υδρογόνου έως 60% κ.ό. Αυτός ο υψηλός βαθμός μετατροπής, κάνει την αεριοποίηση της βιομάζας μια ελκυστική μέθοδο για παραγωγή υδρογόνου. Τα τελευταία χρόνια, μια μέθοδος αεριοποίησης, γνωστή ως Hydrogen Production by Reaction Integrated Novel Gasification (HyPr-RING), έχει προταθεί. Η HyPr-RING μέθοδος είναι μια ενσωμάτωση της αντίδρασης νερό – υδρογονάνθρακες, της *water – gas shift* και της προσρόφησης του  $CO_2$  σε έναν αντιδραστήρα κάτω από υποκρισίσιμες και υπερχρισίσιμες συνθήκες νερού. Η κύρια αντίδραση της όλης διεργασίας εκφράζεται ως εξής:



Η αντίδραση είναι εξώθερμη και υψηλή απόδοση σε υδρογόνο μπορεί να επιτευχθεί σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (923 – 973K).

Συγκρινόμενη με τη συνήθη αεριοποίηση, η HyPr-RING μέθοδος είναι πιο απλή, αφού η αντίδραση παραγωγής του υδρογόνου και διαχωρισμού του αερίου λαμβάνουν χώρα σε έναν απλό αντιδραστήρα σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

Αυτή η μέθοδος αεριοποίησης έχει αναλυθεί θεωρητικά και πειραματικά και προβάλλεται ως μια αποδοτική τεχνική για παραγωγή υδρογόνου από τη βιομάζα. Όταν η βιομάζα περιέχει υγρασία περισσότερο του 35%, είναι προτιμότερο να αεριοποιηθεί η βιομάζα σε υπερχρισίσιμες συνθήκες νερού.

Κάτω από τις συνθήκες θέρμανσης του νερού σε θερμοκρασία μεγαλύτερη της κρίσιμης (647K) και συμπίεσης σε πίεση πάνω από την κρίσιμη (22MPa), η βιομάζα διασπάται σε μικρά μόρια αερίων σε λίγα λεπτά με μεγάλη απόδοση. Η αεριοποίηση σε υπερκρίσιμες συνθήκες είναι μια υποσχόμενη μέθοδος αεριοποίησης της βιομάζας με υψηλό ποσοστό υγρασίας, εξαιτίας του υψηλού ρυθμού αεριοποίησης (έως και 100%) και υψηλή ογκομετρική αναλογία σε υδρογόνο (έως και 50%).

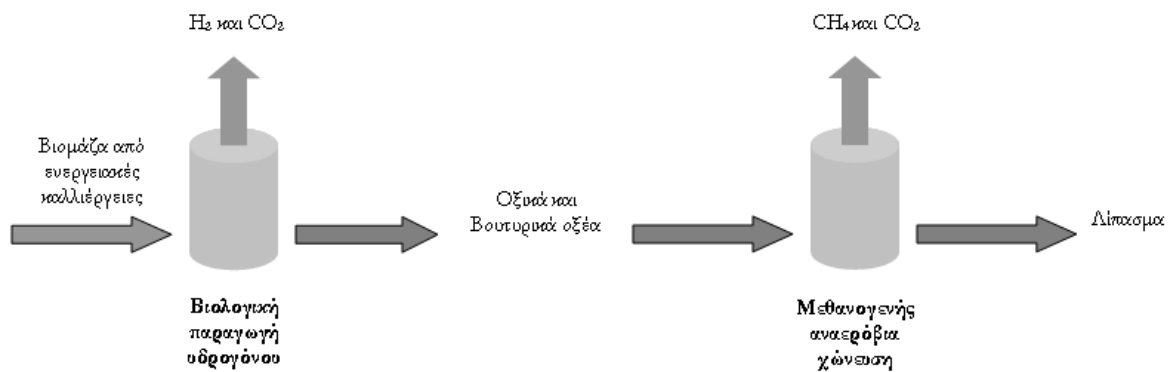
Ωστόσο, οι έρευνες έχουν παραμείνει κυρίως σε εργαστηριακή κλίμακα και στα πρώτα στάδια ανάπτυξης. Επομένως, οι αρχές και οι βασικοί μηχανισμοί δεν έχουν ακόμη γίνει κατανοητοί. Η μελέτη της διαλυτότητας των συστατικών της βιομάζας σε θερμό νερό, έδειξε ότι σε θερμό νερό περίπου το 40 – 60% του δείγματος της βιομάζας είναι διαλυτό, παρόλο που η αντίδραση παραμένει λίγο κάτω από τις κρίσιμες συνθήκες του νερού. Βασικό πλεονέκτημα είναι ότι κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης δεν υπάρχει σχηματισμός πίσσας ή προσροφητικού άνθρακα. Χρησιμοποιώντας γλυκόζη, επιτυγχάνεται παραγωγή σε  $H_2$  μεγαλύτερη του 50% κ.ό. με τη χρήση κατάλληλων καταλυτών σε υπερκρίσιμες συνθήκες του νερού, ενώ αυλωτοί αντιδραστήρες χρησιμοποιούνται ευρέως στην αεριοποίηση σε υπερκρίσιμες συνθήκες εξαιτίας της δομής τους και της αντοχής σε υψηλές πιέσεις. Παρόλο που η αεριοποίηση σε υπερκρίσιμες συνθήκες νερού βρίσκεται ακόμη στα πρώτα στάδια, η τεχνολογία έχει ήδη δείξει ανταγωνιστικό κόστος σε σχέση με άλλες μεθόδους παραγωγής υδρογόνου. Οι Spritzer & Hong εκτίμησαν το κόστος παραγωγής  $H_2$  με αεριοποίηση σε υπερκρίσιμες συνθήκες νερού περίπου σε US\$3/GJ (US\$0.35/kg) [29].

Η παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα μέσω θερμοχημικών διεργασιών αποτελεί οικονομική λύση και φαίνεται ήδη ως μια εφικτή μέθοδος. Ωστόσο, το αέριο υδρογόνο παράγεται μαζί με άλλα αέρια συστατικά και απαιτείται διαχωρισμός και καθαρισμός του παραγόμενου υδρογόνου με μεθόδους όπως απορρόφηση του  $CO_2$ , ξήρανση και διαχωρισμός με μεμβράνες. Αναμένεται ότι η μετατροπή της βιομάζας μέσω θερμοχημικών διεργασιών, κυρίως μέσω των νέων αναπτυσσόμενων μεθόδων, θα είναι διαθέσιμη για μεγάλη κλίμακα παραγωγής υδρογόνου στο άμεσο μέλλον [29].

### γ) Βιολογική παραγωγή υδρογόνου

Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστές αρκετές ερευνητικές εργασίες για βιολογική παραγωγή υδρογόνου. Συστήματα αντιδραστήρων που χρησιμοποιούν διαδικασίες ζύμωσης για παραγωγή υδρογόνου προσομοιάζονται με τις αναπτυγμένες τεχνολογίες μεθανογούς αναερόβιας ζύμωσης που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων [22].

Σε μελέτες για παραγωγή μεθανίου από αναερόβια χώνευση, ένα πρώτο στάδιο παραγωγής οργανικού οξέος, παρόμοιο με την παραγωγή υδρογόνου μέσω ζύμωσης, έχει βρεθεί ότι αυξάνει το ρυθμό της αποσύνθεσης, αυξάνει την παραγωγή μεθανίου και βελτιώνει τη σταθερότητα της διεργασίας, σε σχέση με το αντίστοιχο σύστημα ενός σταδίου [25]. Συνήθως προτείνεται λοιπόν ένα ενιαίο σύστημα παραγωγής υδρογόνου και μεθανίου από βιομάζα σε δυο στάδια (Σχήμα 1.8).



**Σχήμα 1.8:** Σύστημα παραγωγής υδρογόνου και μεθανίου από υγρή βιομάζα, σε δύο στάδια

Παραπροϊόντα, κυρίως από τις βιομηχανίες τροφίμων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως τροφοδοσία, όπως και ενεργειακά φυτά που καλλιεργούνται για αυτόν ακριβώς τον λόγο. Η διαδικασία της ζύμωσης για παραγωγή υδρογόνου είναι μια τεχνολογία που μπορεί να πραγματοποιηθεί σε γεωργική κλίμακα, όπως και η αναερόβια ζύμωση για παραγωγή μεθανίου. Αντίθετα με τη βιομάζα για καύση/αεριοποίηση/πυρόλυση, που περιλαμβάνει ξυλεία, τα συστατικά για σκοτεινή ζύμωση πρέπει να είναι κυρίως βιοαποικοδομήσιμα. Οργανικά συστατικά, πλούσια σε υδατάνθρακες και με χαμηλή περιεκτικότητα σε λιγνίνη, θεωρούνται τα κατάλληλα συστατικά.

Για την παραγωγή υδρογόνου μέσω ζύμωσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μεγάλη ποικιλία υδατανθράκων, ενώ η ζύμωση προς παραγωγή αιθανόλης με χρήση ζύμης, χρησιμοποιεί μόνο μερικά ζαχαροειδή [25]. Βιομάζα όπως ρίζες φυτών [26], ζωοτροφές [27] ή παραπροϊόντα παραγωγής σιταριού, έχουν βρεθεί ως τα πιο διαθέσιμα για την παραγωγή υδρογόνου μέσω σκοτεινής ζύμωσης. Βακτήρια για παραγωγή υδρογόνου προέρχονται από φυσικές πηγές, όπως από αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων. Συστατικά πλούσια σε υδατάνθρακες, μπορούν να παράγουν υδρογόνο και CO<sub>2</sub> μέσω ζύμωσης για εξόζη. Η μέγιστη θεωρητική στοιχειομετρική απόδοση σε υδρογόνο είναι 4 mol υδρογόνου ανά mol εξόζης αν τα τελικά προϊόντα της ζύμωσης είναι μόνο οξικό οξύ, υδρογόνο και CO<sub>2</sub>. Αν τελικό προϊόν είναι το βουτυρικό οξύ, η μέγιστη απόδοση είναι 2 mol υδρογόνου ανά mol εξόζης [22,30].

Το οξικό και το βουτυρικό οξύ, μαζί με άλλα τελικά προϊόντα της ζύμωσης και μη χωνευμένα βιομάζα, υφίστανται μεθανογενή αναερόβια χώνευση και το προϊόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα, αφού υπάρχει μικρή ή και καθόλου απώλεια θρεπτικών ουσιών, όπως N,P,K.

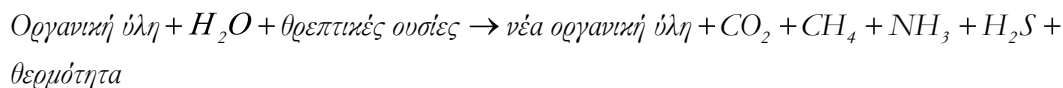
## 1.6 Το βιοαέριο ως φορέας ενέργειας μέσω παραγωγής υδρογόνου

### 1.6.1 Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης

Το βιοαέριο γενικά είναι το προϊόν της αναερόβιας χώνευσης βιοαποικοδομήσιμων οργανικών υλικών. Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης συνίσταται στη μετατροπή των οργανικών στερεών, υπό αναερόβιες συνθήκες και με βιολογικές διαδικασίες, σε μια ποικιλία τελικών προϊόντων, μεταξύ των οποίων διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο. Αναερόβια βακτήρια περιέχονται και στους χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων, όπου η αναερόβια επεξεργασία αποτελεί την κύρια διεργασία αποικοδόμησης του οργανικού κλάσματος. Η αναερόβια χώνευση ζωικών αποβλήτων αποκτά συνεχώς ως διεργασία όλο και περισσότερο ενδιαφέρον, τόσο λόγω της ενεργειακής αξιοποίησης του παραγόμενου βιοαερίου, αλλά και λόγω της ορθότερης διαχείρισης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της λειτουργίας των κτηνοτροφικών μονάδων. Επίσης, η διεργασία έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη σταθεροποίηση της πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας ιλύος, σε μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Η ενεργειακή αξιοποίηση του παραγόμενου βιοαερίου συνίσταται κυρίως στην τροφοδοσία του σε λέβητες για παραγωγή θερμότητας ή σε κινητήρες για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Έπειτα από καθαρισμό, το βιοαέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης ως βιο-μεθάνιο για την κίνηση οχημάτων, ενώ τελευταίες ερευνητικές προσπάθειες καταδεικνύουν τις δυνατότητες χρήσης του απευθείας σε κελιά καυσίμου (fuel cells) ή ακόμη και για παραγωγή υδρογόνου.

Η γενική εξίσωση αναερόβιας μετατροπής των στερεών αποβλήτων είναι η ακόλουθη:



(1.6.1)

Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης θεωρείται ότι έχει ολοκληρωθεί όταν αρχίσει η παραγωγή μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ). Είναι προφανές ότι ο περιοριστικός παράγοντας για τη λειτουργία μιας μονάδας αναερόβιας χώνευσης είναι η παραγωγή μεθανίου, συνεπώς τα κριτήρια σχεδιασμού της πρέπει να λαμβάνουν σοβαρά υπόψη τα ειδικά χαρακτηριστικά των αναερόβιων μικροοργανισμών που θα χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή μεθανίου.

Η αναερόβια χώνευση αναφέρεται στην αποσύνθεση οργανικής ύλης παρουσία μικροοργανισμών, τα οποία αναπτύσσονται σε περιβάλλον «απουσία» οξυγόνου. Αναερόβια σημαίνει «χωρίς» την παρουσία αέρα. Όταν η οργανική ύλη αποσυντίθεται υπό αναερόβιες συνθήκες, τα βακτήρια παράγουν ένα μίγμα αερίων μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), το οποίο αποτελεί το βιοαέριο. Η μετατροπή των στερεών σε βιοαέριο οδηγεί σε μείωση της ποσότητας των στερεών που αποσυντίθενται.

Κατά τη διάρκεια της αναερόβιας επεξεργασίας, οι οργανικές αζωτούχες ενώσεις μετατρέπονται σε αμμωνία, οι θειούχες ενώσεις σε υδρόθειο, τα φωσφορικά σε ορθοφωσφορικά άλατα, ενώ το ασβέστιο, το μαγνήσιο και το νάτριο μετατρέπονται σε μια ποικιλία αλάτων.

Με την κατάλληλη διεργασία τα ανόργανα συστατικά μπορούν να οδηγήσουν σε μια ποικιλία ωφέλιμων προϊόντων. Τα τελικά προϊόντα της αναερόβιας χώνευσης είναι το βιοαέριο (με περιεκτικότητα περίπου από 50 έως 70% σε μεθάνιο) που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας και θερμότητας, η εμπλουτισμένη σε οργανικά συστατικά λάσπη που μπορεί να θεωρηθεί κατάλληλη για χρήση ως λίπασμα, καθώς και άλλα εμπορεύσιμα ανόργανα υλικά.



Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μια από τις παλαιότερες μεθόδους βιολογικής επεξεργασίας. Σήμερα, παρόλο που η βασική διεργασία παραμένει η ίδια, έχει επιτελεστεί σημαντική πρόοδος στην κατανόηση των βασικών βιολογικών φαινομένων και στον έλεγχο της μεθόδου, με αποτέλεσμα ο σχεδιασμός των χωνευτών να βασίζεται σε ορθολογικά κριτήρια και να είναι δυνατή η ενεργειακή αξιοποίηση του παραγόμενου βιοαερίου.

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μια βιοχημική διεργασία πολλαπλών διαδοχικών ζυμώσεων που επιτελείται από πολλές και διαφορετικές ομάδες αναερόβιων μικροοργανισμών. Στην αναερόβια χώνευση η αποσύνθεση των οργανικών ουσιών συντελείται μέσω των παρακάτω φάσεων μεταβολισμού:

- ❖ Υδρολύση: Η διαδικασία ρευστοποίησης των σύνθετων οργανικών ενώσεων σε απλούστερες μορφές από τα λεγόμενα υδρολυτικά βακτήρια. Στα κύρια τελικά προϊόντα περιλαμβάνονται διαλυτά σάκχαρα, αμινοξέα, πεπτίδια, όπως και λιπαρά οξέα.
- ❖ Οξυγένεση: Ο μεταβολισμός των προϊόντων της υδρολύσης από βακτήρια που παράγουν οξέα. Στα τελικά προϊόντα περιλαμβάνονται κυρίως πτητικά οργανικά οξέα (προπιονικό, βουτυρικό, οξικό οξύ), διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ).
- ❖ Ακετογένεση: Ο μεταβολισμός των λιπαρών οξέων που παράγονται κατά την διάρκεια της οξυγένεσης και μετασχηματισμός τους σε τελικά προϊόντα, όπως το οξικό οξύ, το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και το υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ).
- ❖ Μεθανογένεση: Η μετατροπή του παραγόμενου κατά την ακετογένεση οξικού οξέος σε μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) και διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) από τα μεθανιογενή βακτήρια.

Τα κυριότερα είδη των αναερόβιων βακτηρίων είναι τα επονομαζόμενα *Methanobacterium*, *Methanobacillus* και *Methanosarcina*. Τα βακτήρια αυτά που είναι γνωστά ως παραγωγοί μεθανίου είναι αυστηρά αναερόβια, έχουν αργούς ρυθμούς ανάπτυξης και είναι ευαίσθητα σε περιβαλλοντικούς παράγοντες. Όπως προαναφέρθηκε η παραγωγή μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) υποδηλώνει και την ολοκλήρωση της διαδικασίας της αναερόβιας χώνευσης.

Η μεγαλύτερη ποσότητα του βιοαερίου χρησιμοποιείται εκεί όπου και παράγεται. Ωστόσο, το βιοαέριο συνήθως παράγεται σε όλη τη διάρκεια του έτους, ενώ η ζήτησή του μπορεί να διαφοροποιείται σημαντικά. Για παράδειγμα, η ζήτηση θερμότητας από τα αγροκτήματα μπορεί να ποικίλλει σημαντικά, ανάλογα με τις διαφοροποιήσεις στην εξωτερική θερμοκρασία, τις περιοδικές ανάγκες για την αποξήρανση της σοδειάς κτλ.

Η παραγωγή θερμότητας είναι η πιο κοινή και απλή χρήση του βιοαερίου. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε λέβητες που έχουν κατασκευαστεί για το φυσικό αέριο με πολύ λίγες μετατροπές και γενικά χωρίς περισσότερη προεργασία όσον αφορά το αέριο, παρά μόνο την αφαίρεση του νερού. Το βιοαέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για περιφερειακή θέρμανση όταν υπάρχει ζήτηση, ή για τη θέρμανση κτιρίων που βρίσκονται κοντά στις εγκαταστάσεις παραγωγής βιοαερίου, για παράδειγμα σε αγροκτήματα. Οποιαδήποτε περίσσεια αερίου πρέπει να καταστρέφεται για να μειώνονται οι εκπομπές μεθανίου. Οι περισσότεροι χωνευτές θερμαίνονται με την καύση κάποιας ποσότητας βιοαερίου που παράγεται στις εγκαταστάσεις παραγωγής βιοαερίου. Αυτή η διαδικασία συνήθως αφορά περίπου το 10% του βιοαερίου που παράγεται σε μεγάλης κλίμακας μονάδες παραγωγής βιοαερίου και το 30% του βιοαερίου που χρησιμοποιείται σε εγκαταστάσεις αγροκτημάτων.

Το βιοαέριο μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί στην *συνδυασμένη παραγωγή θερμότητας και ενέργειας (CHP)*. Η απόδοση της μετατροπής ενέργειας είναι γενικά υψηλή και ίσως φτάνει περίπου το 30 - 40% σε ηλεκτρική ενέργεια και το 50% σε θερμότητα, κάτι που εξαρτάται από το μέγεθος της εγκατάστασης και την τεχνολογία μετατροπής. Οι απαιτήσεις της προ-επεξεργασίας είναι συχνά υψηλότερες για τη διαδικασία CHP, σε σύγκριση με τη διαδικασία κατά την οποία το αέριο χρησιμοποιείται για την αυτοδύναμη παραγωγή θερμότητας. Εκτός από την αφαίρεση των υδρατμών, η προ-επεξεργασία πρέπει να περιλαμβάνει την αφαίρεση σωματιδίων και διαβρωτικών συστατικών, όπως είναι το  $H_2S$  και οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες [31].

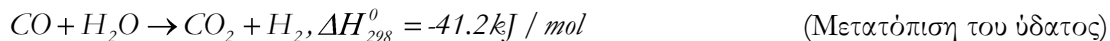
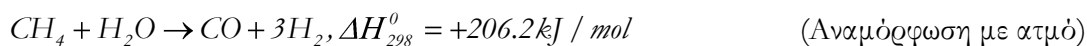
### 1.6.2 Παραγωγή υδρογόνου από το βιοαέριο

Δύο είναι οι βασικές τεχνολογίες για την παραγωγή υδρογόνου από το βιοαέριο μέσω χημικών διεργασιών: (i) από το βιο-μεθάνιο το οποίο ανακτάται από το βιοαέριο και (ii) από το ίδιο το βιοαέριο ( $CH_4/CO_2$ ). Μετά την προκαταρκτική ανάκτηση του βιο-μεθανίου από το βιοαέριο, η παραγωγή υδρογόνου είναι δυνατή μέσω διαφόρων χημικών διεργασιών όπως:

- 1) Αναμόρφωση του μεθανίου με/χωρίς ατμό (steam/dry methane reforming – SMR/DMR)
- 2) Μερική οξείδωση του μεθανίου (partial oxidation - POX)
- 3) Αυτο-θερμική αναμόρφωση (autothermal reforming - ATR)

#### Διεργασία αναμόρφωσης του μεθανίου

Η αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό (SMR) είναι η πιο διαδεδομένη τεχνολογία παραγωγής υδρογόνου, πραγματοποιείται σε αυλωτούς καταλυτικούς αντιδραστήρες που χαρακτηρίζονται από υψηλό πάγιο κόστος και ισχυρή οικονομία κλίμακας. Η αναμόρφωση με ατμό (*steam reforming*) περιλαμβάνει την ενδόθερμη μετατροπή του μεθανίου και ατμού σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα, ενώ στη συνέχεια το μονοξείδιο του άνθρακα μέσω της εξώθερμης αντίδρασης μετατόπισης του ύδατος (*water gas shift*) μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Η διεργασία τυπικά πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 700 - 850°C και πιέσεις 3 - 25atm.

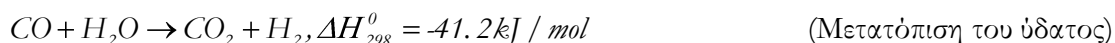
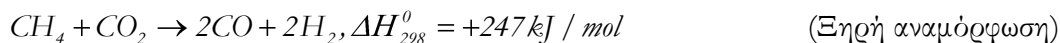


Για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της διεργασίας αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό (SMR) απαιτείται η αναβάθμιση του βιοαερίου σε βιο-μεθάνιο. Η αναβάθμιση του βιοαερίου είναι μια διεργασία μέσω της οποίας απομακρύνεται το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), το νερό, το υδρόθειο (H<sub>2</sub>S) και άλλες προσμίξεις. Επειδή το υδρόθειο (H<sub>2</sub>S) είναι ισχυρά διαβρωτικό και έχει δυσάρεστη οσμή απομακρύνεται πρώτο αν και κάποιες τεχνολογίες επιτρέπουν την ταυτόχρονη απομάκρυνση H<sub>2</sub>S και CO<sub>2</sub>. Η απομάκρυνση του νερού (υγρασίας) προηγείται προκειμένου να μην επηρεάσει αρνητικά τις υπόλοιπες διεργασίες απομάκρυνσης του υδροθείου και του CO<sub>2</sub>.

Η παραγωγή υδρογόνου γίνεται μέσω καταλυτικών χημικών διεργασιών οι οποίες επηρεάζονται σημαντικά από την παρουσία έστω και πολύ μικρών ποσοτήτων H<sub>2</sub>S το οποίο δρα ως δηλητήριο για τον καταλύτη με αποτέλεσμα την απενεργοποίησή του.

Η αναμόρφωση του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα η οποία ορισμένες φορές καλείται ξηρή αναμόρφωση (dry reforming), περιλαμβάνει την ενδόθερμη μετατροπή του μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα (αέριο σύνθεσης - SG) και η οποία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες 800 – 950°C.

Στη συνέχεια, το μονοξείδιο του άνθρακα μέσω της εξώθερμης αντίδρασης μετατόπισης του ύδατος (*water gas shift*) μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο ακολουθούμενο από το στάδιο διαχωρισμού του αερίου. Η διεργασία περιγράφεται λεπτομερώς στο επόμενο κεφάλαιο της παρούσας διατριβής. Η διεργασία λαμβάνει χώρα σύμφωνα με τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις :



Με την πραγματοποίηση της αντίδρασης μετατόπισης με ατμό σε δύο στάδια, υψηλής και χαμηλής θερμοκρασίας επιτυγχάνεται η μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε ποσοστά μικρότερα του 0.1% κ.ο. Στην περίπτωση της διεργασίας της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (DMR) δεν απαιτείται απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> από το βιοαέριο, διότι λαμβάνει μέρος στην αντίδραση της συγκεκριμένης διεργασίας.

Στην περίπτωση αυτή η επεξεργασία του βιοαερίου θεωρητικά περιλαμβάνει μόνον την απομάκρυνση του νερού και του H<sub>2</sub>S [21].

#### Μερική οξείδωση του μεθανίου

Η διεργασία της μερικής οξείδωσης χρησιμοποιείται στα διυλιστήρια για τη μετατροπή των υδρογονανθρακικών παραπροϊόντων σε υδρογόνο, CO, CO<sub>2</sub> και νερό. Το μεθάνιο μπορεί να μετατραπεί σε υδρογόνο μέσω της μερικής οξείδωσης, η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί καταλυτικά ή μη καταλυτικά ή με συνδυασμό και των δύο. Η μερική οξείδωση είναι μια διεργασία αναμόρφωσης στην οποία τα καύσιμα καίγονται μερικώς (το οξυγόνο που τροφοδοτείται στο σύστημα είναι υπό-στοιχειομετρικό) σε μια εξώθερμη αντίδραση που παρέχει την απαιτούμενη θερμότητα για άλλες αντιδράσεις στο σύστημα αναμόρφωσης ώστε να παραχθεί μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Σε αυτή τη διεργασία παράγεται θερμότητα και ως εκ τούτου είναι δυνατός ένας πιο συνεκτικός σχεδιασμός δεδομένου ότι δεν υπάρχει περαιτέρω ανάγκη για την θέρμανση του αντιδραστήρα. Τέλος, το CO που παράγεται μετατρέπεται σε H<sub>2</sub>, όπως περιγράφεται στην αντίδραση *water gas shift*.



Επιπλέον, το υδρογόνο μπορεί επίσης να παραχθεί από το πετρέλαιο, τη βενζίνη, και τη μεθανόλη μέσω της αναμόρφωσής τους.

Αυτή όμως η διεργασία μερική οξείδωσης απαιτεί επίσης τη χρήση καθαρού οξυγόνου, και όπως με την περίπτωση αεριοποίησης του άνθρακα, είναι λιγότερο αποδοτική και εκπέμπει περισσότερο διοξείδιο του άνθρακα σε σχέση με την αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό. Το γεγονός αυτό έχει οδηγήσει τις πετροχημικές βιομηχανίες να εσιιάσουν και αυτές το ενδιαφέρον τους στην ανάπτυξη τεχνολογιών απομάκρυνσης και δέσμευσης του άνθρακα. Αυτή η μη-καταλυτική διεργασία λαμβάνει χώρα στους 1300 - 1500°C και σε πιέσεις 30 - 100bar. Η μερική οξείδωση ακολουθείται από μια διεργασία αποθείωσης, μετατόπισης προς CO και τέλος απομάκρυνσης του CO<sub>2</sub>. Η μέθοδος της μερικής οξείδωσης των βαρέων υδρογονανθράκων αφορά μόνο στην παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα [21].

#### Αυτόθερμη αναμόρφωση του μεθανίου

Η αυτόθερμη μετατροπή του μεθανίου σε H<sub>2</sub> πραγματοποιείται στους 850°C, όπου συνδυάζονται οι διεργασίες της μερικής οξείδωσης και της καταλυτικής αναμόρφωσης. Με χρήση της μεθόδου αυτής είναι δυνατό να επιτευχθεί μετατροπή μεθανίου 60-65% με εκλεκτικότητα 80% προς παραγωγή υδρογόνου. Σύμφωνα με το μηχανισμό της διαδοχικής καύσης/αναμόρφωσης του μεθανίου, το CH<sub>4</sub> αρχικά οξειδώνεται προς CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O, ενώ παράγεται αέριο σύνθεσης από την περαιτέρω διεργασία αναμόρφωσης του υδρογονάνθρακα. Ο δεύτερος μηχανισμός βασίζεται στην άμεση μερική οξείδωση του CH<sub>4</sub>, όπου το CO<sub>2</sub> και το H<sub>2</sub>O παράγονται μέσω των παράλληλων αντιδράσεων καύσης ή από την περαιτέρω οξείδωση του CO και του H<sub>2</sub> [21].

Η κατανεμημένη παραγωγή χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη το φυσικό αέριο θα μπορούσε να είναι η χαμηλότερου κόστους επιλογή κατά τη διάρκεια μετάβασης στην εποχή της οικονομίας υδρογόνου. Η κύρια πρόκληση είναι να αναπτυχθεί μια συσκευή παραγωγής υδρογόνου με αποδεδειγμένη ικανότητα να μπορεί να παρασκευαστεί μαζικά και να λειτουργεί αξιόπιστα και ακίνδυνα με όσο το δυνατό μικρότερη περιοδική συντήρηση. Ειδικότερα και όσον αφορά στην ικανότητα για μαζική παραγωγή, αυτή απαιτείται προκειμένου να ικανοποιηθεί η ζήτηση κατά τη διάρκεια της μετάβασης στην οικονομία του υδρογόνου και να ελαχιστοποιηθεί το κόστος παραγωγής (οικονομία κλίμακας).

Αυτές οι μονάδες θα πρέπει αρχικά να διακρίνονται από την υψηλή απόδοση που θα πρέπει να επιτυγχάνουν και να συμπεριλαμβάνουν όλα εκείνα τα απαραίτητα βοηθητικά υποσυστήματα προκειμένου να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις για υψηλής καθαρότητας υδρογόνο που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε κελιά καυσίμου.

Η τεχνολογία για τη διεργασία της αναμόρφωσης είναι διαθέσιμη για αυτήν την εφαρμογή. Εάν θα είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί η μερική οξείδωση ή η αυτόθερμη αναμόρφωση για τη κατανεμημένη παραγωγή του υδρογόνου φαίνεται να εξαρτάται από την ανάπτυξη νέων μεθόδων για την ανάκτηση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου ή το διαχωρισμό του παραγόμενου υδρογόνου από το άζωτο.

### 1.6.3 Τρόποι εμπλουτισμού του μίγματος σε υδρογόνο

#### 1.6.3.1 Δέσμευση του CO<sub>2</sub>

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα κύριο παραπροϊόν σε όλες τις τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου που βασίζονται στα ορυκτά καύσιμα. Η ποσότητα του CO<sub>2</sub> ποικίλει ανάλογα με την αναλογία υδρογόνου/άνθρακα στο χρησιμοποιούμενο καύσιμο. Συνεπώς, για να αναπτυχθεί μια βιώσιμη (με μηδενικές εκπομπές) τεχνολογία για την παραγωγή του υδρογόνου, το CO<sub>2</sub> πρέπει να συλλέγεται και να αποθηκεύεται [21]. Η δέσμευση και η αποθήκευση άνθρακα (CCS) είναι μια τεχνολογία που συμβάλλει στη μείωση των εκπομπών ρύπων από τα ορυκτά καύσιμα, με βάση την δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) από μεγάλες πηγές παραγωγής του, όπως οι σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής από ορυκτά καύσιμα ή οι μελλοντικοί σταθμοί παραγωγής υδρογόνου. Με βάση διάφορα σενάρια, η τεχνολογία CCS θα δεσμεύσει το 10% περίπου του CO<sub>2</sub> το 2020 και το 20 - 45% το 2050. Συνεπώς, η δέσμευση και η αποθήκευση του CO<sub>2</sub> είναι ένας ουσιαστικός παράγοντας ώστε τα ορυκτά καύσιμα να είναι μέρος του ενεργειακού μίγματος.

Η δέσμευση του άνθρακα από την παραγωγή του υδρογόνου περιλαμβάνει την απομάκρυνση των ανθρακικών προϊόντων από τα απαέρια του αναμορφωτή του μεθανίου και την αποθήκευσή τους σε υπόγεια μη πληρωμένα πεδία εξόρυξης πετρελαίου ή αερίου, βαθιά κοιτάσματα άνθρακα ή σε βαθύ ωκεανό. Διάφορες εταιρείες παραγωγής ενέργειας και ηλεκτρικής ισχύος επιδιώκουν την δέσμευση του άνθρακα, αν και οι τεχνολογίες αυτές αναμένεται να καταστούν εμπορικά βιώσιμες την επόμενη δεκαετία.

Υπάρχουν τρεις κυρίως τρόποι να δεσμευθεί το CO<sub>2</sub> σε μια διεργασία καύσης:

- Μετά την καύση. Το CO<sub>2</sub> μπορεί να απομακρυνθεί από τα απαέρια της διεργασίας καύσης με χημική προσρόφηση σε διάλυμα αμινών. Το διάλυμα μπορεί να αναγεννηθεί με χρήση θερμότητας και να επαναχρησιμοποιηθεί. Η διεργασία αυτή είναι ιδιαίτερος γνωστή και δοκιμασμένη. Ωστόσο οδηγεί σε μείωση του βαθμού απόδοσης της εγκατάστασης κατά 24% και αύξηση του κόστους επένδυσης κατά 61% (εκφρασμένη σε \$/kW).

- Πριν την καύση. Το  $\text{CO}_2$  δεσμεύεται κατά την παραγωγή του υδρογόνου μέσω των διεργασιών αεριοποίησης του άνθρακα ή κατά την παραγωγή  $\text{H}_2$  από φυσικό αέριο. Έτσι το καύσιμο μετασχηματίζεται από άνθρακα ή υδρογονάνθρακα σε  $\text{H}_2$  και το  $\text{CO}_2$  δεσμεύεται κατά την παραγωγή. Η διεργασία αυτή είναι πολύ περισσότερο οικονομική από τη διεργασία δέσμευσης μετά την καύση αλλά απαιτεί αρχικό σχεδιασμό της μονάδας και δεν αποτελεί επιλογή για υπάρχουσες μονάδες παραγωγής ενέργειας με βάση τον κονιορτοποιημένο άνθρακα.
- Καύση με οξυγόνο (Oxyfuel-combustion). Εάν η καύση δεν πραγματοποιηθεί με αέρα αλλά με καθαρό οξυγόνο, τότε η ποσότητα καυσαερίων μειώνεται σημαντικά, λόγω απουσίας  $\text{N}_2$  στα απαέρια. Επομένως, τα απαέρια αποτελούνται βασικά από  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$ . Κατά συνέπεια, το  $\text{CO}_2$  μπορεί να διαχωριστεί με συμπύκνωση των υδρατμών. Η αύξηση του κόστους εδώ προέρχεται από τη φάση παραγωγής του καθαρού  $\text{O}_2$  και από την ανακυκλοφορία καυσαερίου με σκοπό να μειωθεί η θερμοκρασία της καύσης με καθαρό  $\text{O}_2$ .

#### 1.6.3.2 Απομάκρυνση του CO από το ρεύμα των προϊόντων

Τα κελιά καυσίμων πολυμερών ηλεκτρολυτών μεμβρανών (PEMFC) προσφέρουν ιδιαίτερα ικανοποιητική μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική, χωρίς επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Για τον λόγο αυτό εμφανίζονται ως πολλά υποσχόμενη τεχνολογία κελιών καυσίμων με εφαρμογή στις μεταφορές. Το υδρογόνο χρησιμοποιείται ως καύσιμο σε τέτοια συστήματα, ενώ παράγεται μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης ως μίγμα με σημαντικά ποσοστά CO. Η αντίδραση μετατόπισης του ύδατος, *water-gas-shift (WGS)*, μπορεί να μειώσει το ποσοστό του CO σε 1% περίπου αν ακολουθηθεί ως διεργασία. Ωστόσο, τα PEMFC επειδή λειτουργούν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (80 – 120°C), οι ανοδιικοί τους καταλύτες είναι εξαιρετικά ευαίσθητοι ακόμη και σε ίχνη CO.

Είναι επομένως απαραίτητο να μειωθούν τα ποσοστά του CO σε τιμές μικρότερες των 10 ppm, αλλά χωρίς να συμβαίνει ταυτόχρονα κατανάλωση υδρογόνου.

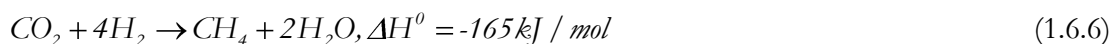
Διαφορετικές μέθοδοι μπορούν να επιλεγούν για την απομάκρυνση CO από μίγματα με υδρογόνο [32,33]: (α) μεθανιοποίηση, όπου καταναλώνεται  $\text{H}_2$  με επακόλουθο τη μείωση της απόδοσης του καυσίμου, (β) επιλεκτική διασπορά  $\text{H}_2$  μέσω μεμβρανών, που απαιτεί μεγάλες μεταβολές θερμοκρασίας και πίεσης και (γ) επιλεκτική οξείδωση του CO (PROX).

Η PROX είναι μια απλή, αποδοτική μέθοδος για απομάκρυνση ακόμα και σε χαμηλά επίπεδα του CO από ρεύματα πλούσια σε H<sub>2</sub>. Η μέθοδος βασίζεται στην προσθήκη οξυγόνου στο ρεύμα τροφοδοσίας προκειμένου να οξειδωθεί επιλεκτικά το παραγόμενο CO και όχι το H<sub>2</sub>.

Οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε τέτοια συστήματα είναι:



Λόγω της σύνθεσης του αερίου, οι αντιδράσεις μετατόπισης ύδατος (WGS) και μεθανιοποίησης (methanation) του CO και του CO<sub>2</sub>, θα μπορούσαν επίσης να πραγματοποιηθούν:



Παρόλο που η αντίδραση μετατόπισης του ύδατος (WGS) είναι σε γενικές γραμμές επιθυμητή, οι αντιδράσεις μεθανιοποίησης (methanation) είναι πάντα ανεπιθύμητες και θα πρέπει να αποφεύγονται.

Η PROX θεωρείται μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για απομάκρυνση μέχρι και ιχνοποσοτήτων του CO. Ευρεία χρήση των κελιών καυσίμου θα είναι εφικτή μόνο με ανάπτυξη τεχνολογιών παραγωγής υδρογόνου χωρίς CO<sub>x</sub>. Η βηματική αναμόρφωση των υδρογονανθράκων εμφανίζεται ως μια υποσχόμενη πορεία για παραγωγή καθαρού υδρογόνου.

## 1.7 Χρήση του υδρογόνου σε κελιά καυσίμου για παραγωγή ενέργειας

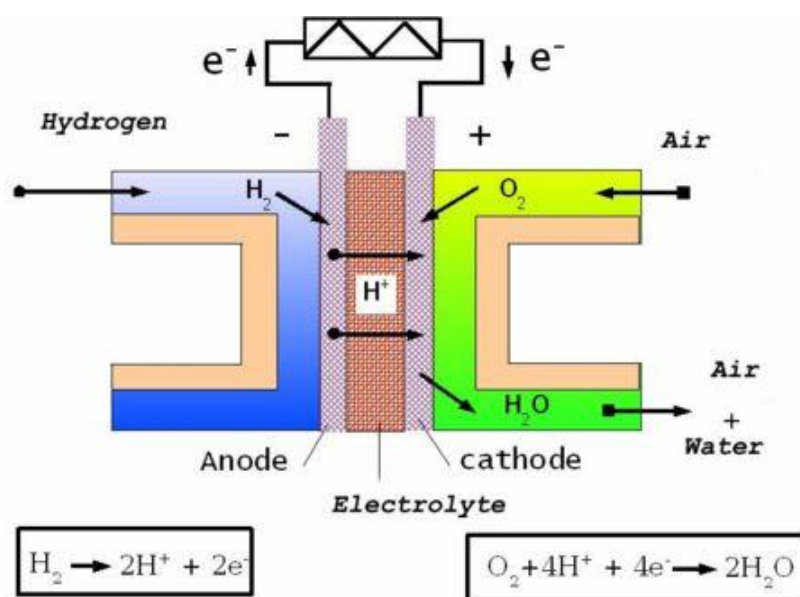
### 1.7.1 Τα κελιά καυσίμου

Το υδρογόνο οδηγείται στα κελιά καυσίμου όπου οξειδώνεται ηλεκτροχημικά παρουσία αέρα, με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Σχηματικά η λειτουργία ενός στοιχείου καυσίμου περιγράφεται στο Σχήμα 1.9.



Συνοπτικά, η αρχή λειτουργίας ενός κελιού καυσίμου περιγράφεται από τα παρακάτω στάδια: Το υδρογόνο τροφοδοτεί την άνοδο του κελιού, το αρνητικό ηλεκτρόδιο, το οποίο ερχόμενο σε επαφή με τον καταλύτη διαχωρίζεται σε θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου και ηλεκτρόνια. Η άνοδος και ο καταλύτης είναι τέτοιας κατασκευής ώστε η διάχυση των ατόμων του υδρογόνου να γίνεται με ομογενή τρόπο.

Τα ηλεκτρόνια τα οποία απελευθερώνονται μεταφέρονται μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος προς την άνοδο δημιουργώντας ηλεκτρισμό αφού η μεμβράνη αποτρέπει τη διέλευσή τους μέσω αυτής. Για αυτό το λόγο ως άνοδος και καταλύτης επιλέγονται αγωγιμα υλικά.

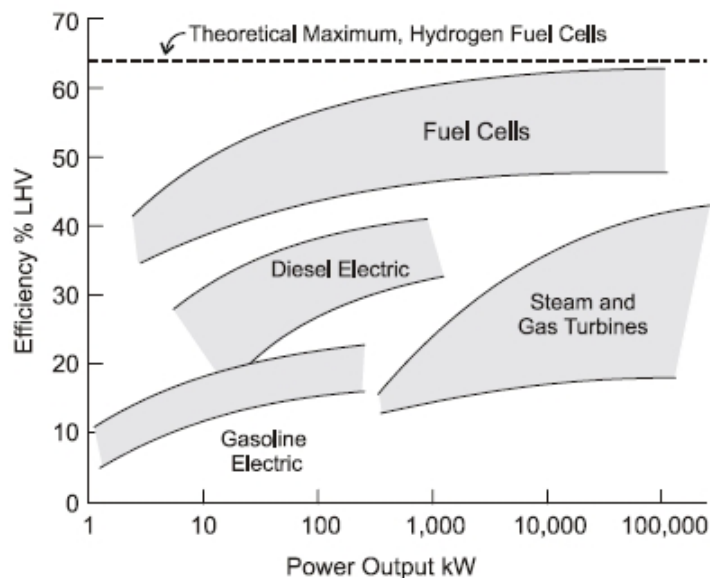


**Σχήμα 1.9:** Περιγραφή της αρχής λειτουργίας των κελιών καυσίμου [34]

Στο σχηματισμό του νερού συμμετέχουν εκτός των μορίων του οξυγόνου και των ιόντων του υδρογόνου, τα ηλεκτρόνια τα οποία διοχετεύτηκαν μέσω του εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος στην κάθοδο, στην αρχή της διαδικασίας.

Τα κελιά καυσίμου, συγκρινόμενα με τα υπόλοιπα συστήματα παραγωγής ενέργειας, συγκεντρώνουν αρκετά πλεονεκτήματα. Καταρχάς, είναι φιλικά προς το περιβάλλον, αφού τα μόνα παραπροϊόντα που προέρχονται από την καύση του H<sub>2</sub> είναι νερό και θερμότητα. Επίσης η απόδοσή τους είναι αρκετά μεγάλη, αφού η τιμή τους δεν περιορίζεται από τον κύκλο Carnot, όπως συμβαίνει με τις μηχανές εσωτερικής καύσης.

Η υπεροχή των κελιών καυσίμων απεικονίζεται στο Σχήμα 1.10, όπου συγκρίνεται η αποδοτικότητά τους με αυτή των υπολοίπων συμβατικών μηχανών που χρησιμοποιούνται σήμερα. Η απόδοσή τους μάλιστα μπορεί και να αγγίξει το 90% σε συστήματα συμπαραγωγής με εκμετάλλευση της παραγόμενης θερμότητας. Τα κελιά καυσίμου μπορούν να λειτουργούν συνεχώς και επιδεικνύουν μεγάλη προσαρμοστικότητα στις ενεργειακές απαιτήσεις, ενώ παράγουν συνεχές ρεύμα μεγάλης σταθερότητας, γεγονός σημαντικό σε ευαίσθητους τομείς όπως η μικροηλεκτρονική. Θεωρούνται αξιόπιστα αφού δεν έχουν κινητά μέρη, ενώ άλλο ένα πλεονέκτημα είναι η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας αρκετών τύπων κελιών. Τέλος, λειτουργούν αθόρυβα, γεγονός που επιτρέπει την εγκατάστασή τους σε κοντινές αποστάσεις από οικισμούς [35].



**Σχήμα 1.10:** Σύγκριση της απόδοσης των διάφορων συστημάτων παραγωγής ενέργειας [36]

### 1.7.2 Τύποι κελιών/στοιχείων καυσίμου

Ένας καθοριστικός παράγοντας για την επιλογή του τύπου του κελιού καυσίμου που θα χρησιμοποιηθεί είναι η καθαρότητα του υδρογόνου. Τα κελιά καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών απαιτούν καθαρό υδρογόνο, επειδή η απόδοση των αντίστοιχων καταλυτών/ηλεκτροδίων υποβαθμίζεται κατά την παρουσία ξένων προσμίξεων/ακαθαρσιών (π.χ. θειούχων ενώσεων) καθώς και του μονοξειδίου του άνθρακα.

Ωστόσο, οι διαφορετικοί τύποι κελιών καυσίμου διακρίνονται με βάση τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται σε κάθε περίπτωση [37]:

#### α) Αλκαλικά στοιχεία καυσίμου

Τα πρώτα στοιχεία καυσίμου που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα λεγόμενα αλκαλικά στοιχεία καυσίμου (Alkali Fuel Cells). Η τροφοδοσία τους αποτελείται από καθαρά αέρια  $H_2$  και  $O_2$  υπό πίεση, ενώ γενικά χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα υδροξειδίου (κυρίως KOH) ως ηλεκτρολύτης. Η απόδοση των αλκαλικών στοιχείων είναι 70% περίπου σε θερμοκρασίες λειτουργίας από 150 έως 200°C. Η δυναμικότητά τους κυμαίνεται μεταξύ 300W και 5kW. Τα αλκαλικά στοιχεία χρησιμοποιήθηκαν στις αποστολές των διαστημικών λεωφορείων Apollo για την παροχή ποσίου νερού και ηλεκτρικής ενέργειας. Ωστόσο, το γεγονός ότι απαιτούν καθαρό υδρογόνο υπό πίεση στην τροφοδοσία, καθώς επίσης ηλεκτρόδια Pt, δεν καθιστά ελκυστική την εκτεταμένη χρήση τους. Επιπλέον, ενέχουν μεγαλύτερο κίνδυνο σε σχέση με τα άλλα στοιχεία καυσίμου, λόγω των επικίνδυνων υγρών που περιέχουν.

#### β) Στοιχεία καυσίμου τηγμένου ανθρακικού άλατος

Τα στοιχεία καυσίμου τηγμένου ανθρακικού άλατος (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC) χρησιμοποιούν ανθρακικά άλατα (νατρίου ή μαγνησίου) ως ηλεκτρολύτες. Η απόδοσή τους κυμαίνεται μεταξύ 60 και 80%, ενώ η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι περίπου 650°C, η υψηλή τιμή της οποίας ελαχιστοποιεί το φαινόμενο της δηλητηρίασης των ηλεκτροδίων από το CO. Επιπλέον, η θερμότητα που εκλύεται μπορεί να ανακτηθεί προκειμένου να χρησιμοποιηθεί προς παραγωγή επιπλέον ηλεκτρικής ενέργειας. Συνήθως, χρησιμοποιείται Ni στα ηλεκτρόδια του στοιχείου, γεγονός που οδηγεί σε μειωμένο κόστος της διεργασίας σε σχέση με τη χρήση ηλεκτροδίων Pt. Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας των στοιχείων καυσίμου τηγμένου άλατος συνεπάγεται την αύξηση του κόστους, λόγω των αντίστοιχων υλικών που απαιτούνται. Για τον ίδιο λόγο, συνήθως αποφεύγεται ο σχεδιασμός τους για χρήση σε οικιακά συστήματα παραγωγής ενέργειας για λόγους ασφαλείας. Επιπλέον, η χρήση ανθρακικών ιόντων από τον ηλεκτρολύτη στις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, απαιτεί την εισαγωγή  $CO_2$  για αναπλήρωση των ιόντων αυτών, γεγονός που αυξάνει την πολυπλοκότητα του συστήματος. Σήμερα, έχουν κατασκευαστεί μονάδες δυναμικότητας έως 2 MW, ενώ έχουν σχεδιαστεί και βρίσκονται υπό κατασκευή μονάδες έως 100MW.

#### γ) Στοιχεία καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη

Τα στοιχεία καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη χρησιμοποιούν κεραμικά υλικά, όπως οξειδίο του Zr, του Ca ή YSZ, ως ηλεκτρολύτη. Η απόδοσή τους είναι περίπου 60% και η θερμοκρασία λειτουργίας κυμαίνεται στους 1000°C περίπου.

Τα στοιχεία αυτού του τύπου έχουν συνήθως ονομαστική ισχύς 100kW. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που απαιτείται, μπορεί να αποφευχθεί η χρήση αναμορφωτή στο καύσιμο-φορέα του  $H_2$ , ενώ η θερμότητα που εκλύεται μπορεί να ανακτηθεί για περαιτέρω παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και σε αυτή την περίπτωση. Τα κυριότερα μειονεκτήματα των στοιχείων αυτών είναι, αφενός η πολύ υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, η οποία οδηγεί σε αύξηση του κόστους και του μεγέθους των αντίστοιχων συστημάτων και αφετέρου η πιθανότητα θραύσης του κεραμικού ηλεκτρολύτη, με συνέπεια την καταστροφή του στοιχείου.

#### δ) Στοιχεία καυσίμου φωσφορικού οξέος

Τα στοιχεία αυτού του τύπου χρησιμοποιούν φωσφορικό οξύ ως ηλεκτρολύτη. Η απόδοσή τους κυμαίνεται μεταξύ 40-80% με θερμοκρασίες λειτουργίας στην περιοχή 150 - 200°C. Τα υπάρχοντα στοιχεία έχουν δυναμικότητα από 200kW έως 11MW. Τα στοιχεία φωσφορικού οξέος μπορούν να λειτουργήσουν μέχρι 1.5% περιεκτικότητα καυσίμου σε  $CO$ , γεγονός που αυξάνει το εύρος των καυσίμων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Το κόστος των στοιχείων αυτών έγκειται στη χρήση των ηλεκτροδίων Pt και στα υλικά, τα οποία θα πρέπει να είναι ανθεκτικά στο διαβρωτικό περιβάλλον.

#### ε) Στοιχεία καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων

Τα τελευταία χρόνια, η έρευνα έχει επικεντρωθεί διεθνώς στα στοιχεία καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Σε αυτού του τύπου τα στοιχεία, τα οποία είναι ευρέως γνωστά ως PEM (Proton Exchange Membrane), πρωτόνια από το καύσιμο διέρχονται μέσω μιας ημιπερατής μεμβράνης πολυμερούς και αντιδρούν με το οξυγόνο. Η απόδοσή τους κυμαίνεται μεταξύ 40 και 50%, ενώ η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι 80°C. Τα στοιχεία αυτά είναι ιδιαίτερα διαδεδομένα και έχουν ήδη εφαρμοστεί σε αυτοκίνητα, λεωφορεία και οικιακές εφαρμογές, ενώ πολλές εταιρίες παράγουν εμπορικά συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Το κόστος των μονάδων αυτών έγκειται τόσο στα ηλεκτρόδια ευγενών μετάλλων, όσο και στην πολυμερική μεμβράνη που χρησιμοποιείται κυρίως. Ως καταλύτης χρησιμοποιείται λευκόχρυσος με αποτέλεσμα το κόστος τους να αυξάνει ιδιαίτερα, ενώ το καύσιμο που χρησιμοποιείται πρέπει όπως αναφερθήκαμε και πιο πάνω να μην περιέχει  $CO$  λόγω κινδύνου δηλητηρίασης του καταλύτη.

## 1.8 Η οικονομία του υδρογόνου

Το υδρογόνο είναι το πλέον άφθονο στοιχείο στο σύμπαν. Αποτελεί το 75% της μάζας του σύμπαντος και το 90% των μορίων του. Η αποτελεσματική αξιοποίησή του ως πηγή ενέργειας θα προσέφερε στην ανθρωπότητα μια ουσιαστικά ανεξάντλητη πηγή ενέργειας.

Η διαδικασία αντιστροφής της ενεργειακής εξάρτησης από τον άνθρακα, η οποία θα οδηγούσε αναπόφευκτα σε ένα μέλλον όπου το υδρογόνο θα έπαιζε τον πρώτο ρόλο, έχει ήδη αρχίσει. Οι επιστήμονες χρησιμοποιούν τον όρο «απανθράκωση» για να αναφερθούν στην αλλαγή της αναλογίας ατόμων άνθρακα προς άτομα υδρογόνου που παρατηρείται όπως εξελίσσονται τα ενεργειακά καθεστώτα. Το υδρογόνο δεν περιέχει κανένα άτομο άνθρακα και η εξέλιξή του σε πρωτογενή πηγή ενέργειας θα σημάνει το τέλος της μακράς κυριαρχίας των υδρογονανθράκων στην ανθρώπινη ιστορία [38].

Το υδρογόνο αποτελεί μια ιδανική ανανεώσιμη πηγή ενέργειας (ΑΠΕ), μιας και η ένωσή του στη πράξη με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο με σκοπό την παραγωγή ενέργειας, είτε μέσω της ηλεκτρόλυσης είτε μέσω της καύσης του, δημιουργεί ως κύρια παραπροϊόντα της το νερό και τη θερμότητα και δευτερευόντως ορισμένα άλλα αέρια (κυρίως οξείδια του αζώτου), τα οποία όμως βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες ώστε να μην επηρεάζουν σημαντικά το περιβάλλον. Έτσι το υδρογόνο, μπορεί στο μέλλον να αποτελέσει την κύρια εναλλακτική λύση για την μαζική παραγωγή ενέργειας έναντι των ορυκτών καυσίμων, μιας και αυτή βασίζεται σήμερα κυρίως στην χρήση αυτών μέσω της καύσης τους.

Η πιθανή όμως υιοθέτηση του υδρογόνου ως βασικού ενεργειακού μέσου στο μέλλον, προϋποθέτει και την ριζική μεταστροφή της παγκόσμιας ενεργειακής οικονομίας σε έναν καινούργιο και διαφορετικό τρόπο λειτουργίας της, ο οποίος θα βασίζεται κατά κύριο λόγο στο υδρογόνο και στις διάφορες τεχνολογίες του. Η νέα αυτή μορφή, χαρακτηρίζεται σήμερα από τους επιστήμονες που ασχολούνται με την τεχνολογία σαν παγκόσμια «Οικονομία του υδρογόνου».

Μεταξύ των άλλων, οι διάφοροι σχεδιασμοί που γίνονται σήμερα όσον αφορά την πιθανή υιοθέτηση της «Οικονομίας του Υδρογόνου» στο μέλλον, αφορούν τη μετατόπιση του παρόντος ενεργειακού ενδιαφέροντος της ανθρωπότητας από τα διάφορα δίκτυα μεταφοράς του ηλεκτρισμού και των ορυκτών καυσίμων της, στα καινούργια δίκτυα μαζικής μεταφοράς υδρογόνου είτε σε υγρή είτε σε αέρια μορφή, μέσα από μεγάλους αγωγούς ή μεταφερόμενο πάνω σε δεξαμενές πλοίων.

Το μελλοντικό δίκτυο διανομής του υδρογόνου που προβλέπεται να εφαρμοστεί στο μέλλον, παρουσιάζει ορισμένα θετικά σημεία έναντι του παρόντος δικτύου διανομής της ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιείται σήμερα (δευτερευόντως έναντι του δικτύου διανομής του πετρελαίου και του φυσικού αερίου), τα οποία μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

Η διανομή του υδρογόνου (σε αέρια κυρίως μορφή), θεωρείται πολύ πιο αποδοτική από την διανομή του ηλεκτρισμού μέσω μετασχηματιστών και καλωδίων, ενώ το αέριο υδρογόνο μπορεί επίσης να αποθηκευτεί πιο εύκολα και πιο αποδοτικά από την ηλεκτρική ενέργεια. Υπάρχουν πάντως και ορισμένα μειονεκτήματα, όσον αφορά τη διανομή του υδρογόνου σε αέρια ή υγρή κατάσταση, τα οποία αφορούν κυρίως την δυσκολία κατά την αποθήκευση και διανομή του σε κλειστούς χώρους, λόγω της δυνατότητάς του για εύκολη ανάφλεξη σ' αυτούς. Ένα δεύτερο, μικρότερης σημασίας μειονέκτημα, αφορά το γεγονός, ότι το υδρογόνο σε συνήθεις συνθήκες περιβάλλοντος σαν αέριο είναι άχρωμο και άοσμο, με αποτέλεσμα να είναι εύκολη η διαφυγή του από τα δίκτυα μεταφοράς του προς το περιβάλλον, χωρίς αυτό να γίνει άμεσα αντιληπτό. Το συγκεκριμένο όμως μειονέκτημα μπορεί να λυθεί σχεδόν ουσιαστικά, χρησιμοποιώντας τον τεχνητό χρωματισμό του ή τεχνητή οσμή, όπως εφαρμόζεται και κατά την διανομή του φυσικού αερίου.

Θα πρέπει επίσης να τονίσουμε, ότι οι νέες τεχνικές μέθοδοι αποθήκευσης του υδρογόνου που έχουν αρχίσει να εξελίσσονται τα τελευταία χρόνια, κυρίως μέσω της αποθήκευσης του μέσα σε στερεά υλικά (π.χ. μεταλλικά υδρίδια και στερεές ενώσεις του με τον άνθρακα) έχουν επίσης αρχίσει να επιφέρουν πολλές λύσεις στο εξίσου σημαντικό, σε σχέση με την διανομή του, πρόβλημα της αποθήκευσης του, με αποτέλεσμα η νέα γενιά τεχνολογιών του στα επόμενα από τώρα χρόνια να μπορεί να βασίζεται σε ασφαλή και αποτελεσματική του αποθήκευση. Ο σχεδιασμός της μελλοντικής «οικονομίας του υδρογόνου», συνδυάζεται σήμερα κυρίως με την ιδέα της αποκεντρωμένης και τοπικής ενεργειακής μετατροπής του υδρογόνου (local hydrogen generation), η οποία μπορεί να ενταχθεί σε κάθε ενεργειακό σύστημα μιας οποιασδήποτε χώρας (ανεξάρτητα από την έκτασή της και τον πληθυσμό της). Κατά την ενεργειακή αυτή μετατροπή, η τοπικά παραγόμενη πλεονάζουσα ενέργεια υδρογόνου από διάφορες ΑΠΕ, π.χ. βιομάζα, Φ/Β κύτταρα, μικρούς υδροστρόβιλους, Α/Γ κ.ά. σε οικίες, αιολικά πάρκα, εγκαταστάσεις ΑΠΕ τοπικών αυτοδιοικήσεων κ.λπ., προβλέπεται ότι θα διοχετεύεται μέσω ανταλλαγής μέσα στο εθνικό δίκτυο της κάθε χώρας.

Με τον τρόπο αυτό, θα αποφεύγονται οι διάφορες απώλειες ισχύος που υπάρχουν σήμερα στο εθνικό δίκτυο διανομής ηλεκτρικού ρεύματος αυτών, που ως γνωστόν λειτουργεί κατά πλείστον με «κεντροποιημένο» τρόπο, δηλαδή μέσω παραγωγής και διανομής του ηλεκτρικού ρεύματος από μεγάλους ηλεκτροπαραγωγικούς σταθμούς. Σε αντίθεση δηλαδή με το «κεντροποιημένο» σύστημα παραγωγής και διανομής του ηλεκτρικού ρεύματος που ισχύει σήμερα, το μελλοντικό σύστημα θα είναι «αποκεντρωμένο».

Το ενεργειακό σύστημα του υδρογόνου θα χαρακτηρίζεται σε μεγάλο ποσοστό από την ενσωματωμένη ενεργειακή μετατροπή αυτού (embedded hydrogen generation), δηλαδή την τοπικά ασκούμενη μετατροπή του υδρογόνου σε ενέργεια από τοπικούς σταθμούς παραγωγής του. Το «αποκεντρωμένο» αυτό σύστημα παραγωγής και διανομής του υδρογόνου, εκτός από την αποφυγή απωλειών σε εθνικό επίπεδο, παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι αποτελεί και ένα νέο «καθαρό» σύστημα παραγωγής ενέργειας, το οποίο αξιοποιεί και διάφορες άλλες μορφές ΑΠΕ εκτός από το υδρογόνο. Για να έχουμε μια εικόνα για τον τρόπο λειτουργίας του αποκεντρωμένου συστήματος διανομής του υδρογόνου, αναφέρονται παρακάτω τα στάδια από τα οποία αυτό αποτελείται, ξεκινώντας από το στάδιο της παραγωγής του μέσω κυρίως διαφόρων ΑΠΕ, μέχρι το στάδιο της κατανάλωσης της ενέργειάς του από τον τελικό αποδέκτη του (τον άνθρωπο): **1.** Το πρώτο στάδιο, περιλαμβάνει την παραγωγή του υδρογόνου, μέσω κατάλληλων τεχνικών, χρησιμοποιώντας για αυτό σαν πρώτες ύλες κυρίως το νερό (μέσω της ηλεκτρόλυσης ή της υδρόλυσής του) ή εναλλακτικά τα ορυκτά καύσιμα και εφαρμόζοντας τις διάφορες άλλες τεχνολογίες ΑΠΕ για την παραγωγή του (π.χ. ηλιακή ή αιολική ενέργεια). **2.** Το δεύτερο στάδιο, περιλαμβάνει την αποθήκευση του παραχθέντος υδρογόνου του πρώτου σταδίου, με τη βοήθεια διαφόρων φυσικών ή χημικών διεργασιών αποθήκευσής του (π.χ. αποθήκευσή του σε στερεά υλικά). **3.** Το τρίτο και τελευταίο στάδιο του «αποκεντρωμένου» συστήματος παραγωγής και διανομής του υδρογόνου, περιλαμβάνει την μετατροπή της εσωτερικής χημικής ενέργειας του υδρογόνου, αρχικά σε ηλεκτρισμό ή θερμότητα και στη συνέχεια σε οποιαδήποτε άλλη μορφή ενέργειας, στο σημείο όπου γίνεται η κατανάλωσή του. Οι ενεργειακές απαιτήσεις του μέλλοντος μπορούν πράγματι να καλυφθούν από την μαζική χρησιμοποίηση του υδρογόνου ως φορέα ενέργειας, μιας και το υδρογόνο, εκτός από την δυνατότητα που έχει να παράγει σχεδόν «καθαρή» ενέργεια στη πράξη, αποτελεί, όπως έχουμε αναφέρει και το πιο συμφέρον, από άποψη ενεργειακών δυνατοτήτων, καύσιμο σε σχέση με όλα τα ενεργειακά καύσιμα που χρησιμοποιούνται σήμερα [38].

## 1.9 Εκτιμήσεις για τη δυνατότητα αξιοποίησης των ΑΠΕ στην Ελλάδα

Οι δραστηριότητες των ανεπτυγμένων και αναπτυσσόμενων χωρών για ενεργειακή αυτοδυναμία, προστασία του περιβάλλοντος και μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα από ορυκτές πηγές ενέργειας, έχουν ενταθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια. Το γεγονός αυτό σε πολιτικό και νομοθετικό επίπεδο γίνεται αντιληπτό από:

- α) την επιβολή ολοένα αυστηρότερης περιβαλλοντικής νομοθεσίας σχετικά με τη λειτουργία μονάδων παραγωγής ενέργειας,
- β) τη θέσπιση του διοξειδίου το άνθρακα ως εμπορικού προϊόντος και τη δημιουργία χρηματιστηρίου ρύπων παρέχοντας δυνατότητες διεθνούς οικονομικής συναλλαγής μεταξύ παραγωγών και
- γ) από τη διαμόρφωση οικονομικών κινήτρων σε επενδύσεις αξιοποίησης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και παραγωγής εναλλακτικών καυσίμων.

Ειδικότερα για το σύνολο των Κρατών-Μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης, μέχρι το 2020, προβλέπεται: α) 20% μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου σε σχέση με τα επίπεδα του 1990 σύμφωνα με την Οδηγία 2009/29/ΕΚ, β) 20% διείσδυση των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας στην ακαθάριστη τελική κατανάλωση ενέργειας σύμφωνα με την Οδηγία 2009/28/ΕΚ και γ) 20% εξοικονόμηση πρωτογενούς ενέργειας.

Συγκεκριμένα για την Ελλάδα, ο στόχος για τις εκπομπές αερίων ρύπων του θερμοκηπίου είναι μείωση κατά 4% στους τομείς εκτός εμπορίας σε σχέση με τα επίπεδα του 2005, και 18% διείσδυση των ΑΠΕ στην ακαθάριστη τελική κατανάλωση. Η Ελληνική Κυβέρνηση στο πλαίσιο υιοθέτησης συγκεκριμένων αναπτυξιακών και περιβαλλοντικών πολιτικών, με το Νόμο 3851/2010 προχώρησε στην αύξηση του εθνικού στόχου συμμετοχής των ΑΠΕ στην τελική κατανάλωση ενέργειας στο 20%, ο οποίος και εξειδικεύεται σε 40% συμμετοχή των ΑΠΕ στην ηλεκτροπαραγωγή, 20% σε ανάγιες θέρμανσης - ψύξης και 10% στις μεταφορές.

Οι εθνικοί ενεργειακοί στόχοι για το 2020, όπως περιγράφονται από το αντίστοιχο σχέδιο δράσης, αλλά και όπως έχουν διαμορφωθεί από τις πρόσφατες νομοθετικές παρεμβάσεις και τα αντίστοιχα εθνικά προγράμματα στο πλαίσιο του ΕΣΠΑ, διαμορφώνουν ένα ισχυρά αναπτυξιακό επιχειρηματικό πλαίσιο μέσα στο οποίο η Ελλάδα καλείται να αξιοποιήσει τις δυνατότητες που της προσφέρει το φυσικό δυναμικό που διαθέτει σε τεχνολογίες ΑΠΕ και να διαμορφώσει ένα νέο μοντέλο «πράσινης» ανάπτυξης.



Παράλληλα, η επίτευξη αυτών των στόχων θα συνεισφέρει στην ασφάλεια ενεργειακού εφοδιασμού, στη βέλτιστη αξιοποίηση των φυσικών πόρων και στην ενίσχυση της ανταγωνιστικότητας βασικών κλάδων της Ελληνικής οικονομίας [39].

Συγκεκριμένα οι εθνικοί στόχοι για το 2020, σύμφωνα και με τα αποτελέσματα των ενεργειακών μοντέλων, αναμένεται να ικανοποιηθούν για τη μεν ηλεκτροπαραγωγή με την ανάπτυξη περίπου 13,300MW από ΑΠΕ (από περίπου 4,000MW σήμερα), όπου συμμετέχουν το σύνολο των τεχνολογιών με προεξέχουσες τα αιολικά πάρια με 7,500MW, τα υδροηλεκτρικά με 3,000MW και τα ηλιακά με περίπου 2,500MW, ενώ για τη θέρμανση και ψύξη με την ανάπτυξη των αντλιών θερμότητας, των θερμικών ηλιακών συστημάτων, αλλά και των εφαρμογών βιομάζας. Ειδικά για τα βιοκαύσιμα, η προσπάθεια εντοπίζεται στην αξιοποίηση του εγχώριου δυναμικού για την παραγωγή βιοντήζελ μέσω ενεργειακών καλλιεργειών, καθώς και στην ανάπτυξη των απαραίτητων δικτύων διαχείρισης της βιομάζας για ενεργειακή χρήση.

Το δυναμικό της βιομάζας στην Ελλάδα από αγροτικά και δασικά υπολείμματα είναι εξαιρετικά μεγάλο. Εκτιμάται συνολικά σε 50,000TJ ή 12,000 ktoe, το οποίο ισοδυναμεί με το 50% της σημερινής ακαθάριστης εγχώριας κατανάλωσης. Το μεγαλύτερο δυναμικό εντοπίζεται στις περιοχές των μεγάλων καλλιεργειών στην Κεντρική και Βόρεια Ελλάδα. Αν σε αυτά προστεθεί και το δυναμικό που προκύπτει από τη δυνατότητα αξιοποίησης ενεργειακών καλλιεργειών αντιλαμβάνεται κανείς ότι οι δυνατότητες εκμετάλλευσης της βιομάζας για ενεργειακούς σκοπούς είναι τεράστιες.

Από πρόσφατη απογραφή έχει εκτιμηθεί ότι το σύνολο της άμεσα διαθέσιμης βιομάζας στην Ελλάδα συνίσταται από 7,500,000 τόνους υπολειμμάτων γεωργικών καλλιεργειών (σιτηρών, αραβοσίτου, βαμβακιού, καπνού, ηλίανθου, κληματίδων, πυρηνόξυλου) και από 2,700,000 τόνους δασικών υπολειμμάτων υλοτομίας (κλάδοι, φλοιοί, κ.ά.). Παράλληλα με την αξιοποίηση των διαφόρων γεωργικών και δασικών υπολειμμάτων, σημαντικές ποσότητες βιομάζας είναι δυνατόν να ληφθούν από τις ενεργειακές καλλιέργειες. Η αγριαγρινιάρα π.χ. είναι ένα φυτό κατάλληλο για ενεργειακή αξιοποίηση το οποίο προσαρμόζεται θαυμάσια στις ελληνικές συνθήκες, αναπτύσσεται μονάχα με το νερό των βροχοπτώσεων, συνεπώς δεν απαιτείται άρδευση αλλά ούτε και φυτοφάρμακα, οπότε βελτιώνεται η παραγωγική δυναμικότητα του εδάφους της περιοχής.

Στα πλαίσια της γενικότερης αυτής πολιτικής, η Ελλάδα, τα τελευταία τουλάχιστον χρόνια, προσφέρει διάφορα κίνητρα για την ανάπτυξη του συγκεκριμένου τομέα. Λόγω των επιδοτήσεων των ενεργειακών καλλιεργειών, διάφορες εκτάσεις όπως ο Θεσσαλικός κάμπος και η Δυτική Μακεδονία έχουν προσφερθεί για το σκοπό αυτό. Επίσης, στον ευρύτερο χώρο των βιοκαυσίμων έχουν επενδύσει πάνω από 15 εταιρίες τα δυο τελευταία χρόνια.

Η διεργασία της παραγωγής υδρογόνου από ΑΠΕ/βιομάζα στην Ελλάδα βρίσκεται ακόμη σε αρχικό στάδιο. Σε ερευνητικό επίπεδο, στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ) στη Θέρμη Θεσσαλονίκης και συγκεκριμένα στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων και Υδρογονανθράκων (ΕΠΚΥ) του Ινστιτούτου Τεχνικής Χημικών Διεργασιών, διερευνώνται οι διεργασίες παραγωγής βιοκαυσίμων από τη βιομάζα και η εναλλακτική παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας.

Αξίζει να αναφερθεί ότι το *KΑΠΕ* διαθέτει και 2 σταθμούς παραγωγής υδρογόνου από ΑΠΕ, ο ένας εκ των οποίων ήδη λειτουργεί ως εμφιαλωτήριο σε πίεση 200bar, οι οποίοι μπορούν να τροφοδοτήσουν οχήματα κινούμενα με υδρογόνο [40].

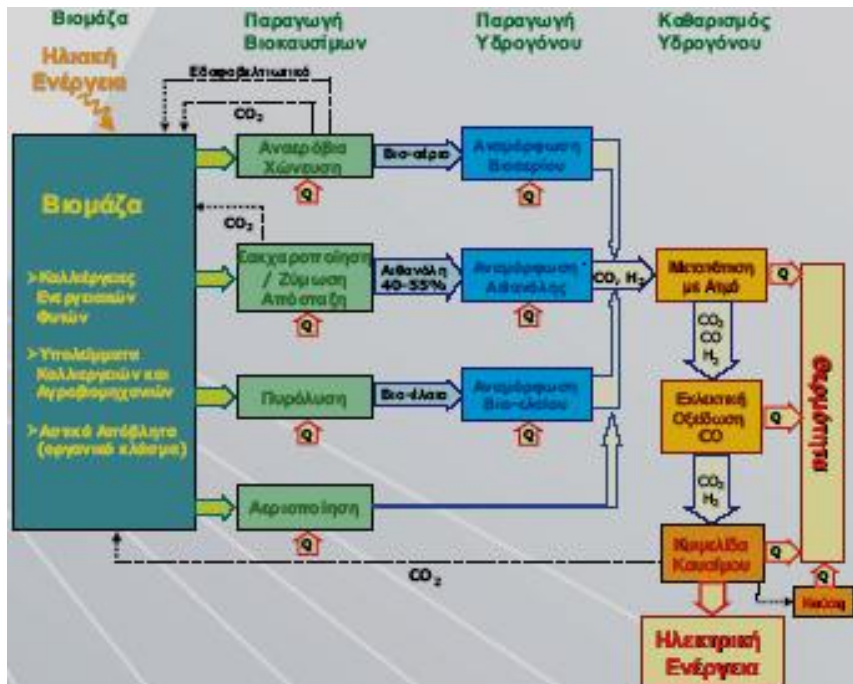
Η ερευνητική ομάδα *Hydrosol*, κατασκεύασε τον μεγαλύτερο στον κόσμο ηλιακό θερμικό αντιδραστήρα, δυναμικότητας 100kW, αποσπώντας πολλές διακρίσεις και το κορυφαίο βραβείο Ντεκάρτ το 2006, αποκαλούμενο και «Ευρωπαϊκό Νομπέλ» για την έρευνα. Ο αντιδραστήρας της ομάδας *Hydrosol* που εγκαταστάθηκε στην Αλμερία, όπου ήδη υπάρχουν δύο «ηλιακοί πύργοι» και δεκάδες κάτοπτρα κατευθύνουν τις ηλιακές ακτίνες σε ένα σημείο, δημιουργώντας μεγάλες θερμοκρασίες, και είναι καινοτόμο στοιχείο λόγω της κατασκευής και λειτουργίας του. Είναι ένα κεραμικό σώμα δομημένο με ειδικά νανοϋλικά το οποίο μέσω οξειδοαναγωγικής αντίδρασης διασπά το νερό αποσπώντας το υδρογόνο και συγκρατώντας το οξυγόνο. Το παραγόμενο υδρογόνο μπορεί να διοχετευτεί σε στοιχείο καυσίμου για την παραγωγή ενέργειας ή σε σημείο καύσης [41].

Η εταιρία ΕΛΒΙΟ Α.Ε. (Ανάπτυξη και προώθηση συστημάτων παραγωγής υδρογόνου και ενέργειας), δραστηριοποιείται στην ανάπτυξη και εμπορευματοποίηση συστημάτων παραγωγής υδρογόνου και ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές με χρήση κελιών καυσίμου (fuel cells). Οι κύριοι φορείς υδρογόνου περιλαμβάνουν βιοκαύσιμα όπως η βιοαιθανόλη, το βιοαέριο και το βιοντίζελ, ενώ εξετάζονται και ορυκτά καύσιμα (φυσικό αέριο, LPG, βενζίνη, diesel).

Η ΕΛΒΙΟ έχει αναπτύξει μια καινοτόμο διεργασία για την κατανομημένη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας (CHP) από βιομάζα (διεθνές δίπλωμα ευρεσιτεχνίας PCT 9801000180).

Η διεργασία χρησιμοποιεί υδατικά διαλύματα αιθανόλης (δεν απαιτείται απόλυτη αιθανόλη, συνεπώς έχει χαμηλότερο κόστος) και έχει σχεδόν μηδενικές εκπομπές ρύπων, συμπεριλαμβανομένου του CO<sub>2</sub>. Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της ΕΛΒΙΟ είναι οι καινοτόμοι καταλύτες που έχουν αναπτυχθεί για την αναμόρφωση της αιθανόλης και άλλων καυσίμων, για τις αντιδράσεις μετατόπισης με ατμό (WGS) και για την εκλεκτική οξείδωση του CO (SelOx). Το σύνολο των καταλυτών επιτρέπουν την πολύ αποδοτική παραγωγή υδρογόνου υψηλής καθαρότητας, κατάλληλου για χρήση σε κελιά καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας. Η ΕΛΒΙΟ έχει σχεδιάσει και κατασκευάσει μια προ-εμπορική μονάδα παραγωγής υδρογόνου ισοδύναμης ισχύος 10kWe ικανή να καλύψει τις προδιαγραφές κελιών καυσίμου τύπου PEM. Αυτή η μονάδα βρίσκεται σε λειτουργία από το Δεκέμβριο 2004.

Ταυτόχρονα, η ΕΛΒΙΟ έχει ήδη προχωρήσει σε λεπτομερή σχεδιασμό μονάδων παραγωγής υδρογόνου για βιομηχανικές χρήσεις και μονάδων ανεφοδιασμού οχημάτων υδρογόνου [42].



Σχήμα 1.11: Ανάπτυξη συστημάτων παραγωγής υδρογόνου και ενέργειας [42]

Το υδρογόνο είναι πιθανό να κερδίσει ένα σημαντικό μερίδιο της αγοράς ενέργειας κατά τη διάρκεια των ερχόμενων δεκαετιών εάν το κόστος παραγωγής, διανομής και τελικής χρήσης του υδρογόνου μειωθούν σημαντικά, και εάν τεθούν σε ισχύ αποτελεσματικές πολιτικές για αύξηση της απόδοσης, μείωση των εκπομπών του CO<sub>2</sub> και βελτίωση του ενεργειακού εφοδιασμού και της σχετιζόμενης ασφάλειας.

Το *ανανεώσιμο υδρογόνο* αναμένεται ότι θα διαδραματίσει έναν σημαντικό ρόλο μακροπρόθεσμα. Ο σχεδιασμός της μετάβασης προς τις τεχνολογίες παραγωγής ανανεώσιμου υδρογόνου θα επηρεαστεί έντονα από την αρχική υποδομή που θα απαιτηθεί για να επιτρέψει σε ένα αρχικό στάδιο την μαζική διείσδυση του στην αγορά. Λόγω της διάρκειας ζωής μιας τυπικής εγκατάστασης (περίπου 20 έτη) για τον βασικό εξοπλισμό όπως οι συσκευές ηλεκτρολύσης, οι σταθμοί ανεφοδιασμού ή οι μεγάλης κλίμακας αναμορφωτές, οι επιλογές που θα γίνουν τώρα για τα μεγάλης κλίμακας επιδεικτικά έργα και η ακόλουθη φάση εισαγωγής στην αγορά θα φέρουν τα πρώτα αποτελέσματα μετά το 2030. Ως εκ τούτου μια μελλοντική ενεργειακή πολιτική πρέπει να εξετάσει το θέμα της χρήσης των ανανεώσιμων μορφών ενέργειας θεωρώντας ότι οι (συγκριτικά φτηνοί) ανανεώσιμοι πόροι είναι περιορισμένοι και υπάρχει ήδη ένας ισχυρός ανταγωνισμός μεταξύ των σταθερών χρηστών σε μερικές περιοχές λόγω των υφιστάμενων νόμων και κινήτρων για την παραγωγή «πράσινης» ηλεκτρικής ενέργειας.

Είναι φανερό λοιπόν, ότι αν και προς το παρόν η παραγωγή ενέργειας από βιομάζα μέσω υδρογόνου βρίσκεται σε αρχικό στάδιο, οι επιστήμονες εστιάζουν την έρευνά τους σε αυτόν τον τομέα, ώστε στο μέλλον το υδρογόνο να διαδραματίσει ένα πολύ σημαντικό ρόλο στον τομέα της παραγωγής ενέργειας, χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη για την παραγωγή του διάφορες μορφές βιομάζας.

### 1.10 Βιβλιογραφία

- [1] Π. Μπουτίκος, «Ανάπτυξη καταλυτικών μεμβρανών και μελέτη της λειτουργίας τους για παραγωγή καθαρού υδρογόνου», Διδακτορική Διατριβή, Πάτρα, 2009
- [2] Abdeen Mustafa Omer, Renewable And Sustainable Energy Review 12 (2008) 2265
- [3] Hadley Centre for Climate Prediction and Research of the UK Meteorological Office, διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση: <http://www.metoffice.gov.uk/research> (20/09/2011)

- [4] Wikipedia, «Παγκόσμια θέρμανση», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση: <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%91%CF%81%CF%87%CE%B5%CE%AF%CE%BF:CO2-Temp.png> (12/09/2011)
- [5] <http://www.physics4u.gr/faq/greenhouse.html> (12/09/2011)
- [6] Α. Ανδρεαδάκης, Α.Ζ. Βάρφη, Γ. Γιαννακούρου, Ι. Κοιμτζόγλου, Κ. Νικολάου, Δ. Χριστούλας, «Εισαγωγή στο ανθρωπογενές περιβάλλον», Τόμος Β<sub>2</sub>, Το ανθρωπογενές περιβάλλον, Ελληνικό Ανοικτό πανεπιστήμιο, Πάτρα, 1999
- [7] Ι.Β. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική Ρύπανση-Επιπτώσεις, Έλεγχος & Εναλλακτικές Τεχνολογίες», Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 1999
- [8] Α.Κ. Αναγνωστόπουλος, «Η Ρύπανση του περιβάλλοντος», Γ' Έκδοση, Θεσσαλονίκη, 1994
- [9] Ε.Ν. Ξηράκης, «Συστήματα ψύξης με ηλιακή ενέργεια», Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2010
- [10] J. Sheenan, V. Cambreco, J. Duffield, M. Garboski, H. Shapouri. US Department of Agriculture and Energy Report, 1998, p.1-35
- [11] Οδηγία 2001/77/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για την προαγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές στην εσωτερική αγορά ηλεκτρικής ενέργειας
- [12] Wikipedia, «Ήπιες μορφές ενέργειας», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση: <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%89%CF%80%CE%B9%CE%B5%CF%82%CE%BC%CE%BF%CF%81%CF%86%CE%AD%CF%82%CE%B5%CE%BD%CE%AD%CF%81%CE%B3%CE%B5%CE%B9%CE%B1%CF%82> (15/09/2011)
- [13] Α. Ζερβός, «Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας», Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2005
- [14] Ινστιτούτο Τεχνολογίας και Εφαρμογών Στερεών Καυσίμων, ΙΤΕΣΚ, Περιβάλλον και διαχείριση ενέργειας, 2003
- [15] Γ. Μαρινέλλος, «Ενεργειακή Αξιοποίηση Βιομάζας», Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Πτολεμαΐδα, 2007

- [16] Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής, Υπηρεσία εξυπηρέτησης επενδυτών για έργα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, Ετήσια Έκθεση της Υπηρεσίας Α.Π.Ε, Έτος 2010, *Φεβρουάριος 2011*
- [17] Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the council of 23rd April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC
- [18] Οφέλη της εισαγωγής βιοκαυσίμων στον τομέα των μεταφορών, διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:  
<http://www.ypeka.gr/LinkClick.aspx?fileticket=j%2FiE9lwY4Rk%3D&tabid=292> (10/10/2011)
- [19] A. Demirbas, Energy Sources Part A 24 (2002) 601
- [20] ΤΕΕ Μήλου, «Σύγκριση H<sub>2</sub> με άλλους ενεργειακούς φορείς», διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:  
<http://tee-milou.kyk.sch.gr/daidalos2005/CompareH2.htm> (20/08/2011)
- [21] Σ. Βουτετάκης, Ε.Κικινιδης, Γ.Μαρονέλλος, Λ. Ντζιαχρήστος, Ι. Παναπακίδης, «Υπάρχουσες τεχνολογίες και τελικές χρήσεις του "καυσίμου του μέλλοντος" - H<sub>2</sub>» Πόρισμα Ομάδας Εργασίας του ΤΕΕ/ΤΚΜ (όπως εγκρίθηκε με την απόφαση Α1 03/Σ8 23.03.2010 της Διοικούσας Επιτροπής), Θεσσαλονίκη, 2010
- [22] T. Milne, C. Elam, R. Evans. Hydrogen from biomass: state of the art and research challenges, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO USA, IEA/H<sub>2</sub>/TR-02/001
- [23] M. Wietschel, U. Hasenauer, Arend de Groot. Energy Policy 34 (2006) 1284–1298
- [24] S.A. Sherif, Frano Barbir and T.N. Veziroglu. The Electricity Journal (2005) 62-76
- [25] N. Martinez-Pereza, S.J. Cherryman, G.C. Premier, R.M. Dinsdale, D.L. Hawkes, F.R. Hawkes, G. Kyazze, A.J. Guwy. Biomass and Bioenergy 31 (2007) 95-104
- [26] F. Hake, J. Linssen, M. Walbeck. Energy Policy 34 (2006) 1271–1283
- [27] M. Ni, M. K.H. Leung, K. Sumathy, D. Y.C. Leung. International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) 1401 – 1412

- [28] D. B. Levin, H. Zhu, M. Beland, N. Cicek, B. E. Holbein. *Bioresource Technology* 98 (2007) 654–660
- [29] Όλγα Μπερεκετίδου και Μαρία Γούλα, «Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα – Υπάρχουσες τεχνολογίες και δυνατότητες εφαρμογής τους», 2<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συμπόσιο Πράσινη Χημεία και Βιώσιμη Ανάπτυξη, Πάτρα, 2007
- [30] D. B. Levin, L. Pitt, M. Love. *International Journal of Hydrogen Energy* 2 (2003) 173-185
- [31] Μ. Γούλα, Η. Λάτσιος, Ο. Μπερεκετίδου, Κ. Οικονομόπουλος, Ν. Χαρισίου, «Τεχνοοικονομική αναφορά τεχνολογιών παραγωγής και αξιοποίησης βιοαερίου», Κοζάνη, Φεβρουάριος 2008
- [32] Oh SH, Sinkevitch RM. *Journal of Catalysis* 62 (1993) 254
- [33] D.L. Trimm. *Applied Catalysis A* 296 (2005) 1–11
- [34] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Image:Fuell\\_cell.jpg](http://fr.wikipedia.org/wiki/Image:Fuell_cell.jpg) (12/06/2011)
- [35] [www.fuelcells.org](http://www.fuelcells.org) (12/06/2011)
- [36] “Hydrogen fuel cells engines and related technologies”, Rev 0, December 2001, College of the Desert, California USA.
- [37] Α. Φατσικώστας, «Καταλυτική αναμόρφωση της αιθανόλης με ατμό για την παραγωγή υδρογόνου για την τροφοδοσία στοιχείων καυσίμου», Διδακτορική Διατριβή, Πάτρα, 2005.
- [38] Jeremy Rifkin, «Η οικονομία του υδρογόνου», Αθήνα, 2003
- [39] Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής, Εθνικό Σχέδιο Δράσης για την επίτευξη της συμβολής των ΑΠΕ στην τελική κατανάλωση ενέργειας σε ποσοστό 20% έως το 2020 (12/09/2011)
- [40] <http://www.cres.gr/services/istos.chtm?prnbr=24832&locale=el> (11/09/2011)
- [41] <http://www.Oikoenergeia.gr> (11/09/2011)
- [42] <http://www.psp.org.gr/Hosted-Enterprises/Hosted-Enterprises/ELBIO-S.A.html> (10/09/2011)

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>0</sup>

### Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΞΗΡΗΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ (DRY REFORMING)

---

#### 2.1 Εισαγωγή

Η αντίδραση της αναμόρφωσης βρίσκει σήμερα εμπορική εφαρμογή, κυρίως στην χημική βιομηχανία, ως κύριο στάδιο διάφορων διεργασιών. Τα τελευταία χρόνια όμως, το ενδιαφέρον για την παραγωγή ανανεώσιμου υδρογόνου ως καύσιμο, καθιστά την αναμόρφωση την κύρια αντίδραση που λαμβάνει χώρα για τη παραγωγή του από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως η βιομάζα, λαμβάνοντας κυρίαρχη θέση στον τομέα της περιβαλλοντικής κατάλυσης (environmental catalysis). Η αναμόρφωση με ατμό (steam reforming) αποτελεί την πλέον ώριμη τεχνολογία αναμόρφωσης, που εφαρμόζεται στη βιομηχανία για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου. Ωστόσο, η αναμόρφωση με ατμό είναι μια διαδικασία ισχυρά ενδόθερμη, γεγονός που σημαίνει ότι απαιτείται η παροχή μεγάλων ποσών θερμότητας ώστε να ευνοηθεί ο σχηματισμός υδρογόνου. Διεργασίες που έχουν προταθεί στον τομέα αυτό και δεν έχουν εκτενώς ακόμη μελετηθεί είναι η αναμόρφωση διάφορων βιοκαυσίμων, όπως η βιοαιθανόλη και το βιοαέριο. Η αναμόρφωση χωρίς ατμό αλλά με διοξείδιο του άνθρακα, περίπτωση που ονομάζεται ξηρή αναμόρφωση (dry reforming) χρησιμοποιείται ευρέως, επειδή θεωρείται η πιο οικονομική αλλά και αποδοτική διεργασία παραγωγής υδρογόνου. Στοχεύοντας στην μείωση της ποσότητας της απαιτούμενης ενέργειας, διάφορες παραλλαγές της αντίδρασης αναμόρφωσης έχουν προταθεί, όπως η αυτόθερμη αναμόρφωση, η οποία ορίζεται συχνά ως μια διαδικασία μερικής οξείδωσης (καταλυτική ή μη) που συνοδεύεται από αντιδράσεις αναμόρφωσης ατμού και αντιδράσεις μετατροπής νερού- αερίου.

Για τις διεργασίες αναμόρφωσης έχουν αναπτυχθεί διάφοροι εμπορικοί καταλύτες. Το μέταλλο που χρησιμοποιείται ως ενεργός φάση στην πλειοψηφία των καταλυτών αυτών είναι το νικέλιο (Ni). Τα ευγενή μέταλλα (Pt, Rh, Pd, Ru, Nb), παρουσιάζουν υψηλή καταλυτική ενεργότητα στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης και δεν είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στην εναπόθεση άνθρακα, όμως εξαιτίας του γεγονότος ότι το νικέλιο (Ni) αποτελεί φθηνότερη πρώτη ύλη, προτιμάται για οικονομικούς λόγους. Ο φορέας στον οποίο διασπείρεται το νικέλιο επιλέγεται έτσι ώστε να είναι ανθεκτικός σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες, αλλά και να έχει μεγάλη μηχανική αντοχή.



Επίσης, θα πρέπει να έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια ώστε να επιτυγχάνεται ικανοποιητική διασπορά του νικελίου. Ακόμα, θα πρέπει να προάγει ή τουλάχιστον να διατηρεί την ενεργότητα του νικελίου, αλλά να μην προωθεί διάφορες παράπλευρες αντιδράσεις, και ειδικά αυτές που οδηγούν σε εναποθέσεις ανθρακικών ειδών [1]. Οι φορείς που χρησιμοποιούνται συχνότερα, είναι τα οξειδία του αλουμινίου ( $Al_2O_3$ ), του μαγνησίου ( $MgO$ ) και του ζirkονίου ( $ZrO_2$ ), καθώς και το οξείδιο του λανθανίου ( $La_2O_3$ ). Επίσης, συχνά χρησιμοποιείται το  $Al_2O_3$  ντοπαρισμένο με διάφορα μέταλλα, όπως La, Ca, Sr και K, ή οξειδία αυτών [1].

Μία από τις διεργασίες αναμόρφωσης υδρογονανθράκων που κατά κύριο λόγο έχουν εμπορικά αναπτυχθεί, είναι η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (methane dry reforming), ενώ παράλληλα έχουν αναπτυχθεί εμπορικοί καταλύτες με στόχο τη βελτιστοποίηση της όλης διεργασίας. Η διεργασία αυτή περιγράφεται λεπτομερώς παρακάτω.

## 2.2 Η Ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (methane dry reforming)

### 2.2.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου

Έως σήμερα, η αντίδραση της αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό (steam reforming) αποτελεί και την πλέον διαδεδομένη διεργασία με μεγάλες εφαρμογές. Ωστόσο, το ενδιαφέρον των ερευνητών εστιάζεται στη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (dry reforming) ως εναλλακτική μέθοδο παραγωγής μίγματος υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα, γνωστό ως αέριο σύνθεσης. Από οικονομικές μελέτες προκύπτει ότι η διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης αποτελεί τη φθηνότερη λύση ως προς το κόστος λειτουργίας της σε σχέση με την αναμόρφωση με ατμό και την μερική οξείδωση [2,3].

Η μέθοδος αναμόρφωσης του μεθανίου πρωτοεμφανίστηκε το 1920 με τη μέθοδο *Fischer-Tropsch*, τα τελευταία όμως χρόνια στο επίκεντρο του ερευνητικού ενδιαφέροντος βρίσκεται η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου, ως βασική διεργασία μείωσης των συγκεντρώσεων του εκπεμπόμενου διοξειδίου του άνθρακα, το οποίο χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη. Το γεγονός ότι τα μίγματα που περιέχουν τα δύο αέρια - πρώτες ύλες (μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα) μπορούν να προέλθουν από απόβλητα (βιοαέριο) και από καυσαέρια μεγάλων εγκαταστάσεων παραγωγής ισχύος, καθιστά την ξηρή αναμόρφωση ιδιαίτερα σημαντική από περιβαλλοντικής πλευράς. Επιπρόσθετα, η μετατροπή δύο φθηνών και σε αφθονία υλικών (μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα) σε χρήσιμα προϊόντα αποτελεί βασικό τμήμα της έρευνας στον τομέα της περιβαλλοντικής κατάλυσης [4].

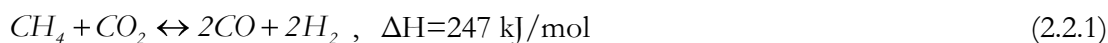
Στα πλεονεκτήματα της διεργασίας αξίζει να αναφερθεί και η αναλογία  $H_2/CO$  στα προϊόντα της αντίδρασης, η οποία προσεγγίζει το λόγο 1/1 για λόγο τροφοδοσίας  $CH_4/CO_2 = 1/1$ , ενώ η απαίτηση σε καύσιμο (μεθάνιο) είναι μειωμένη, αφού το διοξείδιο του άνθρακα στην τροφοδοσία μπορεί να λειτουργήσει και ως πηγή άνθρακα.

Ωστόσο, και η διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης συνοδεύεται από μειονεκτήματα, όπως η ταχεία απενεργοποίηση του καταλύτη από την εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνειά του και η μεγάλη κατανάλωση ενέργειας, λόγω του ότι η διεργασία είναι ισχυρά ενδόθερμη [5,6].

Η επιλογή του βέλτιστου καταλυτικού συστήματος διαδραματίζει τον πιο σημαντικό ρόλο στη μεγιστοποίηση της απόδοσης σε παραγόμενο αέριο σύνθεσης με πλήρη μετατροπή του μεθανίου σε συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης. Κύριος στόχος είναι η βελτιστοποίηση του καταλύτη ώστε να παρεμποδίζεται η εναπόθεση άνθρακα και να μεγιστοποιείται η απόδοση και η εκλεκτικότητα σε παραγόμενο υδρογόνο.

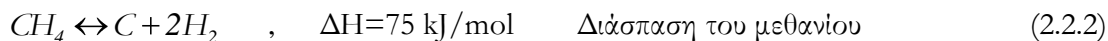
## 2.2.2 Η χημεία της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου

Η αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα είναι μια ενδόθερμη αντίδραση με παρόμοια χαρακτηριστικά με την ευρέως διαδεδομένη αναμόρφωση με ατμό. Η κύρια αντίδραση αναμόρφωσης είναι:

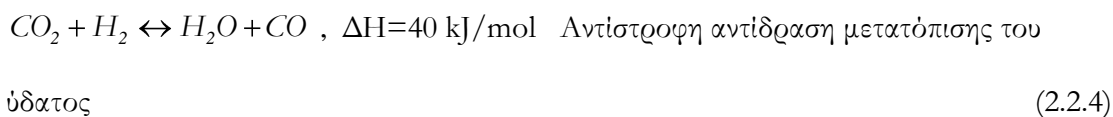


Όπως αποδεικνύεται και από τον θερμοτονισμό της αντίδρασης, η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου είναι ισχυρά ενδόθερμη.

Υπό τις συνθήκες που λαμβάνει χώρα η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης, ευνοούνται θερμοδυναμικά και αντιδράσεις σχηματισμού άνθρακα:



Επιπλέον αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης και πιθανό να επηρεάσουν τη συνολική διεργασία είναι οι ακόλουθες:



Η αντίδραση αναμόρφωσης μπορεί να θεωρηθεί σαν άθροισμα των αντιδράσεων (2.2.2) και της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard (2.2.3). Οι αντιδράσεις (2.2.2) και (2.2.3) οδηγούν στο σχηματισμό άνθρακα, ενώ η αντίδραση αεριοποίησης του άνθρακα (2.2.5) μπορεί να διαδραματίσει σπουδαίο ρόλο στην διεργασία της αναμόρφωσης και είναι ιδιαίτερα επιθυμητή [6]. Είναι προφανές ότι η παρουσία του κατάλληλου καταλύτη θα πρέπει να οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας της συνολικής αντίδρασης, αλλά και σε περιορισμό των ανθρακικών εναποθέσεων στην επιφάνεια του καταλύτη.

### 2.2.3 Μελέτη της κινητικής και του μηχανισμού της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου

Ένα μεγάλο εύρος τιμών που αφορά την Ενέργεια Ενεργοποίησης της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, έχει προκύψει από την έρευνα. Στην πράξη, ένας ετερογενής καταλύτης μπορεί να έχει ποικιλία καταλυτικά ενεργών θέσεων με διαφορετικούς φραγμούς (barriers) εσωτερικής ενεργοποίησης. Παρουσιάζει λοιπόν ενδιαφέρον ότι το εύρος των φαινόμενων ενεργειών ενεργοποίησης που αναφέρονται για την παραπάνω αντίδραση εστιάζεται στα  $14 \pm 1 \text{ kCal/mol}$  [7]. Επιπλέον, οι τιμές των φαινόμενων ενεργειών ενεργοποίησης, επηρεάζονται σημαντικά από την ταχύτητα χώρου. Συγκεκριμένα, αύξηση της ταχύτητας χώρου συνοδεύεται από μείωση της μετατροπής του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα. Από την έρευνα της κινητικής της αντίδρασης έχει προκύψει ότι ο ρυθμός αναστροφής για την αναμόρφωση του μεθανίου εξαρτάται τόσο από το μέταλλο όσο και από το υπόστρωμα του καταλυτικού συστήματος.

Ενδεικτικά, μια έκφραση ρυθμού για την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου παρουσιάζεται από το Βεργήλιο [8] σε καταλύτη Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, βασιζόμενη σε παραδοχές ότι τα βήματα της διάσπασης του μεθανίου και των ενδιάμεσων ειδών με τον εναποτιθέμενο στον άνθρακα καταλύτη, είναι τα βήματα που καθορίζουν το ρυθμό της αντίδρασης. Θεωρήθηκε ότι η επιφάνεια του καταλύτη στην περιφέρεια των οξυγονο-ενανθρακωμένων μορίων, που είναι η καταλυτικά δραστική επιφάνεια, είτε καλύπτεται με άνθρακα είτε είναι κενή. Εναλλακτικά, θεωρήθηκε ότι η κάλυψη της επιφάνειας από άλλα είδη, π.χ. Η ή CO, είναι αμελητέα. Υπό αυτές τις παραδοχές, ο ρυθμός μετατροπής του μεθανίου είναι της μορφής:

$$R_{CH_4} = \frac{k_1 k_2 k_3 k_4 P_{CH_4} P_{CO_2}}{(k_1 k_2 k_3 P_{CH_4} P_{CO_2} + k_1 k_2 P_{CH_4} + k_3 k_4 P_{CO_2})} \quad (2.2.6)$$

$k_1$ : σταθερά ισορροπίας προσρόφησης μεθανίου

$k_2$ : σταθερά ρυθμού διάσπασης του μεθανίου στην επιφάνεια του καταλύτη

$k_3$ : σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης μεταξύ του  $\text{CO}_2$  και του φορέα ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )

$k_4$ : σταθερά της αντίδρασης μεταξύ των οξυγόνο-ενανθρακωμένων μορίων και του εναποτιθέμενου στην επιφάνεια του καταλύτη άνθρακα

Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης εκτιμήθηκε ως  $13.2 \text{ kCal/mol}$ . Η επίδραση των μερικών πιέσεων του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα στην κινητική της αντίδρασης σε εύρος θερμοκρασιών 650 - 750°C απέδειξε ότι ο ρυθμός της αντίδρασης επηρεάζεται έντονα από τη μερική πίεση του μεθανίου για τιμές μικρότερες των 20kPa, ενώ σε σχέση με την μερική πίεση του διοξειδίου του άνθρακα, παρατηρήθηκε έντονη επιρροή στο ρυθμό της αντίδρασης για μερική πίεση σε τιμές 0 - 10kPa και σταθεροποίηση για τιμές 13 - 60kPa. Επίσης, οι ρυθμοί σχηματισμού CO και κατανάλωσης του  $\text{CO}_2$  αυξάνονται σημαντικά με ταυτόχρονη αύξηση της πίεσης του υδρογόνου, γεγονός που αποδίδεται στην αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του ύδατος (RWGS).

Η κινητική της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου μελετήθηκε επίσης παρουσία καταλύτη  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  ενισχυμένου με 8% $\text{CeO}_2$ , μεταβάλλοντας τις συγκεντρώσεις μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα στην τροφοδοσία και προσθέτοντας υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα στο σύστημα σε διαφορετικές θερμοκρασίες [9]. Ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται με παράλληλη αύξηση της μερικής πίεσης του μεθανίου και της θερμοκρασίας αντίδρασης. Η τάξη της αντίδρασης (ως προς το μεθάνιο) είναι πάντα κοντά στο 1.0 για διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης. Η τάξη της αντίδρασης (ως προς το μεθάνιο) για τον ενισχυμένο με δημήτριο καταλύτη εκτιμήθηκε ως 0.96 - 1.04 και φαίνεται να είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία λειτουργίας και τη σύσταση τροφοδοσίας σε δεδομένες συνθήκες αντίδρασης. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, η παρακάτω έκφραση ρυθμού της αντίδρασης παρουσιάζεται ως αντιπροσωπευτική:

$$-r_{\text{CH}_4} = \frac{k_i(T)(P_{\text{CH}_4})^n (P_{\text{CO}_2})^m}{1 + k_1(T)P_{\text{CO}}^a + k_2(T)P_{\text{H}_2}^b} \quad (2.2.7)$$

-  $r_{\text{CH}_4}$  : ο ρυθμός της αντίδρασης

$P_i$  : η μερική πίεση του κάθε συστατικού  $i$

$K$ : η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης

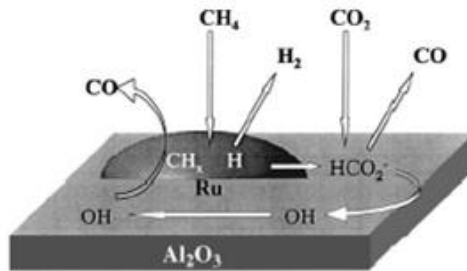
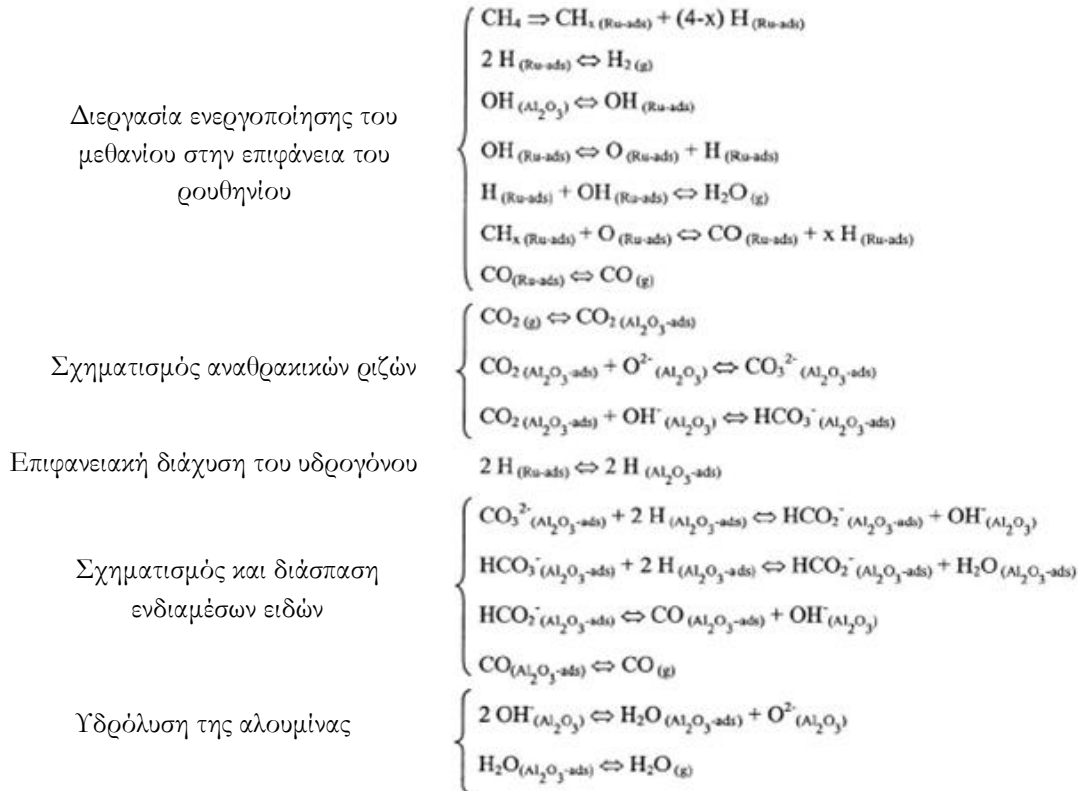
*n* : η τάξη της αντίδρασης ως προς το μεθάνιο

Όσο αναφορά το μηχανισμό της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης, αυτός δεν διαφέρει σημαντικά από τον αντίστοιχο της αναμόρφωσης με ατμό. Αποκλίσεις στους προτεινόμενους μηχανισμούς πιθανότατα οφείλονται στους διαφορετικούς φορείς και ενισχυτές που χρησιμοποιούνται στην αντίδραση, αλλά και στις διαφορετικές συνθήκες υπό τις οποίες λαμβάνει χώρα η πειραματική διαδικασία, που επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό το μηχανισμό της αντίδρασης και το βήμα καθορισμού του ρυθμού της.

Σε σχετικά πρόσφατη μελέτη μηχανισμού της αντίδρασης παρουσία καταλύτη Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και σε θερμοκρασιακό εύρος 550 - 750°C [10], ελήφθησαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Ο ρυθμός της αντίδρασης διατηρείται σταθερός σε χαμηλές αλλά και σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Η διάσπαση του μεθανίου σε είδη CH<sub>x</sub> και υδρογόνου πάνω σε ενεργές θέσεις του καταλύτη Ni φτάνει σε ισορροπία σε θερμοκρασίες άνω των 650°C.
- Τα είδη επιφανειακού οξυγόνου που προέρχονται από τη διάσπαση του διοξειδίου του άνθρακα μετακινούνται σε ενεργές θέσεις του Ni προς αντίδραση με τα είδη CH<sub>x</sub> σε θερμοκρασίες άνω των 575°C.
- Ο ρυθμός της αντίδρασης των ειδών CH<sub>x</sub> με το CO<sub>2</sub> είναι χαμηλότερος από τον αντίστοιχο της διάσπασης του μεθανίου σε θερμοκρασίες άνω των 650°C, οδηγώντας σε ανθεκτική εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη.
- Ο σχηματισμός υδρογόνου αποτελεί γρήγορο στάδιο της αντίδρασης λόγω της ισορροπίας με τα είδη Ni-H. Για το λόγο αυτό, η διάσπαση του μεθανίου είναι το βήμα καθορισμού του ρυθμού της αντίδρασης.
- Η θερμοκρασία αντίδρασης επηρεάζει το μηχανισμό της μέσω των διαφορετικών και εναλλασόμενων βημάτων της.

Σύμφωνα με έναν ακόμη προτεινόμενο μηχανισμό στην αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα παρουσία καταλυτών ρουθηνίου (Ru) σε υπόστρωμα αλουμίνα (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ο φορέας συμμετέχει στην ενεργοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα [11], κάτι που ήδη έχει προταθεί για καταλύτες ροδίου (Rh) σε διαφορετικούς φορείς [12].



**Σχήμα 2.1:** Προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα σε καταλύτη Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11]

Επίσης, σε παρόμοια μελέτη [6], προτείνεται ο μηχανισμός της αντίδρασης παρουσία καταλυτών οξειδίου του δημητρίου (CeO<sub>2</sub>). Αποδείχθηκε ότι η ξηρή αναμόρφωση καθορίζεται από την αργή αντίδραση του προσροφημένου μεθανίου στην επιφάνεια των ειδών υδρογονανθράκων με το οξυγόνο της δημήτριας και μιας γρήγορης αντίδρασης αερίου - στερεού μεταξύ του CO<sub>2</sub> και του CeO<sub>2</sub> για αντικατάσταση του οξυγόνου. Συγκεκριμένα, ο μηχανισμός της ξηρής αναμόρφωσης παρουσία οξειδίου του δημητρίου, περιλαμβάνει την αντίδραση μεταξύ μεθανίου και πλεγματικού οξυγόνου στην επιφάνεια της δημήτριας, όπως περιγράφεται παρακάτω:



Ο σταθερός ρυθμός της αντίδρασης οφείλεται κυρίως στο παρεχόμενο οξυγόνο από το CO<sub>2</sub>. Η ισχυρά γραμμικά εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από τη μερική πίεση του μεθανίου, αποτελεί ένδειξη ότι το καθορίζον στάδιο είναι η αντίδραση του μεθανίου στην επιφάνεια της δημήτριας, ενώ το οξυγόνο αντικαθίσταται εύκολα με μια εξαιρετικά γρήγορη επιφανειακή αντίδραση της ανηγμένης μορφής του CeO<sub>2</sub> με το CO<sub>2</sub>.

#### 2.2.4 Αιτίες απενεργοποίησης της καταλυτικής επιφάνειας

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι στηριζόμενοι καταλύτες νικελίου σε διαφορετικά υποστρώματα (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>) παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης και χρησιμοποιούνται ευρέως λόγω του χαμηλού κόστους του νικελίου. Ωστόσο, οι καταλύτες αυτοί συνδέονται με την εναπόθεση άνθρακα, μια από τις πιο συνήθεις αιτίες απενεργοποίησης των στερεών καταλυτών. Οι βασικότεροι μηχανισμοί απενεργοποίησης των στερεών καταλυτών είναι:

α) Η δηλητηρίαση, δηλαδή η εναπόθεση στην επιφάνειά τους διαφόρων υλικών, που είτε υπάρχουν ως προσμίξεις στο ρεύμα τροφοδοσίας του αντιδραστήρα είτε προέρχονται από φθορά άλλων μηχανικών μερών της διεργασίας.

Συγκεκριμένα, κατά την μη εκλεκτική δηλητηρίαση διάφορα υλικά εναποτίθενται στην εξωτερική επιφάνεια ή μέσα στους πόρους των στερεών καταλυτών καλύπτοντας, αρχικά, κάποιες δραστικές θέσεις και στη συνέχεια περισσότερες, καθώς κάποιοι πόροι αρχίζουν να φράζουν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της δραστηριότητας των καταλυτών, επειδή παρεμποδίζεται η πρόσβαση των αντιδρώντων μορίων στις δραστικές θέσεις.

Στις περισσότερες, όμως, περιπτώσεις η απενεργοποίηση αυτού του τύπου προέρχεται από εναπόθεση κωκ (coking). Αυτό το είδος απενεργοποίησης είναι αντιστρεπτό. Ο καταλύτης μπορεί να αναγεννηθεί με ελεγχόμενη αύξηση της θερμοκρασίας παρουσία ελεγχόμενης συγκέντρωσης οξυγόνου. Με μια τέτοια διαδικασία επιτυγχάνεται η ελεγχόμενη καύση του κωκ και αποφεύγεται η υπερβολική αύξηση της θερμοκρασίας στην επιφάνεια του καταλύτη, η οποία θα οδηγούσε σε μόνιμη απενεργοποίηση. Ωστόσο, η επιλογή κατάλληλου φορέα, με συγκεκριμένο μέγεθος και κατανομή μεγέθους πόρων, καθώς και η χρήση κατάλληλου τροποποιητή μπορούν να αυξήσουν σημαντικά το χρόνο ζωής ενός καταλύτη ο οποίος υφίσταται μη εκλεκτική δηλητηρίαση [13].

β) Η συσσωμάτωση, η οποία αναφέρεται στην απώλεια ενεργού επιφάνειας λόγω αλλαγών στη δομή του καταλύτη και λαμβάνει χώρα σε όλα τα στάδια του κύκλου ζωής ενός καταλύτη. Οι πιο σημαντικοί παράγοντες που επιδρούν στην ταχύτητα με την οποία γίνεται η συσσωμάτωση είναι η θερμοκρασία και η φύση των αερίων με τα οποία έρχεται σε επαφή η καταλυτική επιφάνεια. Συγκεκριμένα, το φαινόμενο αυτό γίνεται πιο έντονο σε υψηλές θερμοκρασίες και παρουσία υγρασίας.

γ) Η εναπόθεση, η οποία λαμβάνει χώρα όταν η δραστική επιφάνεια του καταλύτη καλυφθεί από είδη που προέρχονται από τη ρευστή φάση. Συγκεκριμένα η εναπόθεση άνθρακα θεωρείται από τα πιο σημαντικά προβλήματα στη διεργασία της αναμόρφωσης.

Η επίδραση της εναπόθεσης άνθρακα στη διεργασία της αναμόρφωσης δεν εξαρτάται αποκλειστικά από την ποσότητά του, αλλά και από τη θέση της εναπόθεσης. Με στόχο την ελαχιστοποίηση της εναπόθεσης άνθρακα, έχουν αναπτυχθεί καταλύτες ιδιαίτερα ανθεκτικοί στην εναπόθεση. Συγκεκριμένα η προσθήκη ευγενών μετάλλων ή οξειδίου γαίας είναι δυνατό να μειώσει σημαντικά την εναπόθεση άνθρακα. Επιπρόσθετα, προτείνεται η λειτουργία του αντιδραστήρα σε πειραματικές συνθήκες που ελαχιστοποιούν το παραπάνω φαινόμενο. Επομένως, οι βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης (θερμοκρασία, πίεση κ.α) θα πρέπει να επιλεγούν έτσι ώστε να ελαχιστοποιούν τη συσσώρευση άνθρακα και να ευνοούν την απομάκρυνσή του από την επιφάνεια του καταλύτη.

Ο σχηματισμός του άνθρακα είναι μια περίπλοκη φυσική και χημική διεργασία. Διάφορες τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί για τη διερεύνηση των ανθρακούχων αποθέσεων κατά τις αντιδράσεις αναμόρφωσης, όπως η φασματοσκοπία Raman, η θερμοπρογραμματιζόμενη οξείδωση (TPO), η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων των ακτίνων-X (XPS) και τα υψηλής ανάλυσης ηλεκτρονικά μικροσκόπια.



Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι ο άνθρακας μπορεί να σχηματιστεί στην επιφάνεια του καταλύτη με τους εξής τρόπους [14]: (α) Αντίδραση των υδρογονανθράκων και CO προς σχηματισμό άνθρακα υπό μορφή νημάτων (filamentous carbon), η οποία ευνοείται σε θερμοκρασίες άνω των 450°C, (β) αντίδραση των ενδιαμέσων προσροφημένων ειδών «άνθρακα» προς σχηματισμό μη δραστικών ειδών τα οποία καλύπτουν ενεργά κέντρα και οδηγούν στην απενεργοποίηση του καταλύτη. Αυτή η διαδικασία ευνοείται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 500°C. Οι παραπάνω τύποι διαφέρουν ως προς τη δομή, τη μορφολογία και την δραστηριότητα τους, ανάλογα με τις συνθήκες αντίδρασης και την δομή του καταλύτη.

Μπορεί να προέρχονται από τη θερμική διάσπαση των υδρογονανθράκων ή να σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη. Ο άνθρακας σε μορφή νημάτων (filamentous) είναι και ο πιο συνήθης τύπος σε καταλύτες νικελίου κατά την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου [9]. Επιπλέον, αρκετοί παράγοντες όπως η θερμοκρασία αντίδρασης, ο λόγος  $CH_4/CO_2$  στην τροφοδοσία, το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη και η δομή φορέα-καταλυτών επηρεάζουν σημαντικά το μηχανισμό της εναπόθεσης άνθρακα και την πιθανή απενεργοποίηση του καταλύτη [15-17]. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, κατά τη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης, η εναπόθεση άνθρακα λαμβάνει χώρα μέσω των αντιδράσεων Boudouard και διάσπασης του μεθανίου. Η αντίδραση Boudouard ευνοείται κυρίως σε θερμοκρασίες 700 - 800°C, ενώ η αντίδραση διάσπασης του μεθανίου σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες της τάξης 800 - 1000°C.

Εξαιτίας της περίπλοκης φύσης του, ο χαρακτηρισμός του εναποτιθέμενου άνθρακα, αποτελεί μια από τις σημαντικότερες προκλήσεις στον τομέα της έρευνας ανάπτυξης καταλυτών έχοντας ως στόχο την ελαχιστοποίηση της ποσότητάς του. Οι μελέτες αποδεικνύουν ότι η ποσότητα, η ποιότητα, η θέση και τα χαρακτηριστικά των ειδών των ανθρακούχων αποθέσεων εξαρτώνται σημαντικά από την τροφοδοσία που χρησιμοποιείται στη διεργασία, την φύση των καταλυτών και τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα που λαμβάνει χώρα η διεργασία της αναμόρφωσης.

### **2.2.5 Καταλύτες για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου**

Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα, βρίσκεται στο επίκεντρο του ερευνητικού ενδιαφέροντος εδώ και αρκετά χρόνια. Για το λόγο αυτό, ο αριθμός των αναφορών στην βιβλιογραφία σχετικά με τη συγκεκριμένη αντίδραση είναι σχετικά μεγάλος.

Οι καταλύτες που έχουν μελετηθεί έως τώρα βασίζονται κυρίως στο νικέλιο (Ni) αλλά και σε διάφορα ευγενή μέταλλα, όπως π.χ στο λευκόχρυσο (Pt) ή στο ρόδιο (Rh). Το βασικότερο όμως πρόβλημα που παρουσιάζει η διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης είναι η εναπόθεση άνθρακα και η πιθανή απενεργοποίηση του καταλύτη. Για το λόγο αυτό, τις τελευταίες δεκαετίες, οι προσπάθειες των ερευνητών επικεντρώνονται στην ανάπτυξη νέων καταλυτών που να παρουσιάζουν υψηλή ενεργότητα και σταθερότητα ως προς την παραπάνω διεργασία.

Οι στηριζόμενοι καταλύτες στοιχείων μετάπτωσης (νικέλιο, κοβάλτιο) και ευγενών μετάλλων (ρόδιο, ρουθίνιο) παρουσιάζουν την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά όσον αφορά την μετατροπή/απόδοση της αντίδρασης αλλά και την εκλεκτικότητά τους προς επιθυμητό προϊόν.

Τα ευγενή μέταλλα δεν είναι ευαίσθητα στην εναπόθεση άνθρακα, ωστόσο κρίνονται απαγορευτικά για χρήση στη βιομηχανία εξαιτίας του υψηλού τους κόστους. Αντιθέτως, οι καταλύτες των στοιχείων μετάπτωσης είναι περισσότερο ευαίσθητοι στην εναπόθεση άνθρακα, αλλά πολύ πιο οικονομικοί για βιομηχανική χρήση. Μεταξύ αυτών, το νικέλιο (Ni) είναι το ευρέως διαδεδομένο μέταλλο για χρήση ως ενεργός φάση στην αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ορισμένων μελετών σχετικά με τη χρήση διαφορετικών καταλυτών στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου.

#### *Καταλύτες νικελίου*

Η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου μελετήθηκε σε καταλύτες νικελίου στηριζόμενους σε διαφορετικούς φορείς [8]. Αποδείχθηκε ότι, σε αντίθεση με άλλους καταλύτες νικελίου που εμφανίζουν συνεχή απενεργοποίηση με το χρόνο, ο ρυθμός της αντίδρασης σε καταλύτη Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αυξάνεται κατά τις 2 – 3 ώρες αντίδρασης και στη συνέχεια παραμένει σχεδόν αμετάβλητος, εμφανίζοντας μεγάλη σταθερότητα. Σε αντίθεση με τους περισσότερους καταλύτες νικελίου, οι καταλύτες Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσιάζουν εξαιρετικά σταθερή απόδοση ακόμη και σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Η μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η επιφάνεια του νικελίου καλύπτεται μερικώς από La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, το οποίο προέρχεται από την αντίδραση μεταξύ La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και CO<sub>2</sub>. Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη μελέτη, το μεθάνιο διασπάται στους κρυσταλλίτες του νικελίου, το CO<sub>2</sub> προσροφάται στον φορέα La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και η αντίδραση μεταξύ των ειδών άνθρακα που σχηματίζονται κατά τη διάσπαση του μεθανίου, λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Αυτό προσδίδει στον καταλύτη υψηλότερη ενεργότητα και σταθερότητα για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου προς αέριο σύνθεσης.

Σε μια πρόσφατη μελέτη [18], περοβσκιίτες τύπου  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  χρησιμοποιήθηκαν ως καταλυτικά συστήματα στην αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα στους  $700^\circ\text{C}$ . Αποδείχθηκε ότι η αναγωγή του καταλύτη οδήγησε στο σχηματισμό μικρών κρυσταλλιτών νικελίου με μέση διάμετρο  $7\text{nm}$ , στην οποία πιθανό να οφείλεται και η υψηλή ενεργότητα του καταλυτικού συστήματος. Παράλληλα, υψηλές μετατροπές μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα παρατηρήθηκαν και συγκεκριμένα 85 και 93%, αντίστοιχα, χωρίς εναπόθεση άνθρακα για 160 ώρες αντίδρασης. Η απουσία σχηματισμού άνθρακα μπορεί να εξηγηθεί από την αντίδραση μεταξύ του  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  και των  $\text{Ni-CH}_x$  ειδών για παραγωγή  $\text{CO}$  και  $\text{H}_2$ . Αντιθέτως, η χρήση του  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  χωρίς αναγωγή πριν την αντίδραση, οδηγεί σε σημαντική εναπόθεση άνθρακα, η οποία προέρχεται κυρίως από την αντίδραση διάσπασης του μεθανίου.

Η επίδραση της μεθόδου παρασκευής στις ιδιότητες και τη συμπεριφορά των καταλυτών, μελετήθηκε για τον καταλύτη 5% κ.β. Ni στηριζόμενο σε υπόστρωμα  $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ :1/2 στην αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου [19]. Οι μέθοδοι παρασκευής που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο ξηρός εμποτισμός και η μηχανική ανάμιξη. Ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του ξηρού εμποτισμού, οδήγησε σε μεγαλύτερη αναλογία NiO με  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  στην επιφάνεια, ενώ το αντίθετο παρατηρήθηκε για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με μηχανική ανάμιξη. Επίσης, οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με την τεχνική της μηχανικής ανάμιξης ήταν πολύ πιο δύσκολο να αναχθούν εξαιτίας της ισχυρής αλληλεπίδρασης μετάλλου- φορέα. Καταλύτες που προετοιμάστηκαν με ανάμιξη του νικελίου με ασβέστιο (Ca) και αργίλιο (Al) παρουσίασαν μικρότερη ενεργότητα και υψηλή εναπόθεση άνθρακα, εξαιτίας της χαμηλής διασποράς του νικελίου στην καταλυτική επιφάνεια.

Επιπλέον, η αντίδραση της αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα μελετήθηκε στους  $750^\circ\text{C}$  σε καταλύτη 5% κ.β. Ni σε υπόστρωμα  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  διερευνώντας την επίδραση της σύστασης του φορέα (αναλογία  $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ ) στην καταλυτική σταθερότητα, αλλά και το σχηματισμό των ειδών άνθρακα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης [20]. Οι αναλύσεις XPS οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η μορφολογία του καταλύτη νικελίου και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων, επηρεάζονται από τη σύσταση του υποστρώματος, το οποίο με τη σειρά του ελέγχει την προέλευση, την κινητική και την δραστηριότητα της εναπόθεσης άνθρακα υπό συνθήκες αναμόρφωσης.

Σε άλλη μελέτη, διερευνήθηκε η επίδραση της πύρωσης και την αναγωγής στις καταλυτικές ιδιότητες για τον καταλύτη Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [21]. Οι περιπτώσεις που μελετήθηκαν ήταν: (i) πύρωση καταλύτη και αναγωγή με υδρογόνο, (ii) απευθείας αναγωγή με υδρογόνο και (iii) προθέρμανση του καταλύτη στη θερμοκρασία αντίδρασης. Τα αποτελέσματα οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η πύρωση και η αναγωγή ως μέθοδοι προεπεξεργασίας του καταλύτη δεν τροποποιούν, στις εξεταζόμενες συνθήκες, την ενεργότητα του καταλύτη στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Ωστόσο, το ποσοστό του εναποτιθέμενου άνθρακα επηρεάζεται ισχυρά από τη μέθοδο προεπεξεργασίας που χρησιμοποιείται. Η ενεργοποίηση του καταλύτη λαμβάνει χώρα με αναγωγή του NiO σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 873K. Κάτω από αυτή τη θερμοκρασία, ο καταλύτης θα πρέπει πρωτίστως να αναχθεί.

Η προεπεξεργασία επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το μέγεθος και τη δομή των σωματιδίων του νικελίου, γνωρίζοντας ότι όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων, τόσο υψηλότερη είναι και η εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη.

Η αναμόρφωση του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα μελετήθηκε επίσης για καταλύτες νικελίου στηριζόμενους σε γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> υψηλής ειδικής επιφάνειας και α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χαμηλής ειδικής επιφάνειας [22]. Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Παρατηρήθηκε ότι ανεξαρτήτως από τον τύπο του καταλύτη, χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης ευνοούν την εναπόθεση άνθρακα. Οι καταλύτες υψηλής ειδικής επιφάνειας παρουσίασαν καλύτερη αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα σε σχέση με τους καταλύτες χαμηλής ειδικής επιφάνειας. Ωστόσο, στους καταλύτες χαμηλής ειδικής επιφάνειας, η μείωση του ποσοστού σε νικέλιο οδήγησε σε μείωση του εναποτιθέμενου άνθρακα. Από την άλλη, δεν παρατηρήθηκε εναπόθεση άνθρακα για τους καταλύτες νικελίου υψηλής ειδικής επιφάνειας με χαμηλή φόρτιση σε νικέλιο. Στη θερμοκρασία αντίδρασης των 800°C ο καταλύτης χαμηλής ειδικής επιφάνειας παρουσίασε ελάχιστη εναπόθεση άνθρακα για τροφοδοσία CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=1.3/1.0 και πολύ καλή συμπεριφορά σε πειράματα μακροχρόνιας σταθερότητας.

Σε μια παρόμοια μελέτη, διερευνήθηκε η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης σε τροποποιημένους με κάλιο (K), κασσίτερο (Sn), μαγγάνιο (Mn) και ασβέστιο (Ca) καταλύτες Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [23]. Ο καταλύτης αναφοράς Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσίασε πολύ καλή συμπεριφορά στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Μικρή εναπόθεση άνθρακα παρατηρήθηκε μετά από 30 ώρες αντίδρασης σε θερμοκρασία 750°C.

Ο καταλύτης παρασκευάστηκε με τη μέθοδο γαλακτώματος-πηκτώματος (sol-gel), γεγονός που οδήγησε στο σχηματισμό μικρού μεγέθους και ομογενών σωματιδίων νικελίου (5-7nm) χωρίς το φαινόμενο της πυροσυσσώματωσης. Οι ισχυρές συνθήκες προκατεργασίας (θέρμανση για 22 ώρες στους 850°C) οδήγησε σε ισχυρή αλληλεπίδραση μετάλλου-αλουμίνιας αποτρέποντας τελικά το σχηματισμό άνθρακα. Η προσθήκη 0.5% κ.β. K, Sn, Mn και Ca στον καταλύτη αναφοράς ερευνήθηκε εκτενώς. Στην περίπτωση του τροποποιημένου καταλύτη με Sn, Mn και Ca, παρατηρήθηκε δραματική μείωση στην ενεργότητα του καταλύτη και σημαντική αύξηση της εναπόθεσης άνθρακα. Αντίθετα, στην περίπτωση του τροποποιημένου με κάλιο καταλύτη, παρατηρήθηκε χαμηλός σχηματισμός άνθρακα και σταθερότητα του καταλύτη για 30 ώρες αντίδρασης. Η ενεργότητα του καταλύτη παρέμεινε πρακτικά σταθερή για τον μη τροποποιημένο καταλύτη και τον τροποποιημένο με κάλιο καταλύτη, αποδεικνύοντας ότι οι εναποθέσεις άνθρακα είναι κυρίως ινώδους μορφής.

Σε σχετική εργασία [24] έχει διερευνηθεί η βελτίωση της σταθερότητας των καταλυτών Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με την προσθήκη ZrO<sub>2</sub> για την παραγωγή υδρογόνου μέσω αναμόρφωσης του μεθανίου. Τα πειραματικά αποτελέσματα απέδειξαν ότι η ενδόθερμη αντίδραση αναμόρφωσης ευνοείται σε θερμοκρασίες άνω των 700°C. Σε αυτή τη θερμοκρασία αντίδρασης, η απενεργοποίηση του καταλύτη οφείλεται κυρίως στην εναπόθεση άνθρακα. Η προσθήκη του ZrO<sub>2</sub> εμποδίζει αισθητά αυτή την εναπόθεση. Ο ενισχυτής ZrO<sub>2</sub> επιταχύνει την αποσύνθεση του μεθανίου για σχηματισμό ενδιάμεσων οξυγόνου, κοντά στην επαφή ZrO<sub>2</sub> και νικελίου, όπου στη συνέχεια τα είδη ανθρακικού αποθέσεων εξαερώνονται.

Σε παρόμοια μελέτη [25], μεσοπορώδης κρυσταλλική ζιρκονία υψηλής ειδικής επιφάνειας και τετραγωνικής κρυσταλλικής φάσης, χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα καταλυτών νικελίου στην αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Παρατηρήθηκε ότι συγκεκριμένοι καταλύτες παρουσίασαν μεσοπορώδη δομή και πολύ υψηλή ειδική επιφάνεια. Τα αποτελέσματα καταλυτικών δοκιμών οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι οι καταλύτες νικελίου παρουσίασαν σταθερή ενεργότητα για παραγωγή αερίου σύνθεσης με μια μικρή μείωση της τάξης του 4% στη μετατροπή του μεθανίου έπειτα από 50 ώρες αντίδρασης. Η προσθήκη ενισχυτών όπως οξείδιο του δημητρίου (CeO<sub>2</sub>), οξείδιο του λανθανίου (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και οξείδιο του καλίου (K<sub>2</sub>O) στον καταλύτη βελτίωσε σημαντικά την ενεργότητα αλλά και σταθερότητα του καταλύτη νικελίου, χωρίς καμία μεταβολή στη μετατροπή του μεθανίου έπειτα από 50 ώρες αντίδρασης.

Επίσης, σε μια πρόσφατη μελέτη [26], παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη MgO στο φορέα ζιρκονία με την τεχνική της συγκαταβύθισης (5% κ.β. σε MgO) έχει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως: σταθεροποίηση της φάσης ζιρκονία αυξάνοντας τη θερμική της σταθερότητα, αύξηση της βασικότητας (basicity) του φορέα και μείωση της αναγωσιμότητας (reducibility) του  $Ni^{2+}$ . Επιπρόσθετα, η παρουσία του  $Mg^{2+}$  μετατοπίζει την αναγωγή του  $Ni^{2+}$  σε υψηλότερες θερμοκρασίες για τον καταλύτη Ni/ZrO<sub>2</sub>-MgO. Η προσθήκη του MgO στο Ni/ZrO<sub>2</sub> αποτρέπει την απενεργοποίηση του καταλύτη με το συνδυασμό των βασικών ιδιοτήτων της επιφάνειας του φορέα και της ισχυρής αλληλεπίδρασης μετάλλου-φορέα.

Με στόχο τη μελέτη της αλληλεπίδρασης μετάλλου-φορέα στην αντίδραση της αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα, μια σειρά καταλυτών νικελίου στηριζόμενων σε αλουμίνα παρασκευάστηκαν πυρώνοντας τους πρόδρομους καταλύτες σε διαφορετικές θερμοκρασίες [27]. Παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της έντασης της αλληλεπίδρασης Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με τη θερμοκρασία δεν ευνόησε την αναγωγή του καταλύτη. Ωστόσο, οι καταλύτες με ισχυρή αλληλεπίδραση Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μείωσαν σημαντικά την εναπόθεση άνθρακα, γεγονός που αποδίδεται στο σχηματισμό σπινέλαιου, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, μετά την πύρωση. Επίσης, σε θερμοκρασίες αντίδρασης μεγαλύτερες των 973K, όλοι οι καταλύτες παρουσίασαν ενεργότητα ισορροπίας.

Η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου μελετήθηκε επίσης και σε καταλύτες νικελίου στηριζόμενους σε υπόστρωμα καρβίδιο του πυριτίου SiC διαμέτρου 9 mm και μήκους 20 mm [28]. Μια σειρά καταλυτών Ni/SiC με διαφορετικά ποσοστά σε νικέλιο (1, 3, 5, 7, 9 και 11% κ.β.) διερευνήθηκαν ως προς την ενεργότητά τους σε θερμοκρασία 750°C. Τα αποτελέσματα των καταλυτικών δοκιμών οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι το ποσοστό 7% κ.β. σε νικέλιο είναι το ιδανικό για φόρτιση μετάλλου στον τελικό καταλύτη. Οι παραπάνω καταλύτες παρουσίασαν υψηλή καταλυτική ενεργότητα και εξαιρετική σταθερότητα για 100 ώρες σε συνθήκες αντίδρασης.

Σχετική έρευνα [29] έδειξε ότι η δομή των πόρων του φορέα και η τεχνική σύνθεσης του καταλύτη επηρεάζουν την καταλυτική ενεργότητα στην αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν καταλύτες νικελίου (Ni) στηριζόμενοι σε silica gel (Ni/SiO<sub>2</sub>(g)), σε καταβυθισμένη σκόνη οξειδίου του πυριτίου (Ni/SiO<sub>2</sub>(P)), α-αλουμίνα, γ-αλουμίνα και βιομηχανικό οξείδιο του μαγνησίου (MgO). Οι καταλύτες Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/SiO<sub>2</sub>(g) και Ni/MgO αποδείχθηκαν οι βέλτιστοι ως προς τη μετατροπή του μεθανίου και την καταλυτική σταθερότητα. Οι ιδιότητες του φορέα είχαν σημαντική επίδραση στην εναπόθεση άνθρακα και στην απενεργοποίηση των καταλυτών.

Δύο είδη άνθρακα βρέθηκαν να σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη, ανάλογα με τη φύση του φορέα. Μεταξύ των καταλυτών που διερευνήθηκαν, οι καταλύτες Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Ni/MgO, οδήγησαν σε υψηλή μετατροπή και μακροχρόνια σταθερότητα, για το λόγο αυτό κρίθηκαν υποσχόμενοι για βιομηχανικές εφαρμογές.

Επίσης, η προσθήκη μικρών ποσοτήτων ασβεστίου (Ca) σε καταλύτες νικελίου στηριζόμενους σε SiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, μελετήθηκε για την αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου [30]. Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του διαδοχικού ξηρού εμποτισμού. Παρατηρήθηκε ότι η επίδραση του ασβεστίου στους στηριζόμενους καταλύτες νικελίου, βασίζεται στις ιδιότητες του φορέα και στο προστιθέμενο ποσοστό του ασβεστίου. Μικρές ποσότητες ασβεστίου οδήγησαν σε αύξηση της ενεργότητας και της σταθερότητας του καταλύτη Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Παρόλο που ο λόγος Ca/Ni=0.2 θεωρείται κρίσιμος, αύξηση της ποσότητας του ασβεστίου θα οδηγούσε σε κάλυψη της επιφάνειας της  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9 m<sup>2</sup>/g) και παρεμπόδιση της αλληλεπίδρασης του νικελίου με το υπόστρωμα. Επιπλέον, η προσθήκη του ασβεστίου, ευνοεί την αντίδραση διάσπασης του μεθανίου. Επομένως, η εναπόθεση άνθρακα για τον καταλύτη Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αυξανόμενη με παράλληλη αύξηση του ποσοστού του ασβεστίου, αποτελεί και το βασικό λόγο απενεργοποίησής του στην παραπάνω διεργασία.

Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου έχει επίσης διερευνηθεί για δύο καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συν-καταβύθισης n(Ni<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>)/Al, Ni<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub> και Ni<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>) και τη μέθοδο του εμποτισμού (Ni/MgO) [31]. Ο διμεταλλικός καταλύτης Ni<sub>0,05</sub>Mg<sub>0,95</sub> παρουσιάζει τη χαμηλότερη ενεργότητα έπειτα από πύρωση στους 750°C και καταλυτική αξιολόγηση στους 800°C. Αντίθετα, ο καταλύτης 5% κ.β Ni/MgO, με την ίδια σύνθεση, αλλά με διαφορετική μέθοδο παρασκευής, παρουσιάζει υψηλή ενεργότητα για τις ίδιες συνθήκες πύρωσης και αντίδρασης. Οι καταλύτες NiMg/Al και οι καταλύτες Ni/MgO οδηγούν σε υψηλές μετατροπές του μεθανίου και καλή απόδοση ως προς των παραγωγή αερίου σύνθεσης. Οι καταλύτες αυτοί είναι εξαιρετικά δραστικοί ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης και παρουσιάζουν χαμηλή εναπόθεση άνθρακα σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών αντίδρασης. Η βελτιωμένη συμπεριφορά των καταλυτών αυτών μπορεί να αποδοθεί τόσο στην αναγωγή αλλά και στην καλή διασπορά των ατόμων Ni λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασης μεταξύ Ni και Mg-Al.

Επιλεγμένες δημοσιεύσεις σχετικά με την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου παρουσία στηριζόμενων καταλυτών νικελίου (Ni), παρουσιάζονται στον πίνακα 2.1. Παρατηρούμε ότι οι καταλύτες νικελίου είναι ιδιαίτερα ενεργοί στην αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, στηριζόμενοι σε διαφορετικά υποστρώματα όπως  $Al_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$  κ.α. Η προσθήκη CaO και  $ZrO_2$  στο υπόστρωμα αλουμίνα φαίνεται να ελαττώνει σημαντικά την εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη, ενώ η προσθήκη μικρών ποσοτήτων K ή Ca ως ενισχυτές, αυξάνουν σημαντικά την ενεργότητα των στηριζόμενων σε αλουμίνα καταλυτών νικελίου.

**Πίνακας 2.1:** Ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου παρουσία στηριζόμενων καταλυτών νικελίου

Καταλύτης	Υπόστρωμα	Θερμοκρασία αντίδρασης (°C)	Μετατροπή μεθανίου (%)	Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα (%)	Λόγος $H_2/CO$	Εν. άνθρακας (mgC/mg cat)	Αναφορά
Ni (17%ο.β.)	$La_2O_3$	750	70	74	-	-	8
Ni (5 %ο.β.)	$CaO/Al_2O_3$ (1/2)	700	51.32	57.11	0.85	0.2	19
Ni (5 %ο.β.)	$CaO/Al_2O_3$ (1/2)	750	73	78	-	0.0392	20
Ni (2 %ο.β.)	$\alpha-Al_2O_3$	700	77.3	57.20	1.40	-	22
Ni (14%ο.β.)- K (0.5%ο.β.)	$\gamma-Al_2O_3$	750	81.3	86.6	0.4	-	45
Ni (13.5%ο.β.) - K (2%ο.β.)	10% $CeO_2$ - $Al_2O_3$	750	89	90	-	0.02 - 0.04	30
Ni (x %ο.β.)	$ZrO_2$ - 0.4% $MgO$	600	27	32	-	0.26	26
Ni (15%ο.β.)	20% $CeO_2$ - $ZrO_2$	800	55	60	0.70	-	36
Ni (8%ο.β.) - Ca (Ca/Ni=0.04)	$\alpha-Al_2O_3$	800	84.6	84.8	0.966	-	30



### Καταλύτες ευγενών μετάλλων

Οι ιδιότητες του φορέα και το μέγεθος σωματιδίων του μετάλλου στην καταλυτική συμπεριφορά, διερευνήθηκαν σε καταλύτες ροδίου (Rh) στην αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου [32]. Η ενεργότητα των καταλυτών ροδίου βρέθηκε ότι εξαρτάται ισχυρά από το φορέα στον οποίο διασπείρεται το μέταλλο, γεγονός που συνδέεται άμεσα με την οξύτητα του φορέα, όπως φαίνεται και από τη παρακάτω φθίνουσα σειρά κατάταξης τους  $\text{YSZ} \gg \text{Al}_2\text{O}_3 \gg \text{TiO}_2 \gg \text{SiO}_2 \gg \text{La}_2\text{O}_3 \gg \text{MgO}$ . Ο φορέας διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο ρυθμό απενεργοποίησης του καταλύτη. Ενώ υψηλοί ρυθμοί απενεργοποίησης παρατηρούνται στους καταλύτες Rh/TiO<sub>2</sub> και Rh/MgO, χαμηλοί ρυθμοί απενεργοποίησης συνδέονται με τους καταλύτες Rh/YSZ, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, και SiO<sub>2</sub>.

Από πλευράς ενεργότητας και καταλυτικής σταθερότητας, οι καταλύτες Rh/YSZ, Rh/SiO<sub>2</sub>, and Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσιάζουν τη βέλτιστη συμπεριφορά. Ειδικά στην περίπτωση των καταλυτών Rh/YSZ και Rh/SiO<sub>2</sub>, δεν παρατηρείται απενεργοποίηση του καταλύτη για χρόνο αντίδρασης 50 ωρών σε δεδομένες συνθήκες αντίδρασης.

Σε άλλη μελέτη [33], καταλύτες ευγενών μετάλλων (Ru, Rh, Pt and Ir) παρουσίασαν εξαιρετική αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα στην αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα. Πειράματα εκρόφησης CO απέδειξαν ότι η διασπορά των ευγενών μετάλλων (όπως το ρόδιο) εξαρτάται από το ποσοστό φόρτισης του μετάλλου και την ειδική επιφάνεια του φορέα. Συγκεκριμένα, το ρόδιο (Rh) παρουσιάζει υψηλή διασπορά σε μεσοπορώδη αλουμίνα υψηλής ειδικής επιφάνειας και εμφανίζει υψηλή αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα αλλά και υψηλή καταλυτική ενεργότητα.

Σε παρόμοια μελέτη, η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου διερευνήθηκε σε καταλύτες λευκοχρύσου (Pt) στηριζόμενους σε διαφορετικούς τύπους γ-αλουμίνας [34], οι οποίοι παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του ξηρού εμποτισμού. Παρατηρήθηκε ότι οι μορφολογικές διαφορές μεταξύ των καταλυτικών φορέων επηρεάζουν σε γενικές γραμμές την καταλυτική συμπεριφορά για δεδομένες συνθήκες αντίδρασης. Συγκεκριμένα, ο καταλύτης λευκοχρύσου (Pt) στηριζόμενος σε νανοπορώδη αλουμίνα, παρουσιάζει καλύτερη καταλυτική ενεργότητα σε σχέση με τον αντίστοιχο καταλύτη στηριζόμενο σε βιομηχανική γ-αλουμίνα.

Με στόχο τη διερεύνηση της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, η καταλυτική συμπεριφορά Ru, Rh, Ir, Pt, και Pd στηριζόμενων σε αλουμίνα σταθεροποιημένη με μαγνήσια (σπινέλαιο) σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης και διαφορετική φόρτιση μετάλλου μελετήθηκαν εκτενώς [35]. Τα πειραματικά αποτελέσματα αποδεικνύουν υψηλή ενεργότητα και σταθερότητα για τους καταλύτες με Ru, Rh, και Pt. Οι αναλύσεις θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης (Temperature Programmed Oxidation, TPO) αποδεικνύουν διαφορετικούς τύπους εναποτιθέμενου άνθρακα για διαφορετικούς καταλύτες. Η υψηλή ενεργότητα και σταθερότητα των καταλυτών ρουθηνίου (Ru) και ροδίου (Rh) οφείλεται στο σχηματισμό ενεργού άνθρακα σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες, ενώ ο βασικός λόγος για την χαμηλή σταθερότητα των καταλυτών παλλαδίου (Pd) είναι ο σχηματισμός μικρότερου ποσοστού ενεργού άνθρακα συγκρινόμενος με τους άλλους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν.

Επιπλέον μελέτες για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου σε καταλύτες ευγενών μετάλλων (Rh, Ru, Ir, Pd and Pt) [36-40] αποδεικνύουν ότι τα ευγενή μέταλλα παρουσιάζουν εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά όσον αφορά τη μετατροπή του μεθανίου και την εκλεκτικότητα προς αέριο σύνθεσης, ωστόσο η χρήση τους παραμένει περιορισμένη, εξαιτίας του υψηλού τους κόστους. Επιλεγμένες δημοσιεύσεις σχετικά με την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου παρουσία στηριζόμενων καταλυτών ευγενών μετάλλων παρουσιάζονται στον πίνακα 2.2.

**Πίνακας 2.2:** Ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου παρουσία στηριζόμενων καταλυτών ευγενών μετάλλων

Καταλύτης	Υπόστρωμα	Θερμοκρασία αντίδρασης (°C)	Μετατροπή Μεθανίου (%)	Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα (%)	Λόγος H <sub>2</sub> /CO	Αναφορά
Rh (0.5% κ.β.)	YSZ	750	90	94	-	32
Rh (0.5 %κ.β.)	Mesoporous alumina	800	84.4	85.2	-	33
Pt (0.4 at/nm <sup>2</sup> υποστρώματος)	Nanofibrous alumina	700	65.5	76.1	0.68	34
Ru (2 % κ.β.)	MgAlO <sub>x</sub>	800	95	98	-	39
Ru (2 % κ.β.)	MgAlO <sub>x</sub>	850	95	-	1.91	40
Rh (1% κ.β.)	spinel	700	68	70	0.97	35

### Άλλοι καταλύτες

Εκτός από τους στηριζόμενους καταλύτες νικελίου και ευγενών μετάλλων, στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, έχουν δοκιμαστεί και άλλοι καταλύτες. Κάποιες ενδιαφέρουσες μελέτες παρουσιάζονται παρακάτω:

Μια σειρά καταλυτών  $\text{Co(O)}/\text{SiO}_2$  τροποποιημένοι με ποικίλα ποσοστά  $\text{La}_2\text{O}_3$  (5, 10 ή 50 %κ.β.) μελετήθηκαν στην αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα προς αέριο σύνθεσης σε θερμοκρασία 873K [41]. Σκοπός ήταν η μελέτη των οξεοβασικών ιδιοτήτων των παραπάνω καταλυτών και η επίδρασή τους στην καταλυτική συμπεριφορά. Παρατηρήθηκε ότι η απενεργοποίηση των στηριζόμενων σε οξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) και τροποποιημένων με οξείδιο του λανθανίου ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) καταλυτών κοβαλτίου, ήταν αποτέλεσμα της συσσωμάτωσης των σωματιδίων του κοβαλτίου. Το φαινόμενο αυτό αντισταθμίστηκε με την προσθήκη μεγάλων ποσοτήτων  $\text{La}_2\text{O}_3$  στο δείγμα  $\text{Co(O)}/\text{SiO}_2$ . Η θετική επίδραση στην καταλυτική σταθερότητα των καταλυτών οφείλεται στο σχηματισμό της κρυσταλλικής φάσης  $\text{La}_2\text{O}_3$ , η οποία παρεμποδίζει σε μεγάλο βαθμό τη συσσωμάτωση της κοβαλτικής φάσης στην επιφάνεια του καταλύτη.

Ακόμη, η αντίδραση μεταξύ του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα έχει διερευνηθεί σε διμεταλλικούς καταλύτες κοβαλτίου, τροποποιημένους με διάφορα ευγενή μέταλλα όπως ιρίδιο (Ir), ρόδιο (Rh), πλατίνα (Pt) και παλλάδιο (Pd), στηριζόμενους σε αλουμίνα [42]. Η μελέτη αυτών των καταλυτών αποδεικνύει την υψηλή τους ενεργότητα για την παραπάνω αντίδραση. Τα προϊόντα της κύριας αντίδρασης αναμόρφωσης είναι το μονοξείδιο του άνθρακα, το υδρογόνο, το νερό και οι οξυγονούχες ενώσεις. Η μέγιστη μετατροπή του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα φθάνουν το 100% και 94% αντίστοιχα σε 1023K και  $P=0.1\text{MPa}$ . Μεγάλο πλεονέκτημα των παραπάνω καταλυτών αποτελεί η αντοχή τους στην εναπόθεση άνθρακα.

Τα καρβίδια μολυβδαινίου και βολφραμίου έχουν συγκρίσιμη ενεργότητα με καταλύτες ευγενών μετάλλων και είναι εξαιρετικά σταθερά σε συνθήκες υψηλής πίεσης για την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Έχει αποδειχθεί ότι η επιλογή του φορέα για την εναπόθεση του καρβιδίου του μολυβδαινίου διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο στην σταθερότητα του καταλύτη, ενώ από σχετική μελέτη [2] η σειρά καταλυτικής σταθερότητας που προέκυψε είναι η εξής:  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2 > \text{Mo}_2\text{C}/\text{TiO}_2$ . Επίσης παρατηρήθηκε ότι μεγάλη σημασία έχει και ο χρόνος πύρωσης του υλικού  $\text{MoO}_3$ /φορέα, αφού πιο σταθεροί αποδείχθηκαν οι καταλύτες με μικρούς χρόνους πύρωσης.

Επίσης, τα καρβίδια των ομάδων V και VI των μετάλλων μετάπτωσης έχουν εξεταστεί για την αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου σε υψηλές θερμοκρασίες [43]. Τα καρβίδια του μολυβδαινίου (Mo) και του βολφραμίου (W) παρουσίασαν τη μεγαλύτερη καταλυτική σταθερότητα, ενώ τα καρβίδια της ομάδας V έδειξαν την ακόλουθη σειρά κατάταξης ως προς την σταθερότητα: βανάδιο > νιόβιο > ταντάλιο. Η απενεργοποίηση του καταλύτη θεωρήθηκε ότι οφείλεται στην οξειδωση του καρβιδίου με  $\text{CO}_2$ , ενώ η σταθερότητα σχετίζεται άμεσα με την αντίδραση του μεταλλικού οξειδίου με το  $\text{CH}_4$  προς μεταλλικό καρβίδιο.

Σε μια άλλη μελέτη [44] περοβσκιίτες χρησιμοποιήθηκαν για τη σταθεροποίηση του μετάλλου (Ru ή Ni) στηριζόμενο σε σταθερό υπόστρωμα ( $\text{CeO}_2$  ή  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) για την παρεμπόδιση της εναπόθεσης άνθρακα στην αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Οι περοβσκιίτες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο γαλακτώματος-πηκτώματος (sol-gel), εξασφαλίζοντας καλή ομογενοποίηση του μικτού οξειδίου. Παράλληλα, η παραπάνω τεχνική σύνθεσης, οδηγεί σε στερεά με ομοιογένεια και κρυσταλλικότητα, δηλαδή μια καλά προσδιορισμένη δομή περοβσκιίτη, όπως αποδείχθηκε και από τις τεχνικές χαρακτηρισμού. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός μικρών κρυσταλλιτών του μετάλλου με διασπορά μεταξύ 60% και 70%, παράλληλα με την ύπαρξη σημαντικής ποσότητας της φάσης  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , κυρίως στο δείγμα  $\text{LaRu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ . Όλοι οι περοβσκιίτες ήταν ενεργοί προς την παραγωγή αερίου σύνθεσης (synthesis gas), ενώ συγκεκριμένα το δείγμα  $\text{LaRu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$  παρουσίασε εξαιρετική συμπεριφορά στην αντίδραση αναμόρφωσης, με μετατροπές σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα 89% και 72% αντίστοιχα και εκλεκτικότητα σε CO κοντά στο 90% ακόμη και έπειτα από 150 ώρες σε συνθήκες αντίδρασης.

#### *Η προσθήκη του $\text{CeO}_2$ στο καταλυτικό σύστημα*

Έρευνες παγκοσμίως βρίσκονται σε εξέλιξη για την ανακάλυψη νέων, περισσότερο ενεργών και σταθερών καταλυτών στην αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα. Ένα πολλά υποσχόμενο καταλυτικό σύστημα είναι το metal-CeO<sub>2</sub>, όπου το μέταλλο είναι το νικέλιο (Ni), ο λευκόχρυσος (Pt) ή το παλλάδιο (Pd). Όταν το νικέλιο είναι στηριζόμενο σε αναγωγικά οξείδια όπως το οξείδιο του δημητρίου (CeO<sub>2</sub>), βρέθηκε να έχει καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά σε σχέση με άλλους φορείς, όπως SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ή MgO. Το οξείδιο του δημητρίου (CeO<sub>2</sub>) έχει κοινώς παρουσιαστεί να χρησιμοποιείται ως καταλύτης σε μια μεγάλη ποικιλία αντιδράσεων, περιλαμβάνοντας την οξείδωση ή την μερική οξείδωση υδρογονανθράκων (π.χ. automotive catalysis).

Η υψηλή ευκινησία του οξυγόνου (ιδιότητα οξειδοαναγωγής), η υψηλή ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου και η ισχυρή αλληλεπίδραση με το μέταλλο, καθιστούν αυτό το υλικό ιδιαίτερα ενδιαφέρον στην κατάλυση.

Η προσθήκη του  $CeO_2$  ως ενισχυτή σε καταλύτες  $Ni/Al_2O_3$ , βελτιώνει σημαντικά την ενεργότητά τους για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου κυρίως σε θερμοκρασιακό εύρος 800 - 900°C. Έχει αποδειχθεί ότι η προσθήκη του  $CeO_2$  στην αλουμίνα σε στηριζόμενο καταλύτη νικελίου, ενισχύει τη διασπορά του μετάλλου στην επιφάνεια του φορέα και ευνοεί την ισχυρή αλληλεπίδραση μετάλλου - φορέα [45].

Κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου και παράλληλα με τις αντιδράσεις στην επιφάνεια του νικελίου, η αντίδραση μεταξύ  $CeO_2$  και  $CH_4$  οδηγεί επίσης σε παραγωγή αερίου σύνθεσης, με λόγο  $H_2/CO \sim 2$  ενώ το ανηγμένο δημητριο αντιδρά με το  $CO_2$  προς παραγωγή  $CO$  [9].

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, σε θερμοκρασίες κάτω των 1000°C, το  $CeO_2$  εναποτιθέμενο στην επιφάνεια της αλουμίνας, ανάγεται με  $H_2$  σε  $Ce_2O_3$ . Το ποσοστό της αναγωγής εξαρτάται από τη φόρτιση σε  $CeO_2$  και συγκεκριμένα σε χαμηλά ποσοστά (~3%) η αναγωγή είναι ημιτελής, ενώ σε υψηλά ποσοστά (~20%) επιτυγχάνεται πλήρης αναγωγή [44]. Κατά την ξηρή αναμόρφωση, το αντιδρών  $CO_2$  προσροφά βασικά κέντρα και οδηγεί στο σχηματισμό  $Ce_2O_3$  μεταφέροντας ηλεκτρόνια και σχηματίζοντας  $CO$  και  $CeO_2$ . Το  $CeO_2$  αντιδρά με τον εναποτιθέμενο άνθρακα από την αποσύνθεση του μεθανίου και το  $CeO_2$  μετασχηματίζεται σε  $Ce_2O_3$  ξανά, επομένως η παρουσία του  $CeO_2$  παρεμποδίζει σημαντικά το σχηματισμό επιφανειακού άνθρακα στον καταλύτη [46]:



Σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (800 - 1000°C) οι αντιδράσεις που ευνοούνται θερμοδυναμικά είναι η αντίδραση Boudouard και η διάσπαση του μεθανίου, μέσω των οποίων ευνοείται ο σχηματισμός άνθρακα, κυρίως σε υψηλούς λόγους  $CH_4/CO_2$  στην τροφοδοσία. Χρησιμοποιώντας οξείδιο του δημητρίου ( $CeO_2$ ), οι παραπάνω αντιδράσεις παρεμποδίζονται από τις αντιδράσεις του μεθανίου και του  $CO$  με το πλεγματοικό οξυγόνο στην επιφάνεια του δημητρίου, προς σχηματισμό  $H_2$  και  $CO_2$ , γεγονός που δεν ευνοεί θερμοδυναμικά την εναπόθεση άνθρακα και οδηγεί σε αυξημένη παραγωγή υδρογόνου, αλλά και μείωση του παραγόμενου  $CO$  [6].



Παρακάτω αναφέρονται κάποιες επιλεγμένες μελέτες που αφορούν τη χρήση του  $CeO_2$  στην αντίδραση της ξηρής αναμορφώσεως του μεθανίου, ενώ πειραματικά αποτελέσματα επιλεγμένων δημοσιεύσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 2.3.

Η υψηλής ειδικής επιφάνειας δημήτρια,  $CeO_2$ , (high surface area ceria) βρέθηκε να έχει πολύ καλή ενεργότητα για την παραγωγή αερίου σύνθεσης υπό συνθήκες κυψελών καυσίμων στερεών οξειδίων (SOFCs) [6]. Ο καταλύτης παρέχει σημαντικά υψηλότερη δραστηριότητα ως προς την αναμόρφωση και εξαιρετική αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα σε σύγκριση με τους συμβατικούς καταλύτες  $Ni/Al_2O_3$  και τη χαμηλής ειδικής επιφάνειας δημήτρια (low surface area ceria) σε συνθήκες αναμόρφωσης. Οι βελτιώσεις αυτές οφείλονται στην υψηλή οξειδοαναγωγική δράση της  $CeO_2$  (HSA). Κατά την ξηρή αναμόρφωση, οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις μεταξύ των αερίων συστατικών και το πλεγματοικό οξυγόνο λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια της δημήτριας. Μεταξύ αυτών των αντιδράσεων, η ταχεία οξειδοαναγωγή των ενώσεων του άνθρακα με το πλεγματοικό οξυγόνο αποτρέπουν το σχηματισμό ανθρακούχων ενώσεων προερχόμενα από τις αντιδράσεις Boudouard και διάσπασης του μεθανίου, ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις διοξειδίου του άνθρακα. Η δημήτρια υψηλής ειδικής επιφάνειας ελαχιστοποιεί το βαθμό απενεργοποίησης από συσσωμάτωση, συγκρινόμενη με τη δημήτρια χαμηλής ειδικής επιφάνειας.

Η καταλυτική συμπεριφορά στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, μελετήθηκε πρόσφατα για καταλύτη  $Ni/MgAl_2O_4$  χρησιμοποιώντας ως ενισχυτή  $CeO_2$  [47]. Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του διαδοχικού εμποτισμού σε υπόστρωμα  $MgAl_2O_4$ . Ως προς την καταλυτική ενεργότητα και σταθερότητα, οι ενισχυμένοι με  $CeO_2$  καταλύτες νικελίου, παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά, σε σχέση με τους καταλύτες  $Ni-CeO_2/Al_2O_3$  και  $Ni/MgAl_2O_4$ , εξαιτίας την σημαντικής αντίστασης στην εναπόθεση άνθρακα και της μικρής κλίμακας συσσωμάτωσης των σωματιδίων του νικελίου. Η σημαντική υπεροχή του ενισχυμένου με  $CeO_2$  καταλύτη  $Ni/MgAl_2O_4$  με αναλογία  $MgO/Al_2O_3 = 3/7$ , φαίνεται να συνδέεται άμεσα με την υψηλή διασπορά και τη μικρή συσσωμάτωση των ενεργών μετάλλων εξαιτίας της ισχυρής αλληλεπίδρασης με το φορέα και την επαφή του νικελίου με τα είδη του δημητρίου που σχηματίζονται. Ο ενισχυτής  $CeO_2$  βοηθά στο σχηματισμό της κατάλληλης αλληλεπίδρασης  $NiO-CeO_2$  αλλά και του  $Ni-MgAl_2O_4$  λόγω της συνεισφοράς του πλεγματοικού οξυγόνου.

Καταλύτες νικελίου στηριζόμενοι σε φορείς αλουμίνα ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), δημήτρια ( $\text{CeO}_2$ ) και δημήτρια-αλουμίνα ( $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) μελετήθηκαν για την καταλυτική τους συμπεριφορά στην αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου προς παραγωγή αερίου σύνθεσης [48]. Οι καταλύτες  $\text{Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  παρουσίασαν τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά συγκρινόμενοι με τους στηριζόμενους σε  $\text{CeO}_2$  ή  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  καταλύτες νικελίου.

Η δημήτρια ως υπόστρωμα σε καταλύτες νικελίου, προωθεί τον ισχυρό δεσμό μετάλλου-φορέα, γεγονός που οδηγεί σε μείωση της καταλυτικής ενεργότητας και εναπόθεση άνθρακα. Ωστόσο, η δημήτρια έχει θετική επίδραση στην καταλυτική ενεργότητα, σταθερότητα και την ελαχιστοποίηση του παραγόμενου άνθρακα, όταν χρησιμοποιείται ως ενισχυτής σε συστήματα  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  στην παραπάνω αντίδραση. Το ποσοστό 1 - 5% κ.β. σε  $\text{CeO}_2$  αποδείχθηκε το βέλτιστο για τη διεργασία. Οι καταλύτες νικελίου ενισχυμένοι με δημήτρια, μειώνουν τη χημική αλληλεπίδραση μεταξύ μετάλλου και φορέα, αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό την αναγωγισιμότητα του καταλύτη και τη διασπορά του νικελίου. Η σταθερότητα και η μειωμένη εναπόθεση άνθρακα οφείλονται στις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του δημητρίου.

Επίσης, η προσθήκη του δημητρίου (Ce) ως ενισχυτή σε καταλύτες  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , βρέθηκε να βελτιώνει σημαντικά την ενεργότητα για παραγωγή αερίου σύνθεσης υπό συνθήκες κυψελών καυσίμου στερεών οξειδίων σε εύρος θερμοκρασιών 800 - 900°C [9]. Οι καταλύτες οδηγούν σε σημαντικά υψηλότερη δραστηριότητα στην αντίδραση αναμόρφωσης και μεγαλύτερη αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα συγκρινόμενοι με τους καταλύτες  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , γεγονός που οφείλεται στις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες της δημητριάς. Συγκεκριμένα, ο καταλύτης  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ενισχυμένος με 8% κ.β. Ce, παρουσίασε τη βέλτιστη ενεργότητα σε σχέση με τους αντίστοιχους καταλύτες νικελίου, ενισχυμένους με ποσοστά δημητρίου μεταξύ 0 και 14% κ.β. Το ποσοστό του εναποτιθέμενου άνθρακα παρουσίασε μείωση με την αύξηση του ποσοστού σε δημήτριο. Ωστόσο, παρατηρήθηκε οξείδωση του νικελίου με ποσοστά του δημητρίου μεγαλύτερα από 10%, γεγονός που συνδέεται με άμεση μείωση της ενεργότητας του καταλύτη.

**Πίνακας 2.3:** Επίδραση του  $CeO_2$  στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου

Καταλύτης	Υπόστρωμα	Θερμοκρασία αντίδρασης (°C)	Μετατροπή Μεθανίου (%)	Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα (%)	Λόγος $H_2/CO$	Εν. Άνθρακας (mgC/mg cat)	Αναφορά
$CeO_2$ (HSA)	-	900	33	-	0.93	~0	9
Ni (5 %ο.β.)	8% $CeO_2$ - $Al_2O_3$	900	-	80	0.80	0.340	6
Ni (5 %ο.β.)	10% $CeO_2$ - $Al_2O_3$	700	79.4	89	-	0.046	34

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η προσθήκη του οξειδίου του δημητρίου ( $CeO_2$ ) στους συμβατικούς καταλύτες Ni/ $Al_2O_3$  στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, οδηγεί σε εξαιρετικά σταθερά και ενεργά καταλυτικά συστήματα κατάλληλα για παραγωγή αερίου σύνθεσης, ελαχιστοποιώντας την εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη και συνεπώς και το ρυθμό απενεργοποίησής του. Οι οξειδοαναγωγικές ιδιότητες της δημητριάς και η ικανότητά της να αποθηκεύει οξυγόνο, την καθιστά πολλά υποσχόμενη ως ενισχυτή σε στηριζόμενους σε αλουμίνα καταλύτες νικελίου, όπως αποδεικνύεται και από τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας διατριβής.

## 2.3 Η (ξηρή) αναμόρφωση του βιοαερίου (Biogas reforming)

### 2.3.1 Γενικά

Το βιοαέριο, δηλαδή το καύσιμο αέριο προερχόμενο από την αναερόβια χώνευση βιοαποικοδομήσιμων οργανικών υλικών, αποτελείται κυρίως από μεθάνιο ( $CH_4$ ) 55 - 70%, διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ) 30 - 45%, καθώς και ιχνοποσότητες άλλων αερίων, όπως άζωτο, υδρογόνο, αμμωνία, υδρατμούς και υδρόθειο. Καθώς το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα αποτελούν τα βασικά αέρια του θερμοκηπίου, η αντίδραση της αναμόρφωσης είναι ιδιαίτερα σημαντική όχι μόνο για την ελαχιστοποίηση των αερίων του θερμοκηπίου, αλλά και γιατί αποτελεί μια διεργασία προς παραγωγή ανανεώσιμου υδρογόνου ως καύσιμο υλικό.



Η αναμόρφωση του βιοαερίου είναι στην πραγματικότητα η αναμόρφωση του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα η οποία ορισμένες φορές καλείται *ξηρή αναμόρφωση (dry reforming)* και περιλαμβάνει την ενδόθερμη μετατροπή του μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα (αέριο σύνθεσης - SG) και η οποία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες 800 – 950°C.

Στην περίπτωση της διεργασίας της αναμόρφωσης του βιοαερίου δεν απαιτείται απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> από το βιοαέριο, διότι λαμβάνει μέρος ως αντιδρών στην αντίδραση της συγκεκριμένης διεργασίας. Στην περίπτωση αυτή η επεξεργασία του βιοαερίου θεωρητικά περιλαμβάνει μόνον την απομάκρυνση του νερού και του H<sub>2</sub>S.

Η συγκέντρωση του μεθανίου στην τροφοδοσία δεν είναι σταθερή στο μίγμα του βιοαερίου και λαμβάνει τιμές συνήθως μεταξύ 55 και 70%, δηλαδή υπερτερεί της αντίστοιχης συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα στο μίγμα του βιοαερίου. Αυτό ευνοεί την αντίδραση διάσπασης του μεθανίου (εξίσωση 2.2.2), η οποία λαμβάνει χώρα στις θερμοκρασίες αναμόρφωσης. Το βιοαέριο προερχόμενο από αστικά λύματα συνήθως αποτελείται από 55% - 65% μεθάνιο, από 35% - 45% διοξείδιο του άνθρακα και 1% άζωτο, ενώ το βιοαέριο προερχόμενο από τη χώνευση οργανικών αποβλήτων αποτελείται συνήθως από 60% - 70% μεθάνιο, από 30% - 40% διοξείδιο του άνθρακα και 1% άζωτο. Τέλος, στους χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων, η σύσταση του μεθανίου στο βιοαέριο κυμαίνεται μεταξύ 45% και 55%, του διοξειδίου του άνθρακα μεταξύ 30% και 40% και του αζώτου μεταξύ 5% to 15% [49].

Θεωρώντας μια τυπική σύνθεση μοντέλου καθαρού βιοαερίου (clean model biogas), η συγκέντρωση του μεθανίου λαμβάνεται σταθερή και ίση με 60%, ενώ η αντίστοιχη του διοξειδίου του άνθρακα λαμβάνεται ίση με 40% στο μίγμα του βιοαερίου (μοντέλο καθαρού βιοαερίου χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα διατριβή). Επομένως, η αναλογία των δύο αερίων στην τροφοδοσία παραμένει σταθερή και ίση με CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5.

Η στοιχειομετρία της αντίδρασης αναμόρφωσης μοντέλου καθαρού βιοαερίου CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5 προς παραγωγή αερίου σύνθεσης (H<sub>2</sub>+CO) περιγράφεται *προσεγγιστικά* από την ακόλουθη προσεγγιστική αντίδραση:



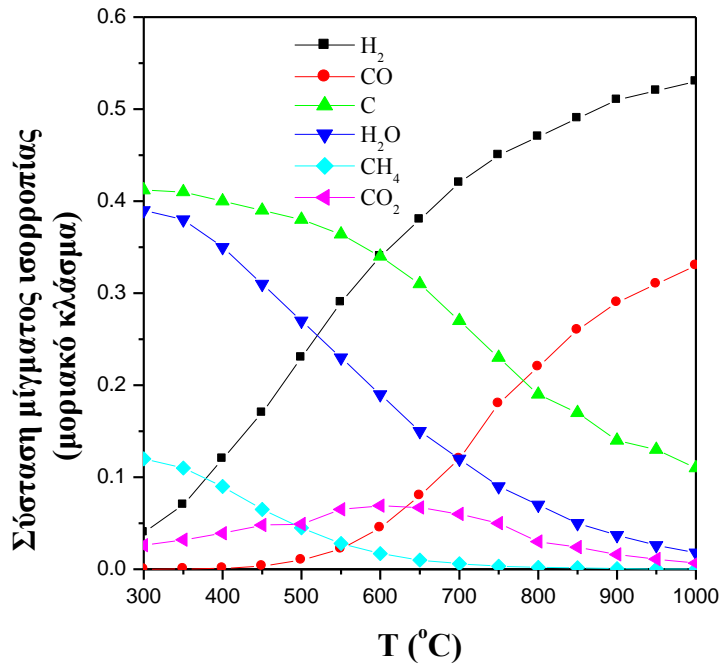
Σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση, σημαντική ποσότητα άνθρακα παράγεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Επίσης, συγκριτικά με τη ισομοριακό μίγμα μεθανίου-διοξειδίου του άνθρακα  $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1.0$  στην τροφοδοσία (αντίδραση 2.2.1), η χρήση μοντέλου καθαρού βιοαερίου  $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1.5$  οδηγεί σε μεγαλύτερη παραγωγή υδρογόνου στο ρεύμα των προϊόντων, εξαιτίας της περίσσειας του μεθανίου στην τροφοδοσία.

### 2.3.2 Θερμοδυναμική ανάλυση της αντίδρασης αναμόρφωσης του βιοαερίου-Υπολογισμός της σύστασης του μίγματος ισορροπίας με τη μέθοδο ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs

Η θερμοδυναμική ανάλυση μιας αντίδρασης αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για την μελέτη της, και αποσκοπεί στην επιλογή κατάλληλων συνθηκών ώστε να είναι δυνατή η βέλτιστη συμπεριφορά. Όπως αναφέρθηκε ήδη στο υποκεφάλαιο (2.2.2), εκτός από την αντίδραση αναμόρφωσης του βιοαερίου, και άλλες αντιδράσεις (μετατόπισης, διάσπασης, αεριοποίησης) λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης.

Επομένως, το αέριο μίγμα στην έξοδο του αντιδραστήρα συμπεριλαμβάνει εκτός από το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ), και άλλα προϊόντα όπως μονοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ), μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) κ.ά. Για την εύρεση λοιπόν της σύστασης του μίγματος ισορροπίας η πιο συνηθισμένη μέθοδος που ακολουθείται είναι αυτή της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Στην παρούσα διατριβή το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν το *HSC Chemistry 5.11*. Το συγκεκριμένο πρόγραμμα απαιτεί τον καθορισμό των προϊόντων αντίδρασης και ως τέτοια επιλέχθηκαν τα πιθανά προϊόντα, δηλαδή το υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ), το μονοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ), το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ), ο άνθρακας ( $\text{C}$ ) και το νερό ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

Στο Σχήμα 2.2 απεικονίζεται η υπολογιζόμενη σύσταση ισορροπίας, σε ένα ευρύ θερμοκρασιακό φάσμα ( $300 - 1000^\circ\text{C}$ ) για λόγο τροφοδοσίας μεθανίου προς διοξείδιο του άνθρακα ίσο με 1.5, προσομοιάζοντας μοντέλο καθαρού βιοαερίου (60%  $\text{CH}_4$  και 40%  $\text{CO}_2$ ).



**Σχήμα 2.2:** Σύσταση του μίγματος ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για μοριακό λόγο  $CH_4/CO_2=1.5$

Τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης είναι το υδρογόνο ( $H_2$ ), το μεθάνιο ( $CH_4$ ), το μονοξείδιο του άνθρακα ( $CO$ ), το διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ), ο άνθρακας ( $C$ ) και το νερό ( $H_2O$ ). Η παραγωγή υδρογόνου φαίνεται να ξεκινάει ήδη από τους  $300^\circ C$ , αυξάνεται συνεχώς με την αύξηση της θερμοκρασίας και μεγιστοποιείται σε εύρος θερμοκρασιών  $700 - 900^\circ C$  λόγω των αντιδράσεων αναμόρφωσης και διάσπασης του μεθανίου.

Το μονοξείδιο του άνθρακα εμφανίζεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των  $500^\circ C$  και η συγκέντρωσή του αυξάνει συνεχώς με τη θερμοκρασία. Το μονοξείδιο του άνθρακα παράγεται από την κύρια αντίδραση αναμόρφωσης, την RWGS και την αεριοποίηση του άνθρακα, ενώ η παραγωγή του περιορίζεται από την αντίδραση Boudouard. Η συγκέντρωση του μεθανίου μηδενίζεται πάνω από τους  $700^\circ C$ , θερμοκρασία στην οποία η συγκέντρωση του υδρογόνου παρουσιάζει υψηλή τιμή. Το διοξείδιο του άνθρακα μειώνεται σε θερμοκρασίες άνω των  $600^\circ C$ , γεγονός που συνδέεται με τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς των αντιδράσεων RWGS και της αντίδρασης Boudouard.

Σημαντικές ποσότητες νερού και άνθρακα παράγονται αρχικά στην αντίδραση λόγω της αντίστροφης αντίδρασης αεριοποίησης του άνθρακα που ευνοείται σε ιδιαίτερα χαμηλές θερμοκρασίες ( $300 - 500^\circ C$ ) [9].

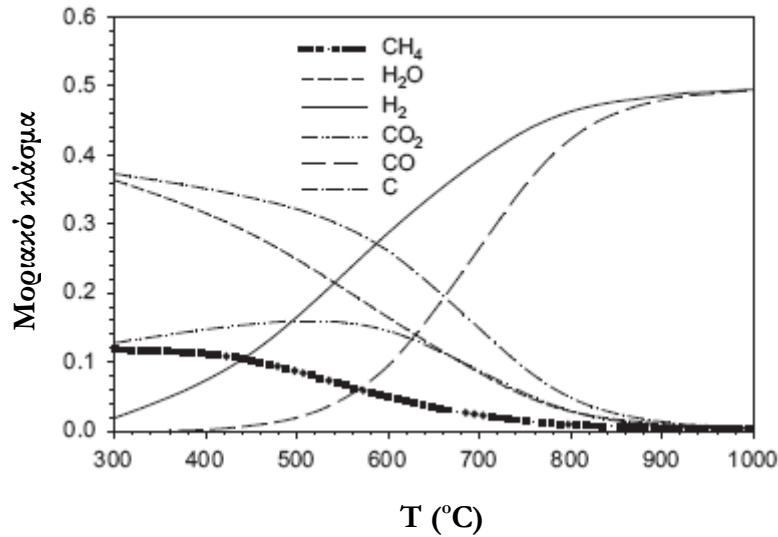
Το παραγόμενο νερό συμμετέχει στην αντίδραση μετατόπισης του ύδατος σε θερμοκρασιακό εύρος 400 - 600°C, προς παραγωγή υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα, με αποτέλεσμα να οδηγεί σε μικρή αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα έως τη θερμοκρασία των 600°C. Από αυτή τη θερμοκρασία και άνω, η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα μειώνεται λόγω της κύριας αντίδρασης αναμόρφωσης και της RWGS. Τέλος, σημαντική ποσότητα στοιχειακού άνθρακα φαίνεται να παράγεται και να παραμένει στο μίγμα των προϊόντων σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών (ο άνθρακας παράγεται κατά τις αντιδράσεις Boudouard και διάσπασης του μεθανίου, παράλληλα καταναλώνεται από την αντίδραση αεριοποίησης του άνθρακα, σε θερμοκρασίες όπου λαμβάνει χώρα και η αντίδραση αναμόρφωσης).

Στη βιβλιογραφία έχουν επίσης δημοσιευτεί αποτελέσματα θερμοδυναμικής ανάλυσης της αντίδρασης αναμόρφωσης βιοαερίου. Σε σχετική μελέτη [50] οι αντιδράσεις αναμόρφωσης μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα Gibbs, ελαχιστοποιώντας την ελεύθερη ενέργεια Gibbs, για τον υπολογισμό των βαθμών μετατροπής σε δεδομένες συνθήκες αντίδρασης. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν για την επίδρασή τους στη σύσταση του μίγματος ισορροπίας ήταν η θερμοκρασία και η πίεση εισόδου, η θερμοκρασία και η πίεση στον αντιδραστήρα, η σύσταση του μίγματος τροφοδοσίας και η παροχή. Πλούσιο σε μεθάνιο μίγμα βιοαερίου  $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1.3$  μελετήθηκε παράλληλα με ισομοριακό μίγμα μεθανίου-διοξειδίου του άνθρακα  $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1.0$  σε θερμοκρασιακό εύρος 300 - 1000°C και ατμοσφαιρική πίεση. Παρατηρήθηκε ότι σημαντικές ποσότητες στοιχειακού άνθρακα σχηματίζονται και στα δύο παραπάνω μίγματα  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.

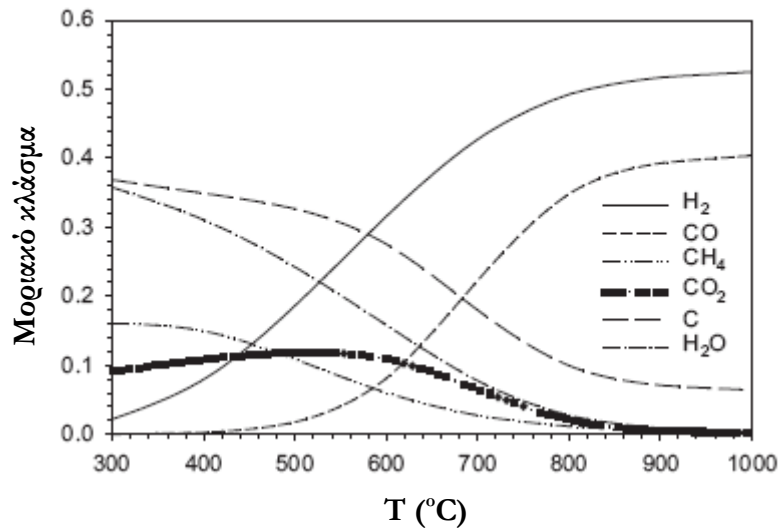
Στην περίπτωση του ισομοριακού μίγματος  $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1.0$  ο άνθρακας πρακτικά εξαφανίζεται από το μίγμα των προϊόντων σε θερμοκρασίες άνω των 850°C, ενώ το  $\text{H}_2$  και το  $\text{CO}$  αποτελούν τα κυρίαρχα προϊόντα με το μοριακό τους λόγο να έχει φτάσει σε σταθερή τιμή. Αντιθέτως, το μίγμα  $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1.3$  παράγει σημαντική ποσότητα άνθρακα, η οποία παραμένει στο μίγμα των προϊόντων σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών 300 - 1000°C.

Είναι επίσης αξιοσημείωτο, ότι στις υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης, το τελευταίο παράγει αέριο σύνθεσης με λόγο  $\text{H}_2/\text{CO}=1.3$ , συγκρινόμενο με το ισομοριακό μίγμα, το οποίο παράγει λόγο  $\text{H}_2/\text{CO}=1.0$ . Η παρουσία του άνθρακα και η αυξανόμενη τιμή του λόγου  $\text{H}_2/\text{CO}$  στο μίγμα  $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1.3$ , αποδίδονται κυρίως στην αντίδραση διάσπασης του μεθανίου, η οποία οδηγεί σε παραγωγή άνθρακα και υδρογόνου σε συνθήκες αναμόρφωσης.

Σύμφωνα με την παραπάνω μελέτη, για αναλογία  $CH_4/CO_2=1.5$  που είναι η αναλογία που χρησιμοποιείται στην παρούσα διατριβή, είναι φανερό ότι σημαντική ποσότητα άνθρακα παραμένει στο μίγμα προϊόντων σε όλο το εύρος της αντίδρασης, ενώ ο λόγος  $H_2/CO$  λαμβάνει ακόμη υψηλότερη τιμή, λόγω της περίσσειας του μεθανίου στο αντιδρών μίγμα και της αντίδρασης διάσπασης του μεθανίου.

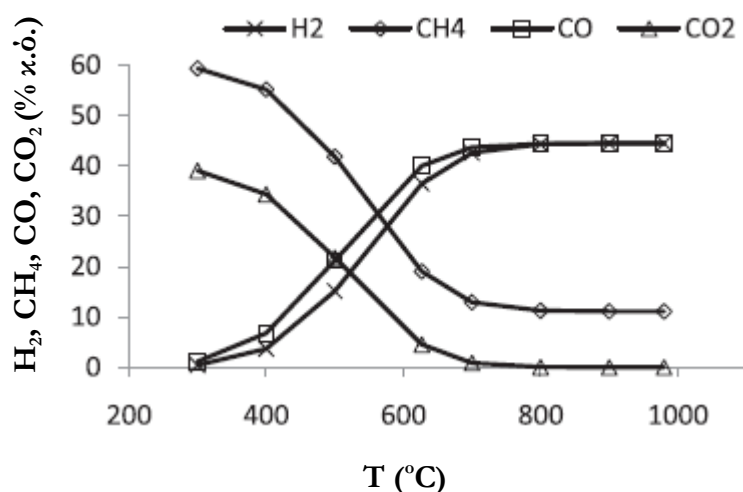


**Σχήμα 2.3:** Θερμοδυναμική σύσταση του μίγματος ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για μοριακό λόγο  $CH_4/CO_2=1.0$  σε ατμοσφαιρική πίεση [50]



**Σχήμα 2.4:** Θερμοδυναμική σύσταση του μίγματος ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για μοριακό λόγο  $CH_4/CO_2=1.3$  σε ατμοσφαιρική πίεση [50]

Σε πρόσφατη μελέτη [51], ως ένα πρώτο βήμα για την κατανόηση της διεργασίας ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου, οι θεωρητικές συγκεντρώσεις των αερίων προϊόντων της ξηρής αναμόρφωσης σε θερμοκρασιακό εύρος 300 - 980<sup>0</sup>C, υπολογίστηκαν με τη βοήθεια του προγράμματος STANJAN (v 3.91, Stanford University). Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση και σε δεδομένο θερμοκρασιακό εύρος για μίγμα βιοαερίου, ώστε να επιτυγχάνονται πλήρεις μετατροπές των αντιδρώντων. Η σύσταση του βιοαερίου που χρησιμοποιήθηκε προσομοιάζει μοντέλο καθαρού βιοαερίου με μοριακή αναλογία 60% σε μεθάνιο και 40% σε διοξείδιο του άνθρακα. Σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (κάτω από 400<sup>0</sup>C), η προβλεπόμενη ισορροπία για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου παρουσιάζει πολύ μικρή διαφορά από τη σύσταση εισόδου με μικρότερη από 10% παραγωγή σε H<sub>2</sub>, όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 2.5:



**Σχήμα 2.5:** Προβλεπόμενη κατανομή του μίγματος ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για την ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου [51]

Ωστόσο, με την αύξηση της θερμοκρασίας, τα ποσοστά του H<sub>2</sub> και του CO αναμένονται να αυξηθούν σημαντικά. Ξεκινώντας από τη θερμοκρασία των 600<sup>0</sup>C, η ισορροπία της διεργασίας της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου αναμένεται να αυξηθεί, ενώ η στοιχειομετρική ισορροπία λαμβάνει χώρα στους 800<sup>0</sup>C, με μέγιστη παραγωγή υδρογόνου 44.4%. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, η μέγιστη προβλεπόμενη απόδοση του συστήματος για τη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης μοντέλου καθαρού βιοαερίου σε ατμοσφαιρική πίεση είναι 146% και επιτυγχάνεται στη θερμοκρασία των 800<sup>0</sup>C.

### 2.3.3 Καταλύτες για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου

Το ενδιαφέρον για την εκμετάλλευση του βιοαερίου άρχισε να γίνεται έντονο μόλις τα τελευταία χρόνια. Για το λόγο αυτό, ο αριθμός των αναφορών στην βιβλιογραφία σχετικά με την αντίδραση της αναμόρφωσης του βιοαερίου είναι σχετικά περιορισμένος. Τα τελευταία χρόνια πάντως, έχουν κάνει την εμφάνισή τους διάφορες ερευνητικές ομάδες που ασχολούνται με την συγκεκριμένη διεργασία.

Οι καταλύτες που έχουν μελετηθεί έως τώρα βασίζονται κυρίως στο νικέλιο (Ni) αλλά και σε διάφορα ευγενή μέταλλα, όπως π.χ στο λευκόχρυσο (Pt) ή στο ρόδιο (Rh). Παρακάτω αναφέρονται τα αποτελέσματα των δημοσιευμένων μελετών για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου:

#### *Καταλύτες νικελίου (Ni)*

Οι στηριζόμενοι καταλύτες νικελίου (Ni) έχουν διερευνηθεί για τη συγκεκριμένη διεργασία και προτείνονται για βιομηχανική εφαρμογή στο μέλλον. Ωστόσο, ένα από τα μειονεκτήματα της χρήσης καταλυτών νικελίου στην παραπάνω διεργασία, είναι ο σχηματισμός ή η εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη, το οποίο μπορεί να προκαλέσει πλήρη απενεργοποίηση του καταλύτη. Σε σχετική μελέτη [50], ένα πρότυπο μίγμα βιοαερίου με σύσταση  $\text{CH}_4$ -56.9%, και  $\text{CO}_2$ -43.1% (δηλαδή μοριακή αναλογία  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1.3$ ), χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία παρουσία βιομηχανικού καταλύτη NiO (1 – 15 κ.β.%) /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , για τη μελέτη της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου σε εργαστηριακή αλλά και πιλοτική κλίμακα. Παρατηρήθηκε ότι στη διεργασία παράγεται αέριο σύνθεσης σε αναλογία  $\text{H}_2/\text{CO}=1.3$ , αλλά με το χρόνο, η συγκέντρωση του παραγόμενου υδρογόνου συνεχώς μειώνεται, με παράλληλη αύξηση του ποσοστού του μονοξειδίου του άνθρακα στο ρεύμα των προϊόντων. Επίσης, δεν επιτυγχάνεται μόνιμη κατάσταση σε χρόνο αντίδρασης 5 ώρες, ενώ η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα επίσης μειώνεται με το χρόνο αντίδρασης.

Παράλληλα, μεγάλες ποσότητες άνθρακα παράγονται κατά την αντίδραση, με αποτέλεσμα τη μετατροπή του σε μικροτεμαχίδια μαύρου χρώματος, γεγονός που αποδίδεται στην εναπόθεση σωματιδίων άνθρακα στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων του καταλύτη. Τα πειραματικά αποτελέσματα συμφωνούν απόλυτα με τα αποτελέσματα από την θερμοδυναμική ανάλυση της αντίδρασης για μίγμα  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1.3$ . Αυτό αποτελεί μια ένδειξη της υψηλής καταλυτικής ενεργότητας των καταλυτών νικελίου για τις αντίδρασης αναμόρφωσης και διάσπασης του μεθανίου.

Επιπρόσθετα, η πειραματική μελέτη αποδεικνύει το σπουδαίο ρόλο της αντίδρασης διάσπασης του μεθανίου σε καταλύομενη από νικέλιο αντίδραση αναμόρφωσης βιοαερίου, ενώ δεν παραβλέπεται και η συνεισφορά της αντίδρασης Boudouard στην όλη διεργασία. Ωστόσο, οι συγγραφείς προτείνουν ότι η εναπόθεση άνθρακα, η οποία προκαλεί την απενεργοποίηση του καταλύτη και μείωση του παραγόμενου υδρογόνου, μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με την προσθήκη ενός οξειδωτικού μέσου όπως ο ατμός, το διοξείδιο του άνθρακα, το οξυγόνο ή ακόμη και συνδυασμός των παραπάνω στο ρεύμα τροφοδοσίας.

Η τροποποίηση των στηριζόμενων καταλυτών νικελίου με τη χρήση κατάλληλων ενισχυτών αποτελεί ένα πρακτικό τρόπο για την παρεμπόδιση της εναπόθεσης άνθρακα. Το οξείδιο του λανθανίου ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) έχει προταθεί ως εξαιρετικός ενισχυτής, ο οποίος βελτιώνει την αντίσταση στο σχηματισμό κωκ, αποτρέπει τη μεταλλική πυροσυσσωμάτωση και βελτιώνει σημαντικά τη σταθερότητα των στηριζόμενων καταλυτών νικελίου. Σε αντίστοιχη μελέτη [52], παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη του κοβαλτίου (Co) βελτιώνει σημαντικά την καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών Ni/AlLa στην αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου. Μεταξύ των καταλυτών που αξιολογήθηκαν, ο καταλύτης 7Ni3Co/LaAl αποδείχθηκε ο πιο ενεργός και σταθερός για τη συγκεκριμένη διεργασία. Σε συνθήκες αντίδρασης  $T=800^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1/1$  και χρόνο αντίδρασης 290 ώρες, οι μετατροπές του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα, οι εκλεκτικότητες σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα και ο λόγος  $\text{H}_2/\text{CO}$  ελήφθησαν 93.7%, 94.0%, 94.9%, 97.8% και 0.97, αντίστοιχα. Επίσης, η συνεργιστική δράση μεταξύ Ni και Co, η υψηλή διασπορά των μετάλλων και η ομοιόμορφη κατανομή της διαμέτρου των πόρων οδήγησε στη βελτίωση της ενεργότητας και της αντίστασης στην εναπόθεση άνθρακα των παραπάνω καταλυτών νικελίου.

Σε άλλη μελέτη [53] διερευνήθηκε η καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών Ni-La-Al στην αντίδραση αναμόρφωσης του βιοαερίου. Ο καταλύτης 5%Ni/5% $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  αξιολογήθηκε για περισσότερες από 40 ώρες αντίδρασης στους  $700^\circ\text{C}$ , με τροφοδοσία  $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1/1$  και παρατηρήθηκε εξαιρετική σταθερότητα. Συγκρίνοντας τα πειραματικά αποτελέσματα με τα προβλεπόμενα της ισορροπίας για δεδομένες συνθήκες, παρατηρήθηκε μια μικρότερη πρόοδος της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης του ύδατος (*reverse water gas shift*). Αυτό το γεγονός ενισχύει το λόγο  $\text{H}_2/\text{CO}$  και περαιτέρω την παραγωγή υδρογόνου. Οι υψηλοί λόγοι  $\text{H}_2/\text{CO}$  και λόγος μετατροπών  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  συγκρινόμενοι με τη μετατροπή του μεθανίου στην ισορροπία, οφείλονται στην αεριοποίηση των εναποθέσεων του άνθρακα, γεγονός που παρεμποδίζει την απενεργοποίηση του καταλυτικού συστήματος.



### *Καταλύτες λευκοχρόσου (Pt)*

Μια προκαταρκτική μελέτη της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου προς παραγωγή αερίου σύνθεσης πραγματοποιήθηκε με τη χρήση καταλυτών ευγενών μετάλλων και συγκεκριμένα σε καταλύτη 0.5% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [54]. Παρατηρήθηκε ότι η αναμόρφωση σε θερμοκρασία 900°C με την κατάλληλη προκατεργασία-αναγωγή, οδήγησε στη μεγαλύτερη παραγωγή υδρογόνου για το συγκεκριμένο αντιδρών μίγμα βιοαερίου. Ωστόσο, σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης, μετρήθηκαν σημαντικές μεταβολές μάζας στον καταλύτη. Οι τεχνικές χαρακτηρισμού και τα πειράματα οξείδωσης επαλήθευσαν ότι αυτό οφείλεται στην εναπόθεση άνθρακα πάνω στην καταλυτική επιφάνεια. Ακόμη, αυτή η μεταβολή στα μάζα, ανερχόμενη στο 24% σε κάποιες περιπτώσεις, δεν συνδέεται με μείωση της καταλυτικής δραστηριότητας, όπως συμβαίνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης.

### *Άλλοι καταλύτες*

Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου μελετήθηκε πρόσφατα σε μονολιθικό καταλύτη [51], αποτελούμενο από ευγενή μέταλλα σύστασης 2%Pt-1%Rh (ανά μονάδα μάζας) διεσπαρμένα σε υπόστρωμα αποτελούμενο από 30% (ανά μονάδα μάζας) CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (3:1 μοριακή αναλογία) σε 70%  $\gamma$ -αλουμίνα. Ως τροφοδοσία στον καταλυτικό αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε μίγμα βιοαερίου με σύσταση 60% CH<sub>4</sub> και 40% CO<sub>2</sub>, προσομοιάζοντας μοντέλο καθαρού βιοαερίου. Όπως προσδιορίστηκε από τη θερμοδυναμική ανάλυση της διεργασίας, η ενεργότητα της ξηρής αναμόρφωσης αυξάνεται με τη θερμοκρασία.

Σε υψηλή θερμοκρασία αντίδρασης, 900°C, και χαμηλές ταχύτητες χώρου, 16500h<sup>-1</sup>, επιτυγχάνεται η στοιχειομετρική ισορροπία με περίπου 44% παραγωγή υδρογόνου στο ρεύμα των προϊόντων. Σε όλα τα πειράματα καταλυτικής αξιολόγησης, η παραγωγή του CO παρέμεινε λίγο υψηλότερη από την αντίστοιχη του υδρογόνου. Επίσης, χαμηλές αποδόσεις σε υδρογόνο παρατηρήθηκαν για την ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης και χαμηλές ταχύτητες χώρου. Η προσθήκη του οξυγόνου στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης οδήγησε σε αύξηση της παραγωγής υδρογόνου κυρίως σε χαμηλές τιμές θερμοκρασιών λόγω της αντίδρασης μερικής οξείδωσης του μεθανίου, η οποία ευνοείται σε αυτές τις θερμοκρασίες. Επιπλέον, η αύξηση της ταχύτητας χώρου, οδήγησε σε παράλληλη αύξηση της ενεργότητας της αντίδρασης μερικής οξείδωσης στον αντιδραστήρα.

Ωστόσο, σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης, το οξυγόνο είχε πολύ μικρή επίδραση στην παραγωγή υδρογόνου, αφού σε αυτές θερμοκρασίες κυρίαρχη είναι η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης.

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται τα αποτελέσματα επιλεγμένων ερευνών σχετικά με τη χρήση διαφόρων καταλυτών στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου:

**Πίνακας 2.4:** Καταλύτες στην αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου

Καταλύτης	Υπόστρωμα	Θερμοκρασία αντίδρασης (°C)	Μετατροπή Μεθανίου (%)	Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα (%)	Λόγος H <sub>2</sub> /CO	Εν. Άνθρακας (mgC/mg cat)	Αναφορά
Ni (1-15 %οκ.β.)	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	850	91.2	95.4	1.3	-	50
Ni (7%οκ.β.)- Co (3%οκ.β)	6%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800	93.7	94	0.97	0.0946	52
Pt (2%οκ.β.)- Rh (1%οκ.β)	CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800	75	87.5	0.95	-	51

## 2.4 Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν έως τώρα είναι φανερό ότι η διεργασία παραγωγής υδρογόνου μέσω διεργασιών αναμόρφωσης του βιοαερίου είναι εφικτή, και μπορεί να είναι βιώσιμη στην σημερινή αγορά ενέργειας. Εξαιτίας όμως του σχετικά πρόσφατου ενδιαφέροντος που έχει εκφραστεί για την παραπάνω διεργασία, δεν έχουν ακόμη αναπτυχθεί καταλυτικά συστήματα τα οποία να επιτυγχάνουν το συνδυασμό κατάλληλης απόδοσης, κόστους και σταθερότητας με το χρόνο λειτουργίας.

**Σκοπός**, της παρούσας διατριβής είναι η ανάπτυξη καταλυτικών συστημάτων υψηλής ενεργότητας και ειλεκτικότητας, αλλά και σταθερότητας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης μοντέλου καθαρού βιοαερίου, δηλαδή μίγματος μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα με σταθερή μοριακή αναλογία CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> =1.5. Καθώς το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα αποτελούν τα βασικά αέρια του θερμοκηπίου, η αντίδραση της αναμόρφωσης είναι ιδιαίτερα σημαντική όχι μόνο για την ελαχιστοποίηση των αερίων του θερμοκηπίου, αλλά και γιατί αποτελεί μια διεργασία προς παραγωγή ανανεώσιμου υδρογόνου ως καύσιμο υλικό.

Για το λόγο αυτό, μελετήθηκαν υποστηριζόμενοι καταλύτες νικελίου διεσπαρμένοι σε φορείς μεταλλικών οξειδίων, ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) αναφορικά με την καταλυτική τους συμπεριφορά στην αντίδραση αναμόρφωσης μοντέλου καθαρού βιοαερίου με σύσταση τροφοδοσία 60% σε μεθάνιο και 40% σε διοξείδιο του άνθρακα.

Οι πλέον υποσχόμενοι καταλύτες δοκιμάστηκαν σε ρεαλιστικές συνθήκες σε δομημένη μορφή (πελλέτες), γεγονός που καθιστά τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών άμεσα για εφαρμογή.

Περαιτέρω, διερευνήθηκε η επίδραση της μεθόδου παρασκευής των καταλυτών στην ενεργότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα στην αντίδραση αναμόρφωσης του βιοαερίου. Με στόχο την ανάπτυξη βελτιωμένων καταλυτών με μακροκατανομές της δραστηκής ουσίας σε καταλυτικά τεμαχίδια φορέα, αναπτύχθηκε και μια νέα τεχνική, που ονομάστηκε «συνδυασμένη μέθοδος *edf-wet*», η οποία αποτελεί μια τροποποίηση της τεχνικής ισορροπίας εναπόθεσης-διήθησης (*edf*) που χρησιμοποιείται για την παρασκευή στηριγμένων καταλυτών οδηγώντας σε υψηλή διασπορά δραστηκής ουσίας, σε συνδυασμό με την τεχνική του υγρού εμποτισμού που χρησιμοποιείται ευρέως στην ετερογενή κατάλυση.

Η νέα τεχνική οδηγεί σε παρασκευή καταλυτών με περιφερειακές και ομοιόμορφες κατανομές της δραστηκής ουσίας (νικέλιο) στην επιφάνεια του καταλυτικού φορέα (αλουμίνα), ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες, γεγονός που επηρεάζει την καταλυτική συμπεριφορά τους στην αντίδραση αναμόρφωσης σε δεδομένες συνθήκες αντίδρασης.

Επιπρόσθετα, αναπτύχθηκε θεωρητικό μοντέλο πρόβλεψης της μακροκατανομής της συγκέντρωσης των ιόντων μετάλλου στην επιφάνεια φορέα σε μορφή κυλινδρικών τεμαχιδίων, με στόχο τη σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων. Το μοντέλο εφαρμόστηκε στην εναπόθεση νικελίου ( $\text{Ni}$ ) σε  $\gamma$ -αλουμίνα κατά την οποία τα ενεργά ιόντα προσροφούνται και αντιδρούν με τις ενεργές θέσεις της  $\gamma$ -αλουμίνας και προβλέφθηκε ότι στις συνθήκες της πειραματικής διαδικασίας παρασκευάζονται καταλύτες με περιφερειακές κατανομές νικελίου ( $\text{Ni}$ ) σε  $\text{pH}=7.0$  και ομοιόμορφες σε  $\text{pH}=4.5$  σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Τέλος, η βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς στηριζόμενων σε αλουμίνα καταλυτών νικελίου πραγματοποιήθηκε μέσω ελέγχου της μεθόδου παρασκευής, αλλά και της ευεργετικής δράσης του οξειδίου του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ), που οδήγησαν σε μεγιστοποίηση της ενεργότητας, δραστηκότητας και του χρόνου ζωής του καταλύτη.

## 2.5 Βιβλιογραφία

- [1] Α. Μπασαγιάννης. «Αναμόρφωση βιοκαυσίμων για την παραγωγή υδρογόνου», Διδακτορική Διατριβή, Πάτρα, 2007
- [2] A. J. Brungs, A. P.E. York, J. B. Claridge, C. Márquez-Alvarez and M.L.H. Green. Catalysis letters 84 (2000) 117
- [3] C. Courson, L. Udron, C. Petit and A. Kiennemann. Science and Technology of Advanced materials 3 (2002) 271
- [4] A.H. Fakeeha, A.S.Al-Fatish, A.A. Ibrahim. Hydrogen Hypothesis VIII, Lisbon, Portugal, April 1-3, (2009)
- [5] M. V. Iyer, L. P. Norcio, A. Punnoose, E. L. Kugler and M. S. Seehra. Topics In Catalysis (2004) 197
- [6] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat. Applied Catalysis B: Environmental 60 (2005) 107–116
- [7] T.P.Beebe, D.W.Goodman, B.D.Kay, J.T.Yates. Journal of Chemical Physics 87 (1987) 2305-2315
- [8] X. E. Verykios. International Journal of Hydrogen Energy 28 (2003) 1045 – 1063
- [9] N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Assabumrungrat. Chemical Engineering Journal 112 (2005) 13–22
- [10] Y.Cui, H. Zhang, H. Xu, W.LI. Applied Catalysis A: General 318 (2007)79-88
- [11] P. Ferreira-Aparicio, I.Rodríguez-Ramos, J.A. Anderson, A. Guerrero-Ruiz. Applied Catalysis A: General 202 (2000) 183–196
- [12] J. Nakamura, K. Aikawa, K. Sato, T. Uchijima, Catalysis Letters 25 (1994) 265
- [13] X.A. Κορδούλης, Α.Σ. Λυκουργιώτης, «Καταλυτικές Επιφάνειες», Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2003
- [14] E. Fiolitakis, Hofmann. Journal of Catalysis 80 (1983) 275

- [15] A. L. Pinheiro, A. N. Pinheiro, A. Valentini, J. Mendes Filho, F. F. de Sousa, J. R. de Sousa, Maria da Graça C. Rocha, P. Bargiel, A. C. Oliveira. *Catalysis Communications* 11 (2009) 11–14
- [16] J. Guo, H. Lou, X. Zheng. *Carbon* 45 (2007) 1314–1321
- [17] P. Chen, Z. Hou, X. Zheng and T. Yashima. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 86 (2005) 51-58
- [18] G. S. Gallego, F. Mondrago, J. Tatibouët, J. Barrault, C. Batiot-Dupeyrat. *Catalysis Today* 133–135 (2008) 200–209
- [19] A.A. Lemonidou, M.A. Goula, I.A. Vasalos. *Catalysis Today* 46 (1998) 175-183
- [20] M. A. Goula, A. A. Lemonidou, and A. M. Efstathiou. *Journal of Catalysis* 161 (1996) 626–640
- [21] J. Juan-Juan, M.C. Román-Martínez, M.J. Illán-Gómez. *Applied Catalysis A: General* 355 (2009) 27–32
- [22] A.S.A. Al-Fatish, A.A. Ibrahim, A.H. Fakeeha, M.A. Soliman, M.R.H. Siddiqui, A.E. Abasaed. *Applied Catalysis A: General* 364 (2009) 150–155
- [23] Adolfo E. Castro Luna , Mari'a E. Iriarte. *Applied Catalysis A: General* 343 (2008) 10–15
- [24] S. Therdthianwong, C. Siangchina, A. Therdthianwong. *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 160-168
- [25] M. Rezaei, S.M. Alavi, S. Sahebdehfar, P. Bai, X. Liu, Zi. F. Yan. *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (2007) 346–354
- [26] V. Garcia, J. J. Fernandez, W. Ruvz, F. Mondragon, A. Moreno. *Catalysis Communications* 11 (2009) 240–246
- [27] A. Becerra, M. Dimitrijewits, C. Arciprete, A. Castro Luna. *Granular Matter* 3 (2001) 79–81
- [28] H. Liu, S. Li, S. Zhang, J. Wang, G. Zhou, L. Chen, X. Wang. *Catalysis Communications* 9 (2008) 51–54

- [29] S.Wang, G.Q.M. Lu. Applied Catalysis B: Environmental 16 (1998) 269
- [30] Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima. Applied Catalysis A: General 253 (2003) 381–387
- [31] J.A.Lercher, J.H. Bitter, W. Hally, W. Niessen and K, Seshan. Studies in Surface Science and catalysis 101 (1996) 463
- [32] Z. L. Zhang, V. A. Tsipouriari, A. M. Efstathiou, and X. E. Verykios. Journal of Catalysis 158 (1996) 51–63
- [33] Z. Hou, P. Chen, H. Fang, X. Zheng, T. Yashima. International Journal of Hydrogen Energy 31(2006) 555 – 561
- [34] M. Garcí'a-Die' guez, I.S. Pieta, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, I. Malpartida, L.J. Alemany. Catalysis Today 149 (2010) 380–387
- [35] M. Rezaei, S. M. Alavil, S. Sahebdehfar, Zi-Feng Yan. Journal of Natural Gas Chemistry 15 (2006) 327-334
- [36] K. Tomishige, M. Nurunnabi, K. Maruyama and K. Kunimori. Fuel Processing Technology 85 (2004) 1103– 1120
- [37] S. Irusta, J. Múnera, C. Carrara, E.A. Lombardo and L.M. Cornaglia. Applied Catalysis A: General 287 (2005) 147–158
- [38] B. Pawelec, S. Damyanova, K. Arishtirova, J.L.G. Fierro, L. Petrov. Applied Catalysis A: General 323 (2007) 188–201
- [39] A I. Tsyganok, M. Inaba, T. Tsunoda, S. Hamakawa, K. Suzuki, T. Hayakawa. Catalysis Communications 4 (2003) 493–498
- [40] A. I. Tsyganok, M. Inaba, T. Tsunoda, K. Suzuki, K. Takehira and T. Hayakawa. Applied Catalysis A: General 275 (2004) 149–155
- [41] R. Bouarab, O. Cherifi, A. Auroux. Thermochemica Acta 434 (2005) 69–73
- [42] S.S. Itkulova, K.Z.Zhunusova, G.D. Zakumbaeva. Appl. Organometal.Chem. 14 (2000) 850
- [43] A.J. Brungs, A. P.E. York and M. L.H. Green. Catalysis letters 57 (1999) 65

- [44] M.R. Goldwasser, M.E. Rivas, E. Pietri, M.J. P´erez-Zurita, M.L. Cubeiro. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 228 (2005) 325–331
- [45] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, S. Donato, G. Bonura, S. Cavallaro. *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 2193-2199
- [46] Nandini A. Pechimuthu, Kamal K. Pant, and Subhash C. Dhingra. *Industrial and Engineering Chemical Research* 46 (2007) 1731-1736
- [47] Seung-Chan Baek, Jong-Wook Bae, Joo Yeong Cheon, Ki-Won Jun , Kwan-Young Lee. *Catalysis Letters* (2011) 224–234
- [48] S. Wang, G.Q. (Max) Lu. *Applied Catalysis B: Environmental* 19 (1998) 267-277
- [49] S. Rasi, A. Veijanen, J.Rintala. *Energy* 32(8) (2007) 1375-80
- [50] N. Muradov, F. Smith, A. T-Raissi. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 2023-2035
- [51] C.S. Lau, A. Tsolakis, M.L. Wyszynski. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 397-404
- [52] J. Xu, W. Zhou, Z. Li, J. Wang, J. Ma. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 6646 – 6654
- [53] M. Benito, S. Garc´ia, P. Ferreira-Aparicio, L. Garc´ia Serrano, L. Daza. *Journal of Power Sources* (2007)
- [54] F. Barrai, T. Jackson, N. Whitmore, M. J. Castaldi. *Catalysis Today* 129 (2007) 391–396

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>0</sup>

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

---

#### 3.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μοντέλου καθαρού βιοαερίου με καταλύτες νικελίου (Ni) στηριζόμενους σε διαφορετικούς φορείς για την σύνθεση των οποίων χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές τεχνικές. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο αναφέρονται οι γενικές αρχές όσον αφορά τις μεθόδους παρασκευής των καταλυτικών συστημάτων και περιγράφονται λεπτομερώς οι διαδικασίες παρασκευής που ακολουθήθηκαν. Επιπλέον, παρουσιάζονται οι τεχνικές που εφαρμόστηκαν για το χαρακτηρισμό των φορέων και των καταλυτών, καθώς και οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της καταλυτικής αξιολόγησης των εξεταζόμενων καταλυτών.

#### 3.2 Μέθοδοι παρασκευής φορέων και καταλυτών

##### 3.2.1 Θεωρητικό υπόβαθρο

Παρά το γεγονός ότι η κατάλυση δεν είναι μια νέα επιστήμη, η ευρείας κλίμακας εφαρμογή της ξεκίνησε στα μέσα του τελευταίου αιώνα. Οι καταλυτικές χημικές διεργασίες αποτελούν μια από τις σημαντικότερες τεχνολογίες στη σημερινή εποχή. Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι καταλύτες είναι σε στερεή μορφή και επειδή απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες για γρήγορους ρυθμούς αντίδρασης, το αντιδρών ρευστό συνήθως βρίσκεται στην αέρια φάση.

Η πορεία μιας αντίδρασης στην επιφάνεια κάποιου στερεού καταλύτη περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα:

1. Διάχυση των αντιδρώντων από την αέρια φάση στην εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη.
2. Διάχυση των αντιδρώντων από την εξωτερική επιφάνεια προς το εσωτερικό των πόρων του καταλυτικού τεμαχιδίου.
3. Χημική προσρόφηση των αντιδρώντων στα ενεργά καταλυτικά κέντρα.
4. Χημικές αντιδράσεις μεταξύ προσροφημένων αντιδρώντων.



5. Εικρόφηση προσροφημένων προϊόντων.
6. Διάχυση των προϊόντων από το εσωτερικό των πόρων προς την εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη.
7. Διάχυση των προϊόντων από την επιφάνεια προς την αέρια φάση.

### 3.2.1.1 Βασικές έννοιες

Η πιο βασική έννοια στην κατάλυση είναι η **δραστηκότητα**. Τα πιο συνηθισμένα μέτρα καταλυτικής δραστηκότητας είναι η **μετατροπή**, η **ταχύτητα της αντίδρασης**, η **σταθερά ταχύτητας** και η **ενέργεια ενεργοποίησης**. Ένας καταλύτης είναι δραστηκότερος από κάποιον άλλο όταν κάτω από τις ίδιες ακριβώς συνθήκες προκαλεί μεγαλύτερη αύξηση στη μετατροπή, στην ταχύτητα της αντίδρασης και στην σταθερά της ταχύτητας. Το πλεονέκτημα το οποίο παρουσιάζει η μετατροπή ως μέτρο δραστηκότητας είναι ότι προσδιορίζεται αρκετά εύκολα και ότι για τον προσδιορισμό της δεν απαιτείται η γνώση του ακριβούς κινητικού νόμου που ακολουθεί η αντίδραση. Το μειονέκτημα το οποίο παρουσιάζουν και οι τρεις παράμετροι είναι ότι η τιμή τους εξαρτάται από τη θερμοκρασία και συγκεκριμένα αυτές αυξάνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας. Μια άλλη σημαντική ιδιότητα των στερεών καταλυτών είναι η **σταθερότητά** τους ή αλλιώς ο **χρόνος ζωής** τους. Όταν ένας καταλύτης τοποθετηθεί στον αντιδραστήρα αρχικά παρουσιάζει μεγάλη, σχετικά, δραστηκότητα. Με το χρόνο, όπως είναι λογικό, η δραστηκότητά του μειώνεται και στη συνέχεια παραμένει σταθερή. Σ' αυτή τη στάσιμη κατάσταση ο καταλύτης μπορεί να λειτουργήσει για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα. Μετά όμως από αυτό το χρονικό διάστημα, που μπορεί να διαρκεί από λίγες ώρες έως και μερικά χρόνια, η δραστηκότητα του καταλύτη αρχίζει να μειώνεται σημαντικά σε σχέση με την μόνιμη κατάσταση λειτουργίας του [1].

Όσον αφορά την υφή των καταλυτών η πιο βασική ίσως έννοια είναι η ειδική επιφάνεια, η οποία ορίζεται ως η ανά μονάδα βάρους επιφάνεια του καταλύτη και συνήθως εκφράζεται ως τετραγωνικά μέτρα ανά γραμμάριο ( $m^2/g$ ). Η ειδική επιφάνεια των στερεών καταλυτών ποικίλει από λίγα έως μερικές εκατοντάδες τετραγωνικά μέτρα ανά γραμμάριο. Η σχετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια που παρουσιάζουν οι στερεοί καταλύτες οφείλεται στο ότι οι περισσότεροι από αυτούς είναι πορώδη στερεά. Μια άλλη έννοια, επίσης σημαντική, που αφορά τους πορώδεις καταλύτες είναι ο ειδικός όγκος των πόρων, ο οποίος ορίζεται ως ο όγκος των πόρων ανά μονάδα μάζας στερεού και εκφράζεται συνήθως ως κυβικά εκατοστά μέτρα ανά γραμμάριο ( $cm^3/g$ ).

Οι πόροι έχουν κατά κανόνα διάφορα μεγέθη, γι' αυτό ιδιαίτερη σημασία έχει η κατανομή του μεγέθους των πόρων. Αυτή συνήθως περιγράφεται από μια γραφική παράσταση ανάμεσα στο πλήθος των πόρων που έχουν ένα συγκεκριμένο όγκο και στις διάφορες τιμές όγκου. Η ειδική επιφάνεια και η κατανομή του μεγέθους των πόρων συνιστούν κυρίως αυτό που ονομάζουμε υφή των καταλυτών [1].

Στον τομέα της κατάλυσης είναι γνωστό ότι το μέγεθος και η μορφή των τεμαχιδίων από τα οποία πρέπει να αποτελείται ένας καταλύτης εξαρτάται από το μέγεθος και από τον τύπο των αντιδραστών. Συνεπώς καθορίζεται από τις απαιτήσεις της συγκεκριμένης καταλυτικής διεργασίας. Το μέγεθος αυτό κυμαίνεται από λίγα μικρά έως λίγα χιλιοστά του μέτρου και το σχήμα τους μπορεί να είναι σφαιρικό, κυλινδρικό ή ακανόνιστο. Συγκόλληση μικροτεμαχιδίων οδηγεί σε μεγαλύτερα τεμαχίδια. Ανάμεσα στα μικροτεμαχίδια που συνιστούν ένα τεμαχίδιο αφήνονται σχετικά μεγάλοι πόροι ακτίνας 0.1-10μm. Αυτοί αποτελούν ό,τι ονομάζεται μακροπορώδες. Κάθε ένα μικροτεμαχίδιο αποτελείται από ένα σύνολο σωματιδίων, ενώ ανάμεσα στα σωματίδια που συνιστούν ένα μικροτεμαχίδιο παρεμβάλλονται σχετικά μικροί πόροι ακτίνας 10 - 500Å. Αυτοί συνιστούν το μικροπορώδες του καταλύτη. Κάθε σωματίδιο μπορεί να είναι ένας ενιαίος κρύσταλλος ή να αποτελείται από σύνολα κρυσταλλιτών ή μονοκρυστάλλων ανάμεσα στους οποίους παρεμβάλλονται περιοχές άμορφης ή σχεδόν άμορφης ύλης.

Σημαντικό ρόλο στην κατάλυση διαδραματίζει όχι μόνο η υφή αλλά και η δομή των καταλυτών. Εκείνα που συνιστούν τη δομή των καταλυτών είναι: το είδος του μετάλλου, του οξειδίου, του σουλφιδίου και γενικά της ένωσης που είναι ή περιέχει το ενεργό στοιχείο, το σθένος (αν πρόκειται για ιόν) και η συμμετρία του ενεργού συστατικού.

Η καταλυτική ικανότητα σπάνια οφείλεται στο σύνολο των στοιχείων ή ενώσεων που συνιστούν κάποιο στερεό καταλύτη. Κατά κανόνα μια μόνο στερεά φάση είναι υπεύθυνη για την εκδήλωση της καταλυτικής ικανότητας και αυτή ονομάζεται ενεργός φάση. Στην περίπτωση ενός καταλύτη που αποτελείται από ένα απλό μέταλλο η ενεργός φάση είναι τα ίδια τα μεταλλικά στοιχεία. Έχει παρατηρηθεί πολλές φορές ότι η καταλυτική δραστηριότητα που παρουσιάζει μια ενεργός φάση αυξάνει εξαιτίας της παρουσίας κάποιου στοιχείου. Αυτό το στοιχείο ονομάζεται καταλυτικός ενισχυτής. Οι καταλυτικοί ενισχυτές μπορεί να είναι αδρανείς για τη συγκεκριμένη διεργασία ή να παρουσιάζουν κάποια μικρή ενεργότητα. Προστίθενται κατά κανόνα στον καταλύτη σε μικρές ποσότητες, έως και 10% κ.β., κατά τη διάρκεια της παρασκευής. Γενικά υπάρχει μια βέλτιστη ποσότητα ενισχυτή που μεγιστοποιεί την καταλυτική δραστηριότητα.

Στις περισσότερες περιπτώσεις η παρουσία ενός ενισχυτή έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης καθώς και την αύξηση της έντασης και έκτασης της προσρόφησης. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ενισχυτών είναι: (i) τα ιόντα  $\text{La}^{+3}$ ,  $\text{Ce}^{+4}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$  και  $\text{Si}^{+4}$ , τα οποία καθυστερούν σημαντικά τη συσσωμάτωση της  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  [2].

### 3.2.1.2 Στηριζόμενοι καταλύτες

Πολλές φορές ένας καταλύτης με δεδομένη χημική σύσταση παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα, τα οποία είναι: α. πολύ μικρή ειδική επιφάνεια, β. μικρό χρόνο ζωής, γ. μικρή μηχανική αντοχή, δ. ευαισθησία στα δηλητήρια, ε. μικρό μέγεθος σωματιδίων, στ. ακατάλληλο σχήμα και κατανομή μεγέθους πόρων. Συνήθως τα μειονεκτήματα αυτά εξαλείφονται διασπείροντας την ενεργό φάση σ' ένα υλικό, καταλυτικά αδρανές για τη συγκεκριμένη διεργασία, το οποίο έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια, μεγάλη μηχανική αντοχή, θερμική σταθερότητα, κατάλληλο μέγεθος τεμαχιδίων, σχήμα και κατανομή μεγέθους πόρων. Τα υλικά αυτά αποτελούν τα υποστρώματα ή φορείς. Οι καταλύτες που περιέχουν ένα φορέα και μία τουλάχιστον ενεργό φάση ονομάζονται στηριζόμενοι καταλύτες. Τα αποτελέσματα τα οποία συνοδεύουν τη διασπορά της ενεργού φάσης σε κάποιο φορέα είναι τα εξής:

- Αύξηση της επιφάνειας της ενεργού φάσης
- Αύξηση του χρόνου ζωής
- Αύξηση της μηχανικής αντοχής
- Αύξηση της αντίστασης στα δηλητήρια καταλυτών
- Αριστοποίηση του μεγέθους των τεμαχιδίων της μορφής και της κατανομής των πόρων.

Για την επίλυση του προβλήματος της καταλυτικής επιλογής πρέπει πρώτα να τεθούν τα κριτήρια με βάση τα οποία επιλέγονται οι επιθυμητοί καταλύτες [3].

Τα πιο σημαντικά κριτήρια είναι:

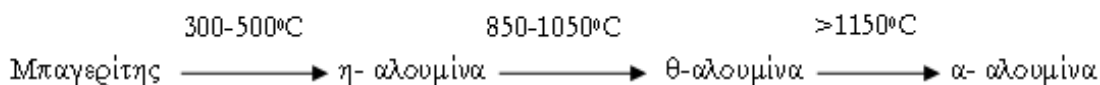
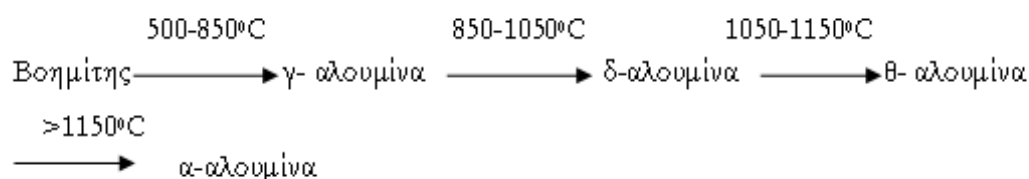
- Η δραστηκότητα
- Η εκλεκτικότητα
- Ο χρόνος ζωής

- Η αντίσταση στα δηλητήρια
- Η προσιτότητα
- Το κόστος παραγωγής
- Η μηχανική αντοχή

Τα δυο τελευταία κριτήρια αναφέρονται κυρίως στους βιομηχανικούς καταλύτες.

### 3.2.1.3 Το υπόστρωμα αλουμίνα ( $Al_2O_3$ )

Η αλουμίνα ( $Al_2O_3$ ), είναι ο πιο κοινός καταλυτικός φορέας. Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι αλουμίνας, οι οποίοι έχουν διαφορετικές κρυσταλλικές δομές, διαφορετικές ειδικές επιφάνειες, διαφορετικές κατανομές μεγέθους πόρων και επιφανειακές οξύτητες. Οι ιδιότητες της αλουμίνας εξαρτώνται από τον τρόπο παρασκευής της, την καθαρότητά της και τη θερμική της κατεργασία. Παρακάτω παρουσιάζονται οι αλλαγές που υφίστανται το μονοένυδρο οξείδιο του αργιλίου, που ονομάζεται βοημίτης, και το αντίστοιχο τριένυδρο οξείδιο, που ονομάζεται μπαγερίτης, μετά από θέρμανση σε διάφορες θερμοκρασίες:

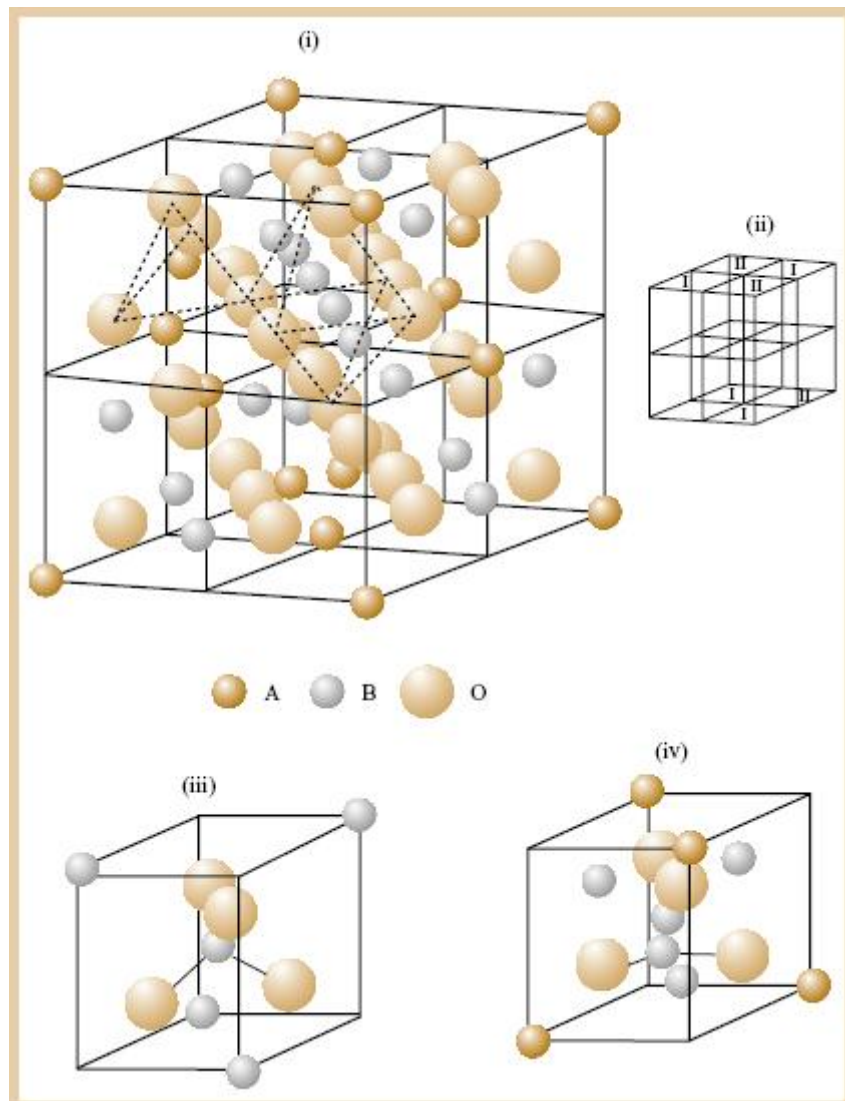


Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, συμβαίνει μια σταδιακή αφυδάτωση της αντίστοιχης δομής. Αυτή προκαλεί μη αντιστρεπτή μείωση της ειδικής επιφάνειας και απώλεια επιφανειακών υδροξυλομάδων, που είναι υπεύθυνες για την οξύτητα *Bronsted* της επιφάνειας. Περαιτέρω θέρμανση προκαλεί πλήρη μετατροπή σε μια άλλη κρυσταλλική δομή, που συνοδεύεται, επίσης, από μείωση της ειδικής επιφάνειας και των επιφανειακών υδροξυλομάδων. Έτσι, ο βοημίτης στους  $500^{\circ}C$  μετατρέπεται σε  $\gamma - Al_2O_3$ , η οποία έχει ειδική επιφάνεια  $100 - 200m^2/g$ .

Γενικά, η συνεχής θέρμανση προκαλεί δομικές αλλαγές, συσσωμάτωση (sintering) κρυσταλλιτών, απώλεια ειδικής επιφάνειας και επιφανειακών υδροξυλομάδων, που ολοκληρώνονται στους 1.150°C, όπου τα παραπάνω υλικά καταλήγουν σε μια δομή με τη μικρότερη ειδική επιφάνεια ( $1 - 5\text{m}^2/\text{g}$ ), την  $\alpha$ - αλουμίνα ( $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Μελέτη της επιφάνεια της αλουμίνας

Η  $\gamma$  - αλουμίνα, είναι ο πιο σημαντικός καταλυτικός φορέας και για ορισμένες αντιδράσεις (π.χ. αφυδατώσεις) ένας αρκετά καλός καταλύτης. Η δομή της είναι αυτή του σπινελίου (spinel structure).

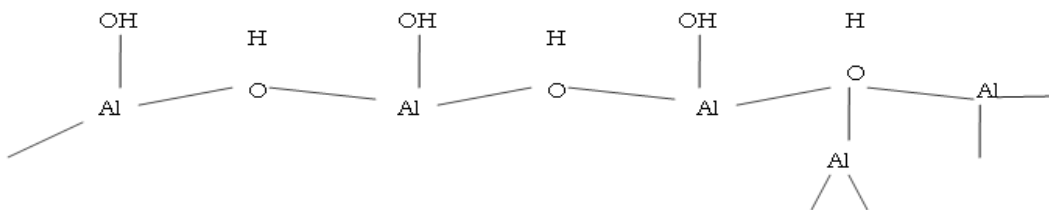


**Σχήμα 3.1:** Η δομή του σπινελίου [4]

Το σπινέλιο έχει το γενικό τύπο  $AB_2O_4$  και η βασική δομική του κυψελίδα, που φαίνεται στο (i), μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από 8 επιμέρους υποκυψελίδες, όπως φαίνεται στο (ii). Οι δύο αυτές διαφορετικές υποκυψελίδες φαίνονται στο (iii) και (iv). Οι θέσεις A είναι τετραεδρικά ενταγμένες, (iii), ενώ οι θέσεις B είναι οκταεδρικά. Στη  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  το 1/3 από τις τετραεδρικές A θέσεις είναι κενές  $\square$  και ο γενικός τους τύπος είναι  $(Al_{0,67}\square_{0,33})_{\text{τετρ}}(Al_2)_{\text{οκτ}}O_4$  ή  $Al_{2,67}O_4$  ή  $Al_2O_3$ . Τα μικροτεμαχίδια της  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  αποτελούνται από κρυσταλλίτες που δείχνουν επιφάνειες με διαφορετική διεύθυνση ιόντων  $Al^{3+}$  και  $O^{2-}$ . Αυτό καθιστά την εικόνα ακόμα πιο περίπλοκη. Παρ' όλα αυτά, μελέτες της επιφάνειας της  $\gamma\text{-αλουμίνας}$  έχουν δείξει ότι όταν εκτεθεί η  $\gamma\text{-αλουμίνα}$  σε υδρατμούς, θα σχηματισθούν πέντε διαφορετικοί τύποι επιφανειακών υδροξυλομάδων. Δύο ακραίες, όπου το οξυγόνο συνδέεται με ένα ιόν  $Al^{3+}$  οκταεδρικής ή τετραεδρικής συμμετρίας, και τρεις γεφυρωμένες, όπου στην πρώτη το οξυγόνο γεφυρώνει ένα τετραεδρικό με ένα οκταεδρικό ιόν  $Al^{3+}$ , στη δεύτερη δύο οκταεδρικά  $Al^{3+}$  και στην τρίτη τρία οκταεδρικά  $Al^{3+}$ .

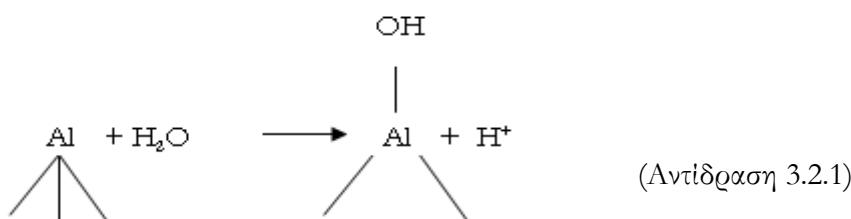
Πλήρης υδροξυλίωση γίνεται όταν βυθιστεί το στερεό οξείδιο στο  $H_2O$  ή όταν εκτεθεί σε υψηλές μερικές πιέσεις υδρατμών και σε θερμοκρασία δωματίου. Επομένως, στην επιφάνεια της  $\gamma\text{-αλουμίνας}$  εκτός από τις όξινες και βασικές θέσεις *Bronsted* εξακολουθούν να υπάρχουν και όξινες και βασικές θέσεις *Lewis*, που συγκροτούνται αντιστοίχως από τα επιφανειακά  $Al^{3+}$  και  $O^{2-}$  τα οποία δεν έχουν υδροξυλιωθεί [4].

Η επιφανειακή δομή της  $\gamma\text{-αλουμίνας}$  παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχήμα:



**Σχήμα 3.2:** Επιφανειακή δομή  $\gamma\text{-αλουμίνας}$

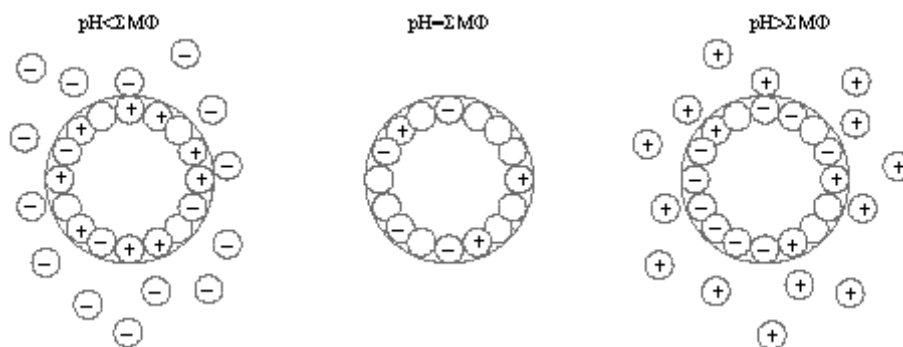
Οι υδροξυλομάδες που συνδέονται με ένα κατιόν έχουν προκύψει από αντίδραση του επιφανειακού κατιόντος με το  $H_2O$ :



Οι γεφυρωμένες υδροξυλομάδες με φορτίο οξυγόνου ίσο προς μηδέν δεν ανταλλάσσουν πρωτόνια με το διάλυμα, επειδή το να έχουν μηδενικό φορτίο είναι κάτι που ευνοείται ενεργειακά. Σε πολύ υψηλά pH ευνοούνται οι ομάδες με αρνητικό φορτίο. Επομένως, σε βασικά διαλύματα η επιφάνεια της  $\gamma$  – αλουμίνας φορτίζεται αρνητικά. Αντίθετα, σε όξινα διαλύματα, όπου ευνοούνται οι επιφανειακές ομάδες με σχετικά υψηλό θετικό φορτίο, η επιφάνεια της  $\gamma$  – αλουμίνας φορτίζεται θετικά. Άρα θα υπάρχει κάποια τιμή pH στην οποία τα θετικά φορτία θα είναι ίσα με τα αρνητικά. Στο pH αυτό, το οποίο ονομάζεται *σημείο μηδενικού φορτίου* (*point of zero charge, pzc*), η επιφάνεια του φορέα εμφανίζεται ηλεκτρικά ουδέτερη. Σε τιμές pH πάνω από το pzc η επιφάνεια της  $\gamma$  – αλουμίνας είναι αρνητικά φορτισμένη, ενώ σε τιμές pH κάτω από το pzc είναι θετικά φορτισμένη. Η τιμή του pzc για τη  $\gamma$  – αλουμίνα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή είναι το επτά (7.0) και προσδιορίστηκε με τη μέθοδο των ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων [2] στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Τμήματος Χημείας στο Πανεπιστημίου Πατρών. Γενικά η τιμή του pzc είναι χαρακτηριστική για ένα οξείδιο και σχετίζεται με την οξύτητα ή τη βασικότητα της επιφάνειάς του [2].

Η διαφασική περιοχή είναι η περιοχή που η επιφάνεια του φορέα έρχεται σε επαφή με το υδατικό διάλυμα. Επομένως, καθώς η επιφάνεια είναι φορτισμένη, αναπτύσσεται μια *ηλεκτρική διπλοστοιβάδα* (*electrical double layer*). Σε pH κάτω από το σημείο μηδενικού φορτίου (ΣΜΦ), όπου η επιφάνεια του φορέα είναι θετικά φορτισμένη, γύρω από αυτή συγκεντρώνονται, εκλεκτικά, αρνητικά ιόντα, προκειμένου να εξουδετερώσουν το φορτίο της επιφάνειας. Στο ΣΜΦ η επιφάνεια είναι ηλεκτρικά ουδέτερη και επομένως δεν αναπτύσσεται ηλεκτρική διπλοστοιβάδα. Αυτό σημαίνει πως τα αρνητικά και θετικά ιόντα του διαλύματος κατανέμονται παντού με τρόπο τυχαίο, ακόμη και σε περιοχές που βρίσκονται πλάι από τις επιφάνειες των σφαιριδίων του φορέα. Τέλος, σε pH πάνω από το ΣΜΦ η εικόνα αντιστρέφεται. Η επιφάνεια φορτίζεται αρνητικά, ενώ στη διαφασική περιοχή συγκεντρώνονται εκλεκτικά θετικά ιόντα.

Το παρακάτω Σχήμα παριστάνει τη διαφασική περιοχή «τεμαχιδίου φορέα – υδατικού διαλύματος» σε τρεις περιοχές pH (με το ΣΜΦ συμβολίζεται το σημείο μηδενικού φορτίου).



**Σχήμα 3.3:** Διαφασική περιοχή «τεμαχιδίου φορέα – υδατικού διαλύματος» σε τρεις περιοχές pH [2]

#### 3.2.1.4 Κριτήρια επιλογής καταλυτικών τεμαχιδίων

Η επιλογή τόσο του σχήματος όσο και του μεγέθους, που θα πρέπει να έχουν τα τεμαχίδια ενός καταλύτη γίνεται με βάση τους παρακάτω στόχους: (α) την εξασφάλιση της ευκολότερης πρόσβασης των αντιδρώντων μορίων στην επιφάνεια των πόρων που βρίσκεται ακόμη και στο κέντρο των μικροτεμαχιδίων, στο εσωτερικό των τεμαχιδίων, (β) τη διευκόλυνση της ροής του ρεύματος των αντιδρώντων μέσα από την καταλυτική κλίνη, (γ) την αύξηση της αντοχής των τεμαχιδίων σε θραύση και τριβές, και (δ) τη μείωση του κόστους παραγωγής. Δυστυχώς, όλοι οι παραπάνω στόχοι δεν μπορούν να ικανοποιηθούν ταυτόχρονα. Είναι κατανοητό ότι πολύ μικρά τεμαχίδια θα δημιουργούσαν μια πολύ πυκνή καταλυτική κλίνη, η οποία θα προκαλούσε σημαντική πτώση πίεσης από την είσοδο ως την έξοδο του αντιδραστήρα. Αυτό θα είχε ως συνέπεια: (α) την ανάγκη εφοδιασμού του αντιδραστήρα με δαπανηρά συστήματα άντλησης ή συμπίεσης του αντιδρώντος ρευστού, (β) τη διεξαγωγή της αντίδρασης κάτω από πολύ διαφορετικές συνθήκες πίεσης στα δύο άκρα του αντιδραστήρα με, πιθανώς, μη επιθυμητά αποτελέσματα όσον αφορά την ταχύτητα ή/και την εκλεκτικότητα της διεργασίας. Από την άλλη μεριά, η χρήση μικρών τεμαχιδίων καταλύτη εξασφαλίζει την πολύ εύκολη πρόσβαση των αντιδρώντων μορίων στο εσωτερικό τους και την πλήρη αξιοποίηση όλης της δραστηκής επιφάνειάς τους [3].

#### 3.2.1.5 Η τεχνική του εμποτισμού

Η εναπόθεση των διαφόρων φάσεων πάνω σε κάποιο φορέα-υπόστρωμα γίνεται συνήθως με εμποτισμό (*impregnation*). Υιοθετώντας την τεχνική αυτή εμβαπτίζουμε το φορέα σε ένα διάλυμα χημικής ένωσης που περιέχει το δραστικό στοιχείο. Κατά τη διάρκεια του εμποτισμού το διάλυμα μεταφέρεται στο εσωτερικό του φορέα γεμίζοντας τους πόρους του. Τη μεταφορά του διαλύματος στους πόρους του φορέα ακολουθεί η εναπόθεση της στηριγμένης φάσης στην εσωτερική του επιφάνεια.



Αν υποθέσουμε ότι ανάμεσα στην επιφάνεια του φορέα και στη διαλελυμένη ουσία δεν ασκούνται κάποιες ειδικές αλληλεπιδράσεις, που θα προκαλούσαν εναπόθεσή της κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης, η εναπόθεση γίνεται κατά το στάδιο της ξήρανσης που ακολουθεί την εμβάπτιση. Αυτό συμβαίνει επειδή κατά το στάδιο της ξήρανσης μειώνεται προοδευτικά ο όγκος του διαλύματος που βρίσκεται μέσα στους πόρους του φορέα. Αυξάνεται επομένως η συγκέντρωσή του, με αποτέλεσμα να αρχίζει η καθίζηση της διαλελυμένης ουσίας στην εσωτερική επιφάνεια του φορέα, μετά από μια κρίσιμη τιμή υπερκορεσμού. Η εναπόθεση μέσω καθίζησης στο στάδιο της ξήρανσης πραγματοποιείται στο εργαστήριο με δύο ιδιαίτερες τεχνικές, τον ξηρό εμπότισμό (*dry impregnation*) και τον υγρό εμπότισμό (*wet impregnation*). Ακολουθώντας μια συνηθισμένη εκδοχή του υγρού εμπότισμού (*wet impregnation*) εμβάπτιζουμε το φορέα σε όγκο διαλύματος της πρόδρομης ένωσης πολύ μεγαλύτερο από τον όγκο των πόρων του φορέα, χρησιμοποιώντας μια σφαιρική φιάλη, την οποία εν συνεχεία προσαρμόζουμε σε έναν περιστρεφόμενο εξάτμιστήρα. Ακολουθεί η εξάτμιση του διαλύματος υπό συνεχή περιστροφή. Κατά τη διάρκεια, ωστόσο, της ξήρανσης που ακολουθεί τον υγρό εμπότισμό, η υγρή φάση κινείται στο πορώδες σύστημα προς τις ξηρές περιοχές των πόρων μεταφέροντας προφανώς διαλελυμένη ουσία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια μάλλον ανομοιόμορφη κατανομή κρυσταλλινών στηριγμένης φάσης, τόσο σε ό,τι αφορά το μέγεθός τους όσο και σε ό,τι αφορά τα σημεία της εναπόθεσής τους.

Βασικοί στόχοι της θέρμανσης μετά την ξήρανση, που γίνεται συνήθως στον αέρα και σε κάποιες περιπτώσεις παρουσία ορισμένων αερίων (π.χ.  $H_2$ ), είναι η απόκτηση σταθεράς υψής (ειδική επιφάνεια, κατανομή μεγέθους πόρων) αμετάβλητης κατά τη διάρκεια της καταλυτικής λειτουργίας, καθώς και ο σχηματισμός της δραστηκής φάσης. Σε ορισμένες περιπτώσεις προηγείται η θέρμανση στον αέρα, οπότε σχηματίζεται η πρόδρομη οξειδική φάση και ακολουθεί η θέρμανση σε ειδική ατμόσφαιρα για το σχηματισμό της δραστηκής φάσης, για παράδειγμα για το σχηματισμό μετάλλου. Το παραγόμενο στερεό μετά τη θέρμανση εξαρτάται από την κρυσταλλική φάση του πρόδρομου ιζήματος.

### 3.2.1.6 Η τεχνική της ισορροπίας εναπόθεσης-διάθησης (*edf*)

Το pH αποτελεί μια πολύ σημαντική παράμετρο, η μεταβολή της οποίας μας επιτρέπει να μεταβάλλουμε κατά βούληση τόσο τη σχετική συγκέντρωση των επιφανειακών ομάδων των φορέων, όσο και τη σχετική συγκέντρωση των διαφορετικών ειδών ιόντων του δραστηκού στοιχείου μέσα στο διάλυμα εμπότισμού, με τελικό στόχο την αύξηση της συγκέντρωσης του δραστηκού στοιχείου στην επιφάνεια του φορέα.

Ωστόσο, το εύρος μεταβολής του pH περιορίζεται από το ότι σε ορισμένα pH μπορεί να έχουμε καθίζηση φάσεων του δραστικού στοιχείου ή και εκτεταμένη διάλυση της επιφάνειας του φορέα. Έτσι, πριν επιλεγεί το pH στο οποίο θα πραγματοποιηθεί η εναπόθεση, θα πρέπει να ελεγχθεί η πιθανότητα καθίζησης φάσεων του δραστικού στοιχείου και τη διαλυτότητα του φορέα σε διάφορα pH. Εκτός από το pH δύο ακόμη παράμετροι είναι δυνατό να ρυθμίζουν την ποσότητα του δραστικού στοιχείου που εναποτίθεται μέσω προσρόφησης ή αντίδρασης με επιφανειακές ομάδες του φορέα: η συγκέντρωση του δραστικού στοιχείου στο διάλυμα εμποτισμού και ο χρόνος παραμονής του φορέα μέσα στο διάλυμα αυτό.

Συμπερασματικά, επιλέγοντας το κατάλληλο pH, χρησιμοποιώντας ένα αραιό διάλυμα εμποτισμού με σχετικά μεγάλο όγκο και αφήνοντάς το για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα με το φορέα, συνήθως υπό ανάδευση, επιτυγχάνεται η εναπόθεση σημαντικής ποσότητας δραστικού στοιχείου μέσω προσρόφησης ή αντίδρασης. Εμποτίζουμε το φορέα σε ένα διάλυμα πολύ μεγάλου όγκου, το οποίο, αν και είναι σχετικά αραιό, περιέχει μεγάλη ποσότητα του δραστικού στοιχείου, έτσι που πρακτικά η συγκέντρωσή του να μην μεταβάλλεται κατά την εναπόθεση. Έτσι, καθώς το διάλυμα εμποτισμού είναι αραιό, η ποσότητα του διαλύματος που απομένει μέσα στους πόρους του φορέα μετά τη διήθηση περιέχει εξαιρετικά μικρή ποσότητα δραστικού στοιχείου. Μόνον αυτή η μικρή ποσότητα αποτίθεται μέσω καθίζησης κατά το στάδιο της ξήρανσης που ακολουθεί τη διήθηση. Τα παραπάνω συνιστούν τα βασικά βήματα της τεχνικής που ονομάζεται *ισορροπία εναπόθεσης – διήθησης (equilibrium deposition – filtration, EDF)*. Η παραπάνω τεχνική αναφέρεται συχνά και ως *ισορροπία προσρόφησης (equilibrium adsorption)* [2].

Με την τεχνική της ισορροπίας εναπόθεσης – διήθησης επιτυγχάνεται κατ' αρχήν μονοστρωματική ή σχεδόν μονοστρωματική εναπόθεση. Βέβαια τα στηριγμένα χημικά είδη, κυρίως κατά το στάδιο της θέρμανσης στον αέρα που ακολουθεί την ξήρανση, μετακινούμενα μέσω μηχανισμού επιφανειακής διάχυσης σχηματίζουν στηριγμένους κρυσταλλίτες. Συνήθως όμως οι σχηματιζόμενοι κρυσταλλίτες έχουν πολύ μικρό μέγεθος (*νανοκρυσταλλίτες*). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα *την επίτευξη πολύ υψηλής διασποράς*, η οποία, ορίζεται ως η επιφάνεια των κρυσταλλιτών (δραστική επιφάνεια) ανά μονάδα μάζας τους.

Αν μάλιστα μεγιστοποιήσουμε την ποσότητα του δραστικού στοιχείου που εναποτίθεται, θα επιτευχθεί και η ζητούμενη, τελικώς, μεγιστοποίηση της δραστικής επιφάνειας του καταλύτη.

### 3.2.1.7 Μακροκατανομές της δραστηκής φάσης

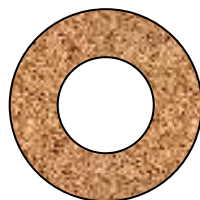
Η δραστηκή φάση αποτελεί συνήθως το ακριβότερο συστατικό ενός στερεού καταλύτη. Συχνά, για να την προφυλάξουμε από φαινόμενα δηλητηρίασης ή απώλειάς της λόγω τριβών και να αυξήσουμε έτσι το χρόνο ζωής των καταλυτών, δεν τη διασπείρουμε ομοιόμορφα σε όλο τον όγκο του καταλυτικού τεμαχιδίου. Η προφύλαξη της δραστηκής φάσης από φαινόμενα δηλητηρίασης ή απώλειας λόγω τριβών δεν είναι ο μόνος λόγος υιοθέτησης μιας συγκεκριμένης κατανομής της στη μάζα του καταλύτη. Έχει αποδειχθεί ότι η επιλογή κατάλληλης κατανομής μπορεί να επηρεάσει την εκλεκτικότητα μιας διεργασίας αυξάνοντας την απόδοση ως προς ένα επιθυμητό προϊόν. Αυτό συμβαίνει συνήθως όταν η διεργασία περιλαμβάνει περισσότερες από μία παράλληλες ή διαδοχικές καταλυτικές αντιδράσεις. Ανάλογα, λοιπόν, με τις ιδιαιτερότητες κάθε καταλυτικής διεργασίας συναντούμε στερεούς καταλύτες με διάφορες κατανομές δραστηκής φάσης στα τεμαχίδια τους ή στα τοιχώματα των μονόλιθων. Έτσι, για παράδειγμα, σ' ένα κυλινδρικό τεμαχίδιο καταλύτη μπορούμε να διακρίνουμε τις ακόλουθες μακροκατανομές:

- *Ομοιόμορφη κατανομή δραστηκής φάσης*, όπου η δραστηκή φάση κατανέμεται ομοιόμορφα σε όλο τον όγκο κάθε καταλυτικού τεμαχιδίου (uniform distribution).
- *Εξωτερική κατανομή δραστηκής φάσης*, όπου η δραστηκή φάση βρίσκεται στο εξωτερικό μέρος κάθε καταλυτικού τεμαχιδίου (egg – shell distribution).
- *Ενδιάμεση περιφερειακή κατανομή δραστηκής φάσης*, όπου η δραστηκή φάση βρίσκεται σε έναν ενδιάμεσο φλοιό κάθε καταλυτικού τεμαχιδίου (egg – white distribution).
- *Κεντρική κατανομή δραστηκής φάσης*, όπου η δραστηκή φάση βρίσκεται στην περιοχή γύρω από το κέντρο κάθε καταλυτικού τεμαχιδίου (egg – yolk distribution).

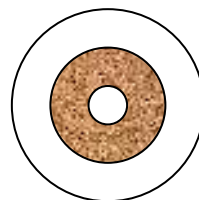
Οι διάφοροι τύποι κατανομών της δραστηκής φάσης στους στερεούς καταλύτες παρουσιάζονται παρακάτω:



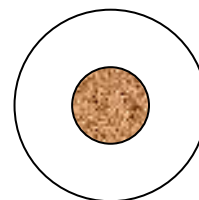
I. Ομοιόμορφη κατανομή



II. Περιφερειακή κατανομή



III. Ενδιάμεση Περιφερειακή κατανομή



IV. Κεντρική κατανομή

Για την επίτευξη οποιασδήποτε κατανομής χρησιμοποιούμε μια από τις τεχνικές εμποτισμού συμπεριλαμβανομένης και της «ισορροπίας εναπόθεσης – διήθησης». Οποιαδήποτε τεχνική εμποτισμού και αν επιλέξουμε η μεταφορά του διαλύματος εμποτισμού προς το εσωτερικό των τεμαχιδίων γίνεται μέσα από τους τριχοειδείς πόρους του φορέα και κάτω από την επίδραση τριχοειδών δυνάμεων. Στην περίπτωση, βέβαια, που ακολουθήσουμε την τεχνική της «ισορροπίας εναπόθεσης – διήθησης», όπου η εναπόθεση γίνεται πρακτικά κατά το στάδιο εμποτισμού, η μακροκατανομή που επιτυγχάνουμε κατά το στάδιο αυτό δεν μεταβάλλεται ουσιαστικά κατά την ξήρανση.

Η προσπάθεια παρασκευής καταλυτών με ανομοιόμορφες κατανομές επικεντρώθηκε αρχικά στους καταλύτες Pt/γ – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και επεκτάθηκε σιγά – σιγά και σε άλλα καταλυτικά συστήματα. Στα πλαίσια της προσπάθειας αυτής αναπτύχθηκαν ορισμένα θεωρητικά μοντέλα για την πρόβλεψη τέτοιων κατανομών, όπως περιγράφεται στο επόμενο κεφάλαιο της διατριβής. Ένα θεωρητικό μοντέλο πρόβλεψης των μακροκατανομών δραστικής ουσίας σε γ-αλουμίνα αναπτύχθηκε στην παρούσα διατριβή και περιγράφεται λεπτομερώς στο κεφάλαιο 4.

### 3.2.2 Παρασκευή φορέων και καταλυτών

#### 3.2.2.1 Το υπόστρωμα (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) του καταλυτικού συστήματος

Ο εμπορικός φορέας (Alumina Exdrudates HDS-000-1.5mm) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή ήταν η **γ-αλουμίνα** της εταιρίας AKZO σε μορφή κυλινδρικών τεμαχιδίων (pellets) με τα ακόλουθα φυσικά χαρακτηριστικά:

**Πίνακας 3.1:** Φυσικά χαρακτηριστικά του εμπορικού φορέα γ-αλουμίνα της εταιρίας AKZO

Ακτίνα (R)	$1.58 \cdot 10^{-3}$	m
Μέση ακτίνα των πόρων ( <i>a</i> )	$7.8 \cdot 10^{-9}$	m
Ειδική επιφάνεια ( <i>S<sub>BET</sub></i> )	281	m <sup>2</sup> /g
Πυκνότητα κλίνης ( <i>ρ<sub>B</sub></i> )	$5.7 \cdot 10^5$	gr/m <sup>3</sup>
Όγκος των πόρων ( <i>V<sub>p</sub></i> )	0.65	mL/g
Μέσο μήκος ( <i>L</i> )	5.2	mm

Τα κυλινδρικά τεμαχίδια της αλουμίνας πριν τη χρήση τους για την παρασκευή των καταλυτικών συστημάτων υπέστησαν πύρωση στους 800°C, σε ατμόσφαιρα αέρα για 5 ώρες.

### 3.2.2.2 Παρασκευή του υποστρώματος $CeO_2-Al_2O_3$

Το υπόστρωμα  $CeO_2/Al_2O_3$  παρασκευάστηκε εμποτίζοντας τα κυλινδρικά τεμαχίδια της αλουμίνας,  $Al_2O_3$  ( $W_{αλουμίνας} = 10g$ , ειδικός όγκος των πόρων  $V_p = 0.65 mL/g$ ) σε 100mL υδατικού διαλύματος της πρόδρομης νιτρικής ένωσης ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) της εταιρίας Sigma-Aldrich.

Το όλο διάλυμα παρέμεινε σε συνεχή ανάδευση υπό κενό για 4 ώρες στους  $60^\circ C$ , σε συσκευή περιστροφικού εξατμιστήρα (rotary evaporator), μέχρι την πλήρη απομάκρυνση του νερού. Στη συνέχεια, το υλικό υποβλήθηκε σε ξήρανση για 24 ώρες σε θερμοκρασία  $120^\circ C$  και ακολούθησε πύρωση στους  $800^\circ C$ , σε ατμόσφαιρα αέρα για 5 ώρες. Παρασκευάστηκαν δυο διαφορετικά υποστρώματα με διαφορετική κατά βάρος περιεκτικότητα σε οξείδιο του δημητρίου ( $CeO_2$ ), η οποία αναμένεται να είναι ίση με 10 και 20% αντίστοιχα.

### 3.2.2.3 Παρασκευή στηριζόμενων καταλυτών νικελίου με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού

Η παρασκευή των υποστηριζόμενων καταλυτών νικελίου σε υπόστρωμα αλουμίνα ( $Al_2O_3$ ) και  $CeO_2-Al_2O_3$  έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού (wet impregnation), χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση ένυδρο άλας νικελίου ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) της εταιρίας Fluka. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: Προ-ζυγισμένη ποσότητα φορέα ( $W_{φορέα} = 10g$ ) προστίθεται σε 100mL υδατικού διαλύματος άλατος του μετάλλου υπό συνεχή ανάδευση, σε θερμοκρασία  $60^\circ C$ , για περίπου 4 ώρες μέχρις ότου να επιτευχθεί πλήρης απομάκρυνση του νερού. Στη συνέχεια, το υλικό υποβάλλεται σε ξήρανση στους  $120^\circ C$  για 24 ώρες και σε πύρωση στον αέρα στους  $800^\circ C$  για 5 ώρες για το σχηματισμό της πρόδρομης οξειδικής φάσης.

### 3.2.2.4 Παρασκευή μακροκατανομών νικελίου με την «συνδυασμένη μέθοδο *edf-wet*»

Με στόχο την παρασκευή μακροκατανομών της δραστηκής φάσης (νικέλιο) χρησιμοποιήθηκε μια τροποποίηση της μεθόδου *edf* σε συνδυασμό με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, που έχουν ήδη περιγραφεί στα υποκεφάλαια 3.2.1.5 και 3.2.1.6. Η τροποποίηση εστιάζεται στο γεγονός ότι η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε σε διαφορετικές τιμές pH, ενώ έπειτα από παραμονή σε αυτές τις τιμές για εξισορρόπηση ακολούθησε εξάτμιση του διαλύτη σε περιστροφικό εξατμιστήρα και όχι διήθηση όπως αναφέρεται στην πορεία της μεθόδου. Συγκεκριμένα η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των συγκεκριμένων δειγμάτων ήταν η εξής:

Σε 100mL διαλύματος  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0.1M, προστίθεται η υπολογιζόμενη ποσότητα σε γραμμάρια του άλατος νιτρικού νικελίου (ανάλογα με το ποσοστό του νικελίου που επιθυμούμε να εναποθέσουμε κάθε φορά) σε διπλότοιχο δοχείο των 250mL. Ρυθμίζεται το pH με προσθήκη διαλύματος πυκνής  $\text{NH}_3$ . Έπειτα από τη σταθεροποίηση του pH, προστίθενται τα τεμαχίδια της αλουμίνας αυξάνοντας ταυτόχρονα την ανάδευση στο σύστημα. Ρυθμίζεται το pH με προσθήκη  $\text{NH}_3$  και ακολουθεί παραμονή σε αυτό το pH με συνεχή ρύθμισή του για 2.5 ώρες. Ακολουθεί **εξάτμιση** του νερού στον περιστροφικό εξάτμιστήρα στους  $60^\circ\text{C}$  για 4 ώρες, ξήρανση στους  $120^\circ\text{C}$  για 24 ώρες και πύρωση στον αέρα στους  $800^\circ\text{C}$  για 5 ώρες.

Η «συνδυασμένη μέθοδος *edf-wet*» χρησιμοποιήθηκε σε δύο διαφορετικές τιμές του pH και για δυο διαφορετικά ποσοστά της δραστηκής φάσης.

1. Σε  $\text{pH}=7.0$ , δηλαδή ίσο με το σημείο μηδενικού φορτίου του φορέα που χρησιμοποιήθηκε, όπου η επιφάνεια του φορέα εμφανίζεται ως ηλεκτρικά ουδέτερη. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [2], στο ΣΜΦ η επιφάνεια είναι ηλεκτρικά ουδέτερη και επομένως δεν αναπτύσσεται ηλεκτρική διπλοστοιβάδα. Αυτό σημαίνει πως τα αρνητικά και τα θετικά ιόντα του διαλύματος κατανέμονται παντού με τρόπο τυχαίο, ακόμη και σε περιοχές που βρίσκονται πλάι από τις επιφάνειες των τεμαχιδίων του φορέα, με αποτέλεσμα οι θετικά και οι αρνητικά φορτισμένες θέσεις να εξισορροπούνται.

2. Σε  $\text{pH}=4.5$ , δηλαδή χαμηλότερο από το σημείο μηδενικού φορτίου του φορέα που χρησιμοποιήθηκε, όπου η επιφάνεια του φορέα εμφανίζεται ως θετικά φορτισμένη και γύρω από αυτή συγκεντρώνονται, εκλεκτικά, αρνητικά ιόντα, προκειμένου να εξουδετερώσουν το φορτίο της επιφάνειας.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι πριν επιλεγεί το pH στο οποίο θα πραγματοποιηθεί η εναπόθεση, θα πρέπει να ελεγχθεί η πιθανότητα καθίζησης φάσεων του δραστηκού στοιχείου, δεν μπορούμε στη συγκεκριμένη περίπτωση να υπερβούμε την τιμή 7.0 στην κλίμακα του pH, αφού πάνω από αυτή την τιμή αρχίζει η καθίζηση φάσεων του νικελίου ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ). Για το λόγο αυτό επιλέγεται η μέγιστη τιμή του pH που στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι ίση με το σημείο μηδενικού φορτίου του φορέα που χρησιμοποιήθηκε, στην οποία τα θετικά φορτία στην επιφάνεια θα είναι ίσα με τα αρνητικά ( $\text{pH}=7.0$ ) και μια χαμηλότερη τιμή, στην οποία θεωρητικά δεν ευνοείται η προσρόφηση θετικών ιόντων του νικελίου στην θετικά φορτισμένη επιφάνεια της αλουμίνας ( $\text{pH}=4.5$ ).

Τα ποσοστά του νικελίου που χρησιμοποιήθηκαν στους καταλύτες που προέκυψαν με την παραπάνω μέθοδο ήταν 7 και 15% κ.β. Συνολικά οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 3.2:** Καταλύτες με διαφορετικές μεθόδους παρασκευής

Καταλύτης	% κ.β. σε Ni	Υπόστρωμα	Μέθοδος παρασκευής
7%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet	7	γ-αλουμίνα	Υγρός εμποτισμός
6%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -edf (7)	6	γ-αλουμίνα	Συνδυασμένη μέθοδος edf-wet (pH=7.0)
15%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet	15	γ-αλουμίνα	Υγρός εμποτισμός
16%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -edf(7)	16	γ-αλουμίνα	Συνδυασμένη μέθοδος edf-wet (pH=7.0)
15%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -edf(4.5)	15	γ-αλουμίνα	Συνδυασμένη μέθοδος edf-wet (pH=4.5)
7%Ni/10%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet	7	10%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Υγρός εμποτισμός
7%Ni/20%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet	7	20%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Υγρός εμποτισμός

### 3.3 Τεχνικές χαρακτηρισμού φορέων και καταλυτών

#### 3.3.1 Μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας – Μέθοδος BET

Η ειδική επιφάνεια και η πορώδης υφή των στηριγμένων καταλυτών καθορίζονται από τις αντίστοιχες ιδιότητες των φορέων τους. Οι ιδιότητες αυτές είναι πολύ σημαντικές για την καταλυτική τους συμπεριφορά, επειδή:

- Καθορίζουν τον αριθμό των δραστικών θέσεων των καταλυτών. Το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας των στερεών καταλυτών, όπου βρίσκονται οι δραστικές θέσεις, οφείλεται στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων τους, η οποία καθορίζεται από τον αριθμό και το μέγεθος των πόρων που διαθέτει ένας στερεός καταλύτης. Πολλοί και μικροί πόροι δημιουργούν μεγάλη ειδική επιφάνεια.
- Επηρεάζουν την ταχύτητα της μεταφοράς των αντιδρώντων προς την εσωτερική καταλυτική επιφάνεια.

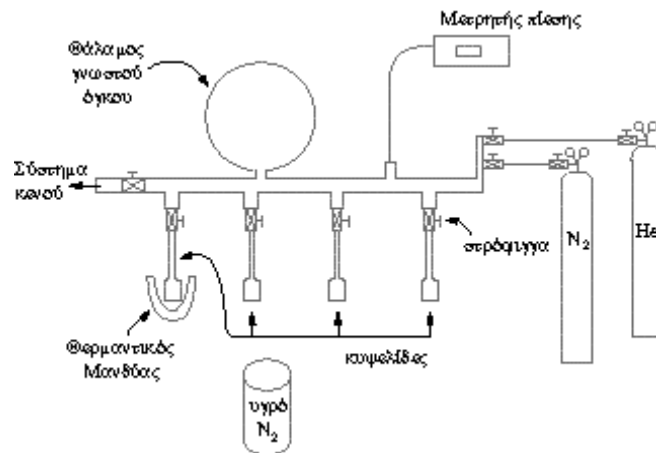
Μια καθιερωμένη διαδικασία προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας, του πορώδους και της κατανομής μεγέθους πόρων πορωδών στερεών με επιφάνειες μεγαλύτερες από  $2\text{m}^2/\text{g}$  βασίζεται στη φυσική προσρόφηση ενός αδρανούς αερίου, συνήθως αζώτου, πάνω στην επιφάνεια τους σε θερμοκρασία υγρού αζώτου. Κάθε προσροφημένο μόριο καλύπτει στην επιφάνεια του πορώδους υλικού εμβαδόν ίσο με τη διατομή του. Η προσρόφηση ενός αερίου στην επιφάνεια ενός στερεού σε σταθερή θερμοκρασία περιγράφεται από την αντίστοιχη ισόθερμο προσρόφησης. Οι ισόθερμοι προσρόφησης είναι διαγράμματα της ποσότητας του αερίου που προσροφάται σε κατάσταση ισορροπίας ως συνάρτηση της σχετικής του πίεσης  $P/P_0$ , σε σταθερή θερμοκρασία ( $P$  είναι η πίεση ισορροπίας και  $P_0$  είναι η τάση ατμών του αερίου στη θερμοκρασία του πειράματος). Η ποσότητα του προσροφούμενου αερίου εκφράζεται συνήθως σε μονάδα μάζας (g) ή όγκου ανοιγμένου σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (STP).

Ο προσδιορισμός της ολικής ειδικής επιφάνειας των φορέων και των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με φυσική ρόφηση  $\text{N}_2$  σε θερμοκρασία υγρού αζώτου ( $-196^\circ\text{C}$ ), με τη μέθοδο B.E.T. (Brunauer, Emmet, Teller). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η συσκευή *Micromeritics Tristar* με συσκευή προετοιμασίας δειγμάτων του τύπου *Micromeritics VacPrep061 Sample Degas System* [5].

Η πειραματική διαδικασία προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας ενός καταλύτη απαιτεί ακριβή ζύγιση ενός δείγματος αυτού και προσδιορισμό του όγκου του αζώτου που προσροφάται στην επιφάνεια του δείγματος σε διαφορετικές πιέσεις, που μπορεί να γίνει με τη βοήθεια είτε μιας στατικής είτε μιας δυναμικής μεθόδου. Η πειραματική διάταξη για την εφαρμογή της στατικής μεθόδου BET παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.4 και αποτελείται από:

- Ένα θάλαμο γνωστού όγκου.
- Μια γυάλινη κυψελίδα στην οποία τοποθετείται το δείγμα.
- Θερμαντικό μαντύα για τη θέρμανση της κυψελίδας.
- Σύστημα παροχής αζώτου, ηλίου ή / και άλλων αδρανών αερίων προς τον θάλαμο.
- Μετρητή πίεσης.
- Σύστημα κενού.
- Δοχείο dewar με υγρό άζωτο.





**Σχήμα 3.4:** Σχηματική διάταξη συσκευής μέτρησης ειδικών επιφανειών [2]

Μετά την τοποθέτηση του δείγματος σε προζυγισμένη κυψελίδα και τη σύνδεσή της με το θάλαμο του συστήματος τοποθετείται γύρω της ο θερμαντικός μανδύας και ακολουθεί απαέρωση με τη βοήθεια του συστήματος κενού σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία (150 – 200°C). Αυτή η διαδικασία έχει ως στόχο τον καθαρισμό της επιφάνειας του δείγματος από τυχόν προσροφημένα αέρια. Το άκρο της κυψελίδας βυθίζεται σε υγρό άζωτο και στη συνέχεια εισάγεται στο θάλαμο του οργάνου ήλιο και καταγράφεται η πίεσή του με κλειστή τη στροφήγγο μεταξύ θαλάμου και κυψελίδας δείγματος. Ανοίγοντας τη στροφήγγο το ήλιο περνά και στο χώρο της κυψελίδας του δείγματος και από την πτώση πίεσης που παρατηρείται στο χώρο του θαλάμου προσδιορίζεται ο κενός όγκος της. Το ήλιο απομακρύνεται με τη βοήθεια του συστήματος κενού. Η στροφήγγο κλείνει και στο θάλαμο εισάγεται άζωτο. Αφού καταγραφεί η πίεσή του, ανοίγει και πάλι η στροφήγγο που συνδέει την κυψελίδα με το θάλαμο. Ένα μέρος του αζώτου που θα εισέλθει στην κυψελίδα προσροφάται στην επιφάνεια του δείγματος. Ο όγκος του μπορεί να υπολογιστεί εύκολα, καθώς γνωρίζουμε πλέον τον κενό όγκο της κυψελίδας και μπορούμε να μετρήσουμε την πίεση του συστήματος μετά την αποκατάσταση ισορροπίας. Επαναλαμβάνοντας τη διαδικασία για δύο ακόμη τιμές πίεσης αζώτου μπορούμε να έχουμε τα πειραματικά δεδομένα που μας χρειάζονται για να προσδιορίσουμε την επιφάνεια του δείγματος. Τέλος, απομακρύνοντας την κυψελίδα με το δείγμα από το όργανο μπορούμε να την ζυγίσουμε με ακρίβεια αφαιρώντας το βάρος που είχαμε ζυγίσει πριν από την τοποθέτηση του δείγματος και να προσδιορίσουμε την ειδική του επιφάνεια.

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων γίνεται με χρήση της εξίσωσης των τελείων αερίων. Με αυτό τον τρόπο υπολογίζονται για τις διάφορες τιμές των πιέσεων ισορροπίας,  $P$ , του  $N_2$ , οι αντίστοιχες τιμές των όγκων,  $V$ , του ροφημένου  $N_2$ . Τα αποτελέσματα αυτά αντικαθίστανται στην εξίσωση B.E.T [2]:

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (3.3.1)$$

$P$ : η πίεση ισορροπίας του  $N_2$ ,

$P_0$ : η πίεση κορεσμού του  $N_2$  στη θερμοκρασία του πειράματος,

$V$ : ο όγκος του ροφημένου αερίου στην πίεση  $P$ ,

$V_m$ : ο ροφημένος όγκος του αερίου που αντιστοιχεί σε μονοστιβαδική κάλυψη και

$C$ : σταθερά που εξαρτάται από τις θερμοότητες ρόφησης,  $Q_1$ , και υγροποίησης,  $Q_2$ , του αερίου ( $C = \exp(Q_1 - Q_2)/RT$ ).

Όταν η εξίσωση B.E.T. ικανοποιείται, το διάγραμμα του  $P/V(P_0-P)$  συναρτήσει του  $P/P_0$  παρέχει μια ευθεία με κλίση  $A = (C-1)/V_m \cdot C$  και τεταγμένη επί την αρχή  $B = 1/V_m \cdot C$ . Συνδυάζοντας τις δύο αυτές σχέσεις μπορεί να υπολογιστεί ο ροφημένος όγκος  $V_m$ :

$$V_m = \frac{1}{A+B}, \text{ cm}^3 / \text{g} \quad (3.3.2)$$

Στη συνέχεια με τη βοήθεια της σχέσης (3.3.3) υπολογίζουμε την ειδική επιφάνεια του καταλύτη (SSA).

$$SSA = \frac{\sigma \cdot V_m \cdot N_A}{V_M \cdot m}, \text{ m}^2 / \text{g} \quad (3.3.3)$$

Στην παραπάνω σχέση με  $\sigma$  συμβολίζουμε τη διατομή του μορίου του αζώτου ( $16.2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 = 16.2 \text{ \AA}^2$ ), με  $N_A$  τον αριθμό του Avogadro, με  $V_M$  τον γραμμομοριακό όγκο των αερίων και με  $m$  τη μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα.

### 3.3.2 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Μία από τις βασικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την αναγνώριση κρυσταλλικών ουσιών είναι η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων-X κόνεως. Κάθε κρυσταλλικό στερεό έχει το δικό του χαρακτηριστικό τύπο διαγράμματος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν «δακτυλικό αποτύπωμα» για την αναγνώρισή του. Οι τύποι αποτυπωμάτων των πιο γνωστών ανόργανων στερεών συμπεριλαμβάνονται σε μια ανανεωμένη έκδοση του Αρχείου Περιθλάσεων Κόνεων. Χρησιμοποιώντας την κατάλληλη διαδικασία αναζήτησης οι άγνωστες ουσίες μπορούν να αναγνωριστούν γρήγορα και αδιαμφισβήτητα.

Οι ακτίνες-X συνίστανται από ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος μεταξύ  $10^{-7}$  και  $10^{-9}$  cm. Παράγονται όταν ηλεκτρόνια προσπίπτουν με μεγάλη ταχύτητα σε μια μεταλλική επιφάνεια ή στόχο που καλείται και αντικάθοδος. Είναι αποτέλεσμα της ενέργειας που απελευθερώνεται όταν τα ηλεκτρόνια των ατόμων του μετάλλου διεγείρονται, μεταβαίνοντας εκτός των κανονικών τροχιών τους, από τα προσπίπτοντα σωματίδια. Το μήκος κύματος των ακτίνων που παράγονται κατ' αυτόν τον τρόπο είναι συνάρτηση του υλικού που συνιστά τον στόχο. Τα περισσότερα μέταλλα εκπέμπουν ένα ευρύ φάσμα ακτίνων X που παρουσιάζει όμως ιδιαίτερη ένταση (peak) σε δύο χαρακτηρισικά μήκη κύματος.

Οι ακτινοβολίες με αυτά τα μήκη κύματος που η τιμή τους σχετίζεται με τον ατομικό αριθμό του στοιχείου ονομάζονται  $K_{\alpha}$  και  $K_{\beta}$  αντίστοιχα. Μονοχρωματική ακτινοβολία X παράγεται αν χρησιμοποιηθεί ως φίλτρο ένα υλικό που το διαπερνάει. Η ακτινοβολία χαλκού  $K_{\alpha}$  π.χ. μπορεί να παραχθεί αν τοποθετηθεί στην πορεία των ακτίνων ένα λεπτό φύλλο νικελίου το οποίο δεσμεύει αποτελεσματικά την ακτινοβολία  $K_{\beta}$  [6].

Όταν παράλληλη δέσμη φωτός ή ακτίνων-X περνούν διαμέσου ενός λεπτού δικτυώματος (πλέγματος) κάθε στοιχείο (γραμμή) του δικτυώματος γίνεται το κέντρο επανεικομπής ενός κύματος με «σφαιρικό μέτωπο». Καθώς τα μέτωπα αυτά «διασχίζουν» το ένα το άλλο, παράγονται περιοχές σκοτεινότητας και φωτεινότητας που εξαρτώνται από την σχέση των φάσεων των συμβαλλόντων ακτίνων. Αυτό είναι γνωστό ως φάσμα περίθλασης. Αυτά τα φάσματα παράγονται μόνο εάν η απόσταση των στοιχείων του πλέγματος είναι του ίδιου μεγέθους με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Γενικά στους κρυστάλλους των κρυσταλλικών ουσιών οι αποστάσεις μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων αντιστοιχούν στο μέγεθος του μήκους κύματος των ακτίνων-X. Έτσι μπορούν να παραχθούν χαρακτηριστικά φάσματα των ουσιών με τα οποία μπορεί να χαρακτηριστεί η δομή τους.

Γενικά ένας κρύσταλλος μιας κρυσταλλικής ουσίας συμπεριφέρεται σαν φράγμα περιθλάσεως που συνίσταται από ισαπέχοντα παράλληλα επίπεδα από άτομα ή ιόντα από τα οποία μπορεί να συμβεί σκέδαση ακτίνων-X. Κατά τη σκέδαση αυτή τα κύματα των ακτίνων-X των περιθλωμένων από διαφορετικά επίπεδα μπορεί να είναι σε φάση και να αλληλοενισχύονται ή όχι και να αποσβένονται. Όταν συμβαίνει το πρώτο, λέμε ότι τα κύματα υφίστανται ανάκλαση Bragg από τον κρύσταλλο.

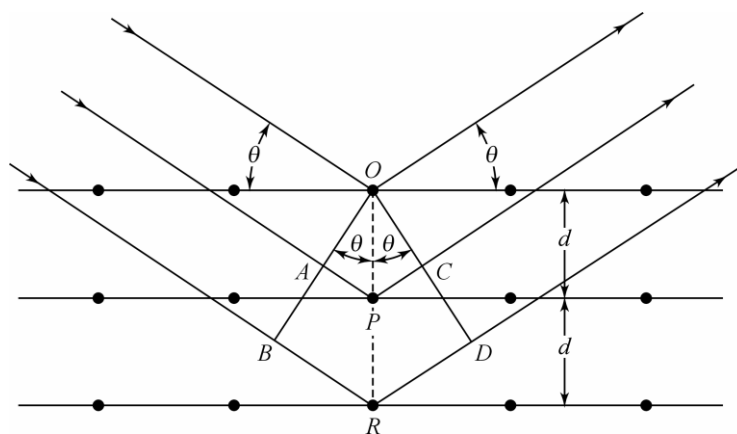
Τα μήκη κύματος των ακτίνων X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά, με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι να δρουν σα φράγματα περιθλάσεως για τις ακτίνες X. Στο Σχήμα 3.5, η δέσμη των ακτίνων-X προσκρούοντας στην κρυσταλλική επιφάνεια σκεδάζεται μερικώς από τα άτομα στο πρώτο στρώμα. Ένα άλλο μέρος σκεδάζεται από το δεύτερο και συνεχίζεται η διαδικασία, με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα φαινόμενα συμβολής [7]. Η απαίτηση για να έχουμε συμβολή εκφράστηκε πρώτα από τον W.L. Bragg:

$$AB + BC = n\lambda \quad (3.3.4)$$

$$AB = BC = d \eta \mu \theta \quad (3.3.5)$$

$$n\lambda = 2 d \eta \mu \theta \quad (3.3.6)$$

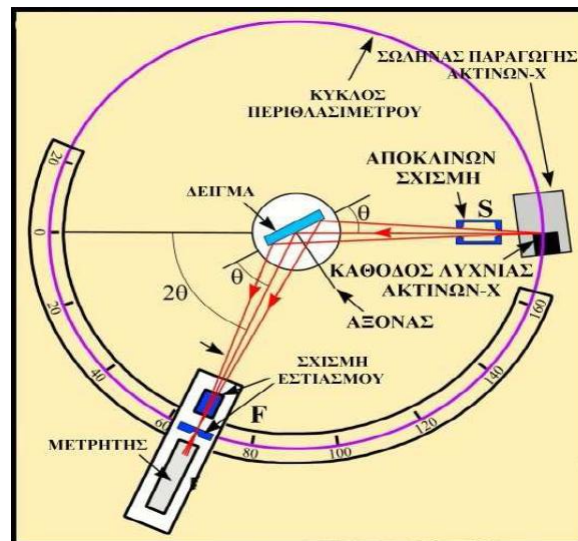
όπου: η ένας ακέραιος που καθορίζει την τάξη της περιθλώμενης ακτινοβολίας, λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων-X, d η απόσταση των επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλογραφική διεύθυνση και θ η γωνία ανάμεσα στην προσπίπτουσα δέσμη και στο αντανακλαστικό κρυσταλλικό επίπεδο (γωνία Bragg).



**Σχήμα 3.5:** Περιθλάση ακτίνων-X από κρύσταλλο [7]

Από την εξίσωση του Bragg (3.3.6), είναι φανερό ότι η γωνία περιθλασης εξαρτάται από την απόσταση των δικτυωτών επιπέδων για την αντίστοιχη κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Διαφορετικές ομάδες επιπέδων σε ένα πλέγμα έχουν διαφορετικές τιμές της μεταξύ τους απόστασης. Η απόσταση  $dhkl$  μεταξύ δύο επιπέδων, μετρημένη σε ορθή γωνία με τα επίπεδα, εξαρτάται από τους δείκτες Miller ( $h k l$ ) του επιπέδου και τις σταθερές πλέγματος ( $A, B, C$ ). Η ακριβής σχέση εξαρτάται από το κρυσταλλικό σύστημα.

Η τεχνική της περιθλασης ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD) χρησιμοποιήθηκε για την ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση των φάσεων και του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας των φορέων καθώς επίσης και για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών τους. Τα φάσματα XRD ελήφθησαν με χρήση του περιθλασίμετρου *Siemens D500* [5]. Το περιθλασίμετρο σχηματικά παριστάνεται στο Σχήμα 3.6 και η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη λήψη των φασμάτων XRD περιγράφεται ακολούθως:



**Σχήμα 3.6:** Σχηματική απεικόνιση της διάταξης περιθλασίμετρου ακτίνων X [8]

Το δείγμα που τοποθετείται στην κατάλληλη θήκη μπορεί να περιστρέφεται, προκειμένου να εξασφαλίσουμε ομοιόμορφη έκθεσή του στην πολυχρωματική δέσμη των πρωτογενών ακτίνων-X. Ένα μέρος της παραγόμενης ακτινοβολίας φθορισμού ευθυγραμμίζεται και κατευθύνεται στην επιφάνεια του κρυστάλλου ανάλυσης. Αφού υποστεί περιθλαση στα παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα του κρυστάλλου, διαχωρίζεται σε μονοχρωματικές δέσμες που περνούν από έναν ακόμη ευθυγραμμιστή και εισέρχονται στον ανιχνευτή.

Για να καταγράψουμε το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X ενός καταλύτη χρησιμοποιούμε συνήθως μια σταθερή πηγή ακτίνων-X από την οποία λαμβάνουμε με τη βοήθεια ειδικών φίλτρων (π.χ. φύλλο Ni) μονοχρωματική ακτινοβολία X. Η δέσμη των ακτίνων-X προσπίπτει στο δείγμα που αποτελείται από συμπιεσμένη μέσα σε ειδική θήκη σιόνη καταλύτη (μέγεθος κόκκων <74μm). Το δείγμα περιστρέφεται ώστε να μεταβάλλεται η γωνία πρόσπτωσης,  $\theta$ , των ακτίνων-X στην επιφάνειά του. Συγχρόνως, ο ανιχνευτής των ακτίνων-X μετακινείται κατά γωνία  $2\theta$ , ώστε να ανιχνεύει τις περιθλώμενες ακτίνες.

Η καταγραφή της περιθλώμενης ακτινοβολίας ως συνάρτηση της γωνιακής θέσης,  $2\theta$ , του ανιχνευτή αποτελεί το διάγραμμα περίθλασης του συγκεκριμένου καταλύτη. Καθώς ο ανιχνευτής μετακινείται σε διάφορες γωνιακές θέσεις  $2\theta$  και καταγράφει την ένταση των περιθλώμενων ακτίνων-X, μας δίνει τα ανάλογα διαγράμματα.

Κάθε κρυσταλλική ουσία δίνει το δικό της διάγραμμα περίθλασης, γιατί το κρυσταλλικό της πλέγμα χαρακτηρίζεται από μοναδικές ομάδες δικτυωτών επιπέδων με χαρακτηριστικές αποστάσεις  $d$ . Έτσι μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το διάγραμμα περίθλασης ενός καταλύτη για τα ταυτοποιήσουμε τις κρυσταλλικές ενώσεις από τις οποίες αποτελείται.

Ο Powder Diffraction File (PDF), που διανέμεται από το Διεθνές Κέντρο για Δεδομένα Περίθλασης (International Centre for Diffraction Data, ICDD), είναι η βάση δεδομένων που χρησιμοποιούμε συχνότερα γι' αυτό το σκοπό, καθώς περιέχει περίπου 60,000 διαγράμματα περίθλασης.

Η δομή της κρυσταλλικής ένωσης μπορεί να προσδιοριστεί με δεδομένα που παρέχονται από τη βιβλιογραφία, ενώ το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των φορέων και του μετάλλου που εναποτίθεται σε αυτά μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer [2, 6, 9]:

$$B = \frac{k \cdot \lambda}{d \cdot \cos \theta} \quad (3.3.7)$$

όπου:  $d$  η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών του φορέα (Å),  $\lambda$  το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ( $\lambda_{CuK\alpha}=1.54056\text{\AA}$ ),  $B$  το πλάτος της κορυφής περίθλασης στο ήμισυ του ύψους της ( $2\theta$ , rad) και  $\theta$  η γωνία Bragg.

### 3.3.3 Φασματοφωτομετρία εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP)

Η φασματοφωτομετρία εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (φασματοφωτομετρία ICP) χρησιμοποιεί ως μέσο διεγέρσεως του δείγματος πλάσμα αργού, το οποίο έχει εξαιρετική σταθερότητα, σε αντίθεση με τις παλαιότερες φασματοσκοπικές τεχνικές εκπομπής τόξου και εκκινώσεως. Με την τεχνική αυτή είναι δυνατός ο σύγχρονος προσδιορισμός μέχρι και 60 στοιχείων, με υψηλή ευαισθησία και ασυνήθιστα μεγάλη γραμμική αναλυτική περιοχή.

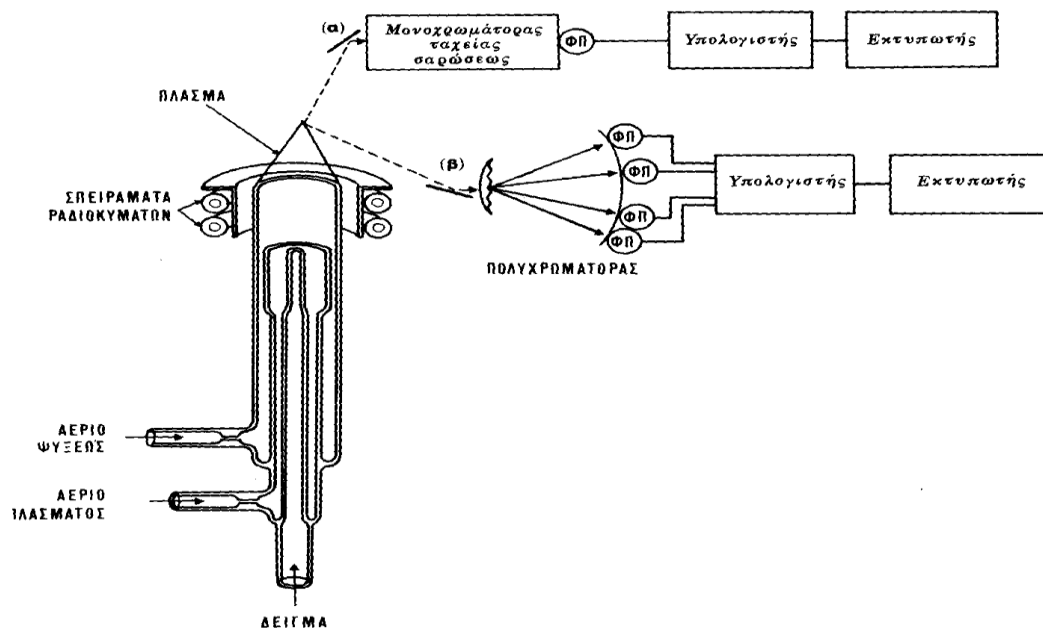
Στο Σχήμα 3.7 παρέχεται σχηματικά ένα φασματοφωτόμετρο ICP. Το πλάσμα σχηματίζεται με τη δίοδο υψηλής καθαρότητας αργού μεταξύ του μεσαίου και του εσωτερικού σωλήνα ενός συστήματος τριών ομόκεντρων σωλήνων από χαλαζία. Το αέριο ιονίζεται, καθώς διέρχεται από ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο, που δημιουργείται από ένα επαγωγικό πηνίο ραδιοκυμάτων (27MHz), και το δημιουργούμενο πλάσμα έχει θερμοκρασία 6,000 – 10,000K. Ένα δεύτερο ψυκτικό ρεύμα αργού διέρχεται ελικοειδώς μεταξύ του μεσαίου και του εξωτερικού σωλήνα για να ψύξει το μεσαίο σωλήνα και να τον προφυλάξει από το πλάσμα υψηλής θερμοκρασίας που περιέχει. Το διάλυμα του δείγματος εισάγεται με ένα συμβατό πνευματικό εννεωτή με τη βοήθεια ρεύματος αργού. Η υψηλή θερμοκρασία του πλάσματος προκαλεί σχεδόν ποσοτική εξαέρωση και ατομοποίηση του δείγματος, ακόμα και για στοιχεία που η κλασική φλόγα καύσεως αδυνατεί να ατομοποιήσει σε ικανοποιητικό βαθμό. Κατά κανόνα, η ευαισθησία της φασματοφωτομετρίας ICP είναι συγκρίσιμη με εκείνη της φλογοφασματοφωτομετρίας ατομικής απορροφήσεως (ΦΦΑΑ).

Αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ ατμοσφαιρικού αέρα και της φλόγας ή του τόξου δεν παρατηρούνται στη φασματοφωτομετρία ICP, εξαιτίας της αδράνειας του πλάσματος του αργού. Επιπλέον, επειδή οι παρεμποδίσες ιονισμού είναι αμελητέες στο πλάσμα (πιθανώς επειδή τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από τον ιονισμό του αργού είναι πολύ περισσότερο απ' αυτά που προέρχονται από τον ιονισμό των συστατικών του δείγματος), δεν απαιτείται προσθήκη φασματοχημικών ρυθμιστών για την παρεμπόδιση του ιονισμού του προσδιοριζόμενου στοιχείου.

Το εκπεμπόμενο πολύπλοκο γραμμικό φάσμα αναλύεται και μετρείται, είτε χρησιμοποιώντας ένα μονοχρωμάτορα ταχείας σαρώσεως και ένα φωτοπολλαπλασιαστή (Σχήμα 3.7, α), είτε με τη βοήθεια ενός πολυχρωμάτορα (κοίλο φράγμα περιθλάσεως με σειρά φωτοπολλαπλασιαστών) (Σχήμα 3.7, β). Τέτοιες διατάξεις είναι ικανές για το σύγχρονο ταχύ προσδιορισμό μέχρι και 60 στοιχείων.

Για την επεξεργασία των σημάτων είναι οπωσδήποτε απαραίτητη η ύπαρξη μικροϋπολογιστή. Η επίδραση μήτρας διορθώνεται ουσιαστικά με την προσθήκη εσωτερικού προτύπου, πετυχαίνοντας έτσι πολύ καλή επαναληπτικότητα. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της φασματοφωτομετρίας ICP είναι η μεγάλη γραμμική αναλυτική περιοχή. Συστατικά με διαφορά συγκεντρώσεως μέχρι και 6 τάξεων μεγέθους μπορούν να προσδιορισθούν χωρίς αρραίωση του δείγματος. Αυτό οφείλεται στο ότι το πλάσμα είναι «οπτικά λεπτό», καθώς τα προσδιοριζόμενα στοιχεία βρίσκονται κυρίως στο κέντρο του πλάσματος, και έτσι δεν εμφανίζεται το φαινόμενο της αυτοαπορροφήσεως, που προκαλεί καμπύλωση της καμπύλης αναφοράς στη φλογοφασματοφωτομετρία εκπομπής. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατός ο σύγχρονος προσδιορισμός ιχνοστοιχείων ή προσμείξεων ενός δείγματος και των κύριων συστατικών του. Τα παραπάνω πλεονεκτήματα κάνουν τη φασματοφωτομετρία ICP συναγωνιστική των άλλων φλογοφασματοφωτομετρικών τεχνικών, με μόνο ανασταλτικό παράγοντα το υψηλό κόστος αγοράς και λειτουργίας των οργάνων της.

Κατά τα τελευταία έτη η φασματοφωτομετρία ICP χρησιμοποιείται ευρέως σε προγράμματα που σχετίζονται με την υγεία, στα οποία έχει πρωταρχική σημασία η γνώση της συγκεντρώσεως ιχνοστοιχείων σε βιολογικά υγρά, πολλές φορές σε συγκεντρώσεις ng/mL (ppb). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η παρακολούθηση μικρών μεταβολών στις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων, που μπορεί να είναι σημαντικές σε σχέση με διάφορες ασθένειες [10].



**Σχήμα 3.7:** Σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτομέτρου εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, (α) με μονοχρωμάτορα και (β) με πολυχρωμάτορα. ΦΠ (φωτοπολλαπλασιαστής) [10]

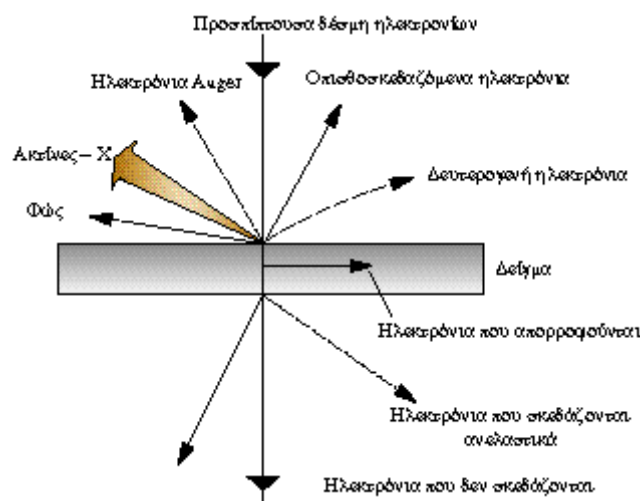


Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη στοιχειακή σύσταση των καταλυτών είναι ένα φασματοφωτόμετρο *Perkin-Elmer Optima 4300DV* [5]. Με τη μέθοδο φασματοφωτομετρίας εκπομπής ICP μπορεί να προσδιοριστεί η συγκέντρωση περισσότερων από 40 στοιχείων, ενώ τα δείγματα μπορούν να είναι οποιασδήποτε προέλευσης, σε στερεά ή υγρή κατάσταση. Τα κατώτερα όρια ανίχνευσης κυμαίνονται από 50ppb έως και 1ppb και εξαρτώνται από τα προς ανίχνευση στοιχεία και ιόντα.

### 3.3.4 Ηλεκτρονικά μικροσκόπια

Ένα από τα πιο ισχυρά και αποτελεσματικά όργανα για τη μελέτη της μικροδομής των υλικών είναι το οπτικό μικροσκόπιο, το οποίο επιτρέπει τη μεγεθυμένη απεικόνιση ενός αντικειμένου (δείγματος) με διακριτική ικανότητα της τάξης των nm, μέσω της αλληλεπίδρασης του με μια δέσμη ηλεκτρονίων. Ο χειρισμός της δέσμης των ηλεκτρονίων που προσπίπτει στο δείγμα, όσο και εκείνων που σκεδάζονται (περιθλώνται από αυτό) γίνεται με τη βοήθεια μαγνητικών φακών. Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια διακρίνονται σε δύο κυρίως κατηγορίες: *σάρωσης* (Scanning Electron Microscopy, SEM) και *διαπερατότητας* (Transmission Electron Microscopy, TEM).

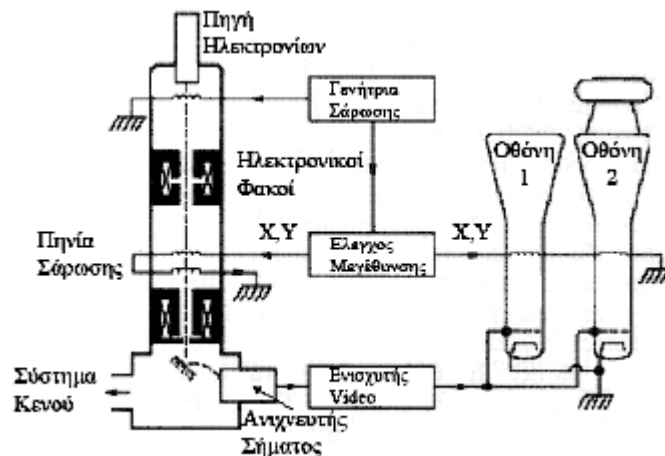
Μια αναπαράσταση των αλληλεπιδράσεων των ηλεκτρονίων μιας δέσμης ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου με το προς μελέτη δείγμα παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχήμα:



**Σχήμα 3.8:** Σχηματική αναπαράσταση των αλληλεπιδράσεων των ηλεκτρονίων μιας δέσμης ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου με το προς μελέτη δείγμα [2]

Στο **ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης** μια δέσμη ηλεκτρονίων εστιάζεται πάνω στο δείγμα και στη συνέχεια σκεδάζεται προς όλες τις κατευθύνσεις. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ή δευτερογενή ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από την επιφάνεια του δείγματος ανιχνεύονται. Η πυκνότητά τους, όμως, εξαρτάται τόσο από τη σύσταση όσο και από την τοπογραφία του δείγματος, κάτι ανάλογο με αυτό που συμβαίνει με το ανακλώμενο φως από τις επιφάνειες των αντικειμένων. Έτσι, με τη βοήθεια αυτών των ηλεκτρονίων και των κατάλληλων διατάξεων (καθοδικός σωλήνας ή φωτογραφικό φιλμ) μπορούμε να δημιουργήσουμε ή/και να καταγράψουμε το είδωλο της επιφάνειας του δείγματος σε πολύ μεγάλη μεγέθυνση.

Αυτό μας επιτρέπει παρατηρώντας το είδωλο μιας εγκάρσιας τομής ενός καταλυτικού τεμαχιδίου να βγάλουμε συμπεράσματα για τη **μακροκατανομή** διαφόρων φάσεων από τις οποίες αποτελείται. Ένα σχηματικό διάγραμμα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.9:



**Σχήμα 3.9:** Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης [8]

Η σάρωση στο SEM επιτυγχάνεται με δύο ζεύγη ηλεκτρομαγνητικών πηνίων, που βρίσκονται στον αντικειμενικό φακό. Το ένα ζεύγος εκτρέπει την ακτίνα κατά μήκος του δείγματος στη διεύθυνση x και το άλλο στη διεύθυνση y. Η σάρωση επιτυγχάνεται με εφαρμογή ηλεκτρικού σήματος στο ένα ζεύγος των πηνίων σάρωσης έτσι ώστε η ηλεκτρονική δέσμη χτυπάει το δείγμα στο ένα άκρο του κεντρικού άξονα του συστήματος των φακών. Με χρονική μεταβολή του σήματος σε αυτό το ζεύγος των πηνίων (πηνία x), η ηλεκτρονική δέσμη κινείται σε ευθεία γραμμή κατά μήκος του δείγματος και στη συνέχεια επιστρέφει στην αρχική της θέση.

Μετά τη συμπλήρωση της γραμμής σάρωσης η άλλη σειρά πηνίων (πηνία y) εκτρέπει ελαφρά τη δέσμη και επαναλαμβάνεται η κίνηση της δέσμης με τα πηνία x. Με τον τρόπο αυτό ακτινοβολείται με τη δέσμη ηλεκτρονίων όλη η επιφάνεια του δείγματος. Τα σήματα στα πηνία σάρωσης μπορεί να ελέγχονται αναλογικά ή ψηφιακά. Η ψηφιακή σάρωση έχει το πλεονέκτημα ότι προσφέρει πολύ αναπαραγωγίμη μετακίνηση και τοποθέτηση της ηλεκτρονιακής δέσμης. Το σήμα (z) από το κάθε σημείο του δείγματος κωδικοποιείται και αποθηκεύεται σε ψηφιακή μορφή παράλληλα με την ψηφιακά κωδικοποιημένη θέση (x,y) της δέσμης. Τα σήματα που χρησιμοποιούνται για να οδηγήσουν την ηλεκτρονιακή δέσμη στις διευθύνσεις x και y χρησιμοποιούνται επίσης για να οδηγήσουν τις οριζόντιες και κάθετες σαρώσεις ενός σωλήνα καθοδικών ακτινών. Η απεικόνιση του δείγματος παράγεται χρησιμοποιώντας την έξοδο ενός ανιχνευτή (σήμα z), για ρύθμιση της έντασης φωτισμού της κουκίδας στο σωλήνα καθοδικών ακτινών. Επομένως η σάρωση παράγει μια χωρική απεικόνιση του δείγματος, όπου υπάρχει συσχέτιση ένα-προς-ένα μεταξύ του σήματος που παράγεται σε μια συγκεκριμένη θέση της επιφάνειας του δείγματος και του αντίστοιχου σημείου της οθόνης του σωλήνα καθοδικών ακτινών.

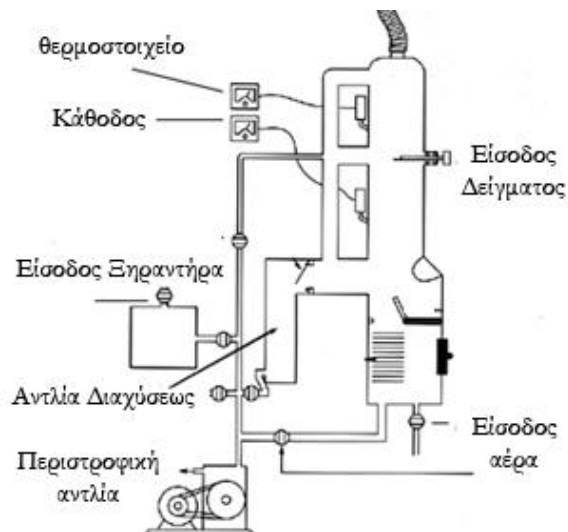
Η μεγέθυνση (M) που μπορεί να επιτευχθεί στην απεικόνιση του μικροσκοπίου σάρωσης ηλεκτρονίων δίνεται από τη σχέση:

$$M = \frac{W}{w} \quad (3.3.8)$$

όπου W είναι το εύρος του ίχνους στην οθόνη του σωλήνα καθοδικών ακτινών και w το εύρος μίας απλής γραμμής σάρωσης κατά μήκος του δείγματος. Επειδή το W είναι σταθερό, αυξημένη μεγέθυνση επιτυγχάνεται με μείωση του w. Η αντίστροφη σχέση μεταξύ μεγέθυνσης και εύρους σάρωσης κατά μήκος του δείγματος υποδηλώνει ότι μια δέσμη ηλεκτρονίων εστιασμένη σε ένα απείρως μικρό σημείο, παρέχει άπειρη μεγέθυνση. Ωστόσο, μια ποικιλία παραγόντων περιορίζει τη μεγέθυνση, που μπορεί να επιτευχθεί, στην περιοχή 10x έως 100,000x [11]. Το ολοκληρωμένο σύστημα Αναλυτικού Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των μακροκατανομών των δραστικών φάσεων των καταλυτικών συστημάτων (JEOL 6300), περιλαμβάνει : (α) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) με δυνατότητα μεγέθυνσης από 10 μέχρι 300,000 φορές, κατάλληλο για τη μορφολογική παρατήρηση σε ποικιλία υλικών όπως τα πορώδη δείγματα, (β) Σύστημα για στοιχειακή ανάλυση με φασματοφωτόμετρο ακτίνων-X Διασπειρόμενης ενέργειας (EDS) για την ποιοτική και ποσοτική μικροανάλυση επιφανειών [5].

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (Transmission Electron Microscopy, TEM) είναι μια πολύ καλή μέθοδος με την οποία μπορούμε να μετρήσουμε το μέγεθος των συσσωματωμάτων στηριγμένων φάσεων. Η τεχνική βασίζεται στο διαφορετικό ποσοστό σκέδασης της δέσμης των ηλεκτρονίων ανάλογα με την διαφορετική ηλεκτρονική πυκνότητα ή το διαφορετικό πάχος που έχουν τα υλικά, δημιουργώντας ένα είδωλο με φωτεινές και σκοτεινές περιοχές. Όσο μεγαλύτερη ηλεκτρονική πυκνότητα έχει ένα υλικό ή όσο πιο παχύ είναι, τόσο πιο σκοτεινό είναι το είδωλό του στην επιφάνεια καταγραφής. Τα μεταλλικά σωματίδια οδηγούν σε πολύ σκοτεινές περιοχές, ενώ οι ενώσεις με υδρογόνο και άνθρακα σκεδάζουν ελάχιστα. Επίσης, όσο πιο παχύ είναι ένα υλικό, επειδή αυξάνεται η διαδρομή που ακολουθεί η δέσμη των ηλεκτρονίων μέσα στο υλικό, τόσο πιο σκοτεινό είναι το είδωλό του στην εικόνα που καταγράφεται.

Η τεχνική TEM χρησιμοποιείται ευρύτατα για τη μελέτη πολλών συστημάτων και ιδιαίτερα στο πεδίο της νανοτεχνολογίας, δίνοντας τη δυνατότητα του μορφολογικού χαρακτηρισμού των υλικών που συντίθενται. Τα προς μελέτη υλικά εναποτίθενται πάνω σε κατάλληλες επιφάνειες οι οποίες σκεδάζουν ελάχιστα την δέσμη ηλεκτρονίων. Η εναπόθεση γίνεται χρησιμοποιώντας αραιά διαλύματα των υλικών ώστε να είναι ομοιογενής η διασπορά των νανωσωματιδίων. Στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετούνται στο μικροσκόπιο ώστε να καταγραφεί η μορφολογία τους (Σχήμα 3.10). Με κατάλληλες διατάξεις στις οποίες καταγράφονται τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι δυνατή η στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων. Το διαφορετικό ηλεκτρονικό περιβάλλον κάθε στοιχείου χρησιμοποιείται για την ποιοτική ανάλυση των στοιχείων που υπάρχουν σε κάθε δείγμα [12].



**Σχήμα 3.10:** Σχηματική αναπαράσταση ενός TEM [12]

Κατά την εφαρμογή αυτής της μεθόδου τοποθετούμε ένα λεπτό δείγμα καταλύτη, που συνήθως έχουμε κόψει με μικροτόμο, σε μια δέσμη ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια που διαπερνούν το δείγμα (Σχήμα 3.8) προσπίπτουν πάνω σε φωτογραφικό φιλμ το οποίο βρίσκεται πίσω του. Οι σκοτεινές κηλίδες της φωτογραφίας που προκύπτει από την εμφάνιση αυτού του φιλμ αντιστοιχούν σε περιοχές του δείγματος με υψηλή πυκνότητα που παρεμποδίζει τα ηλεκτρόνια κατά τη διέλευσή τους από το δείγμα. Έτσι, οι σκοτεινές αυτές κηλίδες μας δίνουν το περίγραμμα των συσσωματωμάτων των στηριγμένων φάσεων, οι οποίες έχουν συνήθως μεγαλύτερη πυκνότητα από το φορέα και μας επιτρέπουν τον προσδιορισμό του μεγέθους τους. Για τον προσδιορισμό του μεγέθους των κρυσταλλιτών των καταλυτικών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης υψηλής διακριτικής ικανότητας τύπου *JEOL JE-2010* με δυνατότητα μεγέθυνσης 1,200,000 φορές σε σημειακή διακριτική ικανότητα 0.23nm [5].

### 3.4 Πειράματα Καταλυτικής Αξιολόγησης

#### 3.4.1 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων καταλυτικής αξιολόγησης σε μόνιμη κατάσταση αποτελείται από το σύστημα τροφοδοσίας, τον αντιδραστήρα σταθεράς κλίνης και το σύστημα ανάλυσης.

Το σύστημα τροφοδοσίας αποτελείται από τις βαλβίδες των αντιδρώντων, οι οποίες επιτρέπουν ή όχι την εισαγωγή τους στο σύστημα, τους ρυθμιστές ροής μάζας και τα αέρια αντιδρώντα. Οι φιάλες αερίων με τις κατάλληλες συνδέσεις και τα μανόμετρα που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη διεργασία περιλαμβάνουν:

1. 2 φιάλες He
2. 1 φιάλη H<sub>2</sub>
3. 1 φιάλη αέρα
4. 1 φιάλη μίγματος 1% H<sub>2</sub>/He
5. 1 φιάλη μίγματος καθαρού βιοαερίου 60% CH<sub>4</sub>/40% CO<sub>2</sub>

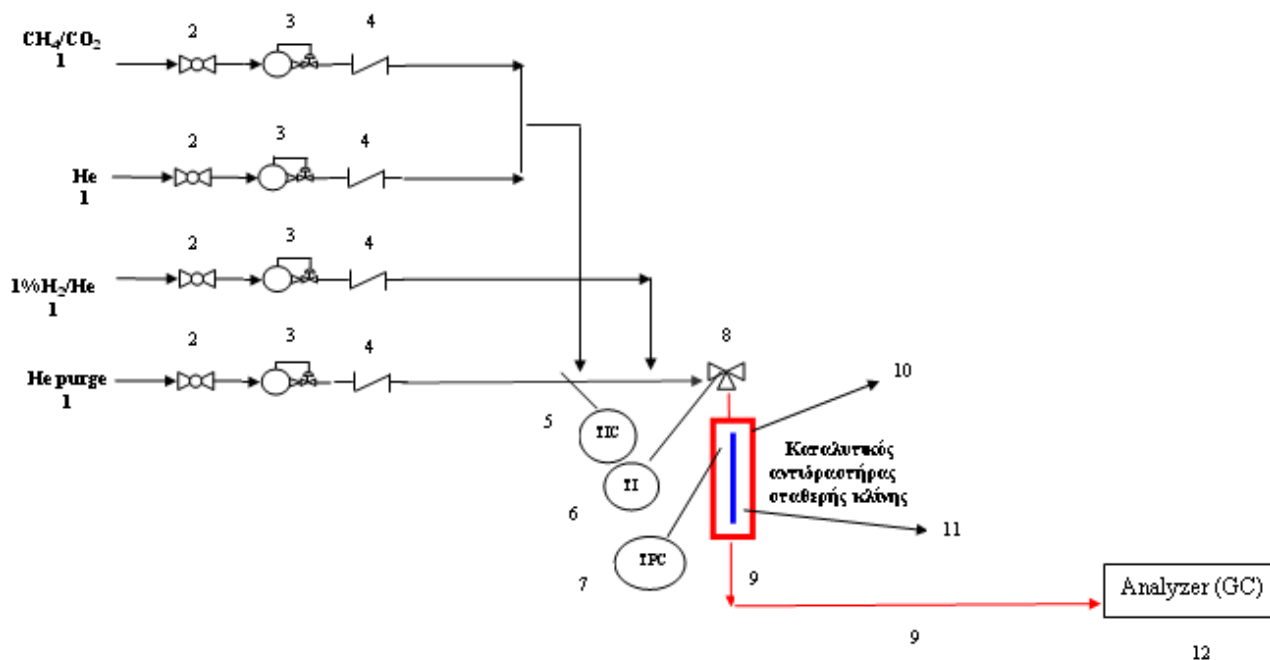
Η παροχή των αερίων (He, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>) πετυχαίνεται με τη χρήση τριών ηλεκτρονικών μετρητών ροής μάζας (M+W Instruments, MFC), με τους οποίους εξασφαλίζεται ακριβής και σταθερή ροή. Το αέριο μίγμα, οδηγείται στον αντιδραστήρα μέσω μονωμένων και θερμοαινόμενων (150<sup>0</sup>C) ανοξείδωτων σωληνώσεων, εξωτερικής διαμέτρου 1/8". Πριν την είσοδο του αντιδραστήρα υπάρχει μετρητής πίεσης (μανόμετρο), για την μέτρηση της πτώσης πίεσης στην κλίνη του αντιδραστήρα.

Το σύστημα καταλυτικού αντιδραστήρα σταθερής κλίνης αποτελείται από:

1. Φούρνο
2. Αυλωτό αντιδραστήρα
3. Καταλυτική Κλίνη
4. Θερμοστοιχεία

Ο αντιδραστήρας (αναμορφωτής), παραλαμβάνει αέριο μίγμα το οποίο αποτελείται από αδρανές ήλιο (He) και μίγμα μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>), και το μετατρέπει ή με άλλα λόγια το αναμορφώνει σε αέριο σύνθεσης, δηλαδή μίγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα. Τα θερμικά συστήματα αποτελούνται από έναν προθερμαντή (preheater) των αντιδρώντων, ηλεκτρικούς φούρνους για την θέρμανση των αντιδρώντων και τον αντιδραστήρα αναμόρφωσης.

Η μονάδα κατασκευάστηκε από την εταιρία **ΕΛΒΙΟ Α.Ε. «Συστήματα παραγωγής υδρογόνου και ενέργειας»** στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος «Περιφερειακός Πόλος Καινοτομίας Δυτικής Μακεδονίας» και χρησιμοποιήθηκε στην μελέτη δομημένων καταλυτικών υλικών (πελλέτες) στην παρούσα διατριβή. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε ως πιλοτική μονάδα στην μελέτη καταλυτικών τεμαχιδίων (πελλέτες) σε καταλύτες ρουθηνίου (Ru) και νικελίου (Ni) εναποτιθέμενους σε γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στα πλαίσια του παραπάνω Ερευνητικού Προγράμματος.



1. Φιάλες Αερίων (Gas Cylinders)
2. Βαλβίδες On-off (On-Off Valves)
3. Ροόμετρα Μάζας (Mass flow controllers)
4. Βαλβίδες Αντεπιστροφής (Check Valves)
5. Ρυθμιστής θερμοκρασίας (Temperature Indicator Controller), TIC
6. Θερμοστοιχείο (Temperature indicator), TI
7. Ένδειξη Πίεσης (Pressure Indicator), TPC
8. Τρίοδη Βάνα (3-way valve)
9. Θερμαινόμενη γραμμή (Heating line)
10. Φούρνος (Furnace)
11. Αντιδραστήρας (Reactor)
12. Σύστημα Ανάλυσης (GC)

**Σχήμα 3.11:** Διάγραμμα ροής συστήματος διεξαγωγής καταλυτικών δοκιμών

Τα προϊόντα αντίδρασης οδηγούνται από την έξοδο του αντιδραστήρα στο σύστημα ανάλυσης για την ποσοτική και ποσοτική ανάλυσή τους, μέσω ανοξείδωτων θερμαινόμενων σωληνώσεων (150°C). Το Σύστημα ανάλυσης προϊόντων αποτελείται από Αέριο Χρωματογράφο τύπου *Agilent 7890 A* με έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και έναν ιονισμού φλόγας (FID), ενώ χρησιμοποιεί το ήλιο (He) ως φέρον αέριο.

### 3.4.2 Πειραματική διαδικασία

Σε ένα τυπικό πείραμα καταλυτικής αξιολόγησης σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης,  $10\text{cm}^3$  καταλύτη σε μορφή τεμαχιδίων (pellets) τοποθετούνται στον αντιδραστήρα αραιωμένα με άλλα  $10\text{cm}^3$  καταλυτικού φορέα γ-αλουμίνα σε μορφή κυλινδρικών τεμαχιδίων που έχουν ήδη πυρωθεί στους  $800^\circ\text{C}$ . Η αραιώση του καταλύτη κρίνεται σκόπιμη για την ελαχιστοποίηση της θερμοκρασιακής μεταβολής από τον άξονα στα τοιχώματα του αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας τοποθετείται στον φούρνο και η θερμοκρασία αυξάνεται υπό ροή ηλίου (He) μέχρι τη θερμοκρασία αναγωγής.

Ο καταλύτης ανάγεται in-situ στην θερμοκρασία αναγωγής, που είναι ίση με  $700^\circ\text{C}$ , υπό ροή καθαρού υδρογόνου ( $\text{H}_2$ ) ( $60\text{mL}/\text{min}$ ) για 2 ώρες.

Στο τέλος της διεργασίας αυτής λαμβάνεται μεταλλικός καταλύτης, αφού η αντίδραση που γίνεται (είτε σχηματίζεται  $\text{NiO}$  είτε  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) περιγράφεται ποιοτικά ως εξής:



Ο καταλύτης στη συνέχεια θερμαίνεται στους  $700^\circ\text{C}$  υπό ροή ηλίου (He) και παραμένει σε αυτή τη θερμοκρασία για περίπου 15min. Τέλος, εισάγεται στο σύστημα το μίγμα της αντίδρασης, το οποίο αποτελείται από μίγμα μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα σε αναλογία  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1.5$  ώστε να αντιστοιχεί σε μοντέλο καθαρού βιοαερίου, αραιωμένο με αδρανές He. Ο καταλύτης παραμένει σε αυτή τη θερμοκρασία για μία ώρα περίπου, κατά τη διάρκεια της οποίας λαμβάνονται μετρήσεις. Παρόμοιες μετρήσεις λαμβάνονται ακολουθώντας μία σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας, μέχρι να επιτευχθεί σχεδόν πλήρης μετατροπή του μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ). Το θερμοκρασιακό εύρος στα πειράματα αυτά ήταν μεταξύ  $700 - 900^\circ\text{C}$ , τα σημεία λαμβάνονταν ανά  $40^\circ\text{C}$  σε αύξουσα σειρά, ενώ σε κάθε θερμοκρασία ο καταλύτης παραμένει για συνολικά 1 ώρα, έτσι ώστε να επέλθει μόνιμη κατάσταση. Όσον αφορά τα πειράματα μακροχρόνιας σταθερότητας του καταλύτη, αυτά πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία ( $860^\circ\text{C}$ ).



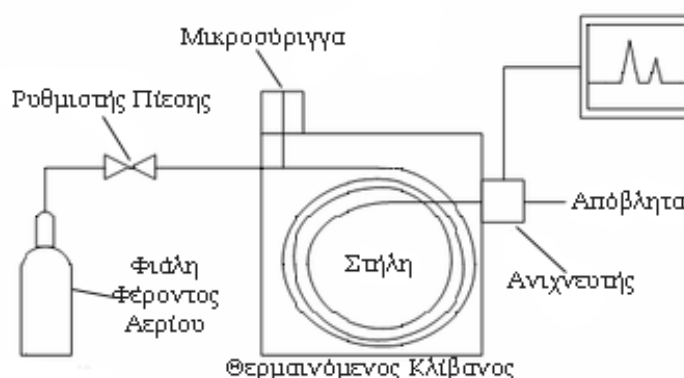
### 3.4.3 Μεθοδολογία ανάλυσης

#### 3.4.3.1 Αέρια χρωματογραφία

Η **χρωματογραφία** είναι μια χημική αναλυτική τεχνική διαχωρισμού ουσιών από μίγμα τους. Ονομάστηκε έτσι επειδή αρχικά χρησιμοποιήθηκε για διαχωρισμό εγχρωμων ουσιών. Στην αέρια-υγρή χρωματογραφία, ή απλώς αέρια χρωματογραφία GC, ο διαχωρισμός των συστατικών βασίζεται στην κατανομή τους μεταξύ ενός μη πτητικού υγρού κατηλωμένου σε στερεό φορέα ή στα τοιχώματα τριχοειδών στηλών, και ενός αερίου (φέρον). Οφείλεται δε, στην κίνηση των συστατικών μέσα στη στήλη με διαφορετικές ταχύτητες, που εξαρτώνται από τις τάσεις ατμών των συστατικών και από τις αλληλεπιδράσεις τους με την στατική φάση.

Ένας αέριος χρωματογράφος χρειάζεται ένα τελείως κλειστό κύκλωμα. Το δείγμα εισάγεται σε ένα θερμαινόμενο θάλαμο, είτε με μια σύριγγα που τρυπάει ένα λεπτό ελαστικό δίσκο, εάν είναι υγρό, είτε με μια ειδική βαλβίδα, εάν είναι αέριο. Το φέρον αέριο μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος μέσα στη στήλη όπου διαχωρίζονται το ένα μετά το άλλο και διέρχονται από τον ανιχνευτή, ο οποίος στέλνει σήμα στον καταγραφέα. Η στήλη, το σύστημα εισαγωγής του δείγματος και ο ανιχνευτής βρίσκονται μέσα σε ένα θερμοστατούμενο φούρνο, αν και τα δυο τελευταία μπορούν να θερμοανθούν και ξεχωριστά. Υπάρχουν αναρίθμητες τροποποιήσεις κάθε βασικού χαρακτηριστικού του αερίου χρωματογράφου και ένα πλήθος από όργανα είναι διαθέσιμα στο εμπόριο σε μια μεγάλη περιοχή τιμών ανάλογα με τις ειδικές εφαρμογές τους [13].

Η πειραματική διάταξη ενός αερίου χρωματογράφου παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.12.



**Σχήμα 3.12:** Πειραματική διάταξη αερίου χρωματογράφου, GC [13]

Γενικά, το δείγμα τοποθετείται στην μία άκρη ενός υλικού προσρόφησης που ονομάζεται ακίνητη φάση. Στη συνέχεια, αυτό εκλύεται (ξεπλένεται) από την κινητή φάση (έναν διαλύτη ή ένα αέριο) η οποία κινείται προς την άλλη άκρη της ακίνητης φάσης και οδεύουν προς τον ανιχνευτή. Όσες ουσίες είναι πολύ διαλυτές στην κινητή φάση και προσροφώνται λίγο από την ακίνητη φάση προχωρούν πρώτες, ενώ όσες προσροφώνται ισχυρά κινούνται πιο αργά. Το αποτέλεσμα είναι ο διαχωρισμός τους.

#### 3.4.3.2 Ανάλυση προϊόντων αντίδρασης - Παράμετροι της αντίδρασης αναμόρφωσης του βιοαερίου

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος, GC, τύπου, *Agilent 7890 A*, οποίος είναι εφοδιασμένος με δυο στήλες HP-Plot-Q (19095-Q04, 30m length, 0.530mm I.D.) και HP-Molesieve (19095P-MSO, 30m length, 0.530mm I.D.) κατάλληλες για ανάλυση αερίων όπως  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ . Ο χρωματογράφος υποστηρίζεται από το λογισμικό *CE-MSD Chemstation*, κατάλληλο για πλήρη προγραμματισμό και έλεγχο όλων ανεξαιρέτως των λειτουργιών του συστήματος και ικανότητα επεξεργασίας χρωματογραφικών αποτελεσμάτων σε δύο κανάλια ταυτοχρόνως. Στο σύστημα είναι εγκατεστημένες δυο βαλβίδες (εξάπορτη βαλβίδα δειγματοληψίας και εξάπορτη βαλβίδα απομόνωσης) οι οποίες θερμοστατούνται ανεξάρτητα από τις υπόλοιπες θερμοελεγχόμενες περιοχές του αεριο-χρωματογράφου και ελέγχονται πλήρως μέσω του λογισμικού. Το σύστημα συνοδεύεται από τους παρακάτω ανιχνευτές οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι σε σειρά TCD-FID:

- ❖ Ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) μέγιστης θερμοκρασίας λειτουργίας  $400^{\circ}C$  και ελάχιστο όριο ανίχνευσης 400 pg tridecane/mL.
- ❖ Ανιχνευτή Ιονισμού Φλόγας (FID) με διορθωτική παροχή αερίου και με αυτόματο άναμμα της φλόγας, μέσω του υπολογιστικού συστήματος. Έχει όριο ανίχνευσης 2pgC/s ή καλύτερο και συχνότητα λειτουργίας 200-250Hz A/D.

Αρχικά πραγματοποιείται βαθμονόμηση (calibration) του αερίου χρωματογράφου με χρήση προτύπων μιγμάτων αερίων,  $CH_4/CO_2$  (61.5%/38.5%), 1% $H_2/He$  και 10% $CO/N_2$ . Στη συνέχεια γίνεται ποσοτική ανάλυση των συστατικών του μίγματος των αντιδρώντων όπου ο αντιδραστήρας παρακάμπτεται και το μίγμα οδηγείται κατευθείαν προς ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο για μέτρηση τροφοδοσίας.

Έπειτα από τη διεξαγωγή της καταλυτικής αντίδρασης σε συγκεκριμένες συνθήκες, το μίγμα των προϊόντων μέσω θερμαινόμενων σωληνώσεων (150°C) οδηγείται στο σύστημα ανάλυσης. Με τη βοήθεια του λογισμικού του οργάνου, γίνεται χρήση κατάλληλης μεθόδου ανάλυσης των αέριων της αντίδρασης (Μέθοδος reforming), ρυθμίζονται οι θερμοκρασίες των 2 ανιχνευτών (TCD, 220°C) και (FID, 250°C), οι ροές των αερίων υδρογόνου (H<sub>2</sub>, 45mL/min) και αέρα (400mL/min) αλλά και η θερμοκρασία του κλιβάνου (250°C).

Το προς ανάλυση αέριο μίγμα με τη βοήθεια του φέροντος αερίου (φέρον αέριο είναι το ήλιο (He), το οποίο είναι το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο, επειδή έχει μεγάλη θερμική αγωγιμότητα και μικρή πυκνότητα επιτρέποντας την εφαρμογή μεγάλων ταχυτήτων ροής με αντίστοιχη μείωση του χρόνου ανάλυσης [10]) οδηγείται στις στήλες διαχωρισμού και στη συνέχεια στους δυο ανιχνευτές, που στέλνουν σήμα στον καταγραφέα. Η καταγραφή των αποτελεσμάτων δίνεται υπό τη μορφή χρωματογραφήματος, το οποίο είναι διάγραμμα τάσεως ως συνάρτηση του χρόνου, με κατάλληλη βαθμονόμηση όμως μπορεί να ερμηνευτεί και ως διάγραμμα συγκεντρώσεως των συστατικών που εκλύονται συναρτήσει του όγκου του φέροντος αερίου.

Έπειτα από τη βαθμονόμηση του οργάνου και τον ορισμό των παραγόμενων αερίων, θα πρέπει να ισχύει η παρακάτω ισότητα:

$$[CH_4] + [CO_2] + [CO] + [H_2] + [He] = 100\% \quad (3.4.3)$$

#### Μετατροπές μεθανίου/διοξειδίου του άνθρακα

Για τον υπολογισμό της μετατροπής του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα, χρησιμοποιήθηκε ο ορισμός της μετατροπής X αντιδρώντων, που αποτελεί το μέτρο της αντιδραστικότητάς τους και ορίζεται ως το κλάσμα των moles ενός αντιδρώντος που καταναλώνεται στην αντίδραση [14]. Για το μεθάνιο ισχύει:

$$X_{CH_4} = \frac{n_{CH_4,in} - n_{CH_4,out}}{n_{CH_4,in}} \quad (3.4.4)$$

Με  $n_{CH_4,in}$  και  $n_{CH_4,out}$  συμβολίζουμε αντίστοιχα, τον αριθμό των mol του μεθανίου σε χρόνο  $t=0$  και  $t=t$ . Εάν υποθέσουμε ότι η αντίδραση γίνεται κάτω από σταθερό όγκο, μπορούμε να διαιρέσουμε τα mol με τον όγκο και να τα μετατρέψουμε σε συγκεντρώσεις:

$$X_{CH_4} = \frac{C_{CH_4,in} - C_{CH_4,out}}{C_{CH_4,in}} \quad (3.4.5)$$

Από τις εξισώσεις ορισμού προκύπτει ότι η μετατροπή είναι καθαρός αριθμός που παίρνει τιμές από 0 έως 1.

Ομοίως για το διοξείδιο του άνθρακα θα ισχύει:

$$X_{CO_2} = \frac{C_{CO_2,in} - C_{CO_2,out}}{C_{CO_2,in}} \quad (3.4.6)$$

### Εκλεκτικότητα των προϊόντων

Η ικανότητα κάποιου καταλύτη να επιταχύνει επιλεκτικά την παραγωγή κάποιου προϊόντος στις πολύπλοκες αντιδράσεις ονομάζεται **εκλεκτικότητα**. Από βιομηχανική άποψη το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό ενός καταλύτη είναι η εκλεκτικότητά του. Θεωρώντας τις αντιδράσεις ( $A \rightarrow B$ ,  $A \rightarrow \Gamma$ ) ή διαδοχικών κινητικών σχημάτων ( $A \rightarrow B \rightarrow \Gamma$ ) και για να εκτιμήσουμε την ικανότητα κάποιου καταλύτη να επιταχύνει την αντίδραση ως προς μια ορισμένη κατεύθυνση, έστω ως προς την παραγωγή του B στα παραπάνω σχήματα, χρησιμοποιούμε την παράμετρο  $S_B$ , που ονομάζεται **εκλεκτικότητα** ως προς το B και ορίζεται από τη σχέση 3.4.7:

$$S_B = \frac{C_B}{C_{A0} - C_A} \quad (3.4.7)$$

Οι εκλεκτικότητες των προϊόντων για την προς μελέτη αντίδραση αναμόρφωσης του βιοαερίου ορίζονται ως εξής [15,16]:

Η **εκλεκτικότητα του υδρογόνου** δίνεται από τη σχέση:

$$S_{H_2} \% = \frac{C_{H_2,out}}{2 \cdot [C_{CH_4,in} - C_{CH_4,out}]} \times 100 \quad (3.4.8)$$

όπου,  $C_{H_2,out}$  το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο του υδρογόνου στην έξοδο του αντιδραστήρα,  $C_{CH_4, in}$  το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο του μεθανίου στην τροφοδοσία και  $C_{CH_4, out}$  το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο του μεθανίου εξέρχεται από τον αντιδραστήρα χωρίς να αντιδράσει.

Η *επιλεκτικότητα του μονοξειδίου του άνθρακα* ορίζεται ως:

$$S_{CO}(\%) = \frac{C_{CO,out}}{[C_{CH_4,in} - C_{CH_4,out} + C_{CO_2,in} - C_{CO_2,out}]} \times 100 \quad (3.4.9)$$

όπου,  $C_{CO_2,in}$  το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο του διοξειδίου του άνθρακα στην είσοδο του αντιδραστήρα,  $C_{CO_2,out}$  το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο του διοξειδίου του άνθρακα που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα,  $C_{CH_4,in}$  το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο του μεθανίου στην τροφοδοσία και  $C_{CH_4,out}$  το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο του μεθανίου εξέρχεται από τον αντιδραστήρα χωρίς να αντιδράσει αντίστοιχα.

#### Απόδοση προϊόντων

Πολλές φορές στην κατάλυση χρησιμοποιούμε και την παράμετρο

$$Y_B = S_B \cdot X_A = \frac{C_B}{C_{A0}} \quad (3.4.10)$$

που ονομάζεται **απόδοση** ως προς B, θεωρώντας τις αντιδράσεις ( $A \rightarrow B$ ,  $A \rightarrow \Gamma$ ) ή διαδοχικών κινητικών σχημάτων ( $A \rightarrow B \rightarrow \Gamma$ ).

Για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία και για καταλύτες νικελίου οι αποδόσεις προϊόντων υπολογίζονται ως εξής [15, 16]:

#### Απόδοση σε υδρογόνο

$$Y_{H_2}(\%) = \frac{C_{H_2,out}}{2 \cdot C_{CH_4,in}} \times 100 \quad (3.4.11)$$

όπου  $C_{H_2,out}$  το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο του υδρογόνου στην έξοδο του αντιδραστήρα και  $C_{CH_4,in}$  το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο του μεθανίου στην τροφοδοσία.

#### Απόδοση σε μονοξείδιο του άνθρακα

$$Y_{CO}(\%) = \frac{C_{CO,out}}{C_{CH_4,in} + C_{CO_2,in}} \times 100 \quad (3.4.12)$$

όπου  $C_{CO,out}$  το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο του μονοξειδίου του άνθρακα στην έξοδο του αντιδραστήρα,  $C_{CH_4,in}$  το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο του μεθανίου στην τροφοδοσία και  $C_{CO_2,in}$  το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο του διοξειδίου του άνθρακα στην τροφοδοσία.

### 3.5 Βιβλιογραφία

- [1] Α.Σ. Λυκουργιώτης, «Εισαγωγή στην κατάλυση επαφής», Τόμος 1, Εκδόσεις Σταμούλη, 1987
- [2] Χ.Α. Κορδούλης, Α.Σ. Λυκουργιώτης, «Καταλυτικές Επιφάνειες», Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2003
- [3] J.F. Le Page. Applied Heterogeneous Catalysis (Design manufacture use of catalysts), Paris, 1978
- [4] Χ.Α. Κορδούλης, Α.Σ. Λυκουργιώτης, «Κατάλυση», Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2003
- [5] Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης, Ινστιτούτο τεχνικής Χημικών Διεργασιών, Υπηρεσίες Χαρακτηρισμού και Κατεργασίας Στερεών
- [6] J.R. Anderson, K.C. Patt. Introduction to characterization and testing of catalysis, University of Melbourne, Australia, 1985
- [7] Σταύρος Βολιώτης, «Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση», Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός
- [8] <http://www.physics.ntua.gr>. (Simeioseis/Tech.Peir.Fys.2004.kef.07.pdf, 20/10/2011)
- [9] [http://www.physicsforums.com/Sherrer Equation \(XRD\)](http://www.physicsforums.com/Sherrer Equation (XRD)) (20/10/2011)
- [10] Θ. Π. Χατζηγιάννου, Μ.Α. Κούππαρη, «Ενόργανη Ανάλυση», Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα, 2005
- [11] Μ. Κωστοπούλου, «Μεταβολή επιφανειακών ιδιοτήτων φυσικών και συνθετικών υφασμάτων με πλάσμα χαμηλής και ατμοσφαιρικής πίεσης», Διδακτορική Διατριβή, Πάτρα, 2009
- [12] Α. Μεριστούδη, «Ανάπτυξη υβριδικών φωτονικών υλικών για εφαρμογές σε οπτικούς αισθητήρες», Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 2009
- [13] Μ. Γούλα, Ε. Κωδωνά, Ο.Μπερεκετίδου. Σημειώσεις Εργαστηρίου Τεχνολογίας Μετρήσεων ΙΙ, Τ.Ε.Ι. Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, 2010

- [14] A. Λυκουργιώτης, X. Κορδούλης, «Κατάλυση: Μαθήματα προπτυχιακού επιπέδου», Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημείας, 2006
- [15] A. H. Fakeeha, A. S. Al-Fatish, A.A. Ibrahim. Hypothesis Conference, Proceedings, April 1-3, (2009), Lisbon, Portugal
- [16] N. Sahli, C. Petit, A.C. Roger, A. Kiennemann, S. Libs, M.M. Bettahar. Catalysis Today 113 (2006) 187–193

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>

### ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΜΑΚΡΟΚΑΤΑΝΟΜΩΝ ΤΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

---

#### 4.1 Εισαγωγή

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στις καταλυτικές διεργασίες είναι συχνά επιθυμητή η επίτευξη υψηλής ειδικής επιφάνειας και ταυτόχρονα υψηλής μηχανικής αντοχής, γεγονός που επιτυγχάνεται με τη διασπορά μιας καταλυτικής δραστικής ουσίας στην επιφάνεια κάποιου οξειδίου με υψηλή ειδική επιφάνεια, το οποίο χαρακτηρίζεται ως φορέας ή υπόστρωμα. Οι στηριζόμενοι καταλύτες αποτελούνται από τη δραστική φάση, η οποία προσφέρει τις δραστικές θέσεις και τον φορέα-οξύδιο, και παρασκευάζονται συνήθως με την εναπόθεση της δραστικής ουσίας σε τεμαχίδια του φορέα. Στον *υγρό εμποτισμό* ο φορέας εμβάπτιζεται σε όγκο διαλύματος πρόδρομων ενώσεων πολύ μεγαλύτερο από τον όγκο πόρων του φορέα. Κατά τη διεργασία του *υγρού εμποτισμού*, το διάλυμα εισρέει μέσα στους πόρους του τεμαχιδίου εξαιτίας των τριχοειδών δυνάμεων, ενώ ταυτόχρονα συμβαίνει διάχυση των ενεργών συστατικών του διαλύματος και προσρόφησή τους στην επιφάνεια των πόρων του τεμαχιδίου. Η εισροή του διαλύματος εμποτισμού στο εσωτερικό του τεμαχιδίου σταματά, όταν το διάλυμα εμποτισμού φτάσει στο κέντρο του τεμαχιδίου ή όταν οι τριχοειδείς δυνάμεις που είναι υπεύθυνες για την εισροή του εμποτιστή εξισορροπούνται από την πίεση του εγκλωβισμένου αέρα.

Οι περισσότεροι ετερογενείς καταλύτες αποτελούνται από μικρούς μεταλλικούς κρυσταλλίτες, που βρίσκονται διεσπαρμένοι σε πορώδεις φορείς μεγάλης ειδικής επιφάνειας και η διαδικασία του εμποτισμού αποτελεί μια από τις τεχνικές παρασκευής αυτού του είδους καταλυτών. Σε πρώτη φάση, ο πορώδης φορέας έρχεται σε επαφή με ένα υδατικό διάλυμα, στο οποίο βρίσκεται διαλυμένο το ενεργό συστατικό. Το ενεργό μέταλλο βρίσκεται συνήθως σε μορφή άλατος [1]. Ο φορέας μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε σε μορφή κόνεως είτε σε μικροτεμαχίδια, τα οποία προτιμώνται γιατί ελαχιστοποιούν τα φαινόμενα διάχυσης του καταλυτικού συστήματος.



Ο φορέας μπορεί να είναι ξηρός ή υγρός πριν τη διαδικασία του εμποτισμού. Και στην περίπτωση του ξηρού εμποτισμού, το διάλυμα εμποτισμού εισρέει στους πόρους του φορέα μέσω τριχοειδών δυνάμεων. Εδώ ωστόσο, ο όγκος του διαλύματος, κατά κανόνα υδατικού, είναι ίσος προς τον όγκο των πόρων της συγκεκριμένης ποσότητας του φορέα. Στην περίπτωση που δεν είναι δυνατή η διάλυση της επιθυμητής ποσότητας της ουσίας για εναπόθεση στον περιορισμένο όγκο του διαλύματος, ακολουθείται η τεχνική του υγρού εμποτισμού. Τότε, ο όγκος του διαλύματος της πρόδρομης ένωσης είναι πολύ μεγαλύτερος από τον όγκο των πόρων του φορέα. Καθώς οι διαλυμένες ουσίες μετακινούνται στον πορώδη χώρο, μπορούν να προσροφώνται στην επιφάνεια των πόρων. Η κατανομή της διαλυμένης ουσίας οδηγεί σε διαφορετικά προφίλ της συγκέντρωσης του καταλύτη.

Το δεύτερο βήμα είναι η ξήρανση του μικροτεμαχιδίου για την απομάκρυνση του διαλύτη. Κατά τη διάρκεια της ξήρανσης που ακολουθεί τον ξηρό ή υγρό εμποτισμό, η υγρή φάση κινείται στο πορώδες σύστημα προς τις ξηρές περιοχές των πόρων μεταφέροντας προφανώς διαλυμένη ουσία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ανομοιόμορφη κατανομή κρυσταλλινών στηριγμένης φάσης, τόσο σε ό,τι αφορά το μέγεθός τους όσο και σε ό,τι αφορά τα σημεία εναπόθεσής τους. Τέλος, ακολουθεί η διαδικασία της πύρωσης.

Η καταλυτική δραστηριότητα επηρεάζεται ισχυρά από τη διαδικασία παρασκευής. Η χημική σύσταση, είναι ο βασικός παράγοντας που καθορίζει την καταλυτική δράση. Ωστόσο, με δεδομένη χημική σύσταση, η κατανομή του ενεργού συστατικού στον φορέα, έχει μεγάλη επίδραση στην καταλυτική συμπεριφορά. Διάφορες κατανομές έχουν ήδη εδραιωθεί, όπως η ομοιόμορφη κατανομή, η περιφερειακή κατανομή (εναπόθεση του ενεργού συστατικού στην εξωτερική επιφάνεια του τεμαχιδίου) και η κεντρική κατανομή (εναπόθεση του ενεργού συστατικού γύρω από το κέντρο το καταλυτικού τεμαχιδίου) [2]. Οι τέσσερις βασικές κατηγορίες κατανομών έχουν ήδη περιγραφεί στο κεφάλαιο 3. Μια επιτυχής μεθοδολογία για την παρασκευή καταλυτών με περιφερειακές κατανομές έχει περιγραφεί από τον Galaraga [3]. Είναι εμφανές ότι ένας καταλύτης με περιφερειακή κατανομή θα είναι ιδανικός για μια αντίδραση θετικής τάξης.

Όμως η μέγιστη διασπορά του μετάλλου και η αντίσταση στη συσσωμάτωση, λαμβάνουν χώρα στην ελάχιστη επιφανειακή συγκέντρωση για δεδομένη φόρτιση σε μέταλλο, με αποτέλεσμα, εάν η επίδραση των φαινομένων μεταφοράς να μην είναι ιδιαίτερα σημαντική, μια ομοιόμορφη κατανομή να δίνει καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με την περιφερειακή για την ίδια μεταλλική φόρτιση [1]. Η ενδιάμεση περιφερειακή κατανομή της δραστικής φάσης (η δραστική φάση βρίσκεται σε έναν ενδιάμεσο φλοιό κάθε καταλυτικού τεμαχιδίου) είναι επίσης σημαντική όταν απαιτείται η προφύλαξη του δραστικού στοιχείου από δηλητηρίαση από προσμίξεις της τροφοδοσίας.

Για να επιτύχουμε ένα ενεργό και εκλεκτικό καταλύτη, οι παράγοντες που επηρεάζουν την κατανομή του καταλύτη και κατά συνέπεια πρέπει να ρυθμιστούν, περιλαμβάνουν το χρόνο εμποτισμού, την κατάσταση του φορέα και την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος εμποτισμού. Για το σκοπό αυτό, κρίνεται απαραίτητη η ανάπτυξη ενός θεωρητικού μοντέλου της διαδικασίας παρασκευής των καταλυτικών συστημάτων.

Η διεργασία παρασκευής που περιγράφεται στην παρούσα διατριβή είναι η *συνδυασμένη μέθοδος edf-net*, κατά την οποία η εναπόθεση της δραστικής φάσης λαμβάνει χώρα κυρίως μέσω προσρόφησης ή αντίδρασης κατά την εξισορρόπηση σε σταθερή τιμή του  $pH$ , ενώ ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη σε περιστροφικό εξατμιστήρα, ξήρανση και πύρωση του τελικού καταλύτη.

Στο παρελθόν, αρκετά μαθηματικά μοντέλα έχουν αναπτυχθεί για την περιγραφή της διεργασίας του υγρού αλλά και του ξηρού εμποτισμού [2, 4-10]. Αρκετοί παράγοντες, οι οποίοι περιγράφουν το ποσοστό του μετάλλου και την κατανομή της δραστικής ουσίας στο φορέα, περιλαμβάνοντας το χρόνο εμποτισμού, το  $pH$ , την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος, τη θερμοκρασία, τη χρήση ενισχυτών και την αρχική κατάσταση του φορέα, έχουν ενσωματωθεί σε αυτά τα μοντέλα [2].

Παρά το γεγονός ότι ένας μεγάλος αριθμός μοντέλων υπάρχει σήμερα στη βιβλιογραφία και παρά τη διαφοροποίησή στην πολυπλοκότητά τους, ακόμη υπάρχει έλλειψη σε θεωρητικά μοντέλα που να συνδυάζουν λεπτομερή περιγραφή της διεργασίας εισρόφησης, διασποράς και προσρόφησης.

Στην παρούσα διατριβή παρουσιάζεται ένα στοιχειώδες μαθηματικό μοντέλο για την παρασκευή των καταλυτών νικελίου (Ni) σε υπόστρωμα γ-αλουμίνας, βασιζόμενο στο μοντέλο των Lee και Aris [11]. Τα αποτελέσματα του μοντέλου συγκρίνονται με πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν τις ακτινικές κατανομές εναπόθεσης νικελίου (Ni) σε γ-αλουμίνα σε διαφορετικές τιμές του  $pH$ .

Στόχος είναι η ενσωμάτωση στοιχειωδών παραμέτρων στο θεωρητικό μοντέλο, οι οποίες ρυθμίζουν την κατανομή της συγκέντρωσης του ενεργού συστατικού, ώστε το προφίλ της συγκέντρωσης να μπορεί να προβλεφθεί αποτελεσματικά και όλη η διεργασία να βελτιστοποιηθεί. Παράμετροι όπως ο χρόνος εμποτισμού, το  $pH$ , και η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος εμποτισμού, αποτέλεσαν τις βασικές παραμέτρους, ενώ το σύστημα θεωρήθηκε ισοθερμοκρασιακό και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η διεργασία της εισρόφησης μοντελοποιήθηκε ως ροή μιας φάσης σε παράλληλους κυλινδρικούς πόρους με την ίδια διάμετρο. Ο νόμος του Darcy χρησιμοποιήθηκε για τη ροή υγρών σε πορώδη μέσα σε συνθήκες ψευδομόνιμης κατάστασης και η προσέγγιση Washburn χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση της ταχύτητας εισρόφησης κατά μήκος των κυλινδρικών πόρων, ενώ η εξίσωση Laplace εφαρμόστηκε για την εκτίμηση της τριχοειδούς πίεσης στο σύστημα υγρού – αέρα. Οι εξισώσεις που προβλέπουν την εξέλιξη της διεργασίας της εισρόφησης και την ακτινική κατανομή του ενεργού συστατικού, αναπτύχθηκαν πλήρως. Ο ρυθμός προσρόφησης προσεγγίστηκε από κινητικές τύπου Langmuir, ενσωματώνοντας την εξάρτηση από το  $pH$ , ενώ λεπτομερή πειραματικά αποτελέσματα για την εναπόθεση ιόντων νικελίου (Ni) στη γ-αλουμίνα ελήφθησαν της παρούσας διατριβής αλλά και επιπλέον από τη βιβλιογραφία [6, 12-14].

Αναπτύχθηκαν οι κατάλληλες εξισώσεις που προβλέπουν την εξέλιξη του εμποτισμού και της προσρόφησης των ενεργών συστατικών του διαλύματος στο καταλυτικό τεμαχίδιο, ενώ μελετήθηκε η επίδραση των ρυθμών προσρόφησης και διασποράς. Μετά την επίλυση του θεωρητικού μοντέλου ακολούθησε πρόβλεψη της κατανομής της συγκέντρωσης των ιόντων νικελίου στην επιφάνεια γ-αλουμίνας, εκτίμηση του μοντέλου και των φυσικών παραμέτρων και σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών κατανομών.

Στο παρόν μοντέλο περιλαμβάνεται η διεργασία της εισρόφησης και ο χρόνος παραμονής του φορέα στο διάλυμα εμποτισμού για 2.5 ώρες σε σταθερό  $pH$ , ενώ δεν ελήφθησαν υπόψη τα βήματα της εξάτμισης και πύρωσης των καταλυτών, καθώς θεωρήθηκε ότι δεν επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την κατανομή του καταλύτη έπειτα από τη διεργασία του εμποτισμού και την αναπόθεση μέσω προσρόφησης.

Η συμφωνία μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών αποτελεσμάτων κρίθηκε ικανοποιητική για το προς μελέτη σύστημα. Το γενικό συμπέρασμα είναι ότι η μεταβολή της μακροκατανομής της δραστικής ουσίας από ομοιόμορφη σε περιφερειακή ακολουθώντας διαφορετικές τιμές  $pH$  του διαλύματος εμποτισμού, μπορεί να προβλεφθεί αποτελεσματικά.

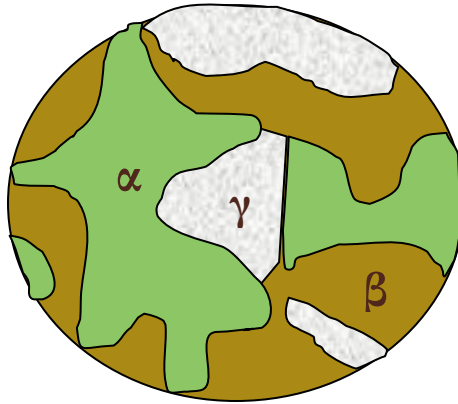
#### 4.2 Ανάπτυξη των εξισώσεων μαθηματικής προτυποποίησης του εμποτισμού

Το μοντέλο μιας διάστασης το οποίο αναπτύχθηκε, περιλαμβάνει την ακτινική εισρόφηση σε κυλινδρικές πελλέτες. Η εισρόφηση, η διασπορά και η προσρόφηση ήταν οι βασικές διεργασίες που συμπεριλήφθηκαν στο μοντέλο με βάση τις ακόλουθες παραδοχές:

1. Ο καταλυτικός φορέας αποτελείται από διακριτά καταλυτικά τεμαχίδια γνωστής γεωμετρίας, που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.
2. Οι πόροι είναι αρκετά μεγάλοι, ώστε να αποφεύγεται φυσικός αποκλεισμός του διαλύματος εμποτισμού και των διαλυμένων σε αυτό ενεργών συστατικών.
3. Η επιφάνεια του φορέα διαβρέχεται από το μη συμπιεστό υδατικό διάλυμα.
4. Ο συνολικός όγκος του διαλύματος εμποτισμού είναι μεγαλύτερος από τον ολικό όγκο πόρων του φορέα.
5. Η αντίσταση στη μεταφορά μάζας της διαλυμένης ουσίας στην διεπιφάνεια υγρού-τοιχώματα πόρων είναι αμελητέα.
6. Δεν συμβαίνει επιφανειακή διάχυση της προσροφημένης διαλυμένης ουσίας.
7. Η εισρόφηση του διαλύματος εμποτισμού εξελίσσεται ως ροή αποκλειστικά μίας φάσεως και ο αέρας που καταλαμβάνει τον πορώδη χώρο του τεμαχιδίου είτε διαφεύγει συνολικά από αυτό είτε συμπιέζεται στο κεντρικό τμήμα του.

8. Η εναπόθεση του ενεργού συστατικού στην επιφάνεια του φορέα περιγράφεται από τους ρυθμούς ρόφησης και εκρόφησης των ενεργών συστατικών, στους οποίους αντιστοιχεί μια ισόθερμη ισορροπία, όπως π.χ. η ισόθερμη Langmuir, της οποίας τα χαρακτηριστικά δεν αλλάζουν με τη μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλύματος κατά τη διάρκεια του εμποτισμού.
9. Η υδροδυναμική διασπορά των ενεργών συστατικών λαμβάνεται υπόψη μέσω συντελεστών διασποράς οι οποίοι συνδυάζουν την αποτελεσματική διαχυτότητα και τη μηχανική διασπορά.

Λαμβάνοντας υπόψη το παρακάτω σχήμα, οι εξισώσεις αλλαγής σε ένα σύστημα πολλών φάσεων με πολλά συστατικά, σε *μικροσκοπικό* επίπεδο, θα είναι [15]:



**Σχήμα 4.1:** Σύστημα πολλαπλών φάσεων  $\alpha, \beta, \gamma$

**Ισοζύγιο μάζας (εξίσωση συνέχειας) του συστατικού  $k$  στη φάση  $\alpha$  :**

$$\frac{\partial \rho \omega_k}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} \omega_k + \nabla \cdot \mathbf{j}_k = \rho r_k \quad (4.2.1)$$

**Ισοζύγιο μάζας (εξίσωση συνέχειας) της φάσης  $\alpha$  :**

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0 \quad (4.2.2)$$

**Ισοζύγιο ορμής της φάσης  $\alpha$  :**

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} \mathbf{v} + \nabla \cdot \boldsymbol{\pi} = \rho \mathbf{g} \quad (4.2.3)$$

**Ισοζύγιο ενέργειας της φάσης  $\alpha$  :**

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \rho \left( E + \frac{1}{2} v^2 \right) \right] + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} \left( E + \frac{1}{2} v^2 \right) + \nabla \cdot \boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot \mathbf{j}_T = \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{g} + \rho Q_T \quad (4.2.4)$$

**Ισοζύγιο στη διεπιφάνεια  $\alpha\beta$  :**

$$\left[ \rho \psi \mathbf{w} - \mathbf{v} + \mathbf{j} \right]_{\alpha} \cdot \mathbf{n}^{\alpha\beta} + \left[ \rho \psi \mathbf{w} - \mathbf{v} + \mathbf{j} \right]_{\beta} \cdot \mathbf{n}^{\beta\alpha} = 0 \quad (4.2.5)$$

Επειδή η επίλυση των παραπάνω εξισώσεων απαιτεί τις κατάλληλες αρχικές και συνοριακές συνθήκες, οι οποίες αρχικά είναι δύσκολο να οριστούν εξ' αιτίας της εξαιρετικής πολυπλοκότητας της εσωτερικής πορώδους δομής του υλικού του φορέα, εφαρμόζεται η μέθοδος της ομογενοποίησης, η οποία επιτρέπει για ομογενή και ισότροπα υλικά να αντικατασταθούν οι μικροσκοπικές ιδιότητες με τις μακροσκοπικές μέσες τιμές τους σε έναν αντιπροσωπευτικό όγκο που περιλαμβάνει την πορώδη δομή του υλικού και τον κενό πορώδη χώρο, ώστε το ασυνεχές πορώδες υλικό να μπορεί να θεωρηθεί ως συνεχές μέσο. Με τη μέθοδο αυτήν προκύπτουν οι *μακροσκοπικές* εξισώσεις αλλαγής σε συστήματα πολλών φάσεων και πολλών συστατικών [15]:

**Μακροσκοπική εξίσωση συνέχειας για το συστατικό  $k$  στη φάση  $\alpha$  :**

$$\varepsilon_{\alpha} \frac{\partial \rho_k^{\alpha}}{\partial t} + \varepsilon_{\alpha} \mathbf{v}^{\alpha} \cdot \nabla \rho_k^{\alpha} - \nabla \cdot \varepsilon_{\alpha} \mathbf{D}_k \cdot \nabla \rho_k^{\alpha} = \varepsilon_{\alpha} r_k^{\alpha} \quad (4.2.6\alpha)$$

$$\text{όπου } \varepsilon_{\alpha} r_k^{\alpha} = \sum_{\beta \neq \alpha} \alpha^{\alpha\beta} n_k^{\alpha\beta} - \alpha^{\alpha\gamma} n_k^{\alpha\gamma} + \varepsilon_{\alpha} r_k^{\alpha, \text{hom}} \quad (4.2.6\beta)$$

είναι ο όρος συνολικής παραγωγής ή κατανάλωσης του συστατικού  $k$  στη φάση  $\alpha$ , που περιλαμβάνει επίσης τον όρο παραγωγής ή κατανάλωσης λόγω των ομογενών αντιδράσεων.

**Μακροσκοπική εξίσωση συνέχειας για τη φάση  $\alpha$  :**

$$\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon_{\alpha} \rho^{\alpha} + \nabla \cdot \varepsilon_{\alpha} \rho^{\alpha} \mathbf{v}^{\alpha} = \varepsilon_{\alpha} \rho^{\alpha} Q_{\rho}^{\alpha} \quad (4.2.7\alpha)$$

όπου

$$\varepsilon_{\alpha} \rho^{\alpha} Q_{\rho}^{\alpha} = \sum_{\beta \neq \alpha} \alpha^{\alpha\beta} \sum_{k=1}^{n_{\alpha}} n_k^{\alpha\beta} - \alpha^{\alpha\gamma} \sum_{k=1}^{n_{\alpha}} n_k^{\alpha\gamma} \quad (4.2.7\beta)$$

είναι ο όρος συνολικής παραγωγής ή κατανάλωσης μάζας της φάσης  $\alpha$ .

**Μακροσκοπικό ισοζύγιο ορμής της φάσης α :**

$$v^\alpha + \frac{k_k^\alpha}{\varepsilon_\alpha \mu^\alpha} \cdot \nabla p^\alpha - \rho^\alpha g = 0 \quad (4.2.8)$$

**Μακροσκοπικό ισοζύγιο ενέργειας της φάσης α :**

$$\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon^\alpha \rho^\alpha E^\alpha + \nabla \cdot \varepsilon^\alpha \rho^\alpha \mathbf{v}^\alpha E^\alpha + \nabla \cdot \mathbf{j}_T^\alpha = \varepsilon^\alpha \rho^\alpha Q_T^\alpha \quad (4.2.9)$$

όπου,  $Q_T^\alpha$ , είναι η συνολική παραγωγή ή κατανάλωση θερμότητας της φάσης α.

**Μακροσκοπική εξίσωση συνέχειας για τη φάση γ :**

$$\frac{\partial}{\partial t} [1 - \varepsilon \rho_k^\gamma] = 1 - \varepsilon r_k^\gamma \quad (4.2.10\alpha)$$

όπου

$$1 - \varepsilon r_k^\gamma = \alpha^{\alpha\gamma} n_k^{\alpha\gamma} + 1 - \varepsilon r_k^{\gamma,het} \quad (4.2.10\beta)$$

είναι ο όρος συνολικής παραγωγής ή κατανάλωσης του συστατικού  $k$  στη στερεή φάση γ, που περιλαμβάνει επίσης τον όρο παραγωγής ή κατανάλωσης λόγω ετερογενών αντιδράσεων.

**Ρυθμός προσρόφησης π.χ. Langmuir:**

$$n_k^{\alpha\gamma} = n_k^\gamma \left[ K_k^+ \rho_k^\alpha \left( 1 - \sum_j^{n_j} \frac{\rho_k^\gamma}{n_j^\gamma} \right) - K_k^- \frac{\rho_k^\gamma}{n_k^\gamma} \right] \quad (4.2.11)$$

**Συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς :**

$$\mathbf{D}_L = D_{eff,k} + \alpha_T \|\mathbf{v}^a\| \boldsymbol{\delta} + \alpha_L - \alpha_T \frac{\mathbf{v}^\alpha \mathbf{v}^\alpha}{\|\mathbf{v}^\alpha\|} \quad (4.2.12)$$

Από τις παραπάνω μακροσκοπικές εξισώσεις αλλαγής προκύπτουν οι βασικές εξισώσεις του μοντέλου για την προτυποποίηση του εμποτισμού κυλινδρικών πορώδων μικροτεμαχιδίων στις οποίες περιλαμβάνονται τα ισοζύγια μάζας των ενεργών συστατικών στην υγρή φάση (διάλυμα εμποτισμού) και τη στερεή φάση (πορώδης επιφάνεια του φορέα) και το ισοζύγιο ορμής της υγρής φάσης [16]. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ρευστού και του φορέα παραμένουν αμετάβλητες κατά τη διεργασία του εμποτισμού.

Το ισοζύγιο μάζας του ενεργού συστατικού  $k$  στο εσωτερικό του τεμαχιδίου περιγράφεται (για ακτινική ροή) από τη σχέση:

$$\frac{\partial \rho_k^f}{\partial t} + v \frac{\partial \rho_k^s}{\partial t} - v_p \frac{\partial \rho_k^f}{\partial r} - D_{Lk} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \rho_k^f}{\partial r} \right) = 0 \quad (4.2.13)$$

Το Ισοζύγιο μάζας του ενεργού συστατικού  $k$  στη στερεή φάση θα είναι:

$$v \frac{\partial \rho_k^s}{\partial t} = \frac{a_v n_k^s}{\varepsilon} \left[ k_{1k} \rho_k^f \left( 1 - \sum_j^{n_j} \frac{\rho_j^s}{n_j^s} \right) - k_{2k} \frac{\rho_k^s}{n_k^s} \right] \quad (4.2.14)$$

Η εξίσωση συνέχειας για ασυμπίεστο ρευστό δίνεται από την σχέση (4.2.15) :

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_p = 0 \quad (4.2.15)$$

Το ισοζύγιο ορμής, δηλαδή η εξίσωση του Darcy για ροή μιας φάσης σε ομογενή και ισότροπα πορώδη στερεά περιγράφεται από την παρακάτω σχέση για ακτινική ροή [17]:

$$\varepsilon v_p = - \frac{k}{\mu} \frac{\partial P}{\partial r} \quad (4.2.16)$$

Ο ρυθμός εξέλιξης του μετώπου του διαλύματος εμποτισμού, δηλαδή μια επιπλέον εξίσωση που περιγράφει την κίνηση του μετώπου που διαχωρίζει το υγρό από τον αέρα, συμπληρώνει το σύστημα των τεσσάρων τελευταίων εξισώσεων. Συγκεκριμένα, η ακόλουθη εξίσωση ορίζει τη θέση του μετώπου  $x_f$ , ως συνάρτηση του χρόνου εμποτισμού για ακτινική ροή:

$$\frac{dr_f}{dt} = -v_{pf} \quad (4.2.17)$$

Ένα σύστημα αρχικών και συνοριακών συνθηκών κατάλληλο για το παραπάνω σύστημα μερικών διαφορικών εξισώσεων είναι το ακόλουθο:

$$t = 0, \quad \forall r \in [0, R], \quad \rho_k^f(0, r) = 0, \quad \rho_k^s(0, r) = 0, \quad r_f = R \quad (4.2.18)$$

$$r = R, \quad \forall t \in [0, t_e], \quad v_p \rho_k^{f,0} - \rho_k^f = D_{Lk} \frac{\partial \rho_k^f}{\partial r}, \quad P = P_\alpha \quad (4.2.19)$$



$$r = 0, \quad \forall t \in 0, t_e, \quad \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} v_p \rho_k^s = D_{Lk} \frac{\partial \rho_k^f}{\partial r}, \quad P = P_\alpha \frac{R^2}{r_f^2} - P_c \quad \text{ή} \quad P = P_\alpha - P_c \quad (4.2.20)$$

Το παραπάνω σύστημα διαφορικών εξισώσεων με τις αρχικές και συνοριακές συνθήκες είναι ένα πρόβλημα αρχικών και μεταβαλλόμενων συνοριακών τιμών, το οποίο εστιάζεται στο μέτωπο της εισρόφησης. Υπάρχουν ακριβώς πέντε εξαρτημένες μεταβλητές για να επιλυθούν, οι  $\rho_k^f, \rho_k^s, v_p, P, r_f$ , οι οποίες αντιστοιχούν στις πέντε παραπάνω εξισώσεις.

Επιπλέον, η εξίσωση του Laplace [17] εφαρμόζεται για την εκτίμηση της τριχοειδούς πίεσης κατά μήκος του μηνίσκου υγρού - αέρα που σχηματίζεται μέσα στους πόρους του καταλύτη:

$$P_c = \frac{4\gamma \cos \theta_e}{d} \quad (4.2.21)$$

όπου  $\gamma$  είναι η επιφανειακή τάση,  $\theta_e$  η γωνία επαφής και  $d$  η μέση διάμετρος των πόρων του καταλυτικού φορέα.

Η ταχύτητα πόρου,  $v_p$ , η πίεση του υγρού,  $P$ , και η θέση του μετώπου μεταξύ υγρού και αέρα,  $-r_f$ , μπορούν να επιλυθούν χωριστά από τις άλλες μεταβλητές, τη συγκέντρωση στο υγρό διάλυμα,  $\rho_k^f$ , και την επιφανειακή συγκέντρωση,  $\rho_k^s$ , των ενεργών συστατικών. Με τον τρόπο αυτό, το σύστημα των διαφορικών εξισώσεων γίνεται πιο απλό για επίλυση. Κάτι αντίστοιχο υπάρχει στη βιβλιογραφία από τους Lee και Atis για σφαιρικά τεμαχίδια (πελλέτες) και χρησιμοποιήθηκε ως βάση στην παρούσα εργασία για κυλινδρικά τεμαχίδια (πελλέτες) και εμποτισμό σε ακτινική ροή [11].

### 4.3 Αδιαστατοποίηση των εξισώσεων του θεωρητικού μοντέλου

Το παραπάνω σύστημα εξισώσεων μπορεί να αδιαστατοποιηθεί χρησιμοποιώντας τις παρακάτω αδιάστατες εξαρτημένες και ανεξάρτητες μεταβλητές:

$$u_k = \frac{\rho_k^f}{\rho_k^{f,0}}, \quad \theta_k = \frac{v \rho_k^s}{\rho_k^f}, \quad \rho = 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2, \quad \tau' = \frac{2r}{R^2} \int_0^r v_p dt$$

$$\eta_k = \frac{m_k^s}{\rho_k^{f,0}}, \quad K'_k = K_k \rho_k^{f,0}, \quad \tilde{v}_p = \frac{v_p}{v_{pc}}, \quad v_{pc} = \frac{k P_a}{\mu \varepsilon R}, \quad \tilde{P} = \frac{P}{P_a}, \quad \sigma = \frac{P_c}{P_a}, \quad b = \frac{1}{1 + \sigma}$$

Το ισοζύγιο μάζας του ενεργού συστατικού  $k$  στο εσωτερικό του τεμαχιδίου για ακτινική ροή αδιαστατοποιείται ως εξής:

$$\frac{\partial u_k}{\partial \tau'} + \frac{\partial \theta_k}{\partial \tau'} + \frac{\partial u_k}{\partial \rho} - \frac{2}{Pe_k} \frac{\partial}{\partial \rho} \left[ 1 - \rho \frac{\partial u_k}{\partial \rho} \right] = 0 \quad (4.3.1)$$

Αντίστοιχα, το ισοζύγιο μάζας του ενεργού συστατικού  $k$  στη στερεή επιφάνεια, γίνεται:

$$\frac{\partial \theta_k}{\partial \tau'} = \frac{St_k}{2(1-\rho)} \left[ K'_k u_k \left( \eta_k - \sum_j^{n_j} \theta_j \right) - \theta_k \right] \quad (4.3.2)$$

Η εξίσωση κίνησης του μετώπου τώρα θα είναι:

$$\frac{d\rho_f}{d\tau'} = 1 \quad (4.3.3)$$

Οι αρχικές και συνοριακές συνθήκες σε αδιάστατη μορφή γράφονται:

$$\tau' = 0, \quad \forall \rho \in 0,1, \quad u_k = 0, \quad \theta_k = 0, \quad \rho_f = 0 \quad (4.3.4)$$

$$\rho = 0, \quad \forall \tau' \in 0, \tau'_e, \quad \frac{2}{Pe_k} \frac{\partial u_k}{\partial \rho} = u_k - 1, \quad \tilde{P} = 1 \quad (4.3.5)$$

$$\rho = \rho_f, \quad \forall \tau' \in 0, \tau'_e, \quad \frac{2}{Pe_k} \frac{\partial u_k}{\partial \rho} = -\frac{1}{1-\rho_f} \theta_k, \quad \tilde{P} = 1 + \frac{1}{1-\rho_f} - \frac{1}{b} \quad \text{ή} \quad \tilde{P} = 2 - \frac{1}{b} \quad (4.3.6)$$

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [17] ορίζονται επίσης οι τοπικοί αδιάστατοι αριθμοί *Peclet* και *Stanton*, ως εξής:

$$Pe_k = \frac{\text{ρυθμός συναγωγής}}{\text{ρυθμός διασποράς}} = \frac{v_p r}{D_{Lk}} = Pe_{ck} \frac{D_{mk}}{D_{Lk}} \tilde{v}_p \sqrt{1-\rho} \quad (4.3.7)$$

$$St_k = \frac{\text{ρυθμός εκρόφησης}}{\text{ρυθμός συναγωγής}} = \frac{kr}{v_p} = St_{ck} (1-\rho) \frac{1}{\tilde{v}_p \sqrt{1-\rho}} \quad (4.3.8)$$

Αντιστοίχως, ορίζονται οι χαρακτηριστικοί αδιάστατοι αριθμοί *Peclet* και *Stanton*:

$$Pe_{ck} = \frac{v_{pc} R}{D_{mk}} \quad (4.3.9) \quad \text{και} \quad St_{ck} = \frac{kR}{v_{pc}} \quad (4.3.10)$$

όπου  $k = \frac{a_{\nu k 2k}}{1-\varepsilon}$  (4.3.11) είναι ένας γενικευμένος συντελεστής μεταφοράς μάζας.

Θεωρώντας την εισρόφηση ως ροής μίας φάσης που εκτοπίζει πλήρως τον αέρα, η χαρακτηριστική ταχύτητα εισρόφησης για ακτινική ροή και πλήρη εγκλωβισμό του αέρα, μπορεί να υπολογιστεί τώρα (ανεξάρτητα από το υπόλοιπο πρόβλημα, όπως έχει ήδη σημειωθεί) ως εξής:

$$\tilde{v}_p = \frac{b + \rho_f - 1}{b(1 - \rho_f) \ln \sqrt{1 - \rho_f} \sqrt{1 - \rho}}, \quad 0 \leq \rho_f \leq 1 - b \quad (4.3.12)$$

Αντίστοιχα, η χαρακτηριστική ταχύτητα εισρόφησης για ακτινική ροή και *πλήρη διαφυγή* του αέρα μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$\tilde{v}_p = \frac{b - 1}{b \ln \sqrt{1 - \rho_f} \sqrt{1 - \rho}}, \quad 0 \leq \rho_f \leq 1 \quad (4.3.13)$$

#### 4.4 Εφαρμογή του μοντέλου στην εναπόθεση νικελίου (Ni) σε γ-αλουμίνα

Το επόμενο βήμα περιλαμβάνει την επαλήθευση (validation) του θεωρητικού μοντέλου παρασκευής καταλυτικών συστημάτων, συγκρίνοντας τις θεωρητικά προβλεπόμενες με τις πειραματικά προσδιοριζόμενες κατανομές εναπόθεσης ιόντων νικελίου (Ni) στην επιφάνεια της γ-αλουμίνας.

Η έρευνα στον τομέα της παρασκευής των καταλυτών εστιάζεται κυρίως στην προσρόφηση της δραστηκής ουσίας, διεργασία που θεωρείται ιδιαίτερα κρίσιμη για την επίτευξη της τελικής κατανομής στον καταλύτη. Ωστόσο, στις περισσότερες περιπτώσεις, απλοί μηχανισμοί προσρόφησης έχουν χρησιμοποιηθεί. Ο πιο κοινός τρόπος για να περιγραφεί η προσρόφηση του μετάλλου είναι η *ισόθερμη τύπου Langmuir*, η οποία χρησιμοποιήθηκε επίσης στο θεωρητικό μοντέλο της παρούσας διατριβής. Η επίδραση του *pH* στην προσρόφηση του μετάλλου έχει σχέση με το επιφανειακό φορτίο του στερεού υποστρώματος που χρησιμοποιείται κάθε φορά.

Συγκεκριμένα για τους καταλύτες νικελίου, οι επιφανειακές υδροξυλομάδες της αλουμίνας, σε επαφή με το υδατικό διάλυμα εμποτισμού, συμπεριφέρονται ως οξέα η βάσεις κατά *Bronsted*, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις [6]:



Σε μια κρίσιμη τιμή του  $pH$  που ονομάζεται Σημείο Μηδενικού Φορτίου ( $pzc$ ), ο αριθμός των αρνητικών φορτίων ( $Al-O^-$ ) είναι ακριβώς ίσος με τον αριθμό των θετικών φορτίων ( $AlOH_2^+$ ) χαρακτηρίζοντας την επιφάνεια της αλουμινίας ως ηλεκτρικά ουδέτερη. Όταν η αλουμίνη έρθει σε επαφή με υδατικό διάλυμα σε  $pH$  χαμηλότερο του  $pzc$ , η επιφάνεια θα είναι θετικά φορτισμένη και ένας μεγάλος αριθμός ανιόντων θα προσροφηθούν σε αυτή για την εξισορρόπηση των θετικών ομάδων. Αντιθέτως, σε υδατικά διαλύματα με  $pH$  υψηλότερα του  $pzc$ , η επιφάνεια είναι αρνητικά φορτισμένη και αυτή προσροφά επιλεκτικά κατιόντα. Στο  $pzc$  όπου η επιφάνεια είναι ηλεκτρικά ουδέτερη, μπορούν να προσροφηθούν σε αυτή είτε θετικά είτε αρνητικά ιόντα.

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η επίδραση του  $pH$  στην εναπόθεση ιόντων νικελίου σε κυλινδρικά τεμαχίδια γ-αλουμίνιας μέσω της *συνδυασμένης μεθόδου edf-wet*, όπως έχει ήδη περιγραφεί στο κεφάλαιο 3. Οι ιδιότητες του διαλύματος εμπότισμού και του υποστρώματος που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες:

**Πίνακας 4.1:** Ιδιότητες του διαλύματος εμπότισμού

Ιξώδες ( $\mu$ )	$8.9 \cdot 10^{-4}$	Pa · s
Επιφανειακή τάση ( $\gamma$ )	0.070	N/m
Γωνία επαφής ( $\theta$ )	0	ο
Συγκέντρωση Ni ( $C^*$ )	0.17-0.34	M
Θερμοκρασία ( $T$ )	25	°C
Ατμοσφαιρική πίεση ( $P_a$ )	$1.01 \cdot 10^{+5}$	N/m <sup>2</sup>

**Πίνακας 4.2:** Ιδιότητες του καταλυτικού τεμαχιδίου-υποστρώματος

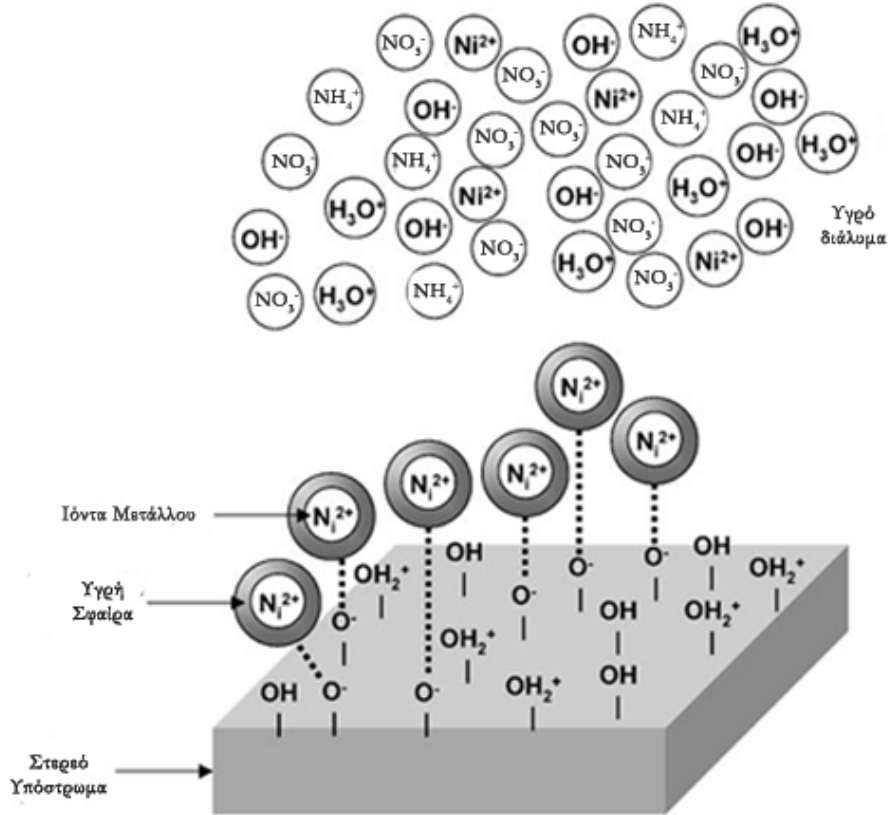
Ακτίνα (R)	$1.58 \cdot 10^{-3}$	m
Μέση ακτίνα πόρων (a)	$7.8 \cdot 10^{-9}$	m
Ειδική επιφάνεια ( $a_n$ )	195	m <sup>2</sup> /g
Διαπερατότητα ( $k$ )	$5.5 \cdot 10^{-18}$ *	m <sup>2</sup>
Πυκνότητα κλίνης ( $\rho_B$ )	$5.7 \cdot 10^5$	gr/m <sup>3</sup>
Πορώδες ( $\epsilon$ )	0.371	-
Όγκος των πόρων ( $V_p$ )	0.65	mL/g
Μέσο μήκος (L)	5.2	mm

\*Η τιμή της απόλυτης διαπερατότητας,  $k$ , του καταλυτικού τεμαχιδίου προσδιορίστηκε μέσω ανάλυσης της πορώδους δομής χρησιμοποιώντας τα πειράματα προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου [18]

Οι καταλύτες με υψηλό ποσοστό σε νικέλιο, της τάξης του 15%κ.β. παρασκευάστηκαν σε δυο διαφορετικές τιμές του pH, διατηρώντας σταθερή την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος εμποτισμού, C°=0.34M:

$$pH_1=7.0 \text{ και } pH_2=4.5$$

Επίσης, στο  $pH_1=7.0$  μελετήθηκε και η μείωση της φόρτισης σε νικέλιο από 15 σε 6%κ.β (C°=0.17M), όπου θεωρείται ότι η μεγαλύτερη ποσότητα του νικελίου εναποτίθεται μέσω προσρόφησης, σε αντίθεση με την υψηλή φόρτιση, όπου ένα ποσοστό εναποτίθεται μέσω καθίζησης στο στάδιο της εξάτμισης του διαλύματος κατά τη διεργασία παρασκευής. Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια στερεού υποστρώματος/υγρού διαλύματος παρουσιάζονται στο παρακάτω Σχήμα:



Σχήμα 4.2: Σχηματική απεικόνιση προσρόφησης μετάλλου

Η εφαρμογή του μοντέλου στη συνδυασμένη μέθοδο *edf-net* απαιτεί την επέκτασή του και σε χρόνους μετά το τέλος της εισρόφησης. Μετατρέποντας το πρόβλημα μεταβαλλόμενων σε πρόβλημα σταθερών συνοριακών τιμών, ορίζουμε τις ακόλουθες παραμέτρους:

$$y = \frac{\rho}{\rho_f} \quad (4.4.3)$$

οπότε,

$$\frac{\partial}{\partial \tau'} \Big|_{\rho} = \frac{\partial}{\partial \tau'} \Big|_y - \frac{y}{\rho_f} \frac{\partial}{\partial y} \Big|_{\tau'} \quad (4.4.4)$$

και

$$\frac{\partial}{\partial \tau'} \Big|_{\rho} = \frac{1}{\rho_f} \frac{\partial}{\partial y} \Big|_{\tau'} \quad (4.4.5)$$

Ο ρυθμός προσρόφησης του ενεργού συστατικού θα δίνεται τώρα από τη σχέση:

$$f_k = St_{ck} \frac{1 + K'_k u_k}{\tilde{v}_p} \left[ f_{u_k} - \theta_k \right] = St_{ck} \frac{1 + K'_k u_k}{\tilde{v}_p} \theta_k^* - \theta_k \quad (4.4.6)$$

Η συγκέντρωση ισορροπίας περιγράφεται από την ισόθερμη τύπου Langmuir:

$$\theta_k^* = f_{u_k} = \frac{K'_k u_k}{n + \sum_{j=1}^{\gamma} K'_j u_j} \quad (4.4.7)$$

Θεωρώντας χρόνους πριν το τέλος της εισρόφησης,  $\tau' \leq \tau'_e$  θα ισχύουν οι ακόλουθες εξισώσεις:

$$\frac{\partial u_k}{\partial \tau'} - \left( \frac{y-1}{\tau'} - \frac{1}{\tau' Pe_{ck}} - \frac{2}{\tilde{v}_p} \frac{D_{Lk}/D_{mk}}{\sqrt{1-\rho}} \right) \frac{\partial u_k}{\partial y} - \frac{1-y\tau'}{\tau'^2} \frac{2}{Pe_{ck}} \frac{D_{Lk}/D_{mk}}{\tilde{v}_p \sqrt{1-\rho}} \frac{\partial^2 u_k}{\partial y^2} + \eta_k f_k = 0 \quad (4.4.8)$$

$$\frac{\partial \theta_k}{\partial \tau'} - \frac{y}{\tau'} \frac{\partial \theta_k}{\partial y} - f_k = 0 \quad (4.4.9)$$

με τις ακόλουθες αρχικές και συνοριακές συνθήκες:

$$\tau' = 0, \quad \forall y \in [0, 1], \quad u_k = 0, \quad \theta_k = 0 \quad (4.4.10)$$

$$y = 0, \quad \forall \tau' \in [0, \tau'_e], \quad \frac{1}{\tau' Pe_{ck}} - \frac{2}{\tilde{v}_p} \frac{D_{Lk}/D_{mk}}{\sqrt{1-\rho}} \frac{\partial u_k}{\partial y} = u_k - 1 \quad (4.4.11)$$

$$y = 1, \quad \forall \tau' \in [0, \tau'_e], \quad \frac{1-\tau'}{\tau' Pe_{ck}} - \frac{2}{\tilde{v}_p} \frac{D_{Lk}/D_{mk}}{\sqrt{1-\rho}} \frac{\partial u_k}{\partial y} = -\eta_k \theta_k \quad (4.4.12)$$

Αντίστοιχα, για χρόνους μετά το τέλος της εισρόφησης,  $\tau' > \tau'_e$  θα ισχύουν οι ακόλουθες σχέσεις:

$$\frac{\partial u_k}{\partial \tau'} + \frac{1}{\tau'_e} \frac{2}{Pe_{ck}} \frac{D_{Lk}}{D_{mk}} \frac{\partial u_k}{\partial y} - \frac{1-y\tau'_e}{\tau_e'^2} \frac{2}{Pe_{ck}} \frac{D_{Lk}}{D_{mk}} \frac{\partial^2 u_k}{\partial y^2} + f_k = 0 \quad (4.4.13)$$

$$\frac{\partial \theta_k}{\partial \tau'} - f_k = 0 \quad (4.4.14)$$

με τις ακόλουθες αρχικές και συνοριακές συνθήκες:

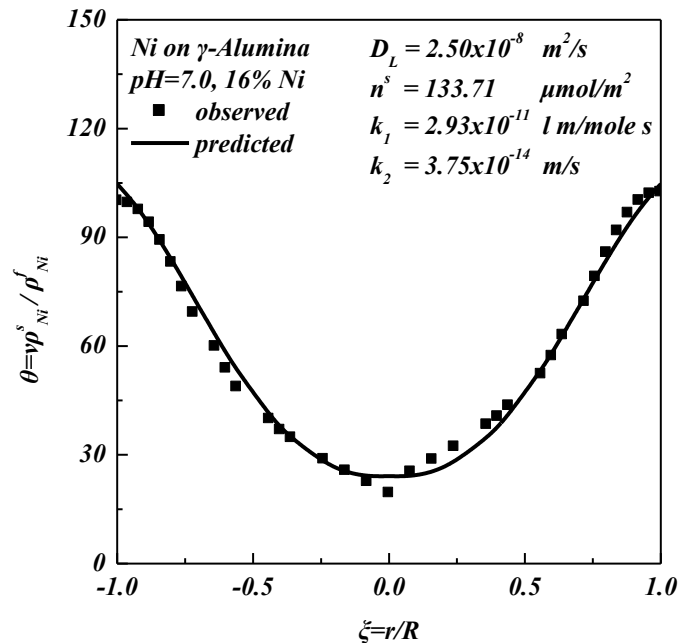
$$\tau' = \tau'_e, \quad \forall y \in [0, 1], \quad u_k = u_k(y, \tau'_e), \quad \theta_k = \theta_k(y, \tau'_e) \quad (4.4.15)$$

$$y = 0, \quad \forall \tau' \in [\tau'_e, \infty), \quad u_k = 1 \quad (4.4.16)$$

$$y = 1, \quad \forall \tau' \in [\tau'_e, \infty), \quad \frac{\partial u_k}{\partial y} = 0 \quad (4.4.17)$$

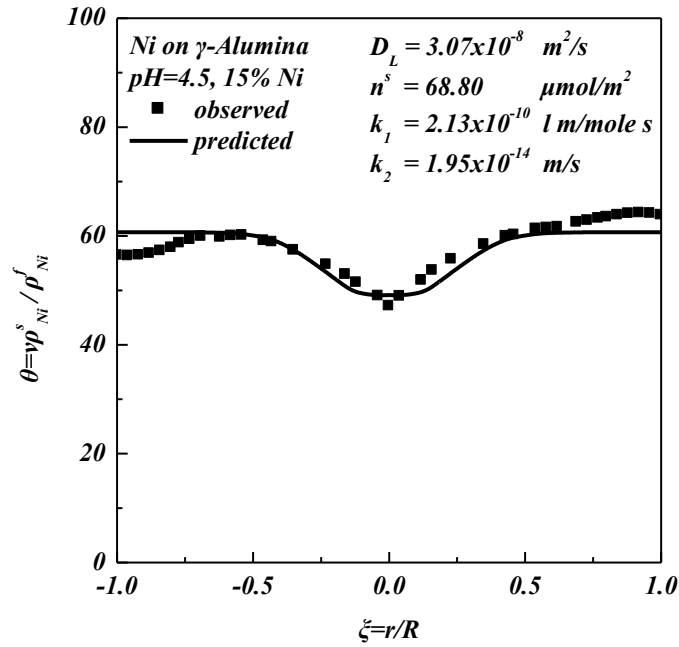
#### 4.5 Εκτίμηση του θεωρητικού μοντέλου

Η σύγκριση των θεωρητικά προβλεπομένων και των πειραματικά μετρούμενων κατανομών παρουσιάζεται στα παρακάτω Σχήματα:

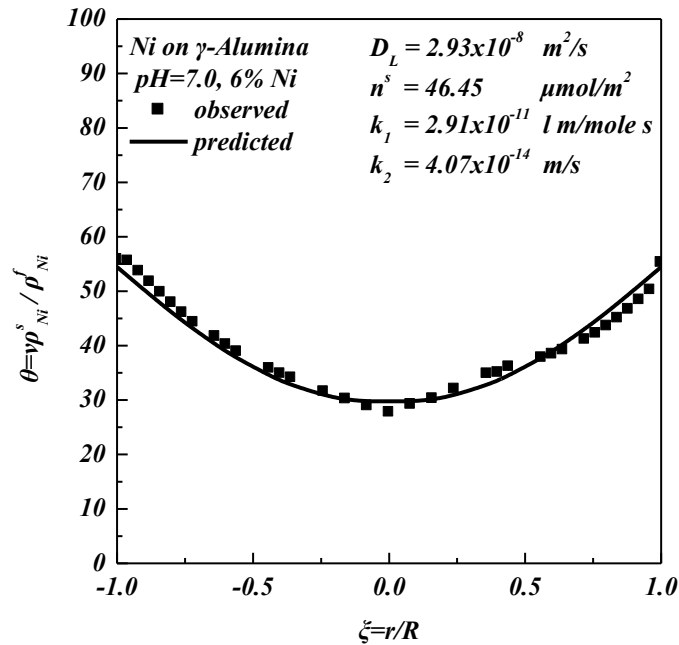


**Σχήμα 4.3:** Σύγκριση θεωρητικών και πειραματικών κατανομών του νικελίου σε γ-αλουμίνα σε pH=7.0 για τον καταλύτη 16%κ.β. σε νικέλιο ( $C^0=0.34M$ )





Σχήμα 4.4: Σύγκριση θεωρητικών και πειραματικών κατανομών του νικελίου σε  $\gamma$ -αλουμίνα σε  $pH=4.5$  για τον καταλύτη 15%κ.β. σε νικέλιο ( $C^0=0.34M$ )



Σχήμα 4.5: Σύγκριση θεωρητικών και πειραματικών κατανομών του νικελίου σε  $\gamma$ -αλουμίνα σε  $pH=7.0$  για τον καταλύτη 6%κ.β. σε νικέλιο ( $C^0=0.17M$ )

Στην παρούσα διατριβή αναπτύχθηκε ένα θεωρητικό μοντέλο για τη μελέτη της εναπόθεσης ενεργών καταλυτών σε πορώδεις φορείς με τη *συνδυασμένη μέθοδο edf-net*. Το μοντέλο εφαρμόστηκε στην εναπόθεση νικελίου (Ni) σε γ-αλουμίνα κατά την οποία τα ενεργά ιόντα προσροφούνται και αντιδρούν με τις ενεργές θέσεις της γ-αλουμίνας.

Τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν έπειτα από εφαρμογή της *συνδυασμένης μεθόδου edf-net* σε κυλινδρικά καταλυτικά τεμαχίδια, και αντιστοιχούν σε συγκέντρωση του νικελίου κατά μήκος της διαμέτρου R του καταλυτικού τεμαχιδίου (πειραματικά σημεία από ανάλυση SEM), προσαρμόστηκαν κατάλληλα εφαρμόζοντας τη μέθοδο *διακριτού μετασχηματισμού Fourier* 6 σημείων, με στόχο την ανασύνθεση και ομαλοποίηση του πειραματικού σήματος. Χρησιμοποιώντας το συνολικό ποσοστό του νικελίου που έχει εναποτεθεί στον καταλύτη (ανάλυση ICP), προέκυψαν οι κατανομές του νικελίου ως συνάρτηση του αδιάστατου μεγέθους  $\xi=r/R$  που λαμβάνει τιμές από -1 έως +1. Οι θεωρητικά προβλεπόμενες κατανομές του νικελίου προέκυψαν έπειτα από ανάπτυξη και επίλυση του θεωρητικού μοντέλου με τη βοήθεια του λογισμικού *Athena Visual Studio*.

Προβλέφθηκε ότι στις συνθήκες της πειραματικής διαδικασίας παρασκευάζονται καταλύτες με περιφερειακές κατανομές νικελίου (Ni) σε  $pH=7.0$  και ομοιόμορφες σε  $pH=4.5$  σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα. Η εκτίμηση των παραμέτρων του μοντέλου πραγματοποιήθηκε έπειτα από σύγκριση με τη βιβλιογραφία για μελέτες που αφορούν κατανομές νικελίου σε αλουμίνα. Τα αποτελέσματα της σύγκρισης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 4.3:** Σύγκριση παραμέτρων του θεωρητικού μοντέλου με τη βιβλιογραφία

Παράμετρος	Αναφορά [14]	Αναφορά [12]	Αναφορά [9]	Παρούσα Διατριβή
$C^o$ (M)	-	0.001-0.03	0.002	<b>0.17-0.34</b>
$K_p$ (l/mole)	326 ( $pH=5.2$ )	408 ( $pH=6.2$ )	1422 ( $pH=10.6$ )	<b>715 (<math>pH=7.0</math>)</b>
$n^o_{ολικό}$ ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )	0.50	0.60	1.82	<b>46.45</b>

Στις παραπάνω μελέτες, η μέθοδος παρασκευής που ακολουθείται εξασφαλίζει την επίτευξη κατανομών όπου όλη η ποσότητα της δραστηκής ουσίας εναποτίθεται μέσω προσρόφησης κατά το στάδιο της εναπόθεσης. Οι τιμές  $n'$  αντιστοιχούν στο μέγιστο ποσοστό που εναποτίθεται μέσω προσρόφησης στην επιφάνεια του φορέα. Χρησιμοποιώντας τη *συνδυασμένη μέθοδο edf-wet*, ένα ποσοστό της δραστηκής ουσίας εναποτίθεται μέσω καταβύθισης κατά την εξάτμιση του διαλύματος εμποτισμού.

Επομένως, η τιμή του  $n'$  σε αυτή την περίπτωση περιλαμβάνει το μέγιστο ποσοστό δραστηκής ουσίας που εναποτίθεται με οποιοδήποτε τρόπο, δηλαδή το άθροισμα του ποσοστού μέσω προσρόφησης και του αντίστοιχου μέσω καταβύθισης.

Από τον παραπάνω πίνακα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η τιμή της σταθεράς ισορροπίας,  $K_p$ , δεν επηρεάζεται από την καταβύθιση ποσοστού της δραστηκής ουσίας και αυξάνει με παράλληλη αύξηση του  $pH$  του διαλύματος εμποτισμού, προσεγγίζοντας την ισόθερμη ισορροπία με μια ισόθερμη τύπου *Langmuir*. Ωστόσο, η τιμή του  $n'$  επηρεάζεται σημαντικά από την καταβύθιση της δραστηκής ουσίας, αφού αντανακλά το μέγιστο ποσοστό της δραστηκής ουσίας που εναποτίθεται στο φορέα μέσω προσρόφησης και καταβύθισης. Παράλληλα, η τιμή αυτή εξαρτάται από το είδος του καταλυτικού φορέα που χρησιμοποιείται στη διεργασία, το σημείο μηδενικού φορτίου του φορέα, το  $pH$  στο οποίο λαμβάνει χώρα η εναπόθεση της δραστηκής ουσίας και τη μέθοδο παρασκευής του καταλύτη. Για τους παραπάνω λόγους, οι τιμές του  $n'$  που προσδιορίστηκαν έπειτα από την επίλυση του θεωρητικού μοντέλου στην παρούσα διατριβή για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη *συνδυασμένη μέθοδο edf-wet*, είναι πολύ υψηλές και όχι συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες της βιβλιογραφίας.

Τα βασικότερα συμπεράσματα από την εκτίμηση του θεωρητικού μοντέλου συνοψίζονται στα εξής:

- Το θεωρητικό μοντέλο αναπτύχθηκε για τη μελέτη της εναπόθεσης ενεργών καταλυτών σε πορώδεις φορείς με τη *συνδυασμένη μέθοδο edf-wet* και εφαρμόστηκε στην εναπόθεση νικελίου (Ni) σε γ-αλουμίνα κατά την οποία τα ενεργά ιόντα προσροφούνται και αντιδρούν με τις ενεργές θέσεις της γ-αλουμίνας.

- Προβλέφθηκε ότι στις συνθήκες της πειραματικής διαδικασίας παρασκευάζονται καταλύτες με περιφερειακές επιφανειακές συγκεντρώσεις νικελίου (Ni) σε  $pH=7.0$  και ομοιόμορφες σε  $pH=4.5$  σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα.
- Ο συντελεστής ακτινικής διασποράς εκτιμήθηκε ως  $D_L=2.1 \times 10^{-8} - 2.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ , αναμενόμενη τιμή για τον συντελεστή διασποράς υδατικού διαλύματος νικελίου (Ni) σε γ-αλουμίνα, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία.
- Οι θεωρητικά εκτιμώμενες σταθερές ρόφησης και εκρόφησης, καθώς και η σταθερά ισορροπίας υπακούουν σε μια κινητική *Langmuir* και οι τιμές τους που προσδιορίστηκαν από την εκτίμηση παραμέτρων του μοντέλου, είναι σύμφωνες με τη βιβλιογραφία για καταλύτες νικελίου σε γ-αλουμίνα.
- Οι τιμές του  $n^f$  επηρεάζονται σημαντικά από το φαινόμενο της καταβύθισης της δραστηκής ουσίας κατά το στάδιο της εξάτμισης του διαλύματος εμποτισμού και αντιπροσωπεύουν το συνολικό ποσοστό που εναποτίθεται στην επιφάνεια του φορέα μέσω προσρόφησης και καταβύθισης, για το λόγο αυτό δεν συμφωνούν με τις τιμές της βιβλιογραφίας, όπου η εναπόθεση της δραστηκής ουσίας λαμβάνει χώρα μόνο μέσω προσρόφησης.
- Απαιτείται περαιτέρω επέκταση του μοντέλου με σκοπό να περιλαμβάνει και το στάδιο της εξάτμισης του διαλύματος με την ανάπτυξη των κατάλληλων εξισώσεων και τον προσδιορισμό των παραμέτρων του μοντέλου, ώστε να λαμβάνεται υπόψη και η εναπόθεση της δραστηκής ουσίας μέσω καταβύθισης.

#### Επεξηγήσεις συμβόλων του θεωρητικού μοντέλου

$D_{LK}$  : συντελεστής διασποράς [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

$D_{mk}$  : συντελεστής μαζικής διάχυσης [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

$D_{eff}$  : αποτελεσματική διαχυτότητα [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

$k$  : συντελεστής διαπερατότητας [ $\text{m}^2$ ]

$\gamma$  : επιφανειακή τάση [ $\text{dyn/cm}$ ]

$\theta$  : γωνία επαφής μεταξύ του διαλύματος εμποτισμού και του φορέα [°]

$\mu$  : ιξώδες του διαλύματος εμποτισμού [cP]

$d$  : μέση διάμετρος των πόρων [m]

$t$  : χρόνος [s]

$r$  : ακτίνα των πόρων [m]

$r_f$  : θέση του μετώπου μεταξύ υγρού και αέρα [m]

$R$  : ακτίνα πελλέτας [m]

$P$  : πίεση [N/m<sup>2</sup>]

$P_a$  : ατμοσφαιρική πίεση [N/m<sup>2</sup>]

$P_c$  : τριχοειδής πίεση [N/m<sup>2</sup>]

$k_{Ik}$  : σταθερά της προσρόφησης [m<sup>3</sup> πορώδους·m στερεού/g·s]

$k_{2k}$  : σταθερά της εκρόφησης [m στερεού/s]

$\rho_k^f$  : πυκνότητα του συστατικού  $k$  στη φάση  $f$  [Kg/m<sup>3</sup> όγκου πόρων]

$\rho_k^s$  : πυκνότητα του συστατικού  $k$  στη στερεή φάση  $s$  [Kg/m<sup>3</sup> όγκου πόρων]

$\nu$  :  $\nu = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}$  [m<sup>3</sup> όγκου στερεού/m<sup>3</sup> όγκου πόρων]

$\varepsilon$  : τοπικό πορώδες [m<sup>3</sup> όγκου πόρων/m<sup>3</sup> συνολικού όγκου]

$a_\nu$  : ειδική επιφάνεια του πορώδους υλικού [m<sup>2</sup> επιφάνειας στερεού/m<sup>3</sup> συνολικού όγκου]

$\nu_p$  : ταχύτητα πόρου [m/s]

$n_k^s$  : μέγιστη συγκέντρωση προσροφημένων ειδών [g/m<sup>3</sup> στερεού]

$u_k$  : αδιάστατη συγκέντρωση του ενεργού συστατικού στην υγρή φάση

$\theta_k$  : αδιάστατη επιφανειακή συγκέντρωση

$\tau'$  : αδιάστατος χρόνος

$\rho$  : αδιάστατη ακτίνα

$\eta_k$  : αδιάστατη μέγιστη συγκέντρωση προσροφημένων ειδών

$K'_k$  : σταθερά την ισορροπίας προσρόφησης [αδιάστατη]

$\tilde{v}_p$  : αδιάστατη ταχύτητα πόρου

$\tilde{P}$  : αδιάστατη πίεση

$\sigma$  : αδιάστατη τριχοειδής πίεση

$b$  :  $b = \frac{I}{I + \sigma}$ , αντίστροφη μονάδα της τριχοειδούς πίεσης

$Pe_k$  : αριθμός Peclet [αδιάστατος]

$St_k$  : αριθμός Stanton [αδιάστατος]

#### 4.6 Βιβλιογραφία

- [1] Sheng-Yi Lee, PhD Thesis, 1981
- [2] E.M. Assaf, L.C. Jesus, J.M. Assaf. Chemical Engineering Journal 94 (2003) 93–98
- [3] C. Galarraga, E. Peluso, H. de Lasa. Chemical Engineering Journal 82 (2001) 13–20
- [4] W. A. Spieker, J. R. Regalbuto. Chemical Engineering Science 56 (2001) 3491–3504
- [5] A. Baiker and William I. H. Olstein. Journal of catalysis 84 (1983) 178–188
- [6] A. Lekhal, B. J. Glasser, J. G. Khinast. Chemical Engineering Science 59 (2004) 1063–1077
- [7] A. Lekhal, B. J. Glasser, J. G. Khinast. Chemical Engineering Science 56 (2001) 4473–4487
- [8] F. Melo, J. Cervello and E. Hermana. Chemical Engineering Science 35 (1980) 2165–2174

- [9] W.D. Li, Y.W. Li, Z.F. Qin, S.Y. Chen. *Chemical Engineering Science* 49 (1994) 4889-4895
- [10] P.Chu, E.E. Petersen and C.J. Radke. *Journal of catalysis* 117 (1989) 52-70
- [11] S.Y. Lee, R. Aris. *Catalysis Reviews* 27 (1985) 207
- [12] N. Spanos and A. Lycourghiotis. *Journal of Colloid and Interface Science* 171 (1995) 306-318
- [13] L. Vordonis, N. Spanos, P. G. Koutsoukos, and A. Lycourghiotis. *Langmuir* (1992) 1736-1743
- [14] M. Komiyama, R. P. Merrill, AND H. F. Harnsberger. *Journal of catalysis* 63 (1980) 35-52
- [15] R.B. Bird, W.E. Steward, E.N. Lightfoot. *Transport Phenomena*, 2nd ed., John Wiley & Sons, 2002
- [16] Rut Aris. *Mathematical Theory In catalysis*, Volume 1, The theory of the steady state, Minnesota, 1975
- [17] H. Ku Rhee. *First Order Partial Differential Equations*, Volume 1, Theory and Applications of Single Equations, Prentice-Hall, New Jersey, 1986
- [18] C. D. Tsakiroglou and V. N. Burganos. *Materials, interfaces and electrochemical phenomena* 50 (2004) 489-510

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>

### Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΞΗΡΗΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

---

#### 5.1 Εισαγωγή

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ένας καταλύτης κρίνεται κατάλληλος για χρήση σε μια καταλυτική αντίδραση, όταν συνδυάζει υψηλή ενεργότητα και υψηλή εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή των επιθυμητών προϊόντων, αλλά και σταθερότητα συναρτήσε του χρόνου αντίδρασης. Παράλληλα, θα πρέπει να είναι αριετά ανθεκτικός όσον αφορά την εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνειά του κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, ενώ βασική προϋπόθεση αποτελεί και το κόστος παρασκευής του συγκεκριμένου υλικού.

Στο παρόν κεφάλαιο, περιγράφεται η δυνατότητα ανάπτυξης κατάλληλων καταλυτικών συστημάτων για την αντίδραση αναμόρφωσης του βιοαερίου σε καταλύτες νικελίου. Αρχικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των τεχνικών χαρακτηρισμού φορέων και καταλυτών και η σχέση τους με την καταλυτική συμπεριφορά τους στην αντίδραση αναμόρφωσης. Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές τεχνικές (κεφάλαιο 3) αξιολογούνται ως προς την καταλυτική τους συμπεριφορά σε συνθήκες αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα σε αναλογία εισόδου  $CH_4/CO_2=1.5$ , προσομοιάζοντας μοντέλου καθαρού βιοαερίου. Μελετάται η επίδραση της φόρτισης εναποτιθέμενου μετάλλου σε φορέα  $Al_2O_3$ , η επίδραση της φύσης του φορέα στον οποίο εναποτίθεται το μέταλλο, η σταθερότητα του καταλύτη, η επίδραση της μεθόδου παρασκευής του καταλύτη καθώς και ο ρυθμός εναπόθεσης άνθρακα σε συνθήκες αντίδρασης στα διάφορα καταλυτικά υλικά.

#### 5.2 Χαρακτηρισμός φορέων και καταλυτών

Ο χαρακτηρισμός των διάφορων καταλυτικών συστημάτων πραγματοποιήθηκε με τις τεχνικές που έχουν περιγραφεί λεπτομερώς στο Κεφάλαιο 3, στο Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης, στη Θέρμη Θεσσαλονίκης.



### 5.2.1 Μέτρηση της φόρτισης του μετάλλου

Η στοιχειακή ανάλυση των καταλυτών προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας εκπομπής ICP, όπως αναφέρεται στο υποκεφάλαιο 3.3.3 της παρούσας διατριβής. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των καταλυτικών δειγμάτων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 5.1:** Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης φρέσκων καταλυτικών δειγμάτων

Καταλύτης	Μεταλλική φόρτιση (% κ.β. Ni)
7%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet	6.91±0.3
6%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -edf (7)	5.9±1.9
7%Ni/10%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet	7.78±0.3
7%Ni/20%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet	7.09±0.4
15%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet	14.87±0.7
16%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -edf(7)	16.79±0.8
15%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -edf(4.5)	14.93±0.7

Όπως προκύπτει από τον παραπάνω πίνακα, το ποσοστό % κ.β. του νικελίου που έχει εναποθεθεί τελικά στον καταλυτικό φορέα, βρίσκεται σε συμφωνία με το ποσοστό που επιθυμούσαμε αρχικά να εναποθέσουμε. Ακολουθώντας λοιπόν πιστά τα βήματα της πειραματικής διαδικασίας για την παρασκευή του καταλύτη, ελαχιστοποιούνται τα σφάλματα στη μέθοδο παρασκευής και επιτυγχάνεται η επιθυμητή φόρτιση του μετάλλου στον καταλύτη.

### 5.2.2 Μέτρηση της ειδικής επιφάνειας φορέων και καταλυτών

Η ειδική επιφάνεια φορέων και καταλυτών προσδιορίστηκε μέσω φυσικής ρόφησης N<sub>2</sub> σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (μέθοδος B.E.T.) όπως αναφέρεται στο υποκεφάλαιο 3.3.1 της παρούσας διατριβής. Τα αποτελέσματα της μεθόδου BET παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες:

**Πίνακας 5.2:** Ειδική επιφάνεια των φορέων

Φορέας	Ειδική Επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AKZO	281
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AKZO (πύρωση 800°C)	195
10%CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	155
20%CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	145

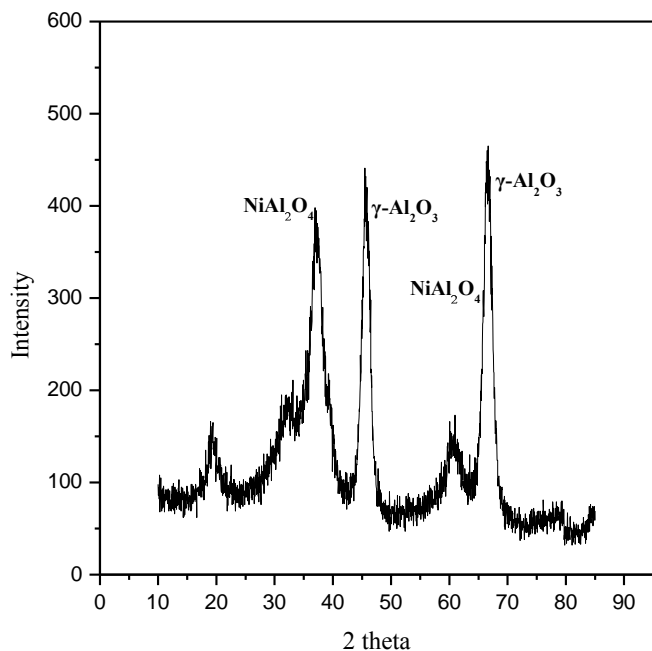
**Πίνακας 5.3:** Ειδική επιφάνεια φρέσκων καταλυτικών δειγμάτων

Καταλύτης	Ειδική Επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)
7%Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet	163
6%Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -edf (7)	173
7%Ni/10%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet	136
7%Ni/20%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet	126
15%Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet	141
16%Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -edf(7)	137
15%Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -edf(4.5)	138

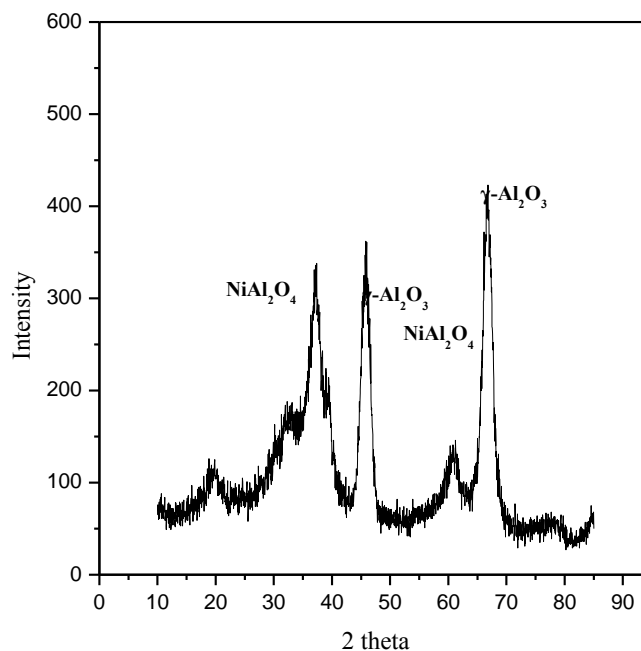
Όπως είναι αναμενόμενο, η ειδική επιφάνεια της γ-αλουμίνας (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) μειώνεται με την προσθήκη ποσοτήτων CeO<sub>2</sub>, και προφανώς τόσο περισσότερο όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα που προστίθεται (Πίνακας 5.2). Οι τιμές των ειδικών επιφανειών των υποστηριγμένων καταλυτών (Πίνακας 5.3) φανερώνουν ότι η ειδική επιφάνεια του φορέα δεν επηρεάζεται σημαντικά όταν η ποσότητα του προστιθέμενου μετάλλου είναι μικρή (6, 7% κ.β.), ενώ, αντίθετα, μειώνεται με την προσθήκη μεγαλύτερων ποσοτήτων μετάλλου (15, 16% κ.β.). Λαμβάνοντας υπόψη ότι η ειδική επιφάνεια καθορίζει μαζί με τη μέθοδο παρασκευής σε μεγάλο βαθμό τη συγκέντρωση των δραστικών θέσεων ανά μονάδα βάρους καταλύτη, και ότι η εκτιθέμενη μεταλλική επιφάνεια εξαρτάται από το ποσοστό φόρτισης του μετάλλου, είναι γεγονός ότι αύξηση στην ποσότητα του μετάλλου που εναποτίθεται, οδηγεί σε μείωση της ειδικής επιφάνειας του φορέα που χρησιμοποιείται στο καταλυτικό σύστημα.

### 5.2.3 Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των καταλυτών

Η μελέτη της κρυσταλλικής δομής των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της περιθλασης ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD), όπως περιγράφεται αναλυτικά στο υποκεφάλαιο 3.3.2. Συγκεκριμένα, ελήφθησαν φάσματα XRD από τα δείγματα των καταλυτών μετά τον εμποτισμό με το διάλυμα του νικελίου, την ξήρανση και την πύρωσή τους σε υψηλή θερμοκρασία. Τα φάσματα που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στα παρακάτω Σχήματα:



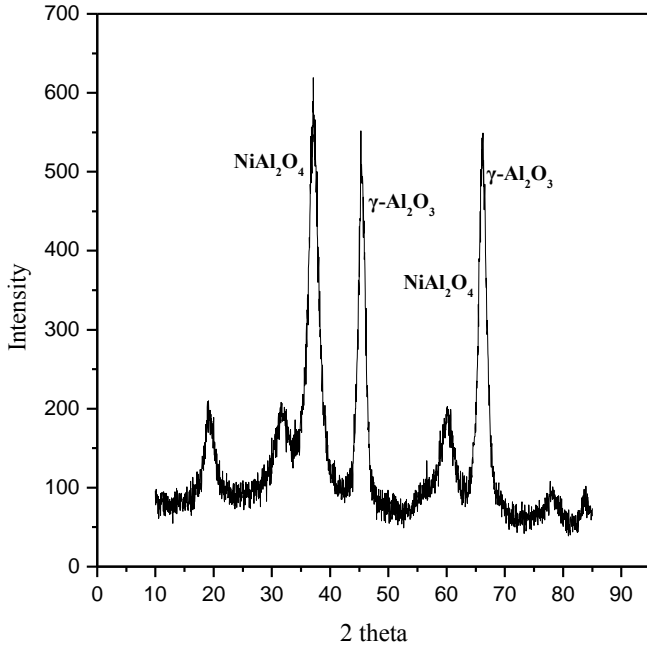
**Σχήμα 5.1:** Φάσμα XRD που ελήφθη από το δείγμα 7%Ni/ $Al_2O_3$ -wet έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C



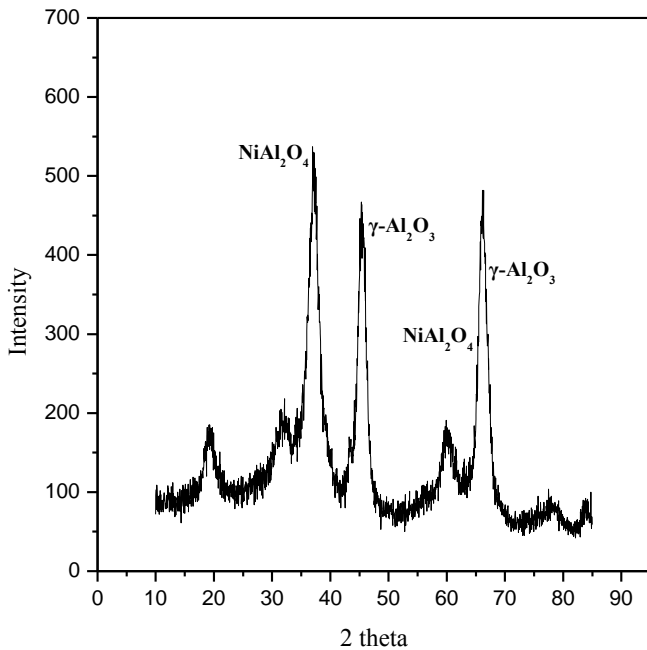
**Σχήμα 5.2:** Φάσμα XRD που ελήφθη από το δείγμα 6%Ni/ $Al_2O_3$ -edf(7) έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C

Στους δύο παραπάνω καταλύτες που έχουν παρασκευαστεί με διαφορετικές τεχνικές (υγρό εμποτισμό και συνδυασμένη μέθοδο *edf-wet*), ανιχνεύονται μόνο οι κρυσταλλικές φάσεις  $NiAl_2O_4$  και το οξείδιο  $\gamma-Al_2O_3$ , ενώ δεν εμφανίζεται η κρυσταλλική φάση  $NiO$ . Η σύγκριση των δύο παραπάνω σχημάτων, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στον καταλύτη που παρασκευάστηκε με τη συνδυασμένη μέθοδο *edf-wet* σε pH=7.0, ο λόγος των εντάσεων των κορυφών  $NiAl_2O_4/\gamma-Al_2O_3$  είναι χαμηλότερος σε σύγκριση με τον αντίστοιχο λόγο εντάσεων των κορυφών  $NiAl_2O_4/\gamma-Al_2O_3$  του καταλύτη που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού.

Αυτό αποτελεί μια ένδειξη ότι η μέθοδος παρασκευής του καταλύτη επηρεάζει σημαντικά την κρυσταλλική του δομή, το ποσοστό (συγκέντρωση) των φάσεων που συνιστούν αυτή τη δομή, και συγκεκριμένα την αντίδραση μεταξύ του NiO και της Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που οδηγεί σε σχηματισμό της φάσης NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> στον τελικό καταλύτη.

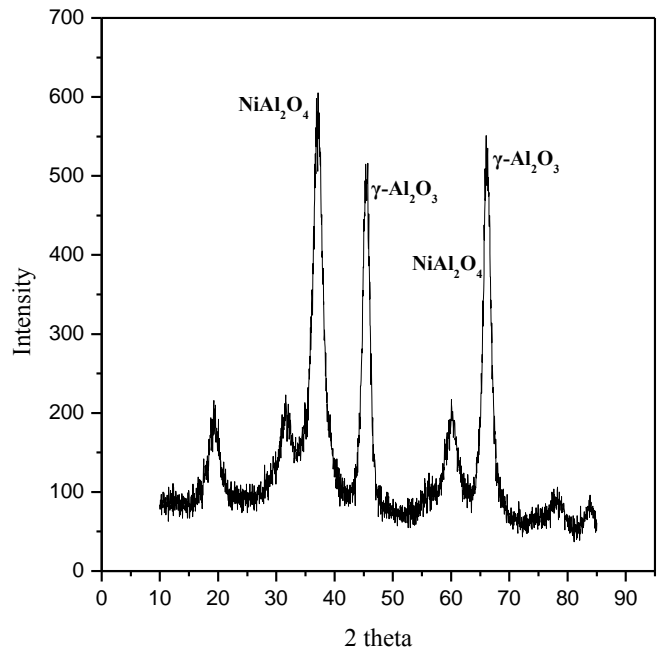


**Σχήμα 5.3:** Φάσμα XRD που ελήφθηκε από το δείγμα 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C



**Σχήμα 5.4:** Φάσμα XRD που ελήφθηκε από το δείγμα 16%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7) έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C

Διδακτορική Διατριβή Όλγας Μπερεκετιδου, 2011



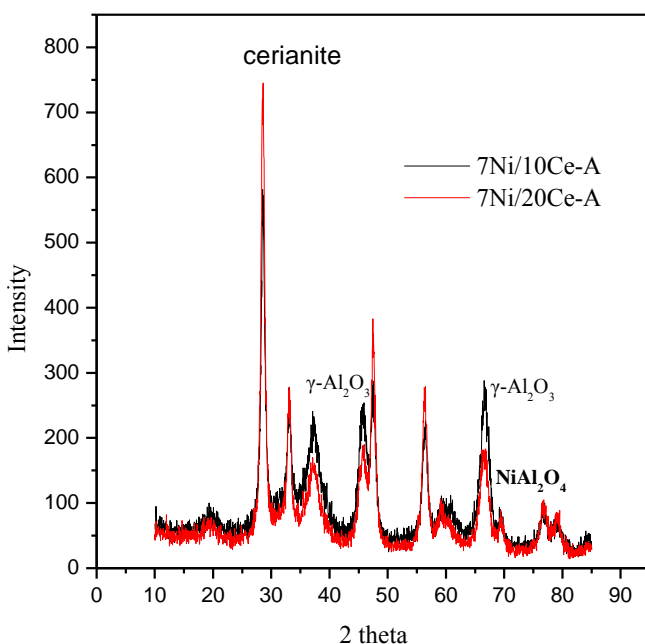
**Σχήμα 5.5:** Φάσμα XRD που ελήφθηκε από το δείγμα 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(4.5) έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C

Από τα παραπάνω φάσματα XRD προκύπτει ότι οι κρυσταλλίτες του  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  είναι εμφανείς ακόμη και στο υψηλό ποσοστό του νικελίου (15-16%κ.β.), ενώ ακόμη και σε τόσο υψηλό ποσοστό δεν εμφανίζονται κρυσταλλίτες του  $\text{NiO}$ . Αυτό πιθανό να οφείλεται στο γεγονός ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών του  $\text{NiO}$  είναι τόσο χαμηλό, ώστε να μην ανιχνεύεται από τη συγκεκριμένη ανάλυση ή λαμβάνει χώρα αλληλοεπικάλυψη των κορυφών του  $\text{NiO}$  από τη  $\gamma$ -αλουμίνα που αποτελεί το χρησιμοποιούμενο φορέα.

Η φάση  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  σχηματίζεται κατά την εναπόθεση του  $\text{Ni}$  στην  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και επιφέρει μείωση της μεταλλικής φάσης  $\text{Ni}^0$  στον τελικό καταλύτη. Η αναγωγή του  $\text{Ni}^{2+}$  στο  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  είναι εφικτή σε θερμοκρασίες άνω των  $700^\circ\text{C}$  (για το λόγο αυτό έχει επιλεγεί θερμοκρασία αναγωγής  $T=700^\circ\text{C}$ ) και σε χαμηλά ποσοστά νικελίου προσεγγίζει το 100% (βιβλιογραφικά), σε αντίθεση με υψηλά ποσοστά νικελίου που συνδέονται με μικρότερα ποσοστά αναγωγής [1].

Αντίθετα, το  $\text{NiO}$  ανάγεται σε αρκετά χαμηλότερες θερμοκρασίες προς σχηματισμό μεταλλικού νικελίου [1-3]. Το μεταλλικό νικέλιο είναι αυτό που εξασφαλίζει την υψηλή ενεργότητα και τη σταθερότητα του καταλύτη στην αντίδραση και επομένως, υψηλό ποσοστό του  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  στην επιφάνεια συνδέεται με δυσκολία στην αναγωγή του καταλυτικού συστήματος και χαμηλή περιεκτικότητα σε μεταλλικό νικέλιο, που αποτελεί και την δραστική ουσία.

Η ευεργετική επίδραση του οξειδίου του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ) στη σταθεροποίηση των καταλυτών νικελίου στηριζόμενων σε  $\gamma$ -αλουμίνα παρατηρείται στο Σχήμα 5.6, στο οποίο παρατίθενται τα φάσματα XRD που ελήφθησαν από τους καταλύτες 7%Ni/10%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet και 7%Ni/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet έπειτα από πύρωσή τους σε θερμοκρασία  $800^\circ\text{C}$ .

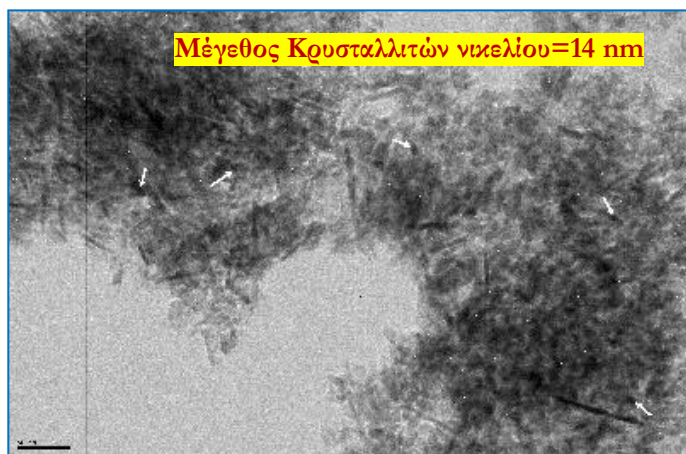


*Σχήμα 5.6: Φάσμα XRD που ελήφθηκε από το δείγματα 7%Ni/10%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet και 7%Ni/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet έπειτα από πύρωσή τους σε θερμοκρασία  $800^\circ\text{C}$*

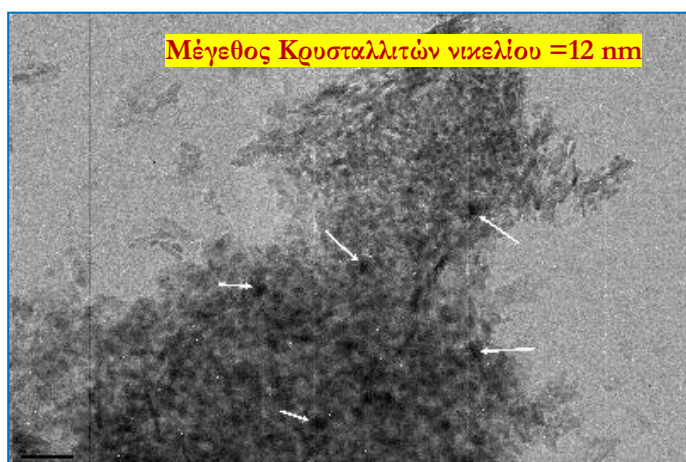
Στα φάσματα XRD των καταλυτών 7%Ni/10%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet και 7%Ni/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet ανιχνεύονται τρεις φάσεις, η φάση NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, το οξείδιο γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και η φάση cerianite που αντιστοιχεί στο οξείδιο του δημητρίου (CeO<sub>2</sub>). Δεν παρατηρείται η δημιουργία μικτού οξειδίου της γ-αλουμίνας με το οξείδιο του δημητρίου. Αύξηση του ποσοστού του CeO<sub>2</sub> από 10 σε 20% στο φορέα (για ίδια μεταλλική φόρτιση) οδηγεί σε μεγαλύτερες εντάσεις κορυφών του cerianite και αντίστοιχα μικρότερες του NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, γεγονός που σημαίνει ότι ο σχηματισμός του CeO<sub>2</sub> στην επιφάνεια του καταλύτη Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, πιθανότατα να παρεμποδίζει την αντίδραση του NiO με την Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> προς σχηματισμό NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> στον τελικό καταλύτη, που συνδέεται με δυσκολία στην αναγωγή προς μεταλλικό νικέλιο, το οποίο αποτελεί τη δραστική ουσία.

#### 5.2.4 Μέτρηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών των καταλυτικών δειγμάτων

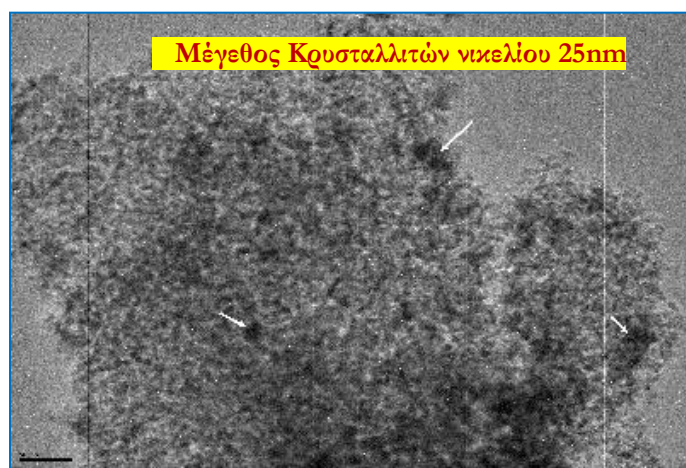
Για τον προσδιορισμό του μεγέθους των κρυσταλλιτών των καταλυτικών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπερατότητας (TEM), όπως περιγράφεται αναλυτικά στο υποκεφάλαιο 3.3.4. Οι αναλύσεις των δειγμάτων με TEM παρουσιάζονται στις παρακάτω εικόνες, στις οποίες τα βέλη δείχνουν τα σωματίδια του νικελίου (δραστική ουσία) στην επιφάνεια της γ-αλουμίνας (καταλυτικός φορέας).



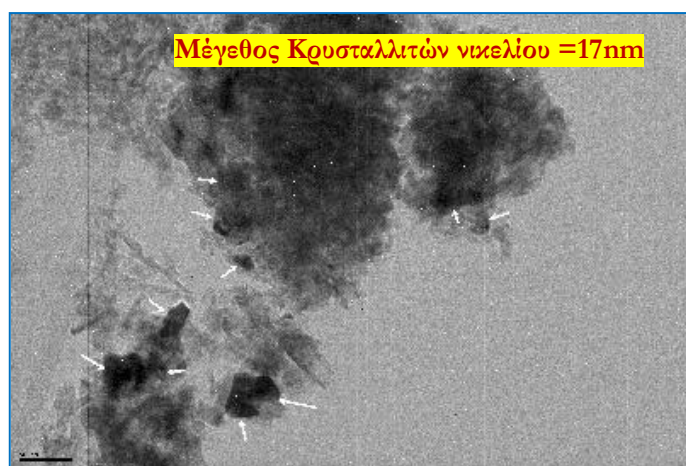
*Εικόνα 5.1: Ανάλυση δειγμάτων TEM του καταλύτη 7%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C*



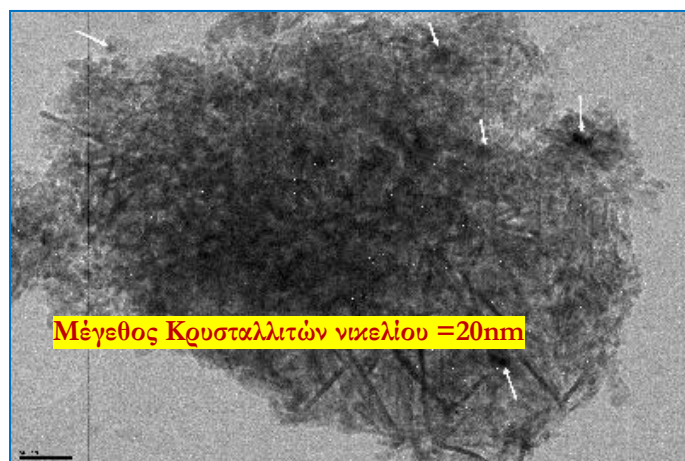
*Εικόνα 5.2:* Ανάλυση δειγμάτων TEM του καταλύτη 7%Ni/ $Al_2O_3$ -edf(7) έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C



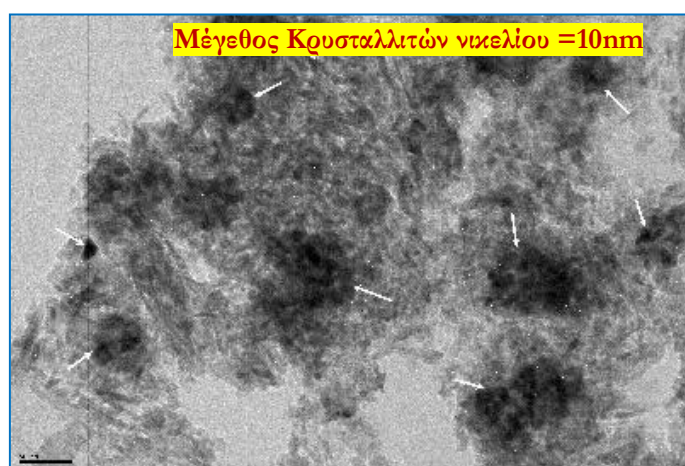
*Εικόνα 5.3:* Ανάλυση δειγμάτων TEM του καταλύτη 15%Ni/ $Al_2O_3$ -wet έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C



*Εικόνα 5.4:* Ανάλυση δειγμάτων TEM του καταλύτη 16%Ni/ $Al_2O_3$ -edf(7) έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C



*Εικόνα 5.5:* Ανάλυση δειγμάτων TEM του καταλύτη 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(4,5) έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C



*Εικόνα 5.6:* Ανάλυση δειγμάτων TEM του καταλύτη 7%Ni/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C

Από τις παραπάνω εικόνες ανάλυσης TEM είναι εφικτό να προσδιοριστεί το μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου στους διάφορους καταλύτες, ως ένδειξη της διασποράς του μετάλλου στον καταλυτικό φορέα. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου παρουσιάζεται για τα καταλυτικά δείγματα στον παρακάτω πίνακα:



**Πίνακας 5.4:** Μέγεθος κρυσταλλιτών νικελίου στα διάφορα καταλυτικά υλικά

Καταλύτης	Μέγεθος κρυσταλλιτών νικελίου (nm)
7%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet	14
6%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -edf (7)	12
7%Ni/20%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet	10
15%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -wet	25
16%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -edf(7)	17
15%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -edf(4.5)	20

Η ανάλυση των δειγμάτων με TEM αποκαλύπτει ότι όσο μεγαλύτερη είναι η φόρτιση του μετάλλου, τόσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των σχηματιζόμενων κρυσταλλιτών του μετάλλου, και επομένως μικρότερη θα είναι και η διασπορά του μετάλλου στο φορέα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων της στηριγμένης φάσης έχει ως αποτέλεσμα τα αντιδρώντα να μην μπορούν, πλέον, να προσεγγίσουν κάποιες από τις δραστικές θέσεις με αποτέλεσμα τη μείωση της διασποράς [4].

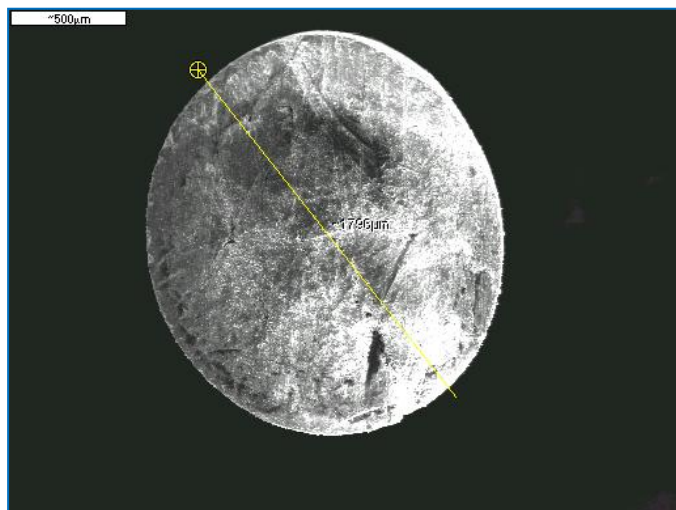
Χρησιμοποιώντας τη *συνδυασμένη μέθοδο edf-wet* ως μέθοδο παρασκευής των καταλυτικών συστημάτων επιτυγχάνουμε μείωση του μεγέθους των σωματιδίων της στηριγμένης φάσης, σε σχέση με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο ότι επιλέγοντας το κατάλληλο pH στη *συνδυασμένη μέθοδο edf-wet*, χρησιμοποιώντας ένα αραιό διάλυμα εμποτισμού με σχετικά μεγάλο όγκο και αφήνοντάς το για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα με το φορέα, επιτυγχάνεται η εναπόθεση σημαντικής ποσότητας δραστικού στοιχείου *μέσω προσρόφησης ή επιφανειακής αντίδρασης* και όχι μέσω καθίζησης της δραστικής ουσίας, όπως συμβαίνει στη διεργασία του υγρού εμποτισμού.

Στην περίπτωση αυτή οι σχηματιζόμενοι κρυσταλλίτες έχουν πολύ μικρό μέγεθος και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλής διασποράς. Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει ότι επιλέγοντας  $\text{pH}=7.0$  στη συνδυασμένη μέθοδο *edf-wet*, το οποίο είναι ίσο με το σημείο μηδενικού φορτίου του φορέα και ευνοεί την προσρόφηση των ιόντων νικελίου στην επιφάνειά του, επιτυγχάνεται μικρή μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του νικελίου, σε σχέση με το  $\text{pH}=4.5$ , μικρότερο από το σημείο μηδενικού φορτίου του φορέα, στο οποίο θεωρητικά δεν ευνοείται η προσρόφηση των θετικών ιόντων νικελίου, αφού η επιφάνειά του είναι θετικά φορτισμένη.

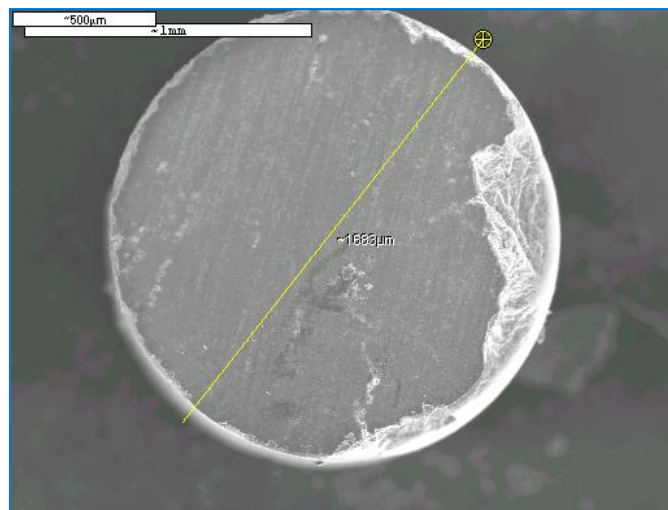
Η προσθήκη οξειδίου του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ) στην αλουμίνα σε ποσοστό 20% οδηγεί σε μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών από 14 σε 10nm. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η προσθήκη του  $\text{CeO}_2$  στην αλουμίνα σε στηριζόμενο καταλύτη νικελίου, ενισχύει τη διασπορά του μετάλλου στην επιφάνεια του φορέα και ευνοεί την ισχυρή αλληλεπίδραση μετάλλου – φορέα. Επιπρόσθετα, προσθέτοντας  $\text{CeO}_2$  στο καταλυτικό σύστημα, οι εντάσεις των κορυφών του  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  μειώνονται με την αύξηση του ποσοστού του  $\text{CeO}_2$ , γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη του  $\text{CeO}_2$  παρεμποδίζει την αντίδραση μεταξύ  $\text{NiO}$  με την  $\text{Al}_2\text{O}_3$  προς σχηματισμό  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  στον τελικό καταλύτη, κάτι που όπως αναφέρθηκε είναι ιδιαίτερα επιθυμητό.

### 5.2.5 Μελέτη της μακροκατανομής της δραστικής ουσίας στους καταλύτες

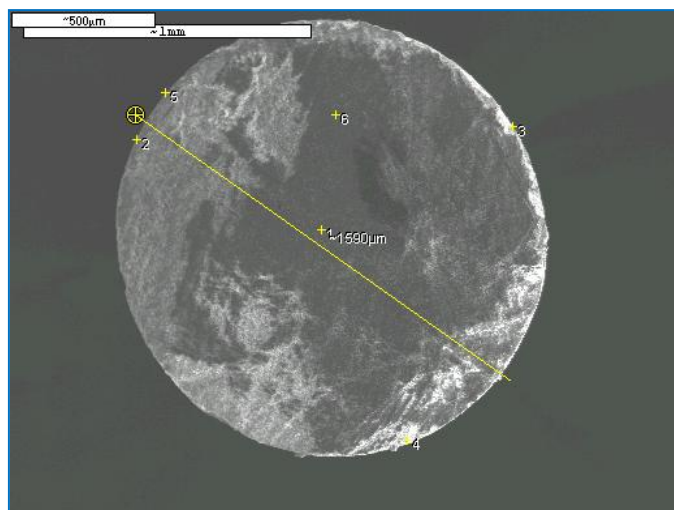
Για τον προσδιορισμό των μακροκατανομών των δραστικών φάσεων των καταλυτικών συστημάτων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), όπως περιγράφεται αναλυτικά στο υποκεφάλαιο 3.3.4. Συγκεκριμένα, τα πειράματα μέτρησης της μακροκατανομής του νικελίου (Ni) με την τεχνική SEM έγιναν για τον προσδιορισμό των ακτινικών προφίλ συγκέντρωσης του ενεργού ιόντος στους τελικούς καταλύτες. Τα υπό μελέτη κυλινδρικά τεμαχίδια υποβλήθηκαν σε τομή κατά μήκος της διαμέτρου για τον παραπάνω σκοπό. Εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο παρατίθενται παρακάτω για τα καταλυτικά δείγματα, για χρόνο διεργασίας 1h:



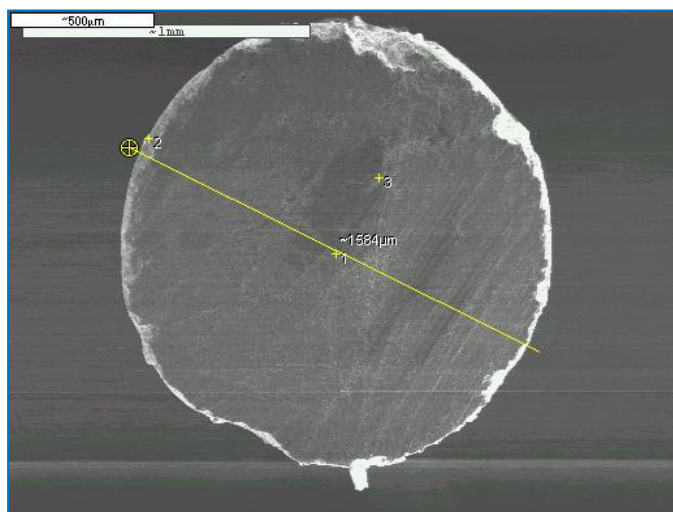
**Εικόνα 5.7:** Εικόνα από SEM που ελήφθη από το δείγμα 7%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C



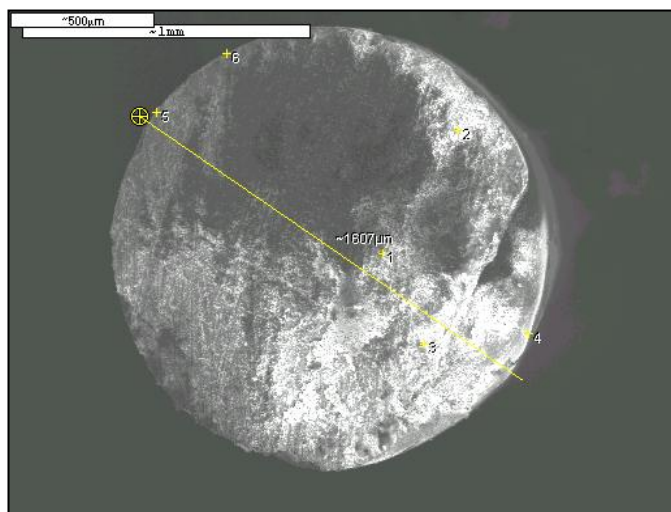
**Εικόνα 5.8:** Εικόνα από SEM που ελήφθη από το δείγμα 7%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7) έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C



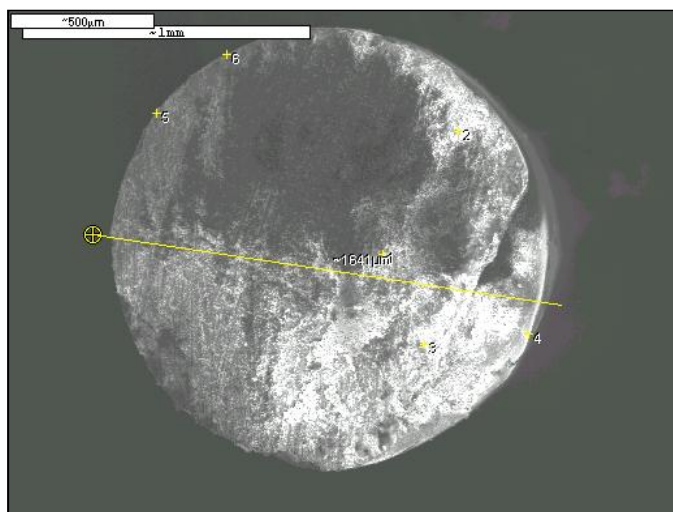
**Εικόνα 5.9:** Εικόνα από SEM που ελήφθη από το δείγμα 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία 800°C



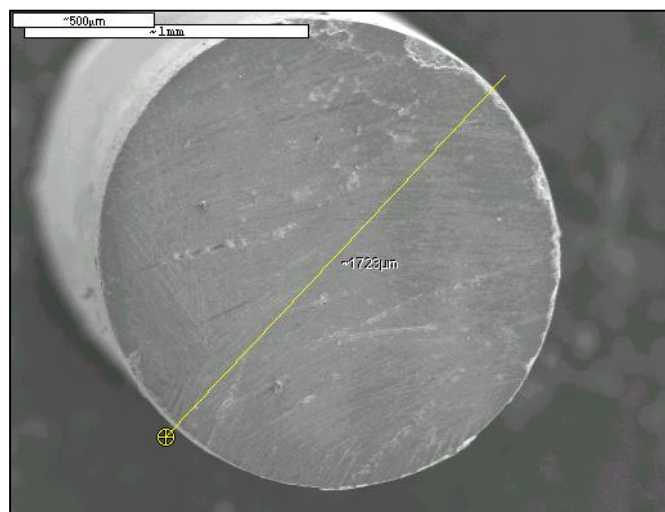
**Εικόνα 5.10:** Εικόνα από SEM που ελήφθη από το δείγμα  $16\%Ni/Al_2O_3-edf(7)$  έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία  $800^\circ C$



**Εικόνα 5.11:** Εικόνα από SEM που ελήφθη από το δείγμα  $15\%Ni/Al_2O_3-edf(4.5)$  έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία  $800^\circ C$



**Εικόνα 5.12:** Εικόνα από SEM που ελήφθη από το δείγμα  $7\%Ni/10\%CeO_2-Al_2O_3-wet$  έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία  $800^\circ C$



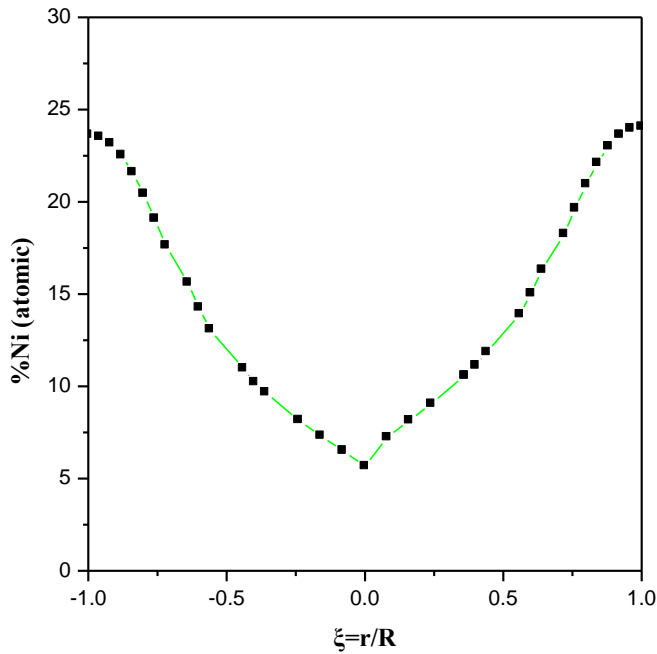
**Εικόνα 5.13:** Εικόνα από SEM που ελήφθη από το δείγμα  $7\%Ni/20\%CeO_2-Al_2O_3-wet$  έπειτα από πύρωση σε θερμοκρασία  $800^\circ C$

Στις παραπάνω εικόνες παρουσιάζεται η κάθετη τομή κυλινδρικών τεμαχιδίων νικελίου στηριζόμενων σε  $Al_2O_3$  και  $CeO_2-Al_2O_3$ , που προέκυψαν με διαφορετικές μεθόδους παρασκευής. Οι εικόνες SEM μας δίνουν σε πολύ μεγάλη μεγέθυνση, μια γενική εικόνα της ουσίας, η οποία είναι γενικά ομοιόμορφη σε όλους τους καταλύτες που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, σε αντίθεση με τους καταλύτες που έχουν προκύψει από εφαρμογή της *συνδυασμένης μεθόδου edf-wet* σε  $pH=7.0$ , όπου παρατηρείται η δημιουργία μιας περιφερειακής ζώνης εναπόθεσης. Κάτι αντίστοιχο όμως δεν λαμβάνει χώρα στον καταλύτη που παρασκευάστηκε με την παραπάνω μέθοδο σε  $pH=4.5$ , στον οποίο η μακροκατανομή της δραστηκής ουσίας είναι ομοιόμορφη, καθώς δεν ευνοείται η προσρόφηση των ιόντων νικελίου στην περιφέρεια του κυλινδρικού τεμαχιδίου της αλουμίνας και το νικέλιο κατανέμεται ομοιόμορφα κατά μήκος του της ακτίνας του καταλυτικού τεμαχιδίου.

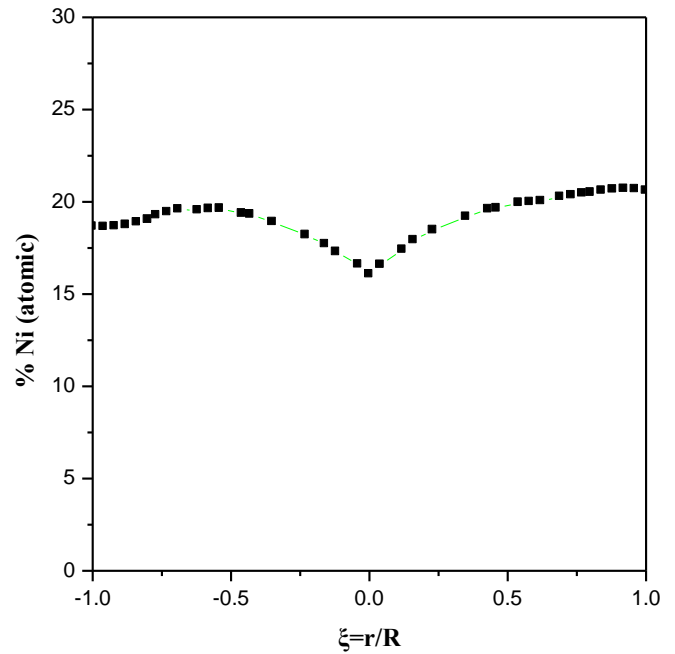
Όλες οι παραπάνω μακροκατανομές ελήφθησαν έπειτα από ξήρανση και πύρωση των καταλυτικών δειγμάτων, λαμβάνοντας υπόψη ότι σε μια κλασική τεχνική εμποτισμού (υγρός εμποτισμός), όπου η εναπόθεση γίνεται κυρίως κατά το στάδιο της ξήρανσης, η μακροκατανομή που επιτυγχάνεται στην υγρή φάση κατά το στάδιο του εμποτισμού δεν είναι απαραίτητα η ίδια με εκείνη που τελικώς θα επιτευχθεί στην επιφάνεια του φορέα. Και αυτό γιατί κατά τη διάρκεια της ξήρανσης γίνονται μετακινήσεις της υγρής φάσης στο πορώδες σύστημα των μορφοποιημένων τεμαχιδίων του φορέα, επειδή, καθώς αδειάζουν οι πόροι της περιφέρειας, μετακινείται διάλυμα από τους εσωτερικούς πόρους προς τους περιφερειακούς, μεταφέροντας και ιόντα του δραστηκού στοιχείου, τα οποία καθιζάνουν σε πόρους διαφορετικούς από εκείνους που βρισκόνταν αρχικά.

Στην περίπτωση, βέβαια, της τεχνικής «σορροπίας εναπόθεσης – διήθησης», και της *συνδυασμένης μεθόδου edf-wet* που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή, όπου η εναπόθεση γίνεται πρακτικά κατά το στάδιο εμποτισμού, η μακροκατανομή που επιτυγχάνεται κατά το στάδιο αυτό δεν μεταβάλλεται ουσιαστικά κατά την ξήρανση.

Στοχεύοντας λοιπόν στην επίτευξη μακροκατανομών του νικελίου, η *συνδυασμένη μέθοδος edf-wet* εφαρμόστηκε σε δυο διαφορετικές τιμές του  $pH$ , όπως έχει ήδη αναφερθεί. Αναλύοντας τα αποτελέσματα της μεθόδου SEM, η συγκέντρωση των ιόντων του νικελίου (% atomic) κατά μήκος της διαμέτρου  $R$  του καταλυτικού τεμαχιδίου για τους καταλύτες με υψηλή φόρτιση σε νικέλιο για τις δύο τιμές του  $pH$ , παρουσιάζονται στα παρακάτω Σχήματα:

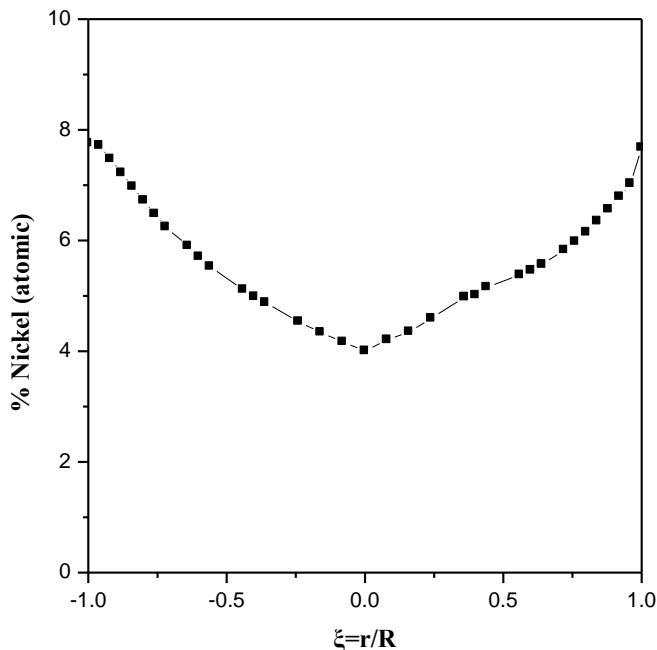


**Σχήμα 5.7:** Κατανομή του νικελίου κατά μήκος της διαμέτρου του καταλυτικού τεμαχιδίου 16%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7) σε **pH=7.0** έπειτα από πύρωσή του σε θερμοκρασία 800°C, σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα της ανάλυσης SEM



**Σχήμα 5.8:** Κατανομή του νικελίου κατά μήκος της διαμέτρου του καταλυτικού τεμαχιδίου 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(4.5) σε **pH=4.5** έπειτα από πύρωσή του σε θερμοκρασία 800°C, σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα της ανάλυσης SEM

Επίσης, η συγκέντρωση των ιόντων του νικελίου (% atomic) κατά μήκος της διαμέτρου R του καταλυτικού τεμαχιδίου 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet για pH=7.0, παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχήμα:



**Σχήμα 5.9:** Κατανομή του νικελίου κατά μήκος της διαμέτρου του καταλυτικού τεμαχιδίου 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7) σε **pH=7.0** έπειτα από πύρωσή του σε θερμοκρασία 800°C, σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα της ανάλυσης SEM

Στα Σχήματα 5.7-5.9 τα σημεία που προέκυψαν από την ανάλυση SEM των δειγμάτων και αντιστοιχούν σε συγκέντρωση του νικελίου (atomic) κατά μήκος της διαμέτρου R του καταλυτικού τεμαχιδίου, προσαρμόστηκαν κατάλληλα εφαρμόζοντας τη μέθοδο **Fourier Transform 6 σημείων**, με στόχο την ανασύνθεση και ομαλοποίηση του σήματος της μεθόδου [5]. Με τον τρόπο αυτό προέκυψαν οι κατανομές του νικελίου (% atomic) ως συνάρτηση του αδιάστατου μεγέθους  $\xi=r/R$  που λαμβάνει τιμές από -1 έως +1.

Από όλα τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι χρησιμοποιώντας τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού ως μέθοδο παρασκευής των καταλυτικών συστημάτων, οδηγούμαστε σε ομοιόμορφες κατανομές του ενεργού ιόντος σε χαμηλά (7%) αλλά και σε υψηλά ποσοστά του ενεργού ιόντος (15%). Αντιθέτως, χρησιμοποιώντας τη *συνδυασμένη μέθοδο edf-wet* και σε σταθερό pH=7.0 οδηγούμαστε σε περιφερειακή κατανομή του ενεργού ιόντος, τόσο σε χαμηλά ποσοστά ενεργού ιόντος (6%), όσο και σε υψηλά ποσοστά (16%), ενώ σε pH=4.5 οδηγούμαστε σε ομοιόμορφη κατανομή, όπως επιβεβαιώνουν και οι αναλύσεις SEM των καταλυτικών δειγμάτων. Επιλέγοντας το κατάλληλο pH στη *συνδυασμένη μέθοδο edf-wet*, επιτυγχάνουμε να εναποθέσουμε σημαντική ποσότητα δραστηκής φάσης μέσω προσρόφησης ή αντίδρασης, ενώ παράλληλα λαμβάνει χώρα μονοστρωματική ή σχεδόν μονοστρωματική εναπόθεση.

Η περιφερειακή κατανομή περιλαμβάνει τη δημιουργία περιφερειακής ζώνης εναπόθεσης της δραστηκής φάσης, σε αντίθεση με την ομοιόμορφη κατανομή που οδηγεί σε μεταφορά μεγαλύτερου μέρους των ιόντων που φέρουν το δραστικό στοιχείο στο εσωτερικό του τεμαχιδίου. Όλα τα αποτελέσματα των τεχνικών χαρακτηρισμού των καταλυτικών δειγμάτων που παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή, παρουσιάζονται στον παρακάτω συγκεντρωτικό πίνακα:

**Πίνακας 5.5:** Αποτελέσματα τεχνικών χαρακτηρισμού φρέσκων καταλυτικών δειγμάτων

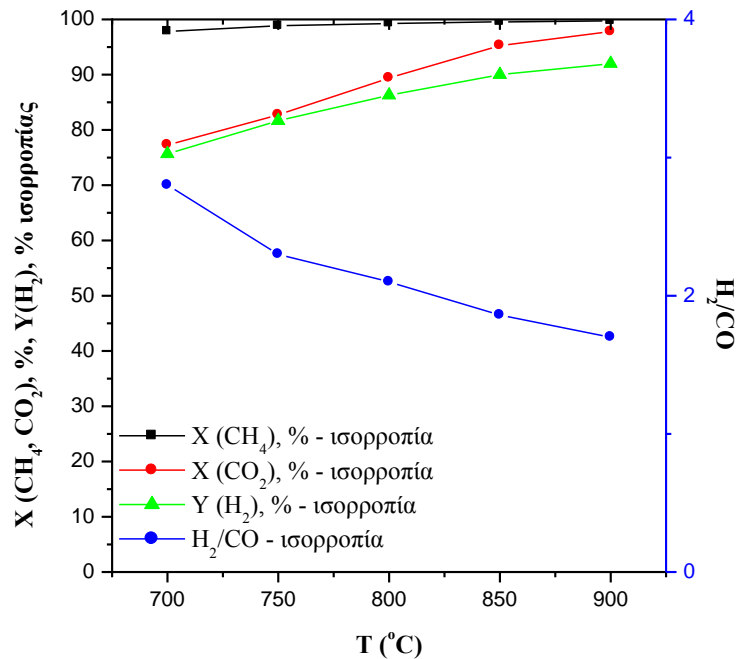
Καταλύτης	Μέθοδος παρασκευής	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	ICP, Ni (wt, %)	Μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)	Κρυσταλλικές Φάσεις	Είδος Μακροκατανομής
7%Ni/A-wet	Υγρός Εμποτισμός	163	6.91±0.3	14	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ομοιόμορφη
7%Ni/A-edf(7)	Συνδυασμένη edf-wet, pH=7.0	173	4.9±1.9	12	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Περιφερειακή
7%Ni/10%Ce-A- wet	Υγρός Εμποτισμός	136	7.38±0.3	-	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CeO <sub>2</sub>	Ομοιόμορφη
7%Ni/20%Ce-A- wet	Υγρός Εμποτισμός	126	7.49±0.4	10	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CeO <sub>2</sub>	Ομοιόμορφη
15%Ni/A-wet	Υγρός Εμποτισμός	141	14.87±0.7	25	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ομοιόμορφη
16%Ni/A-edf (7)	Συνδυασμένη edf-wet, pH=7.0	137	16.79±0.8	17	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Περιφερειακή
16%Ni/A-edf (4.5)	Συνδυασμένη edf-wet, pH=4.5	138	14.93±0.7	20	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ομοιόμορφη



### 5.3 Αξιολόγηση των καταλυτικών συστημάτων

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται η καταλυτική συμπεριφορά υποστηριγμένων καταλυτών νικελίου υπό συνθήκες ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου, τα αποτελέσματα των οποίων σχολιάζονται παρακάτω.

Αρχικά, παρουσιάζονται οι μεταβολές των μετατροπών των αντιδρώντων (μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα), της απόδοσης σε παραγόμενο υδρογόνο και του λόγου  $H_2/CO$  στην ισορροπία συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης, σύμφωνα με τη θερμοδυναμική ανάλυση της διεργασίας που παρουσιάστηκε αναλυτικά στο υποκεφάλαιο 2.3.2 (Σχήμα 5.10):



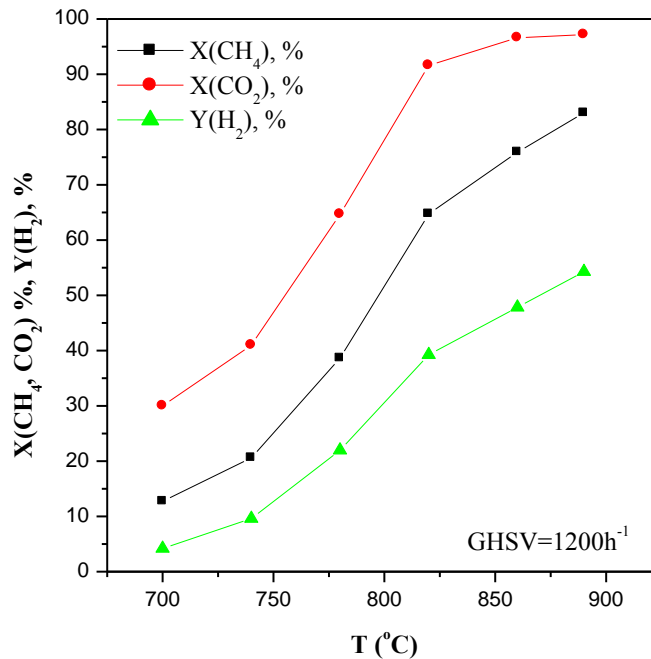
**Σχήμα 5.10:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ), της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ) και του λόγου  $H_2/CO$  συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης στην ισορροπία, για μοριακή αναλογία στην είσοδο  $CH_4/CO_2=1.5$ .

Από το παραπάνω Σχήμα παρατηρούμε ότι σύμφωνα με τη θερμοδυναμική, η μετατροπή του μεθανίου προσεγγίζει το 100% σε εύρος θερμοκρασιών 700 - 900°C, η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα ξεπερνά την τιμή 90% σε θερμοκρασίες άνω των 820°C, ενώ η απόδοση σε παραγόμενο υδρογόνο θεωρητικά προσεγγίζει το 90% σε θερμοκρασίες άνω των 800°C. Παράλληλα, ο λόγος  $H_2/CO$  στο μίγμα των προϊόντων σταθεροποιείται στην τιμή 1.5 σε θερμοκρασίες 800 - 900°C.

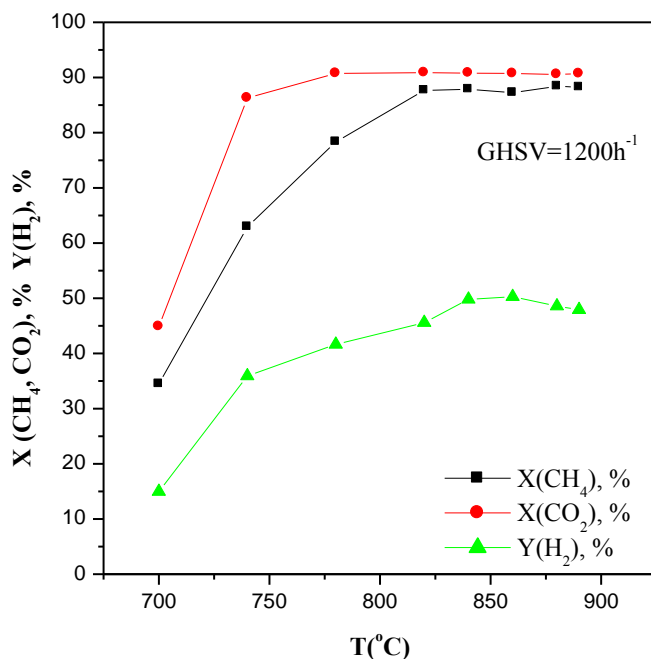
### 5.3.1 Επίδραση της φόρτισης του μετάλλου

Για τη διερεύνηση της επίδρασης της φόρτισης της διασπαρμένης μεταλλικής φάσης στο φορέα, μελετήθηκε η συμπεριφορά υποστηριγμένων καταλυτών νικελίου σε φορέα  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τις μετρήσεις της καταλυτικής ενεργότητας των καταλυτών  $7\%\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-wet}$  και  $15\%\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-wet}$  φαίνονται στα Σχήματα 5.11 - 5.13.

Σε γενικές γραμμές, οι παραπάνω καταλύτες νικελίου που δοκιμάστηκαν βρέθηκε ότι είναι πολύ ενεργοί υπό συνθήκες ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου. Οι μετατροπές του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα είναι αρκετά υψηλές για θερμοκρασίες άνω των  $800^\circ\text{C}$ , ενώ, όπως άλλωστε αναμενόταν, αυτές ελαττώνονται μειούμενης της θερμοκρασίας αντίδρασης. Αντίστοιχα η απόδοση σε παραγόμενο υδρογόνο κρίνεται ικανοποιητική και για τους δύο καταλύτες σε θερμοκρασία άνω των  $800^\circ\text{C}$ .

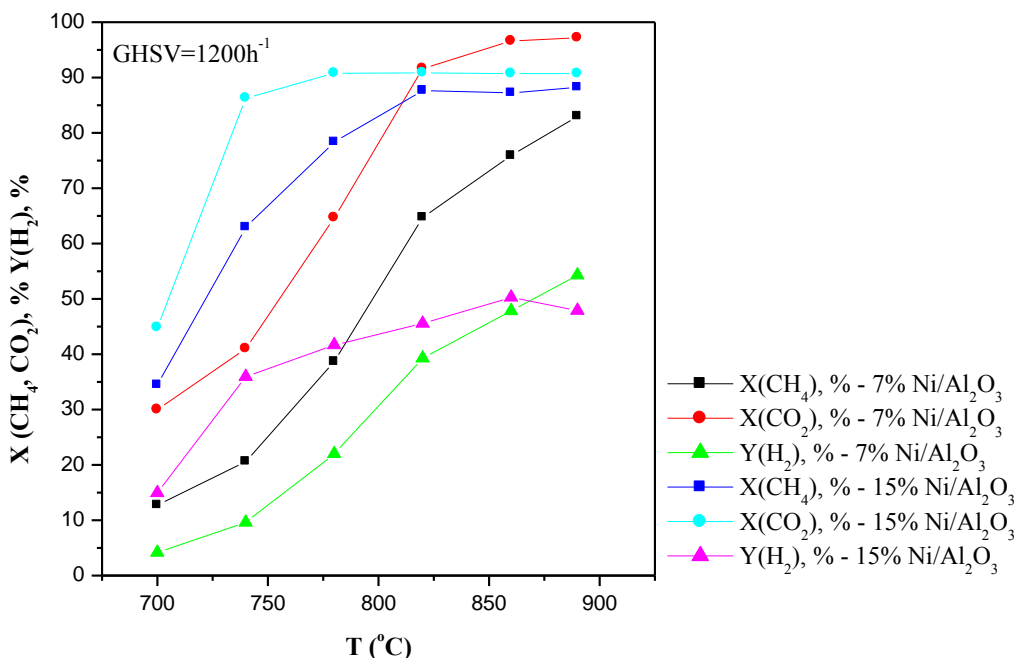


**Σχήμα 5.11:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{\text{CH}_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{\text{CO}_2}$ ) και της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{\text{H}_2}$ ), συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για τον καταλύτη  $7\%\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-wet}$ . Πειραματικές συνθήκες:  $\text{GHSV}=1200\text{h}^{-1}$ , Συνολική ροή:  $200\text{cm}^3/\text{min}$ , Τροφοδοσία  $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1.5$ ,  $P = \text{atm}$ . Συνολικό ισοζύγιο μάζας: 95.46



**Σχήμα 5.12:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ) και της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ), συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για τον καταλύτη 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet. Πειραματικές συνθήκες: GHSV=1200h<sup>-1</sup>, Συνολική ροή: 200cm<sup>3</sup>/min, Τροφοδοσία CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5, P = 1atm. Συνολικό ισοζύγιο μάζας: 97.34

Αυξάνοντας το ποσοστό του ενεργού ιόντος από 7 σε 15% κ.β. σε νικέλιο, οι μετατροπές μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα, όπως και η απόδοση σε υδρογόνο, αυξάνονται κυρίως σε εύρος θερμοκρασιών 800 - 900°C, λόγω υψηλότερης περιεκτικότητας σε δραστική ουσία στο καταλυτικό σύστημα. Στην περίπτωση του καταλύτη 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet με υψηλή φόρτιση σε νικέλιο, οι μετατροπές των αντιδρώντων προσεγγίζουν τη μέγιστη τιμή τους σε θερμοκρασίες ~780°C, σε αντίθεση με τον καταλύτη 7%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet με χαμηλή φόρτιση σε νικέλιο, όπου απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης για την πλήρη μετατροπή των αντιδρώντων σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα, αλλά και μεγιστοποίηση της απόδοσης σε υδρογόνο.



**Σχήμα 5.13:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ) και της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ), συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για τους καταλύτες 7-15% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet. Πειραματικές συνθήκες: GHSV=1200h<sup>-1</sup>, Συνολική ροή: 200 cm<sup>3</sup>/min, Τροφοδοσία CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5, P = 1atm.

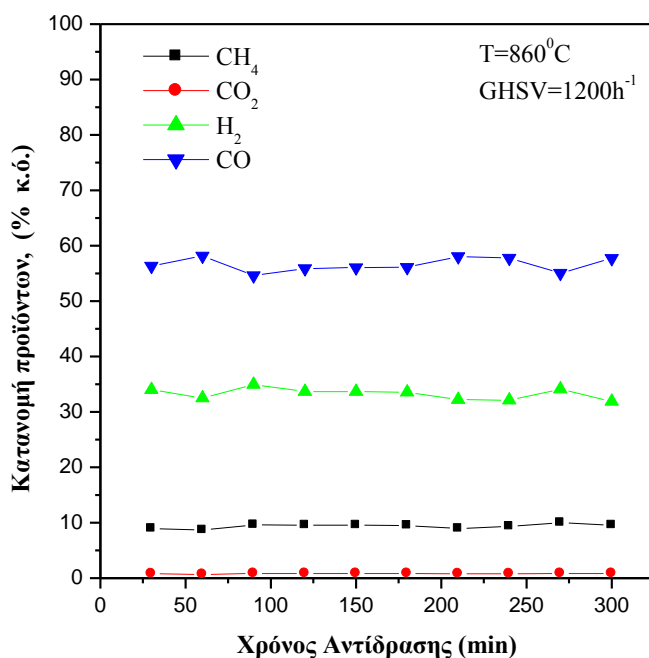
Από το Σχήμα 5.12 συμπεραίνουμε ότι παρά το γεγονός ότι σε υψηλή μεταλλική φόρτιση του καταλύτη οι μετατροπές των αντιδρώντων και η απόδοση σε υδρογόνο προσεγγίζουν τις μέγιστες τιμές τους σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τον καταλύτη με χαμηλή μεταλλική φόρτιση, σε θερμοκρασίες αντίδρασης άνω των 850°C, οι μετατροπές και η απόδοση είναι παρόμοιες και στους δύο καταλύτες.

Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η υψηλότερη φόρτιση σε μέταλλο που αποτελεί τη δραστική ουσία (νικέλιο), συνοδεύεται και από μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλιτών του μετάλλου, το οποίο όπως έχει ήδη αναφερθεί, οδηγεί σε μείωση της διασποράς του μετάλλου στο φορέα. Παράλληλα, η αναγωγή της φάσης NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> σε μεταλλικό νικέλιο που εξασφαλίζει την υψηλή ενεργότητα στην αντίδραση αναμόρφωσης σε χαμηλά ποσοστά νικελίου προσεγγίζει το 100%, σε αντίθεση με υψηλά ποσοστά νικελίου που συνδέονται με μικρότερα ποσοστά αναγωγής [1]. Επομένως, η παρουσία υψηλού ποσοστού NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> στην επιφάνεια του καταλύτη 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet, συνδέεται με δυσκολία στην αναγωγή του καταλυτικού συστήματος και χαμηλότερη περιεκτικότητα σε μεταλλικό νικέλιο στον τελικό καταλύτη, το οποίο αποτελεί την δραστική ουσία.

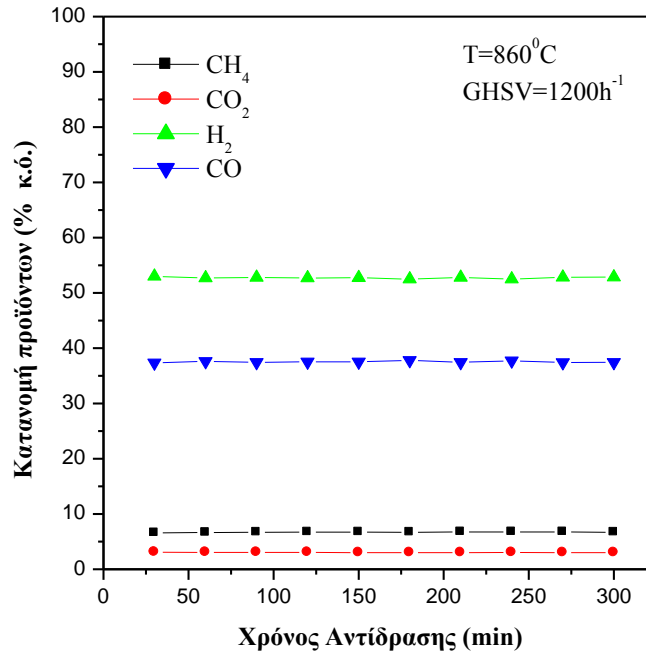
### Πειράματα Μακροχρόνιας Σταθερότητας

Πειράματα μακροχρόνιας σταθερότητας πραγματοποιήθηκαν για τους παραπάνω καταλύτες, δηλαδή τους στηριζόμενους σε γ-αλουμίνα καταλύτες με διαφορετική φόρτιση σε νικέλιο. Η συμπεριφορά των καταλυτών 7%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet και 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης στους 860°C παρουσιάζεται στα Σχήματα 5.14 - 5.17. Τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης είναι το υδρογόνο (H<sub>2</sub>), το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>).

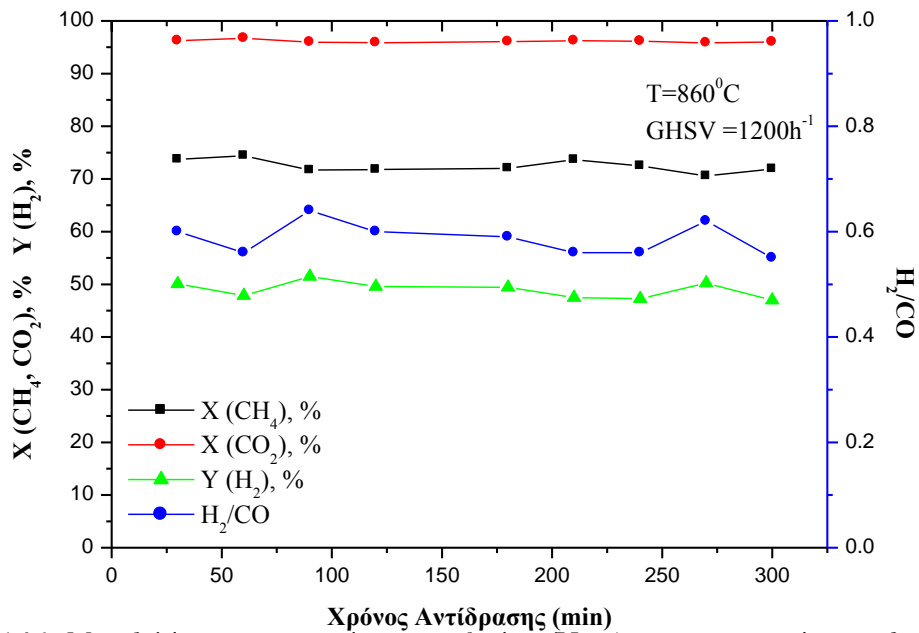
Η κατανομή των προϊόντων φαίνεται να παραμένει σταθερή σε όλη τη διάρκεια του πειράματος και για τους δύο καταλύτες, διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία αντίδρασης (860°C) που επιλέχτηκε ως η βέλτιστη θερμοκρασία αντίδρασης για την εξασφάλιση υψηλών μετατροπών των αντιδρώντων και υψηλή απόδοση σε παραγόμενο υδρογόνο, ενώ παράλληλα το σύστημα δεν βρίσκεται σε συνθήκες ισορροπίας (οι μετατροπές-αποδόσεις είναι χαμηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες της ισορροπίας). Επίσης, σταθερή παραμένει και η αναλογία αερίων στην είσοδο του αντιδραστήρα (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5).



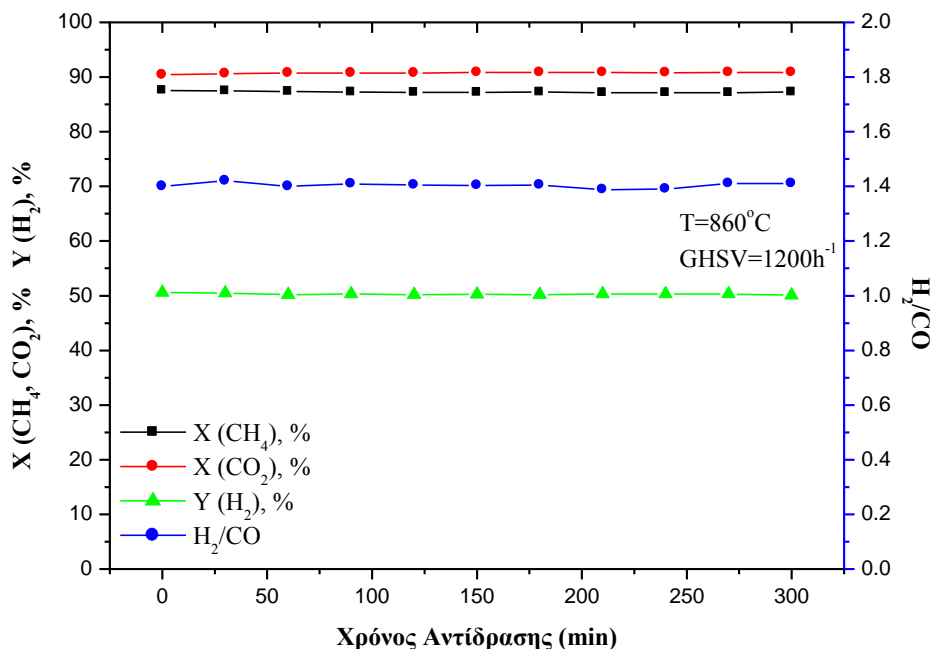
**Σχήμα 5.14:** Κατανομή των προϊόντων αντίδρασης, συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 7%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet. Πειραματικές συνθήκες: GHSV=1200h<sup>-1</sup>, Συνολική ροή: 200cm<sup>3</sup>/min, Τροφοδοσία CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5, P = 1atm, T=860°C. Συνολικό ισοζύγιο μάζας: 98.56



**Σχήμα 5.15:** Κατανομή των προϊόντων αντίδρασης, συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet. Πειραματικές συνθήκες: GHSV=1200h<sup>-1</sup>, Συνολική ροή: 200cm<sup>3</sup>/min, Τροφοδοσία CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5, P = 1atm, T=860°C. Συνολικό ισοζύγιο μάζας: 98.89



**Σχήμα 5.16:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ), της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ) και του λόγου H<sub>2</sub>/CO συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 7%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet. Πειραματικές συνθήκες: GHSV=1200h<sup>-1</sup>, Συνολική ροή: 200cm<sup>3</sup>/min, Τροφοδοσία CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5, P = 1atm, T=860°C. Συνολικό ισοζύγιο μάζας: 98.56



**Σχήμα 5.17:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ), της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ) και του λόγου  $H_2/CO$  συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη  $15\%Ni/Al_2O_3-wet$ . Πειραματικές συνθήκες:  $GHSV=1200h^{-1}$ , Συνολική ροή:  $200cm^3/min$ , Τροφοδοσία  $CH_4/CO_2=1.5$ ,  $P = 1atm$ ,  $T=860^\circ C$ . Συνολικό ισοζύγιο μάζας: 98.89

Η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα είναι σταθερή και κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα (>90%) και για τους δύο καταλύτες με διαφορετική φόρτιση σε νικέλιο. Η μετατροπή του μεθανίου φαίνεται να είναι αρκετά πιο σταθερή στον καταλύτη με υψηλό ποσοστό σε νικέλιο και προσεγγίζει την τιμή 90%, ενώ η αντίστοιχη μετατροπή του καταλύτη με χαμηλή φόρτιση σε νικέλιο δεν υπερβαίνει το 72% στη θερμοκρασία αντίδρασης που μελετάται. Ομοίως η απόδοση σε παραγόμενο υδρογόνο είναι πιο σταθερή για τον καταλύτη  $15\% Ni/Al_2O_3-wet$  και ίση με 51%, ενώ η αντίστοιχη τιμή της για τον καταλύτη  $7\% Ni/Al_2O_3-wet$  είναι περίπου ίση με 48%.

Οι κατανομές των προϊόντων σε χρόνο αντίδρασης 5 ωρών παραμένουν σταθερές για τους παραπάνω καταλύτες νικελίου, ενώ είναι αξιοσημείωτο ότι υψηλό ποσοστό σε νικέλιο συνδέεται με υψηλότερη παραγωγή υδρογόνου, της τάξης του 55%, σε σύγκριση με τον καταλύτη χαμηλής μεταλλικής φόρτισης, που συνδέεται με μικρότερη παραγωγή υδρογόνου (35%) σε θερμοκρασία αντίδρασης  $860^\circ C$ .

Παράλληλα, ο λόγος  $H_2/CO$  αυξάνεται από 0.55 σε 1.4 με την αύξηση της φόρτισης σε νικέλιο από 7 σε 15% κ.β., λόγω της μεγαλύτερης παρουσίας υδρογόνου και μειωμένης αντίστοιχα παρουσίας μονοξειδίου του άνθρακα στο ρεύμα των προϊόντων της αντίδρασης.

Τα πειράματα μακροχρόνια σταθερότητας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι οι παραπάνω καταλύτες είναι ιδιαίτερα σταθεροί για χρόνο αντίδρασης 5 ωρών, γεγονός που αποδεικνύει ότι δεν λαμβάνει χώρα απενεργοποίηση των καταλυτών λόγω ανθρακικών αποθέσεων στην επιφάνειά τους για δεδομένες συνθήκες αντίδρασης.

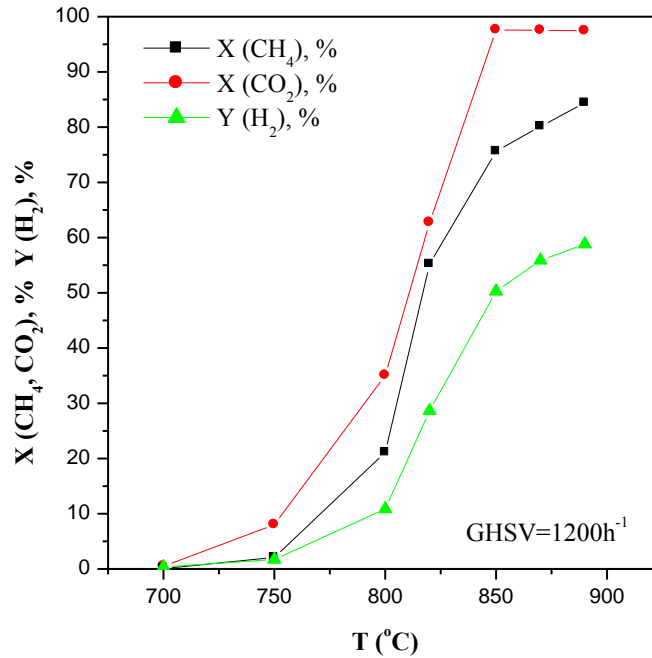
### 5.3.2 Επίδραση της προσθήκης του $CeO_2$ στο υπόστρωμα γ-αλουμίνα

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στο υποκεφάλαιο 5.3.1, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ο καταλύτης  $Ni/Al_2O_3$  παρουσιάζεται ιδιαίτερα ενεργός στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου. Ωστόσο, είναι γνωστό ότι ο φορέας στον οποίο διασπείρεται το μέταλλο διαδραματίζει σημαντικό ρόλο σε αυτού του είδους τις αντιδράσεις. Αλλαγή του φορέα μπορεί να επιφέρει σημαντικές μεταβολές στις καταλυτικές ιδιότητες του υλικού, λόγω των αλληλεπιδράσεων που συμβαίνουν μεταξύ μετάλλου-φορέα (Metal Support Interaction). Έτσι, ο φορέας μπορεί να επηρεάσει την εκλεκτικότητα των τελικών προϊόντων της αντίδρασης [6], ή να βοηθήσει στη σταθεροποίηση των σωματιδίων του μετάλλου σε υψηλές θερμοκρασίες [7], αλλά και να επηρεάσει τον ρυθμό εναπόθεσης άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια κατά τη διάρκεια της αντίδρασης [8]. Για το λόγο αυτό, διερευνήθηκε η συμπεριφορά καταλυτών νικελίου (7% κ.β. Ni), ως πιο ενεργό μέταλλο, υποστηριγμένου σε  $CeO_2-Al_2O_3$  υπό συνθήκες αναμόρφωσης του βιοαερίου, σε δύο διαφορετικά ποσοστά του  $CeO_2$  (10 και 20% κ.β.). Οι παράμετροι που διερευνώνται ως προς την συμπεριφορά των καταλυτών νικελίου, είναι η θερμοκρασία αντίδρασης, η συνολική ροή του αντιδρώντος μίγματος, καθώς επίσης και η σταθερότητα του καταλύτη σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης.

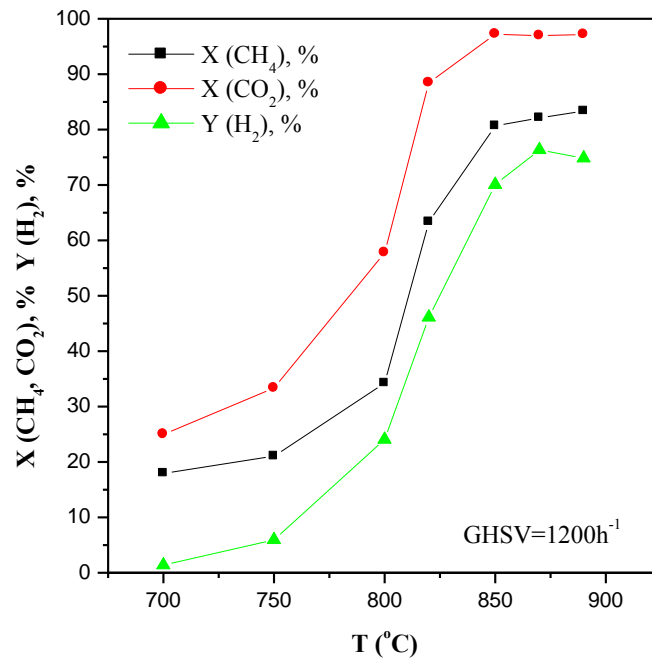
#### *Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης*

Η επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στην καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών 7%Ni/x% $CeO_2-Al_2O_3$  σε μορφή κυλινδρικών τεμαχιδίων, παρουσιάζεται στα Σχήματα 5.18 και 5.19, όπου παρουσιάζεται η μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα, αλλά και η απόδοση σε υδρογόνο, συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης.





**Σχήμα 5.18:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ) και της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ), συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για τον καταλύτη 7%Ni/10%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet. Πειραματικές συνθήκες: GHSV=1200h<sup>-1</sup>, Συνολική ροή: 200 cm<sup>3</sup>/min, Τροφοδοσία CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5, P = 1atm. Συνολικό ισοζύγιο μάζας: 95.68



**Σχήμα 5.19:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ) και της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ), συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για τον καταλύτη 7%Ni/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet. Πειραματικές συνθήκες: GHSV=1200h<sup>-1</sup>, Συνολική ροή: 200 cm<sup>3</sup>/min, Τροφοδοσία CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5, P = 1atm. Συνολικό ισοζύγιο μάζας: 98.65

Από τα παραπάνω Σχήματα συμπεραίνουμε ότι και οι δύο καταλύτες παρουσιάζουν πολύ καλή καταλυτική συμπεριφορά δεδομένου ότι είναι ιδιαίτερα ενεργοί στην προς μελέτη αντίδραση. Συγκεκριμένα, η απόδοση σε υδρογόνο αυξάνεται με την προσθήκη του  $\text{CeO}_2$  στο υπόστρωμα αλουμίνια και συγκεκριμένα από 60% (καταλύτης 7Ni/10Ce-A) σε 75% (καταλύτης 7Ni/20Ce-A) σε θερμοκρασίες άνω των  $820^\circ\text{C}$ , προσεγγίζοντας τη θερμοδυναμική ισορροπία.

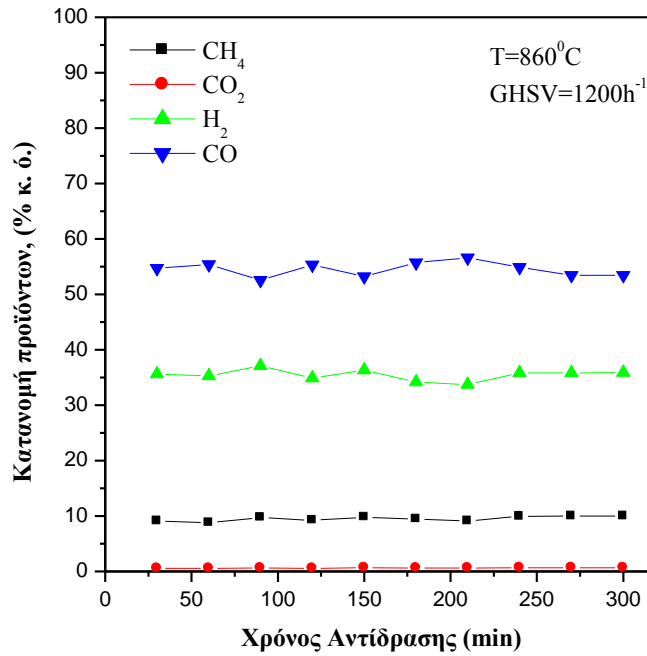
Η μετατροπή του  $\text{CO}_2$  είναι σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του  $\text{CH}_4$ , αφού η προσθήκη του  $\text{CeO}_2$  στο καταλυτικό σύστημα ευνοεί την αντίδραση reverse water gas shift σε εύρος θερμοκρασιών  $500 - 900^\circ\text{C}$  [9,10].

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης ( $800 - 1000^\circ\text{C}$ ) οι αντιδράσεις που ευνοούνται θερμοδυναμικά είναι η αντίδραση Boudouard και η αποσύνθεση του μεθανίου, μέσω των οποίων ευνοείται ο σχηματισμός άνθρακα, κυρίως σε υψηλούς λόγους  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  στην τροφοδοσία. Χρησιμοποιώντας  $\text{CeO}_2$ , οι παραπάνω αντιδράσεις παρεμποδίζονται από τις αντιδράσεις του μεθανίου και του  $\text{CO}$  με το πλεγματικό οξυγόνο στην επιφάνεια του δημητρίου, προς σχηματισμό  $\text{H}_2$  και  $\text{CO}_2$ , γεγονός που δεν ευνοεί θερμοδυναμικά την εναπόθεση άνθρακα και οδηγεί σε αυξημένη παραγωγή υδρογόνου, αλλά και μείωση του παραγόμενου  $\text{CO}$  [11].

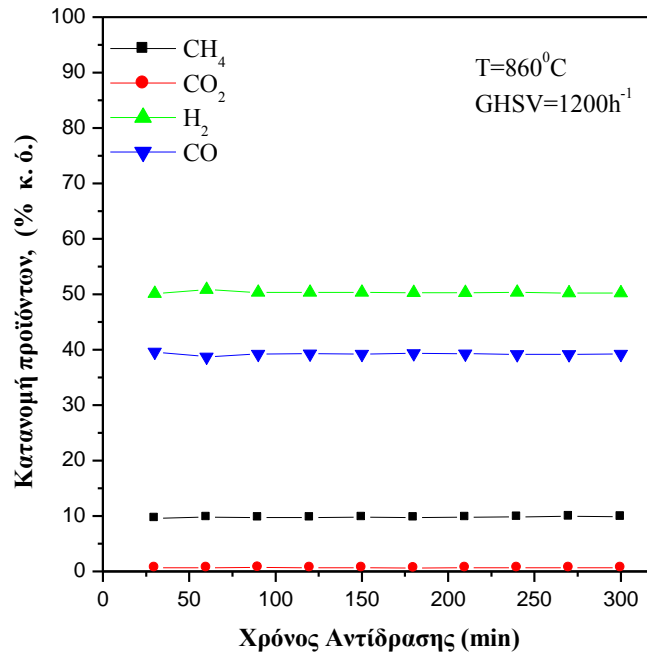
Παρατηρείται ότι αύξηση του ποσοστού του οξειδίου του δημητρίου από 10 σε 20%, προκαλεί παράλληλη μετατόπιση των καμπυλών που αντιστοιχούν σε μετατροπές των αντιδρώντων και απόδοση σε υδρογόνο, γεγονός που αποδεικνύει την ευεργετική δράση της προσθήκης του  $\text{CeO}_2$  στον καταλυτικό φορέα.

### **Πειράματα Μακροχρόνιας Σταθερότητας**

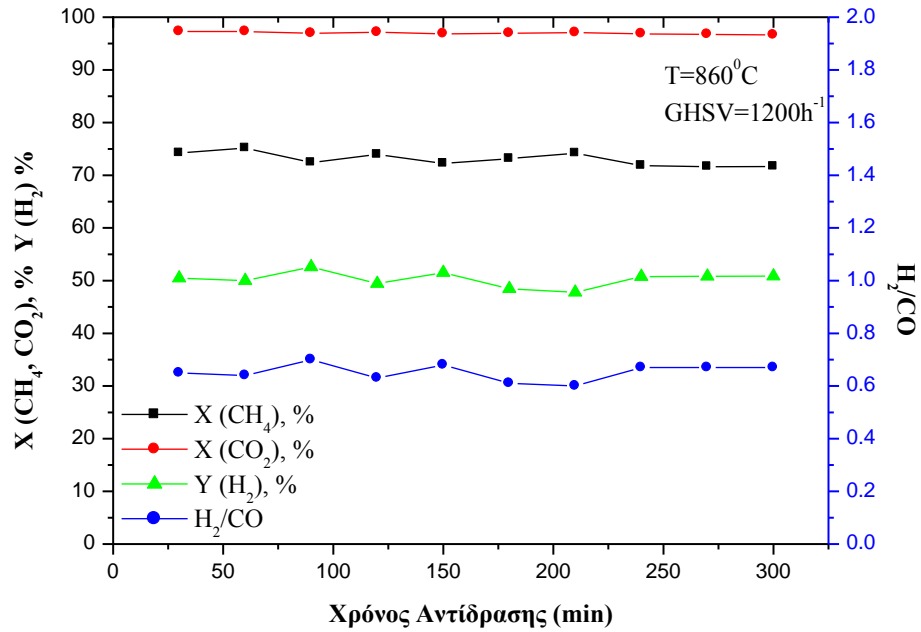
Η σταθερότητα των καταλυτών νικελίου στηριζόμενων σε υπόστρωμα  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης διερευνήθηκε με τη διεξαγωγή μακροχρόνιων πειραμάτων σταθερότητας σε συνθήκες αναμόρφωσης μοντέλου καθαρού βιοαερίου σε ατμοσφαιρική πίεση. Στα συγκεκριμένα πειράματα οι συνθήκες πειράματος που επιλέχθηκαν ήταν τέτοιες έτσι ώστε η μετατροπή του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα να παραμένουν σε υψηλά επίπεδα. Έτσι η θερμοκρασία αντίδρασης ελήφθηκε ίση με  $860^\circ\text{C}$ , η ταχύτητα χώρου ίση  $1200\text{h}^{-1}$ , ενώ σταθερή ήταν και αναλογία των αερίων στην είσοδο ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1.5$ ). Η συμπεριφορά των καταλυτών 7%Ni/10% $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-wet}$  και 7%Ni/20% $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-wet}$  συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης στους  $860^\circ\text{C}$  παρουσιάζεται στα Σχήματα 5.20 - 5.23:



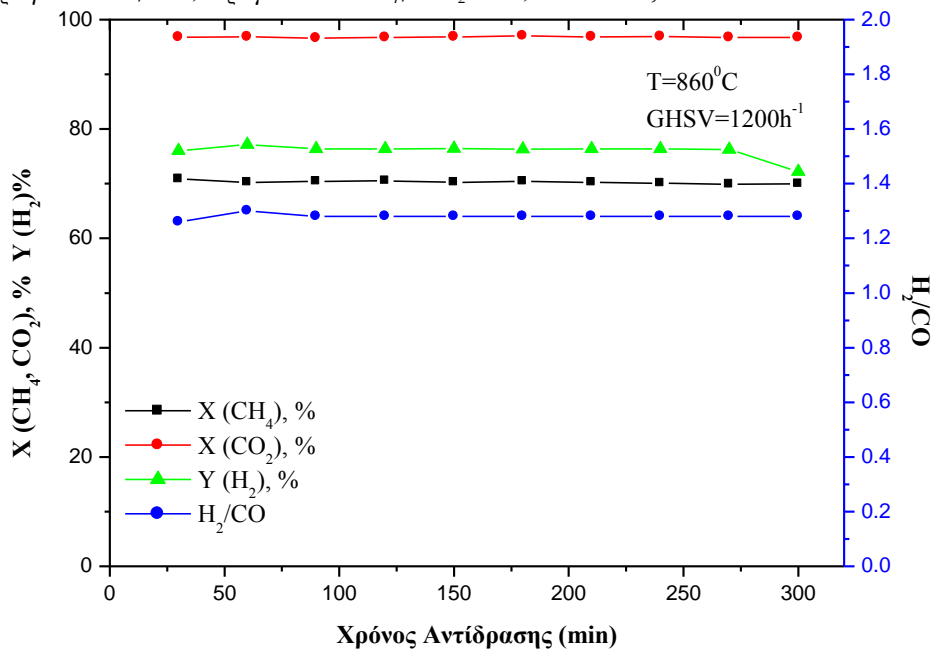
**Σχήμα 5.20:** Κατανομή των προϊόντων αντίδρασης, συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 7%Ni/10%CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet. Πειραματικές συνθήκες: GHSV=1200h<sup>-1</sup>, Συνολική ροή: 200cm<sup>3</sup>/min, Τροφοδοσία CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5, P = 1atm, T=860°C. Συνολικό ισοζύγιο μάζας: 98.98



**Σχήμα 5.21:** Κατανομή των προϊόντων αντίδρασης, συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 7%Ni/20%CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet. Πειραματικές συνθήκες: GHSV=1200h<sup>-1</sup>, Συνολική ροή: 200cm<sup>3</sup>/min, Τροφοδοσία CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5, P = 1atm, T=860°C. Συνολικό ισοζύγιο μάζας: 99.67



**Σχήμα 5.22:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ), της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ) και του λόγου  $H_2/CO$  συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 7%Ni/10%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet. Πειραματικές συνθήκες: GHSV=1200h<sup>-1</sup>, Συνολική ροή: 200cm<sup>3</sup>/min, Τροφοδοσία CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5, P = 1atm, T=860°C



**Σχήμα 5.23:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ), της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ) και του λόγου  $H_2/CO$  συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 7%Ni/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet. Πειραματικές συνθήκες: GHSV=1200h<sup>-1</sup>, Συνολική ροή: 200cm<sup>3</sup>/min, Τροφοδοσία CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5, P = 1atm, T=860°C

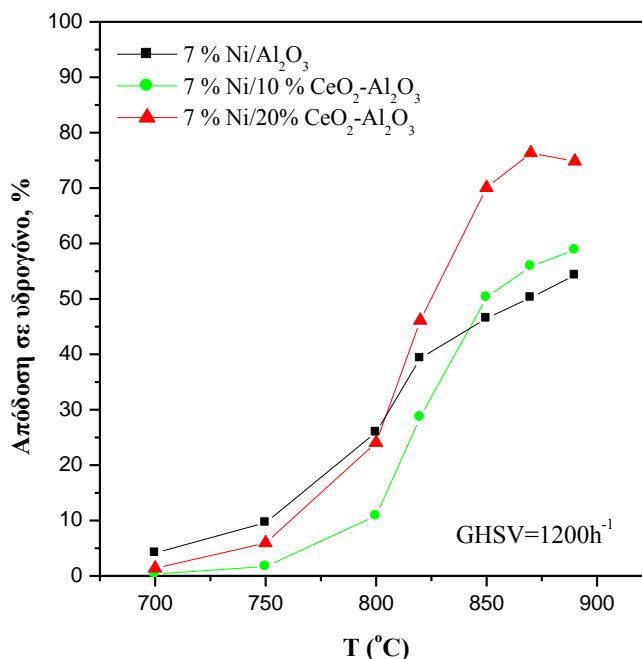
Από τη μελέτη των Σχημάτων 5.20 και 5.23 οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι τα κύρια προϊόντα που σχηματίζονται για χρονικό διάστημα 5 ωρών είναι το  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  και  $CH_4$  και η συγκέντρωσή τους παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μακροχρόνιας σταθερότητας. Αξίζει να σημειωθεί ότι η παραγωγή υδρογόνου αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση του ποσοστού του  $CeO_2$  στο καταλυτικό σύστημα και συγκεκριμένα από 35% (καταλύτης 7Ni/10Ce-A) σε 50% (καταλύτης 7Ni/20Ce-A). Επιπρόσθετα, η παραγωγή του μονοξειδίου του άνθρακα ελαττώνεται με την αύξηση του ποσοστού σε  $CeO_2$ , και συγκεκριμένα από 55% (καταλύτης 7Ni/10Ce-A) σε 40% (καταλύτης 7Ni/20Ce-A) σε θερμοκρασία αντίδρασης  $860^\circ C$ . Σε αυτή τη θερμοκρασία αντίδρασης, προσθέτοντας  $CeO_2$  στον καταλυτικό φορέα, οι αντιδράσεις Boudouard και αποσύνθεσης του μεθανίου που συνδέονται με την εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη παρεμποδίζονται από τις αντιδράσεις του  $CH_4$  και του  $CO$  με το πλεγματικό οξυγόνο στην επιφάνεια του δημητρίου, προς σχηματισμό  $H_2$  και  $CO_2$ , γεγονός που δεν ευνοεί θερμοδυναμικά την εναπόθεση άνθρακα και οδηγεί σε αυξημένη παραγωγή υδρογόνου, αλλά και μείωση του παραγόμενου  $CO$ , όπως αποδεικνύουν τα πειραματικά αποτελέσματα. Για το λόγο αυτό ο λόγος  $H_2/CO$  στη θερμοκρασία των  $860^\circ C$  αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση του ποσοστού του  $CeO_2$  και συγκεκριμένα από 0.65 σε 1.3, όπως παρουσιάζεται στα Σχήματα 5.22 και 5.23. Παράλληλα, οι μετατροπές του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα, αλλά και η απόδοση σε υδρογόνο, είναι σταθερές για χρόνο αντίδρασης 5 ωρών, γεγονός που αποδεικνύει ότι οι παραπάνω καταλύτες είναι ιδιαίτερα σταθεροί για χρόνο αντίδρασης 5 ωρών και δεν λαμβάνει χώρα απενεργοποίηση των καταλυτών λόγω ανθρακικών αποθέσεων στην επιφάνειά τους για δεδομένες συνθήκες αντίδρασης.

#### ***Σύγκριση της καταλυτικής συμπεριφοράς των καταλυτών 7%Ni/x%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet και 7%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet***

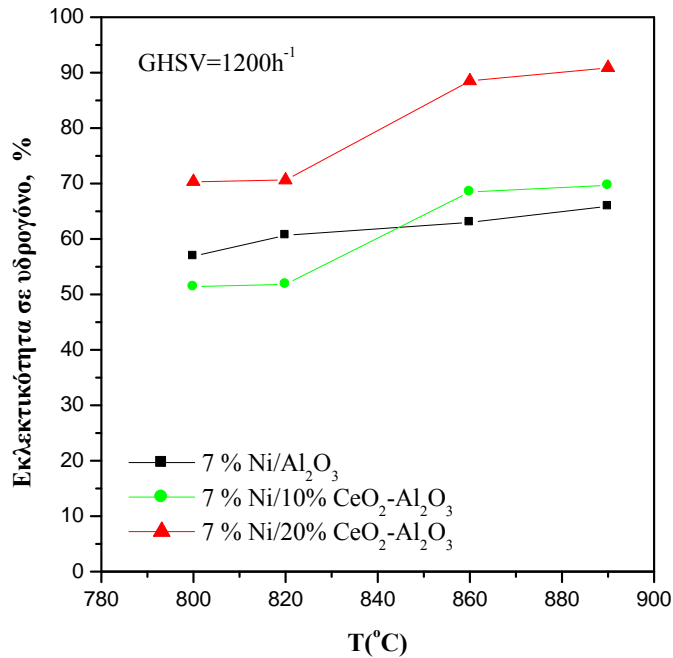
Παρακάτω παρουσιάζεται σύγκριση της συμπεριφοράς των καταλυτών νικελίου στηριζόμενων σε  $Al_2O_3$  και σε  $CeO_2-Al_2O_3$ , όπου επιβεβαιώνεται η ευεργετική επίδραση της προσθήκης του  $CeO_2$  στο υπόστρωμα. Στα Σχήματα 5.24 και 5.25 παρουσιάζονται η απόδοση σε υδρογόνο και η ειλεκτικότητα προς παραγόμενο υδρογόνο ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης για τους καταλύτες 7%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet, 7%Ni/10%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet και 7%Ni/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet.

Παρατηρείται ότι η απόδοση σε υδρογόνο αυξάνεται με την προσθήκη του  $\text{CeO}_2$  στο υπόστρωμα αλουμίνα και συγκεκριμένα από 55% (καταλύτης  $7\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) σε 60% (καταλύτης  $7\text{Ni}/10\text{Ce-A}$ ) και σε 75% (καταλύτης  $7\text{Ni}/20\text{Ce-A}$ ) κυρίως σε θερμοκρασίες άνω των  $820^\circ\text{C}$ . Στην περίπτωση αυτή η απόδοση σε υδρογόνο προσεγγίζει την τιμή της θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Επιπλέον, η εκλεκτικότητα σε υδρογόνο αυξάνεται με την προσθήκη του  $\text{CeO}_2$  στο υπόστρωμα αλουμίνα και συγκεκριμένα από 65% (καταλύτης  $7\text{Ni}/10\text{Ce-A}$ ) σε 90% (καταλύτης  $7\text{Ni}/20\text{Ce-A}$ ) σε εύρος θερμοκρασιών  $820 - 900^\circ\text{C}$ .

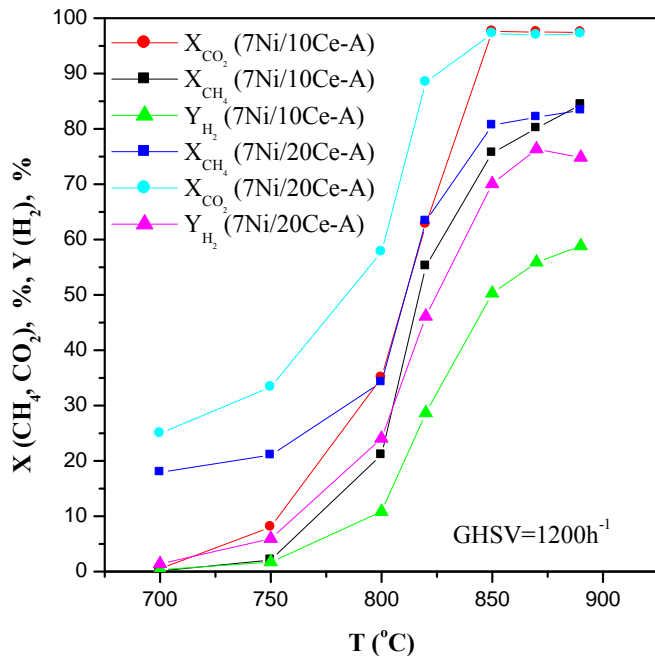


**Σχήμα 5.24:** Μεταβολή της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{\text{H}_2}$ ), συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για τους καταλύτες  $7\% \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-wet}$ ,  $7\% \text{Ni}/10\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-wet}$  και  $7\% \text{Ni}/20\% \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-wet}$ . Πειραματικές συνθήκες:  $\text{GHSV}=1200\text{h}^{-1}$ , Συνολική ροή:  $200\text{cm}^3/\text{min}$ , Τροφοδοσία  $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1.5$ ,  $P=1\text{atm}$ .

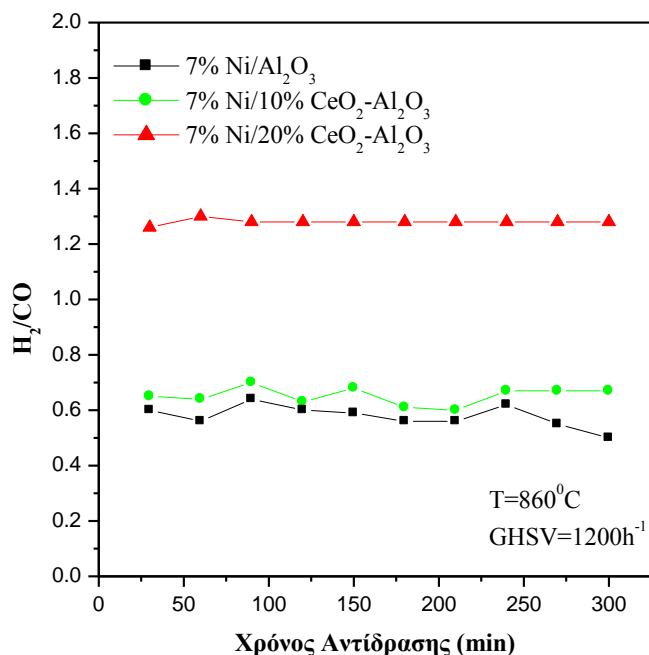


**Σχήμα 5.25:** Μεταβολή της εκλεκτικότητας σε υδρογόνο ( $S_{H_2}$ ), συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για τους καταλύτες 7%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet, 7%Ni/10%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet και 7% Ni/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet. Πειραματικές συνθήκες: GHSV=1200h<sup>-1</sup>, Συνολική ροή: 200cm<sup>3</sup>/min, Τροφοδοσία CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5, P = 1atm.

Οι μετατροπές του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης, αλλά και ο λόγος H<sub>2</sub>/CO ως συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης, παρουσιάζονται για τους τρεις καταλύτες συγκεντρωτικά στα παρακάτω Σχήματα:



**Σχήμα 5.26:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ) και της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ), συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 7% Ni/10%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet και 7% Ni/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet. Πειραματικές συνθήκες: GHSV=1200h<sup>-1</sup>, Συνολική ροή: 200cm<sup>3</sup>/min, Τροφοδοσία CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5, P = 1atm.



**Σχήμα 5.27:** Μεταβολή του λόγου  $H_2/CO$  συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τους καταλύτες 7% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet, 7%Ni/10%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet και 7%Ni/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet. Πειραματικές συνθήκες: GHSV=1200h<sup>-1</sup>, Συνολική ροή: 200cm<sup>3</sup>/min, Τροφοδοσία CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5, P = 1atm, T=860°C

Από το Σχήμα 5.26 καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η διαφορά στις μετατροπές του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα στους καταλύτες νικελίου στηριζόμενους σε υπόστρωμα CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική για διαφορετικά ποσοστά CeO<sub>2</sub> στο καταλυτικό φορέα, ενώ η ισορροπία φαίνεται να επιτυγχάνεται σε θερμοκρασίες άνω των 860°C. Ωστόσο, ιδιαίτερη σημασία έχει το γεγονός ότι η τιμή του λόγου H<sub>2</sub>/CO αυξάνεται σημαντικά με την προσθήκη του CeO<sub>2</sub> στο υπόστρωμα, από 0.55 (χωρίς CeO<sub>2</sub>) σε 0.65 (προσθήκη 10%CeO<sub>2</sub>) και σε 1.3 (προσθήκη 20%CeO<sub>2</sub>). Αυτό οφείλεται βασικά στις αντιδράσεις του CH<sub>4</sub> και του CO με το πλεγματικό οξυγόνο στην επιφάνεια του δημητρίου, προς σχηματισμό H<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub>. Παράλληλα όμως κατά την ξηρή αναμόρφωση, και παράλληλα με τις αντιδράσεις στην επιφάνεια του νικελίου, η αντίδραση μεταξύ CeO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>, οδηγεί σε επιπλέον παραγωγή αερίου σύνθεσης με λόγο H<sub>2</sub>/CO~2, ενώ το ανηγμένο δημήτριο αντιδρά με το CO<sub>2</sub> προς παραγωγή CO.

Επίσης, κατά την ξηρή αναμόρφωση, το αντιδρών CO<sub>2</sub> απορροφά βασικά κέντρα και οδηγεί στο σχηματισμό Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μεταφέροντας ηλεκτρόνια και σχηματίζοντας CO και CeO<sub>2</sub>.



Το  $\text{CeO}_2$  αντιδρά με τον εναποτιθέμενο άνθρακα από την αποσύνθεση του μεθανίου και το  $\text{CeO}_2$  μετασχηματίζεται σε  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , επομένως η παρουσία του  $\text{CeO}_2$  παρεμποδίζει σημαντικά το σχηματισμό επιφανειακού άνθρακα στον καταλύτη και ενισχύει τη δραστηριότητά του.

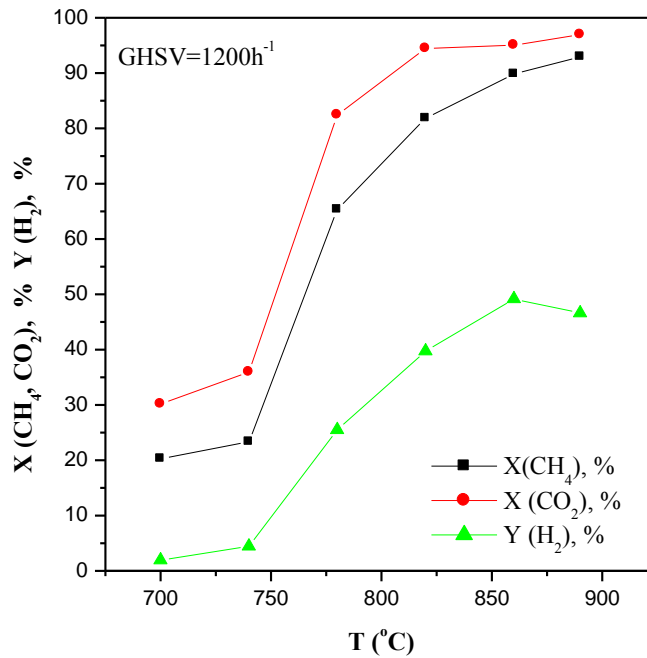
Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα των τεχνικών χαρακτηρισμού για τους παραπάνω καταλύτες, παρατηρούμε ότι η προσθήκη του οξειδίου του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ) οδηγεί στη σταθεροποίηση των καταλυτών νικελίου στηριζόμενων σε γ-αλουμίνα. Συγκεκριμένα, αναλύοντας τα φάσματα XRD, προκύπτει ότι αυξάνοντας το ποσοστό του  $\text{CeO}_2$  στο καταλυτικό σύστημα από 10 σε 20%, οι εντάσεις των κορυφών του  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  μειώνονται, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη του  $\text{CeO}_2$  πιθανότατα παρεμποδίζει την αντίδραση του  $\text{NiO}$  με την  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στον τελικό καταλύτη, κάτι που συνδέεται άμεσα με τη βελτίωση της καταλυτικής του συμπεριφοράς. Παράλληλα, η προσθήκη οξειδίου του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ) στην αλουμίνα σε ποσοστό 20% οδηγεί σε μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών από 14 σε 10nm, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το  $\text{CeO}_2$  βελτιώνει τη διασπορά του μετάλλου στην επιφάνεια του φορέα και περαιτέρω την ενεργότητα και τη δραστηριότητά του.

### 5.3.3 Επίδραση της μεθόδου παρασκευής στην καταλυτική συμπεριφορά

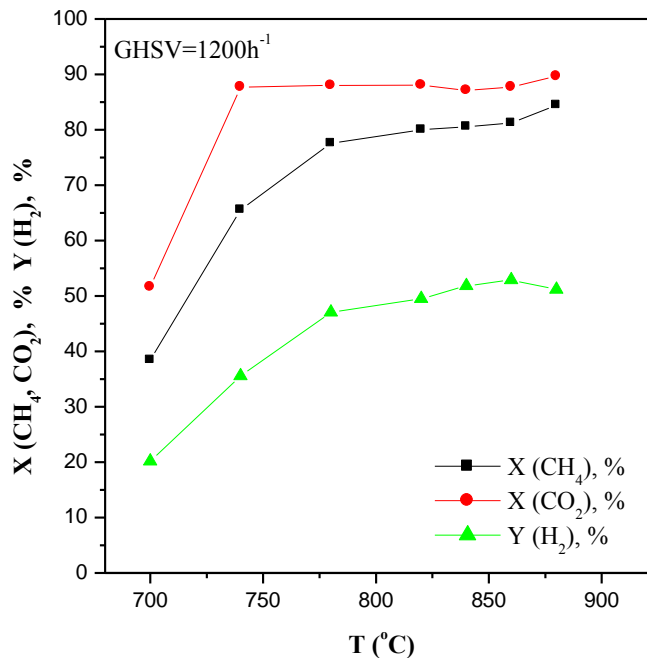
Με στόχο τον έλεγχο της επίδρασης της μεθόδου παρασκευής στην ενεργότητα και σταθερότητα των καταλυτών νικελίου στηριζόμενων σε γ-αλουμίνα, οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους παρασκευής αξιολογήθηκαν υπό ίδιες πειραματικές συνθήκες στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μοντέλου καθαρού βιοαερίου. Η *συνδυασμένη μέθοδος edf-wet* εφαρμόστηκε σε υψηλό ποσοστό του νικελίου στον τελικό καταλύτη για δύο διαφορετικές τιμές του pH, όπως έχει ήδη αναφερθεί και σε προηγούμενα υποκεφάλαια. Τα αποτελέσματα της καταλυτικής αξιολόγησης των καταλυτών 15 - 16%κ.β. σε νικέλιο στηριζόμενων σε γ-αλουμίνα για pH=7.0 και pH=4.5 παρουσιάζονται παρακάτω:

#### *Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης*

Η επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στην καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  σε μορφή πελλετών, που παρασκευάστηκαν με τη *συνδυασμένη μέθοδο edf-wet* σε διαφορετικές τιμές του pH, παρουσιάζεται στα Σχήματα 5.28 και 5.29, όπου φαίνεται η μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα, αλλά και η απόδοση σε υδρογόνο, συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης.

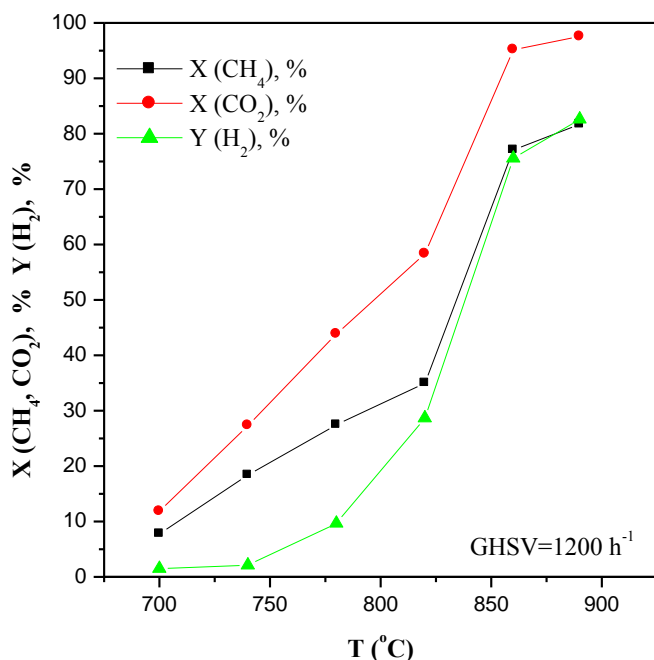


**Σχήμα 5.28:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ) και της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ), συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 16%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7). Πειραματικές συνθήκες: GHSV=1200h<sup>-1</sup>, Συνολική ροή: 200cm<sup>3</sup>/min, Τροφοδοσία CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5, P = 1atm. Συνολικό ισοζύγιο μάζας: 98.76



**Σχήμα 5.29:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ) και της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ), συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(4.5). Πειραματικές συνθήκες: GHSV=1200h<sup>-1</sup>, Συνολική ροή: 200cm<sup>3</sup>/min, Τροφοδοσία CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5, P = 1atm. Συνολικό ισοζύγιο μάζας: 98.69

Αναλύοντας τα δύο παραπάνω Σχήματα, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι ο καταλύτης νικελίου με ποσοστό κ.β. σε νικέλιο ίσο με 16%, που παρασκευάστηκε σε pH=7.0 με τη συνδυασμένη μέθοδο *edf-wet*, παρουσιάζει εντελώς διαφορετική καταλυτική συμπεριφορά (Σχήμα 5.28) σε σχέση με τον καταλύτη νικελίου με ποσοστό κ.β. σε νικέλιο ίσο με 15%, που παρασκευάστηκε σε pH=4.5 με τη συνδυασμένη μέθοδο *edf-wet* (Σχήμα 5.29). Συγκεκριμένα, παρουσία του καταλύτη 16%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7) οι μετατροπές του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα αυξάνονται απότομα σε θερμοκρασίες άνω των 750°C, και μεγιστοποιούνται σε θερμοκρασίες περίπου 820°C, ενώ οι τιμές τους είναι κοντά στις αντίστοιχες θερμοδυναμικά προβλεπόμενες. Παρουσία του καταλύτη 16%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(4.5) οι μετατροπές των αντιδρώντων αποκτούν τη μέγιστη τιμή τους ήδη από τη θερμοκρασία των 750°C. Ωστόσο, δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στην απόδοση των δύο καταλυτών σε παραγόμενο υδρογόνο. Σύμφωνα με τις αναλύσεις SEM των καταλυτικών δειγμάτων, ο καταλύτης 16%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7) συνδέεται με περιφερειακή κατανομή στο υπόστρωμα γ-αλουμίνα, σε αντίθεση με τον καταλύτη 16%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(4.5) που συνδέεται με ομοιόμορφη κατανομή στον καταλυτικό φορέα. Η διαφορετική συμπεριφορά των παραπάνω καταλυτών πιθανό να οφείλεται στη διαφορετική κατανομή της δραστικής ουσίας (νικέλιο) στην αλουμίνα και στην επίδραση των εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας, ωστόσο επειδή η φόρτιση σε ενεργό ιόν είναι πολύ υψηλή, δεν παρατηρούνται σημαντικές αποκλίσεις στις αποδόσεις και τις μετατροπές, αφού και οι δύο καταλύτες είναι ιδιαίτερα ενεργοί στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου, παρά τη διαφορετική συμπεριφορά τους. Για το λόγο αυτό διερευνήθηκε η επίδραση της μεθόδου παρασκευής και σε χαμηλότερο ποσοστό του νικελίου στον τελικό καταλύτη και ίσο με 6% κ.β. σε νικέλιο, όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχήμα:



**Σχήμα 5.30:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ) και της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ), συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον καταλύτη 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7). Πειραματικές συνθήκες:  $GHSV=1200h^{-1}$ , Συνολική ροή:  $200cm^3/min$ , Τροφοδοσία  $CH_4/CO_2=1.5$ ,  $P = 1atm$ . Συνολικό ισοζύγιο μάζας: 98.57

Ο καταλύτης 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7) παρασκευάστηκε με τη *συνδυασμένη μέθοδο edf-wet* σε pH=7.0, όπου όπως έχει ήδη αναλυθεί, η επιφάνεια της γ-αλουμίνας είναι ηλεκτρικά ουδέτερη, σε σύγκριση με το pH=4.5, στο οποίο η επιφάνειά της είναι φορτισμένη θετικά και δεν ευνοεί την προσρόφηση των θετικών ιόντων νικελίου. Από το Σχήμα 5.30 παρατηρούμε ότι και στην περίπτωση που χρησιμοποιείται χαμηλή φόρτιση σε νικέλιο, οι μετατροπές του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα αυξάνονται και πάλι απότομα σε θερμοκρασίες άνω των 800°C, ενώ είναι αξιοσημείωτο ότι η απόδοση σε παραγόμενο υδρογόνο προσεγγίζει το 77% σε θερμοκρασία 850°C (αρκετά κοντά στη θερμοδυναμική ισορροπία), σε σύγκριση με τον καταλύτη υψηλής φόρτισης σε νικέλιο, όπου η απόδοση σε υδρογόνο λαμβάνει την τιμή 45% σε θερμοκρασία επίσης 850°C. Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο καταλύτης που έχει παρασκευαστεί με τη *συνδυασμένη μέθοδο edf-wet* σε pH=7.0 και ποσοστό 6% κ.β. σε νικέλιο παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερη δραστηριότητα και ενεργότητα στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου που μελετάται.

Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι επιλέγοντας το κατάλληλο pH στη *συνδυασμένη μέθοδο edf-wet*, επιτυγχάνουμε να εναποθέσουμε σημαντική ποσότητα δραστηκής φάσης μέσω προσρόφησης ή αντίδρασης, ενώ παράλληλα μειώνοντας το ποσοστό της μεταλλικής φόρτισης, πιθανότατα λαμβάνει χώρα μονοστρωματική ή σχεδόν μονοστρωματική εναπόθεση στην επιφάνεια του φορέα. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση της υψηλής φόρτισης σε μέταλλο, ενισχύεται η πιθανότητα της δημιουργίας συσσωματωμάτων της δραστηκής φάσης, γεγονός που συνδέεται με μείωση της διασποράς του μετάλλου στο φορέα και πιθανότατα μείωση της ενεργότητάς του.

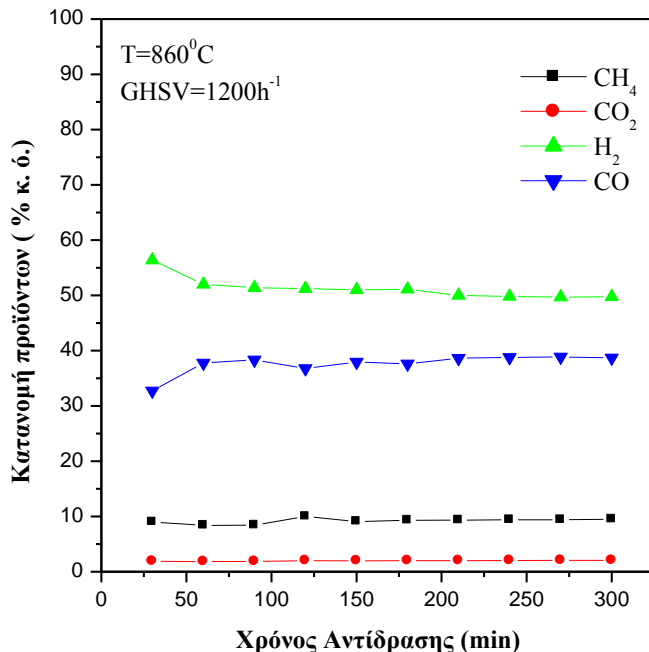
Αναλύοντας τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των παραπάνω καταλυτικών δειγμάτων, συμπεραίνουμε ότι οι καταλύτες που έχουν παρασκευαστεί σε pH=7.0 συνδέονται με μικρότερη συγκέντρωση (εντάσεις κορυφών) του NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> στον καταλύτη σε σχέση με τον καταλύτη που παρασκευάστηκε σε pH=4.5. Επιπλέον, η συγκέντρωση του NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> στον καταλύτη μειώνεται με παράλληλη μείωση του νικελίου από 16 σε 6 % κ.β. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η αναγωγή του Ni<sup>2+</sup> στο NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> είναι εφικτή σε θερμοκρασίες άνω των 700°C (θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η αναγωγή των καταλυτών με καθαρό υδρογόνο), η τελευταία είναι σχεδόν πλήρης (100%) για χαμηλά ποσοστά νικελίου και μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού του νικελίου στον καταλύτη.

Πιθανότατα λοιπόν η αναγωγή του καταλύτη 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7) να λαμβάνει χώρα σε αρκετά υψηλότερο ποσοστό σε σχέση με τον καταλύτη 16%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7), άρα μεγαλύτερο ποσοστό ανάγεται προς μεταλλικό νικέλιο, που αποτελεί την δραστική ουσία του καταλύτη.

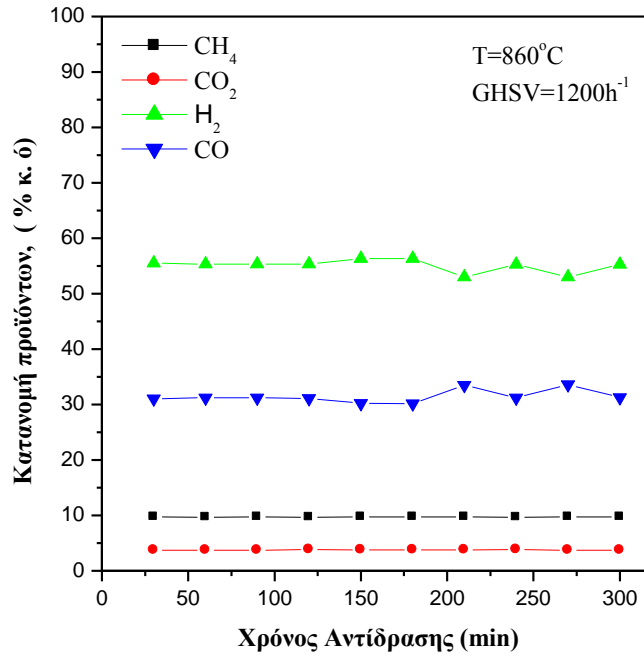
Για το λόγο αυτό ο καταλύτης 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7) παρουσιάζει υψηλότερη ενεργότητα σε σύγκριση με τον καταλύτη 16%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7), προερχόμενοι με την ίδια μέθοδο παρασκευής σε ίδιες ακριβώς πειραματικές συνθήκες.

### Πειράματα Μακροχρόνιας Σταθερότητας

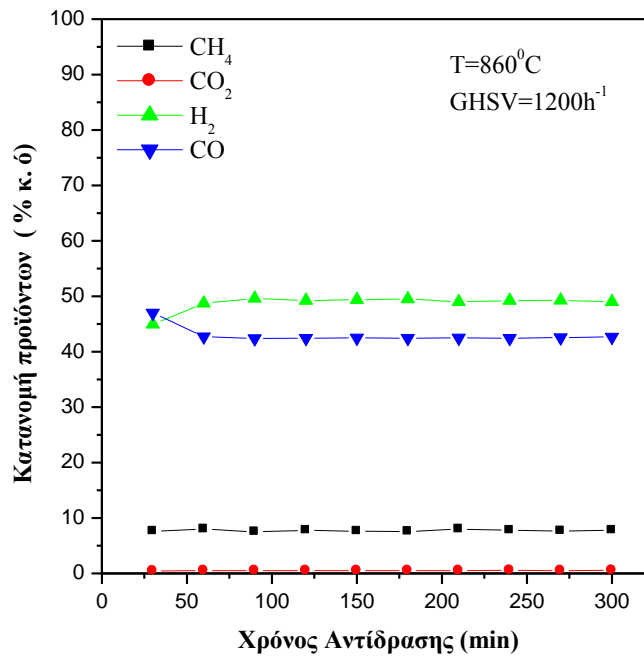
Η σταθερότητα των καταλυτών νικελίου στηριζόμενων σε υπόστρωμα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που παρασκευάστηκαν με τη συνδυασμένη μέθοδο *edf-wet* συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης διερευνήθηκε με τη διεξαγωγή μακροχρόνιων πειραμάτων σταθερότητας σε συνθήκες αναμόρφωσης μοντέλου καθαρού βιοαερίου σε ατμοσφαιρική πίεση. Στα συγκεκριμένα πειράματα οι συνθήκες που επιλέχθηκαν ήταν τέτοιες έτσι ώστε η μετατροπή του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα να παραμένουν σε υψηλά επίπεδα. Η συμπεριφορά των καταλυτών 16%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7), 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(4.5) και 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7), συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης στους 860°C παρουσιάζεται στα Σχήματα 5.31 - 5.36:



**Σχήμα 5.31:** Κατανομή των προϊόντων αντίδρασης, συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 16%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7). Πειραματικές συνθήκες: GHSV=1200h<sup>-1</sup>, Συνολική ροή: 200cm<sup>3</sup>/min, Τροφοδοσία CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5, P = 1atm, T=860°C. Συνολικό ισοζύγιο μάζας: 99.45

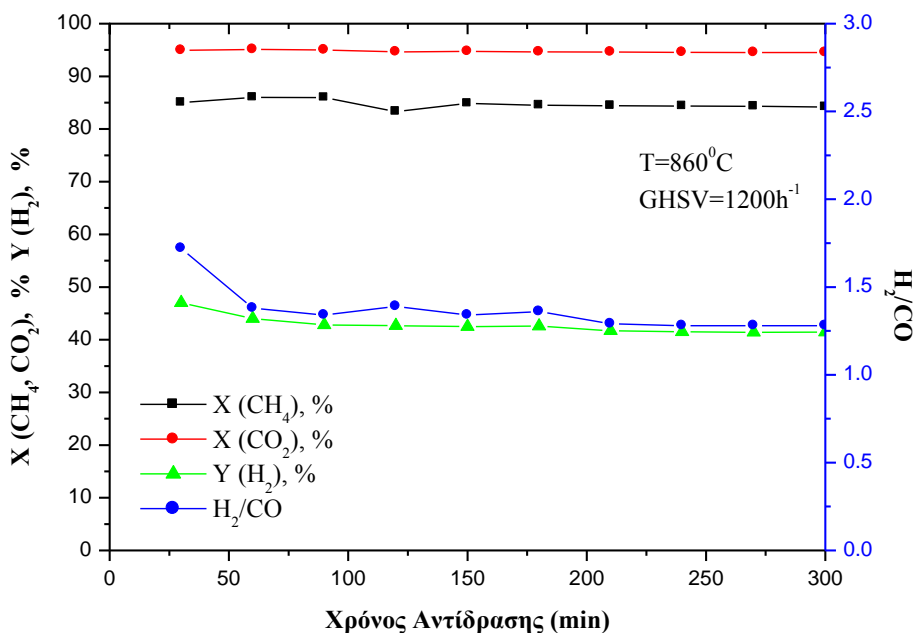


**Σχήμα 5.32:** Κατανομή των προϊόντων αντίδρασης, συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(4.5). Πειραματικές συνθήκες: GHSV=1200h<sup>-1</sup>, Συνολική ροή: 200cm<sup>3</sup>/min, Τροφοδοσία CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5, P = 1atm, T=860°C. Συνολικό ισοζύγιο μάζας: 99.34

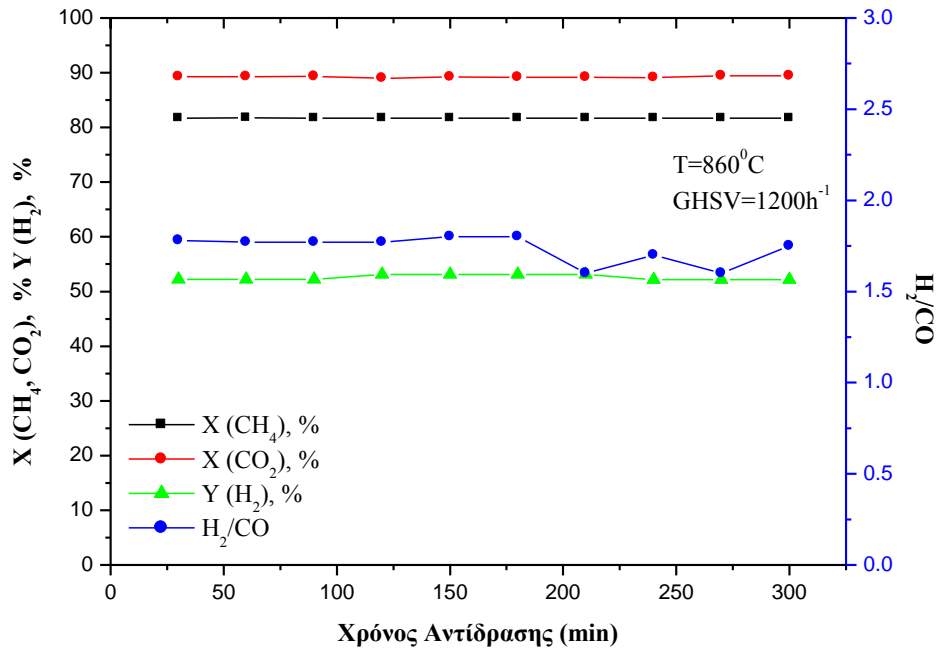


**Σχήμα 5.33:** Κατανομή των προϊόντων αντίδρασης, συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7). Πειραματικές συνθήκες: GHSV=1200h<sup>-1</sup>, Συνολική ροή: 200cm<sup>3</sup>/min, Τροφοδοσία CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5, P = 1atm, T=860°C. Συνολικό ισοζύγιο μάζας: 98.68

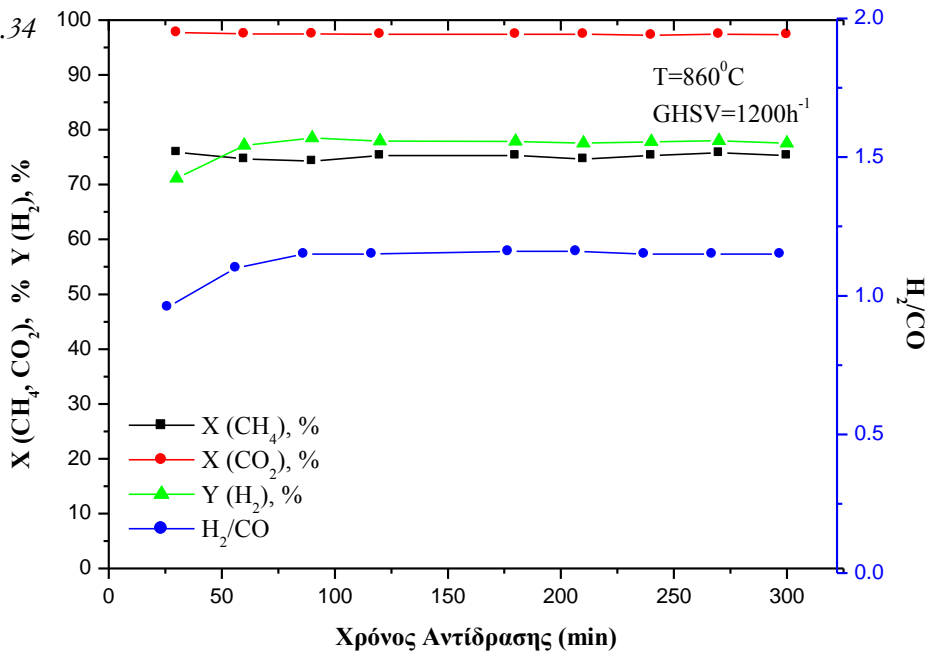
Από τη σύγκριση των Σχημάτων 5.31 - 5.33 καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η κατανομή των προϊόντων της αντίδρασης είναι σταθερή σε χρόνο αντίδρασης 5 ωρών για όλους τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη συνδυασμένη μέθοδο *edf-wet*, γεγονός που αποδεικνύει την εξαιρετική σταθερότητά τους με το χρόνο αντίδρασης. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το σύστημα σε αυτή την περίπτωση βρίσκεται αρκετά κοντά στη θερμοδυναμική ισορροπία, ένα μέρος του καταλύτη μόνο συμμετέχει οπότε τυχόν απενεργοποίηση πιθανότατα να μην είναι ορατή από τα αποτελέσματα για το διαστήμα των 5 ωρών.



**Σχήμα 5.34:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ), της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ) και του λόγου  $H_2/CO$  συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη  $16\%Ni/Al_2O_3-edf(7)$ . Πειραματικές συνθήκες:  $GHSV=1200h^{-1}$ , Συνολική ροή:  $200cm^3/min$ , Τροφοδοσία  $CH_4/CO_2=1.5$ ,  $P = 1atm$ ,  $T=860^\circ C$ . Συνολικό ισοζύγιο μάζας: 99.45



**Σχήμα 5.35:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ), της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ) και του λόγου  $H_2/CO$  συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη  $15\%Ni/Al_2O_3-edf(4.5)$ . Πειραματικές συνθήκες:  $GHSV=1200h^{-1}$ , Συνολική ροή:  $200cm^3/min$ , Τροφοδοσία  $CH_4/CO_2=1.5$ ,  $P = 1atm$ ,  $T=860^\circ C$ . Συνολικό ισοζύγιο μάζας: 99.34



**Σχήμα 5.36:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ) της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ) και του λόγου  $H_2/CO$  συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τον καταλύτη  $6\%Ni/Al_2O_3-edf(7)$ . Πειραματικές συνθήκες:  $GHSV=1200h^{-1}$ , Συνολική ροή:  $200cm^3/min$ , Τροφοδοσία  $CH_4/CO_2=1.5$ ,  $P = 1atm$ ,  $T=860^\circ C$ . Συνολικό ισοζύγιο μάζας: 98.68



Οι μετατροπές του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα είναι σταθερές για τους παραπάνω καταλύτες, ενώ το ίδιο παρατηρείται και για την απόδοση σε παραγόμενο υδρογόνο. Η μετατροπή του μεθανίου στον καταλύτη με υψηλό ποσοστό σε νικέλιο και σε  $\text{pH}=7.0$  προσεγγίζει την τιμή 86%, του αντίστοιχου καταλύτη σε  $\text{pH}=4.5$  προσεγγίζει την τιμή 81%, ενώ η αντίστοιχη μετατροπή του καταλύτη με χαμηλή φόρτιση σε νικέλιο και σε  $\text{pH}=7.0$  δεν υπερβαίνει το 76% στη θερμοκρασία αντίδρασης που μελετάται. Ωστόσο, η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα είναι ιδιαίτερα υψηλή στον καταλύτη 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7) και ίση με 97% σε θερμοκρασία αντίδρασης 860°C, σε σύγκριση με τους καταλύτες 16%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7) και 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(4.5), όπου οι μετατροπές είναι 95 και 89% αντίστοιχα. Σε όλους τους καταλύτες η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα είναι υψηλότερη της αντίστοιχης του μεθανίου, λόγω της αντίδρασης *reverse water gas shift* που λαμβάνει χώρα παράλληλα με αντιδράσεις αναμόρφωσης και σχηματισμού άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη. Η απόδοση σε παραγόμενο υδρογόνο είναι ιδιαίτερα υψηλή για χαμηλή φόρτιση σε νικέλιο και τη δημιουργία περιφερειακής ζώνης εναπόθεσης, γεγονός που αυξάνει σημαντικά την ενεργότητα του καταλύτη στην αντίδραση αναμόρφωσης.

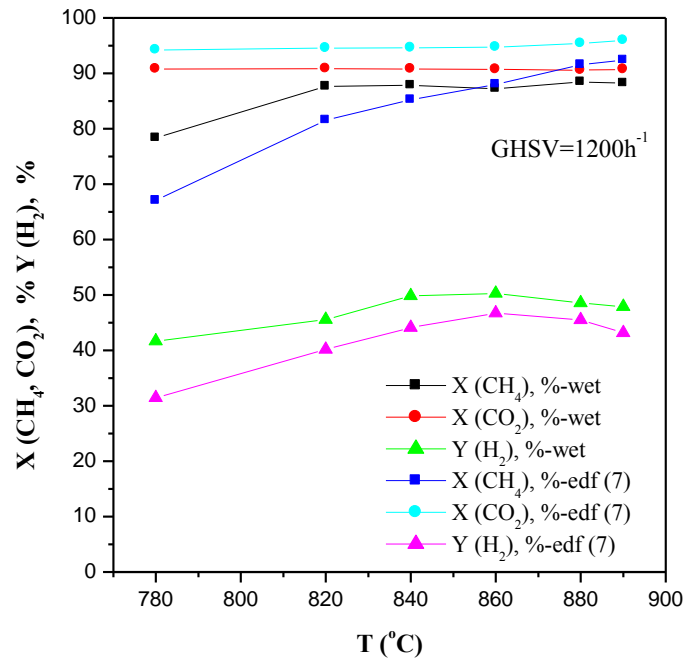
Επίσης, ο λόγος H<sub>2</sub>/CO είναι ίσος με 1.5 σε  $\text{pH}=7.0$ , σε σύγκριση με τον αντίστοιχο σε  $\text{pH}=4.5$  που είναι ίσος με 1.45 για τους καταλύτες με ποσοστό περίπου 15%κ.β. σε νικέλιο, ενώ η τιμή του λόγου H<sub>2</sub>/CO για τον καταλύτη 6%κ.β. σε νικέλιο σε  $\text{pH}=7.0$  είναι ίση με 1.1 σε θερμοκρασία αντίδρασης 860°C.

Η βελτίωση της ενεργότητας του καταλύτη χρησιμοποιώντας χαμηλή φόρτιση νικελίου στη *συνδυασμένη μέθοδο edf-wet* και σε  $\text{pH}=7.0$ , συνδέεται επίσης και με τη διατήρηση της υψηλής ειδικής επιφάνειας (173m<sup>2</sup>/g) έναντι της αντίστοιχης των καταλυτών με υψηλή φόρτιση σε νικέλιο στη *συνδυασμένη μέθοδο edf-wet* σε  $\text{pH}=7.0$  και  $\text{pH}=4.5$  (~138m<sup>2</sup>/g), αφού η ειδική επιφάνεια αντιστοιχεί στη συγκέντρωση των δραστικών θέσεων ανά μονάδα βάρους του καταλύτη. Επιπρόσθετα, το μέγεθος των κρυσταλλιτών είναι μικρότερο στους καταλύτες με χαμηλή φόρτιση σε μέταλλο και συγκεκριμένα ίσο με 12nm (καταλύτης 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7)) σε σύγκριση με το μέγεθος των κρυσταλλιτών για τους καταλύτες με υψηλό ποσοστό μετάλλου που προσδιορίστηκε ίσο με 17 και 20nm για τους καταλύτες 16%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7) και 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(4.5) αντίστοιχα.

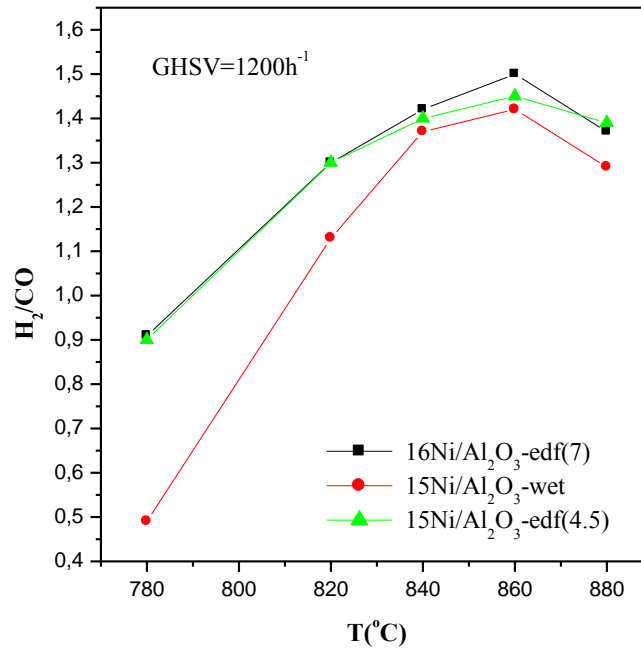
Δεδομένου ότι το μέγεθος των κρυσταλλινών συνδέεται άμεσα με τη διασπορά του μετάλλου στο φορέα, η διασπορά του μετάλλου στον καταλύτη 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7) είναι υψηλότερη σε σχέση με τους καταλύτες 16%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7) και 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(4.5), με αποτέλεσμα τη βελτίωση της καταλυτικής του συμπεριφοράς.

**Σύγκριση της καταλυτικής συμπεριφοράς των καταλυτών 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf και 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet**

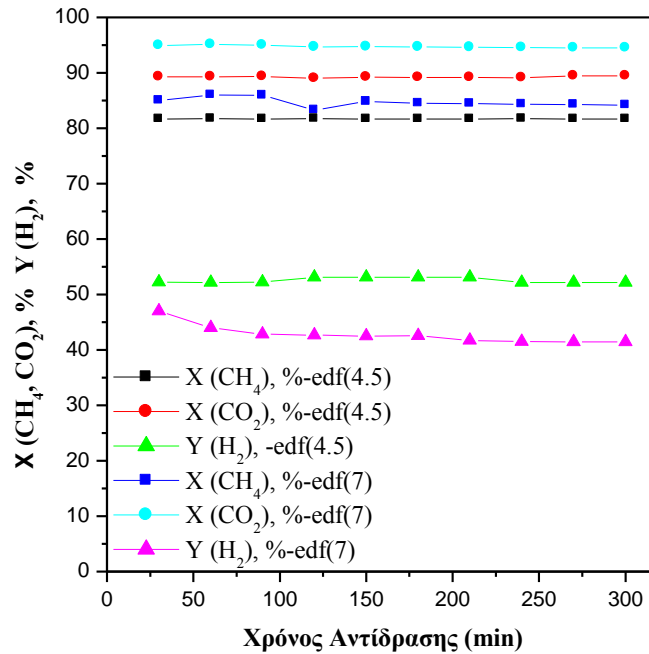
Παρακάτω παρατίθενται συγκριτικά διαγράμματα για τους καταλύτες 15% κ.β. σε νικέλιο στηριζόμενους σε αλουμίνα με διαφορετικές μεθόδους παρασκευής:



**Σχήμα 5.37:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ) και της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ), συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 15% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet και 16%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7). Πειραματικές συνθήκες: GHSV=1200h<sup>-1</sup>, Συνολική ροή: 200cm<sup>3</sup>/min, Τροφοδοσία CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5, P = 1atm.



**Σχήμα 5.38:** Μεταβολή του λόγου  $H_2/CO$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες  $15\%Ni/Al_2O_3-wet$ ,  $16\%Ni/Al_2O_3-edf(7)$  και  $15\%Ni/Al_2O_3-edf(4.5)$ . Πειραματικές συνθήκες:  $GHSV=1200h^{-1}$ , Συνολική ροή:  $200cm^3/min$ , Τροφοδοσία  $CH_4/CO_2=1.5$ ,  $P = 1atm$ .



**Σχήμα 5.39:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ) και της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ), συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τους καταλύτες  $16\%Ni/Al_2O_3-edf(7)$  και  $15\%Ni/Al_2O_3-edf(4.5)$ . Πειραματικές συνθήκες:  $GHSV=1200h^{-1}$ , Συνολική ροή:  $200cm^3/min$ , Τροφοδοσία  $CH_4/CO_2=1.5$ ,  $P = 1atm$ .

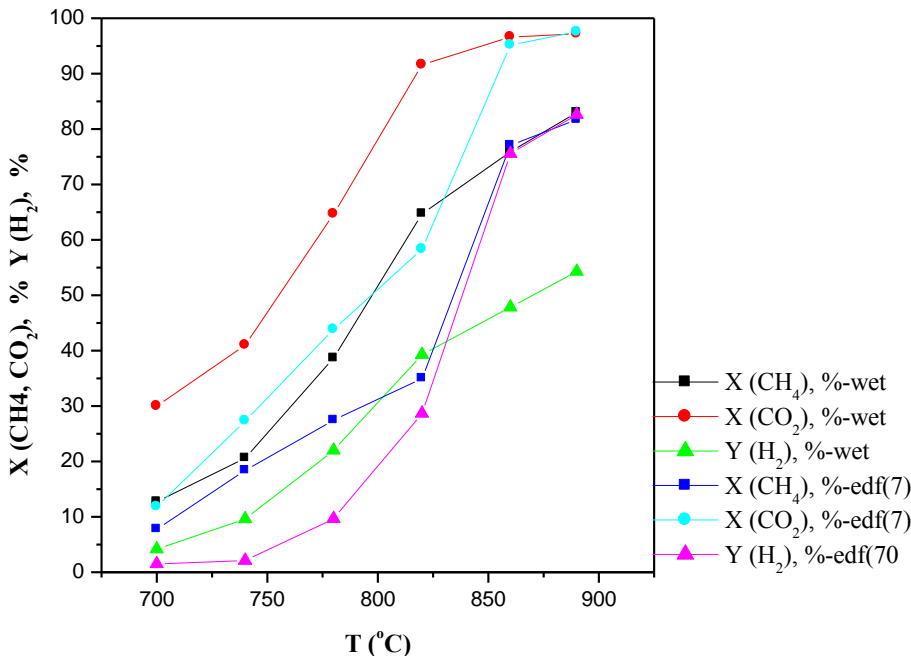
Σύμφωνα με τις αναλύσεις SEM των καταλυτών, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι χρησιμοποιώντας τη συνδυασμένη μέθοδο *edf-wet* και σε σταθερό pH=7.0 οδηγούμαστε σε περιφερειακή κατανομή του ενεργού ιόντος, ενώ σε pH=4.5 οδηγούμαστε σε ομοιόμορφη κατανομή. Από τα παραπάνω διαγράμματα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι καταλύτες με υψηλή φόρτιση σε νικέλιο και διαφορετική μέθοδο παρασκευής, παρουσιάζουν παρόμοια καταλυτική συμπεριφορά ως προς τις μετατροπές του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα, αλλά και την απόδοση σε παραγόμενο υδρογόνο, ενώ είναι εξαιρετικά σταθεροί σε χρόνο αντίδρασης περίπου 5 ωρών.

Επίσης, ο λόγος  $H_2/CO$  είναι σχεδόν ίδιος για τους τρεις καταλύτες νικελίου και συγκεκριμένα ίσος με 1.5 για τον καταλύτη 16%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7), ίσος με 1.45 για τον καταλύτη 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(4.5) και ίσος με 1.40 για τον καταλύτη 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet.

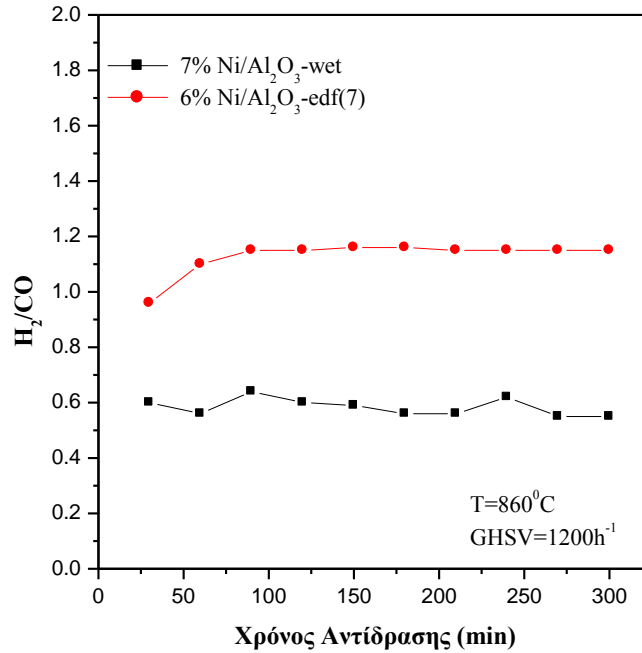
Παρά την υψηλή φόρτιση σε νικέλιο της τάξης του 15%κ.β., οι παραπάνω καταλύτες είναι ιδιαίτερα σταθεροί για χρόνο αντίδρασης 5 ωρών και δεν φαίνεται να λαμβάνει χώρα απενεργοποίηση των καταλυτών λόγω ανθρακικών αποθέσεων στην επιφάνειά τους για δεδομένες συνθήκες αντίδρασης.

#### **Σύγκριση της καταλυτικής συμπεριφοράς των καταλυτών 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7) και 7%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet**

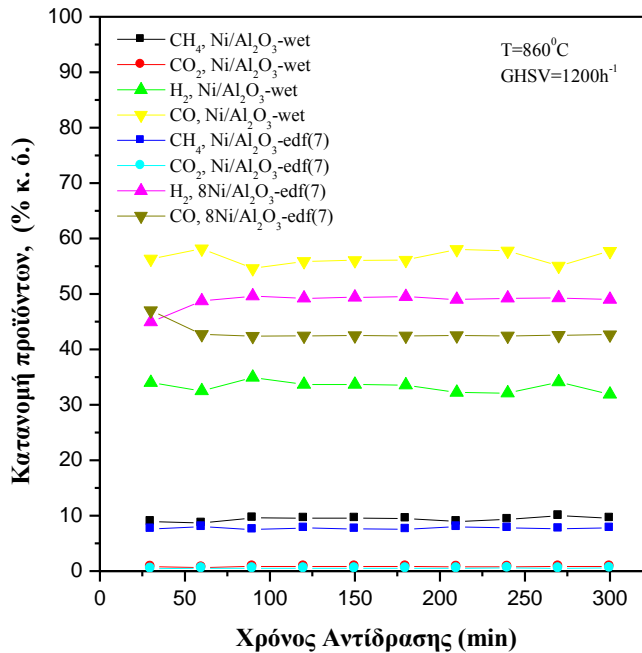
Παρακάτω παρατίθενται συγκριτικά διαγράμματα για τους καταλύτες 6-7%κ.β. σε νικέλιο στηριζόμενους σε αλουμίνα με διαφορετικές μεθόδους παρασκευής:



**Σχήμα 5.40:** Μεταβολή της μετατροπής του μεθανίου ( $X_{CH_4}$ ), της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα ( $X_{CO_2}$ ) και της απόδοσης σε υδρογόνο ( $Y_{H_2}$ ), συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους καταλύτες 7%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet και 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7). Πειραματικές συνθήκες:  $GHSV=1200h^{-1}$ , Συνολική ροή:  $200cm^3/min$ , Τροφοδοσία  $CH_4/CO_2=1.5$ ,  $P=1atm$ .



**Σχήμα 5.41:** Μεταβολή του λόγου  $H_2/CO$  συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τους καταλύτες  $7\%Ni/Al_2O_3-wet$  και  $6\%Ni/Al_2O_3-edf(7)$ . Πειραματικές συνθήκες:  $GHSV=1200h^{-1}$ , Συνολική ροή:  $200cm^3/min$ , Τροφοδοσία  $CH_4/CO_2=1.5$ ,  $P = 1atm$ .



**Σχήμα 5.42:** Κατανομή των προϊόντων αντίδρασης, συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τους καταλύτες  $7\%Ni/Al_2O_3-wet$  και  $6\%Ni/Al_2O_3-edf(7)$ . Πειραματικές συνθήκες:  $GHSV=1200h^{-1}$ , Συνολική ροή:  $200cm^3/min$ , Τροφοδοσία  $CH_4/CO_2=1.5$ ,  $P = 1atm$ ,  $T=860^\circ C$

Οι αναλύσεις SEM των καταλυτικών δειγμάτων αποδεικνύουν ότι χρησιμοποιώντας τη *συνδυασμένη μέθοδο edf-wet* ως μέθοδο παρασκευής των καταλυτικών συστημάτων, είναι δυνατό να επιτύχουμε **περιφερειακές** κατανομές του ενεργού ιόντος σε **pH=7.0** και σε χαμηλά ποσοστά του ενεργού ιόντος.

Από τα Σχήματα 5.40 και 5.41 συμπεραίνουμε ότι η απόδοση σε υδρογόνο αυξάνεται παρουσία του καταλύτη που παρασκευάστηκε με τη *συνδυασμένη μέθοδο edf-wet*, γεγονός που οδηγεί σε αύξηση του λόγου  $H_2/CO$  από 0.6 (7%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet) σε περίπου 1.2 (6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7)), ενώ από το Σχήμα 5.42 καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι και οι δύο καταλύτες είναι σταθεροί για ένα χρονικό διάστημα περίπου 5 ωρών σε συνθήκες αντίδρασης.

Διερευνώντας την επίδραση της μεθόδου παρασκευής στην καταλυτική συμπεριφορά, αξίζει να τονίσουμε ότι οι καταλύτες με υψηλό ποσοστό σε νικέλιο (15%) παρουσιάζουν παρόμοια καταλυτική συμπεριφορά ανεξάρτητα από τη μέθοδο παρασκευής και το είδος της μακροκατανομής, ενώ οι καταλύτες με χαμηλό ποσοστό σε νικέλιο (7%) με χρήση της *συνδυασμένης μεθόδου edf-wet* σε pH=7.0 (περιφερειακή μακροκατανομή του νικελίου) παρουσιάζουν τη βέλτιστη συμπεριφορά στην αντίδραση αναμόρφωσης του βιοαερίου. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [12-14] οι καταλύτες που παρουσιάζουν περιφερειακή κατανομή, εμφανίζουν διαφορετική καταλυτική συμπεριφορά σε σχέση με τους καταλύτες που παρουσιάζουν ομοιόμορφη κατανομή. Παράλληλα, οι καταλύτες αυτού του τύπου ελαχιστοποιούν τα φαινόμενα μεταφοράς λόγω διάχυσης των αντιδρώντων μορίων και είναι ιδανικοί για αντιδράσεις με θετική τάξη αντίδρασης.

Καταλύτες με περιφερειακές κατανομές, χρησιμοποιούμενοι σε πλήθος καταλυτικών αντιδράσεων, οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι χαμηλά ποσοστά του ενεργού ιόντος συνδέονται με υψηλότερη ενεργότητα του καταλύτη σε σύγκριση με υψηλά ποσοστά του ενεργού ιόντος που συνδέονται με χαμηλότερη ενεργότητα, γεγονός που επαληθεύεται από τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας διατριβής [15-17].

Συγκεκριμένα στις αντιδράσεις αναμόρφωσης, η όλη διεργασία ελέγχεται από το στάδιο της εσωτερικής μεταφοράς μάζας (διάχυση μέσα στους πόρους του καταλύτη και μεταφορά προς την εξωτερική επιφάνεια μέσω διάχυσης).

Η επίτευξη περιφερειακής κατανομής ελαχιστοποιεί τα φαινόμενα μεταφοράς λόγω διάχυσης, αφού τα αντιδρώντα μόρια διανύουν πολύ μικρή απόσταση για να συναντήσουν την καταλυτική δραστηκή επιφάνεια (αφού η δραστηκή ουσία εναποτίθεται περιφερειακά στο καταλυτικό τεμαχίδιο) γεγονός που οδηγεί σε αύξηση του φαινομένου ρυθμού της αντίδρασης [18-19].

Επομένως, επιτυγχάνοντας περιφερειακή κατανομή του ενεργού ιόντος, όπου η δραστηκή φάση βρίσκεται στο εξωτερικό μέρος κάθε καταλυτικού τεμαχιδίου και χρησιμοποιώντας χαμηλό ποσοστό ενεργού ιόντος, που πιθανότατα συνδέεται με μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας, είναι δυνατό να επιτύχουμε υψηλή διασπορά του μετάλλου στο φορέα και παράλληλα αύξηση της δραστηκότητάς του. Για το λόγο αυτό ο καταλύτης 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που παρασκευάστηκε με τη *συνδυασμένη μέθοδο edf-wet* σε pH=7.0 παρουσιάζει τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μοντέλου καθαρού βιοαερίου.

#### 5.4 Υπολογισμός του ρυθμού εναπόθεσης άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια κατά τη διάρκεια της αντίδρασης

Το φαινόμενο της εναπόθεσης άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα των αντιδράσεων αναμόρφωσης, αφού οδηγεί σε απενεργοποίηση του καταλύτη εξαιτίας της δηλητηρίασης των ενεργών του κέντρων και της φραγής των πόρων του [20,21]. Το ποσοστό του εναποτιθέμενου άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη υπολογίστηκε θεωρητικά με βάση το ισοζύγιο του άνθρακα στο σύστημα. Συγκεκριμένα, το ποσοστό του άνθρακα που εναποτίθεται στην καταλυτική επιφάνεια, θα είναι θεωρητικά ίσο με τη διαφορά των mole των ειδών που περιέχουν άνθρακα στην τροφοδοσία (CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub>) και των mole των ειδών που περιέχουν άνθρακα στην έξοδο του αντιδραστήρα (CO, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) [11]. Το ποσοστό του άνθρακα που εναποτίθεται ανά γραμμάριο καταλύτη δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$C_{deposition} = \frac{mole_{carbon,in} - mole_{carbon,out}}{m_{catalyst}} \quad (5.1)$$

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για όλους τους καταλύτες συνοψίζονται στον πίνακα 5.6, όπου οι τιμές είναι εκφρασμένες ως γραμμάρια εναποτιθέμενου άνθρακα κατά τις 5 ώρες αντίδρασης σε θερμοκρασία αντίδρασης 860°C.

**Πίνακας 5.6:** Ποσοστό εναποτιθέμενου άνθρακα στους καταλύτες, μετά από 5 ώρες αντίδρασης στους 860°C υπό συνθήκες ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου

Καταλύτης	Coke (gC/gcatalyst)
7%Ni/A-wet	0.180
6%Ni/A-edf(7)	0.204
7%Ni/10%Ce-A-wet	0.170
7%Ni/20%Ce-A -wet	0.168
15%Ni/A-wet	0.330
16%Ni/A-edf (7)	0.217
15%Ni/A-edf (4.5)	0.240

Οι υπολογιζόμενες τιμές του εναποτιθέμενου άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια, αποδεικνύουν ότι για χρόνο αντίδρασης 300 min και θερμοκρασία αντίδρασης 860°C, η εναπόθεση άνθρακα κυμαίνεται μεταξύ 0.18 και 0.33gC/gκαταλύτη για όλους τους καταλύτες. Επομένως η εναπόθεση άνθρακα είναι σημαντική για όλα τα καταλυτικά δείγματα σε συνθήκες αντίδρασης.

Η τιμή του εναποτιθέμενου άνθρακα αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού του νικελίου, αφού η αύξηση της φόρτισης του μετάλλου έχει επίσης θετική επίδραση στο φαινόμενο της εναπόθεσης κωκ, ενώ δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων με διαφορετικές μεθόδους παρασκευής.



Τα πειράματα μακροχρόνια σταθερότητας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι όλοι οι καταλύτες είναι ιδιαίτερα σταθεροί για χρόνο αντίδρασης 5 ωρών, γεγονός που αποδεικνύει ότι πιθανότατα δεν λαμβάνει χώρα απενεργοποίηση των καταλυτών λόγω ανθρακικών αποθέσεων στην επιφάνειά τους για δεδομένες συνθήκες αντίδρασης. Επίσης, η υψηλή θερμοκρασία αντίδρασης των πειραμάτων μακροχρόνιας σταθερότητας, όπου το σύστημα βρίσκεται αρκετά κοντά στη θεροδυναμική ισορροπία, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πιθανότατα τυχόν απενεργοποίηση να μην είναι ορατή στο χρονικό διάστημα των 5 ωρών.

Γενικά, τα μικρότερα ποσοστά εναπόθεσης άνθρακα ανιχνεύθηκαν στους καταλύτες Ni στηριζόμενους σε φορέα  $CeO_2-Al_2O_3$ . Φαίνεται ότι το ποσοστό του εναποτιθέμενου άνθρακα στην επιφάνεια ενός καταλύτη συνδέεται άμεσα με την καταλυτική του ενεργότητα.

Έχει αναφερθεί ότι η παρουσία  $CeO_2$  στο φορέα αυξάνει την ανθεκτικότητά του ως προς το σχηματισμό κωκ, επιμηθύνοντας τον χρόνο στον οποίο αρχίζει η εναπόθεση άνθρακα και αυξάνοντας σημαντικά την ενεργότητά του.

Συγκεντρωτικά, τα αποτελέσματα καταλυτικής αξιολόγησης των διαφορετικών καταλυτικών συστημάτων σε σταθερή θερμοκρασία αντίδρασης ( $860^\circ C$ ) παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 5.7:** Αποτελέσματα καταλυτικών δοκιμών καταλυτικών δειγμάτων έπειτα από αναγωγή τους με υδρογόνο

Καταλύτης	Θερμοκρασία αντίδρασης ( $^\circ C$ )	X ( $CH_4$ ), %	X ( $CO_2$ ), %	Y( $H_2$ ),%	$H_2/CO$	Coke (gC/gcatalyst)
7%Ni/A-wet	860	71.5	96	48.5	0.55	0.180
6%Ni/A-edf(7)	860	75.5	97.45	77.5	1.1	0.204
7%Ni/10%Ce-A -wet	860	72.65	96.85	50.5	0.65	0.170
7%Ni/20%Ce-A -wet	860	70.55	97.05	76.5	1.30	0.168
15%Ni/A-wet	860	87.25	90.75	50.30	1.40	0.330
16%Ni/A-edf (7)	860	86	94.65	43	1.5	0.217
15%Ni/A-edf (4.5)	860	81.65	89.20	52.15	1.45	0.240

Αναλύοντας τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών και των καταλυτικών δοκιμών από τους πίνακες 5.5 και 5.7, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι δεν είναι εφικτή η συσχέτιση της δραστηριότητας των καταλυτών με μία μόνο από τις μετρούμενες παραμέτρους, αφού η καταλυτική δραστηριότητα, εκφραζόμενη με μετατροπές μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα και απόδοση σε παραγόμενο υδρογόνο, επηρεάζεται σημαντικά από πλήθος παραγόντων, όπως είναι οι ακόλουθοι:

1. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών και περαιτέρω τη διασπορά της δραστηρικής ουσίας στην επιφάνεια του φορέα.
2. Την ειδική επιφάνεια του καταλύτη, που αντιπροσωπεύει τη συγκέντρωση των δραστηικών θέσεων ανά μονάδα βάρους καταλύτη.
3. Το ποσοστό φόρτισης του μετάλλου.
4. Τις κρυσταλλικές φάσεις που ανιχνεύονται και συγκεκριμένα την ένταση της κορυφής  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  που δίνει μια ένδειξη της αντίδρασης μεταξύ  $\text{NiO}$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , αλλά και την παρουσία μεταλλικού νικελίου στον τελικό καταλύτη.
5. Την μέθοδο παρασκευής των καταλυτικών δειγμάτων και τις συνθήκες που επιλέγονται σε κάθε μέθοδο.
6. Την επίτευξη περιφερειακών και ομοιόμορφων κατανομών, που σχετίζονται άμεσα και με τον φαινόμενο ρυθμό της προς μελέτη αντίδρασης.

*Ωστόσο, η καταλυτική δραστηριότητα δεν εξαρτάται καθαρά από μία μόνο παράμετρο και συνδέεται όχι μόνο με την ποιότητα αλλά και την ποσότητα των ενεργών θέσεων του καταλύτη, όπως και με την αλληλεπίδραση της νικελικής φάσης με την επιφάνεια του φορέα. Για το λόγο αυτό, περαιτέρω ανάλυση της καταλυτικής επιφάνειας θα παρείχε περισσότερες πληροφορίες για τη σύνδεση της δραστηριότητας με τις ποικίλες γεωμετρικές παραμέτρους.*

## 5.5 Συμπεράσματα

Από τη μελέτη της συμπεριφοράς των διάφορων καταλυτών για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μοντέλου καθαρού βιοαερίου με σταθερή τροφοδοσία  $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1.5$  σε ατμοσφαιρική πίεση, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα γενικά συμπεράσματα:

- Οι καταλύτες νικελίου που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, είναι ιδιαίτερα ενεργοί στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος 700 - 900°C.
- Η ενεργότητα των καταλυτών  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  οφείλεται στο γεγονός ότι η παρουσία του νικελίου προάγει τις αντιδράσεις αναμόρφωσης, επιβραδύνει τις παράπλευρες αντιδράσεις και παρεμποδίζει τις αντιδράσεις σχηματισμού ανθρακούχων ειδών.
- Αυξάνοντας το ποσοστό του ενεργού ιόντος (νικέλιο) στο φορέα, οι μετατροπές μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα, όπως και η απόδοση σε υδρογόνο, αυξάνονται κυρίως σε εύρος θερμοκρασιών 800 - 900°C. Παράλληλα, οι τιμές των ειδικών επιφανειών των υποστηριγμένων καταλυτών φανερώνουν ότι η ειδική επιφάνεια του φορέα δεν επηρεάζεται σημαντικά όταν η ποσότητα του προστιθέμενου μετάλλου είναι μικρή (6, 7% κ.β.), ενώ, αντίθετα, μειώνεται με την προσθήκη μεγαλύτερων ποσοτήτων μετάλλου (15 ή 16% κ.β.). Επιπλέον, όσο μεγαλύτερη είναι η φόρτιση του μετάλλου στον καταλύτη, τόσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των σχηματιζόμενων κρυσταλλιτών του μετάλλου, και επομένως μικρότερη είναι και η διασπορά του μετάλλου στο φορέα. Παράλληλα, η αναγωγή της φάσης  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  σε μεταλλικό νικέλιο που εξασφαλίζει την υψηλή ενεργότητα στην αντίδραση αναμόρφωσης σε χαμηλά ποσοστά νικελίου προσεγγίζει το 100%, σε αντίθεση με υψηλά ποσοστά νικελίου που συνδέονται με μικρότερα ποσοστά αναγωγής.
- Η προσθήκη  $\text{CeO}_2$  στον φορέα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  επιδρά θετικά στο φαινόμενο της εναπόθεσης άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια κατά τη διάρκεια της αντίδρασης αναμόρφωσης. Πιο συγκεκριμένα το  $\text{CeO}_2$  αντιδρά με τον εναποτιθέμενο άνθρακα από την αποσύνθεση του μεθανίου και το  $\text{CeO}_2$  μετασχηματίζεται σε  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , με αποτέλεσμα η παρουσία του  $\text{CeO}_2$  να παρεμποδίζει σημαντικά το σχηματισμό επιφανειακού άνθρακα στον καταλύτη και να ενισχύει τη δραστηριότητά του.

Επίσης, η προσθήκη του  $\text{CeO}_2$  πιθανότατα παρεμποδίζει την αντίδραση του  $\text{NiO}$  με την  $\text{Al}_2\text{O}_3$  προς σχηματισμό  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  στον τελικό καταλύτη, που συνδέεται με δυσκολία στην αναγωγή προς μεταλλικό νικέλιο, το οποίο αποτελεί τη δραστική ουσία, ενώ παράλληλα η καλύτερη διασπορά του μετάλλου στο φορέα στους καταλύτες με  $\text{CeO}_2$ , συνδέεται άμεσα με τη βελτίωση της καταλυτικής τους συμπεριφοράς. Επιπρόσθετα, η προσθήκη οξειδίου του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ) στην αλουμίνα σε ποσοστό 20% οδηγεί σε μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών από 14 σε 10nm, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το  $\text{CeO}_2$  βελτιώνει τη διασπορά του μετάλλου στην επιφάνεια του φορέα και περαιτέρω την ενεργότητα και τη δραστικότητά του.

- Ο λόγος  $\text{H}_2/\text{CO}$  αυξάνεται σημαντικά με την προσθήκη του  $\text{CeO}_2$  στον καταλυτικό φορέα. Αυτό οφείλεται βασικά στις αντιδράσεις του μεθανίου και του  $\text{CO}$  με το πλεγματικό οξυγόνο στην επιφάνεια του δημητρίου, προς σχηματισμό  $\text{H}_2$  και  $\text{CO}_2$ . Επιπρόσθετα, κατά την ξηρή αναμόρφωση, παράλληλα με τις αντιδράσεις στην επιφάνεια του νικελίου, η αντίδραση μεταξύ  $\text{CeO}_2$  και  $\text{CH}_4$ , οδηγεί σε επιπλέον παραγωγή αερίου σύνθεσης με λόγο  $\text{H}_2/\text{CO} \sim 2$ , ενώ το ανηγμένο δημήτριο αντιδρά με το  $\text{CO}_2$  προς παραγωγή  $\text{CO}$ .
- Χρησιμοποιώντας τη *συνδυασμένη μέθοδο edf-wet* ως μέθοδο παρασκευής των καταλυτικών συστημάτων, είναι δυνατό να επιτύχουμε περιφερειακές κατανομές της δραστικής ουσίας σε  $\text{pH}=7.0$ , τόσο σε χαμηλά ποσοστά ενεργού ιόντος (7%), όσο και σε υψηλά ποσοστά (15%), σε αντίθεση με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, που οδηγεί σε ομοιόμορφες κατανομές της δραστικής ουσίας στην επιφάνεια του φορέα.
- Επιλέγοντας το κατάλληλο  $\text{pH}$  στη *συνδυασμένη μέθοδο edf-wet*, επιτυγχάνουμε να εναποθέσουμε σημαντική ποσότητα δραστικής φάσης μέσω προσρόφησης ή αντίδρασης, ενώ παράλληλα μειώνοντας το ποσοστό της μεταλλικής φόρτισης, πιθανότατα λαμβάνει χώρα μονοστρωματική ή σχεδόν μονοστρωματική εναπόθεση στην επιφάνεια του φορέα.

- Οι καταλύτες με υψηλό ποσοστό σε νικέλιο (15%) παρουσιάζουν παρόμοια καταλυτική συμπεριφορά ανεξάρτητα από τη μέθοδο παρασκευής και το είδος της μακροκατανομής, ενώ οι καταλύτες με χαμηλό ποσοστό σε νικέλιο (7%) με χρήση της *συνδυασμένης μεθόδου edf-wet* σε pH=7.0 (περιφερειακή μακροκατανομή του νικελίου) παρουσιάζουν τη βέλτιστη συμπεριφορά στην αντίδραση αναμόρφωσης του βιοαερίου. Το γεγονός αυτό εξηγείται ως εξής:
- ✓ Οι καταλύτες που παρουσιάζουν περιφερειακές κατανομές, εμφανίζουν διαφορετική καταλυτική συμπεριφορά σε σχέση με τους καταλύτες που παρουσιάζουν ομοιόμορφες κατανομές. Οι καταλύτες αυτού του τύπου ελαχιστοποιούν τα φαινόμενα μεταφοράς λόγω διάχυσης των αντιδρώντων μορίων και είναι ιδανικοί για αντιδράσεις με θετική τάξη αντίδρασης, ενώ, η χρήση τους σε πλήθος καταλυτικών αντιδράσεων, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι χαμηλά ποσοστά του ενεργού ιόντος συνδέονται με υψηλότερη ενεργότητα του καταλύτη σε σύγκριση με υψηλά ποσοστά του ενεργού ιόντος που συνδέονται με χαμηλότερη ενεργότητα, γεγονός που επαληθεύεται από τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας διατριβής.
- ✓ Στις αντιδράσεις αναμόρφωσης, η όλη διεργασία ελέγχεται από το στάδιο της εσωτερικής μεταφοράς μάζας (διάχυση μέσα στους πόρους του καταλύτη και μεταφορά προς την εξωτερική επιφάνεια μέσω διάχυσης). Η επίτευξη περιφερειακής κατανομής ελαχιστοποιεί τα φαινόμενα μεταφοράς λόγω διάχυσης, γεγονός που οδηγεί σε αύξηση του φαινομένου ρυθμού της αντίδρασης.
- ✓ Χρησιμοποιώντας χαμηλό ποσοστό ενεργού ιόντος, είναι δυνατό να επιτύχουμε μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας, σε αντίθεση με τη χρήση υψηλού ποσοστού που πιθανό να οδηγεί σε δημιουργία συσσωματωμάτων της δραστηκής φάσης, γεγονός που συνεπάγεται μείωση της διασποράς μετάλλου στο φορέα και παράλληλα μείωση της ενεργότητας του καταλύτη.
- ✓ Η αναγωγή του Ni<sup>2+</sup> στο NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> είναι εφικτή σε θερμοκρασίες άνω των 700°C (για το λόγο αυτό έχει επιλεγεί θερμοκρασία αναγωγής T=700°C) και σε χαμηλά ποσοστά νικελίου προσεγγίζει το 100% (βιβλιογραφικά), σε αντίθεση με υψηλά ποσοστά νικελίου που συνδέονται με μικρότερα ποσοστά αναγωγής.

- ✓ Ο καταλύτης με χαμηλή φόρτιση σε νικέλιο, διατηρεί υψηλή τιμή της ειδικής επιφάνειας και χαρακτηρίζεται από χαμηλό μέγεθος κρυσταλλινών μετάλλου, γεγονός που συνεπάγεται αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητάς του.
- Οι υπολογιζόμενες τιμές του εναποτιθέμενου άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια, αποδεικνύουν ότι για χρόνο αντίδρασης 300min και θερμοκρασία αντίδρασης 860<sup>0</sup>C, η εναπόθεση άνθρακα είναι σημαντική για όλα τα καταλυτικά δείγματα σε συνθήκες αντίδρασης. Παράλληλα, η τιμή του εναποτιθέμενου άνθρακα αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού του νικελίου, αφού η αύξηση της φόρτισης του μετάλλου έχει επίσης θετική επίδραση στο φαινόμενο της εναπόθεσης κωκ, ενώ δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων με διαφορετικές μεθόδους παρασκευής.
- Τα πειράματα μακροχρόνια σταθερότητας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι όλοι οι καταλύτες είναι ιδιαίτερα σταθεροί για χρόνο αντίδρασης 5 ωρών, γεγονός που αποδεικνύει ότι πιθανότατα δεν λαμβάνει χώρα απενεργοποίηση των καταλυτών λόγω ανθρακικού αποθέσεων στην επιφάνειά τους για δεδομένες συνθήκες αντίδρασης.

## 5.6 Βιβλιογραφία

- [1] Guohui Li, Linjie Hu, Josephine M. Hill. Applied Catalysis A: General 301 (2006) 16–24
- [2] Chiuping Li, Yu-Wen Chen. Thermochemica Acta 256 (1995) 457 -465
- [3] J. HU and J.A. SCHWARZ. Applied Catalysis 51 (1989) 223-233
- [4] Χ.Α. Κορδούλης, Α.Σ. Λυκουργιώτης, «Καταλυτικές Επιφάνειες», Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2003
- [5] [http://en.wikipedia.org/wiki/Fourier transform](http://en.wikipedia.org/wiki/Fourier_transform) (25/10/2011)
- [6] D.K. Liguras, D.I. Kondarides, X.E. Verykios. Applied Catalysis B 43 (2003) 345
- [7] F. Frusteri, S. Freni, L. Spadaro, V. Chiodo, G. Bonura, S. Donato, S. Cavallaro. Catalysis Communications 5 (2004) 611

- [8] S. Cavallaro, N. Mondello, S. Freni. *Journal of Power Sources* 102 (2001) 198
- [9] A. Kambolis, H. Matralis, A. Trovarelli, Ch. Papadopoulou. *Applied Catalysis A: General* 377 (2010) 16–26
- [10] I.P. Silverwood, N. G. Hamilton, J. Z. Staniforth, C. J. Laycock, S. F. Parker, R. M. Ormerod, D. Lennon. *Catalysis Today* 155 (2010) 319–325
- [11] N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Assabumrungrat. *Chemical Engineering Journal* 112 (2005) 13–22
- [12] D. Gulkova , Lude k Kaluz, Zdene'k Vi' t, and Miroslav Zdraz' il. *Catalysis Letters* 112 (2006) 3–4
- [13] J.M. Badano, C. Betti, I. Rintoul, J. Vich-Berlanga, E. Cagnola, G. Torres, C. Vera, J. Yori, M. Quiroga. *Applied Catalysis A: General* 390 (2010) 166–174
- [14] E. Robert Becker and James W. *Journal of Catalysis* 46 (1977) 365-371
- [15] Enrique Iglesia. *Applied Catalysis A: General* 161 (1997) 59-78
- [16] C. Gallaraga, E. Peluso and H. de Lasa. *Studies in Surface catalysis, 12<sup>th</sup> International Congress on Catalysis* (2000) 395-400
- [17] S.L. Soled, J.E. Baumgartner, S.C Reyes and E. Iglesia. *Preparation of Catalysts. Scientific Based Heterogeneous Catalysts* (1995) 989-997
- [18] Ki-Moon Kang, Hyo-Won Kim, Il-Wun Shim, Ho-Young Kwak. *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 1236–1243
- [19] Hyo-Won Kim, Ki-Moon Kang, Ho-Young Kwak, Jong Hyun Kim. *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 775–783
- [20] C.H. Bartholomew. *Applied Catalysis A* 212 (2001) 17
- [21] M. Guisnet, P. Magnoux. *Applied Catalysis A* 212 (2001) 83

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>

### ΣΥΝΟΨΗ ΚΑΙ ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

---

#### 6.1 Εισαγωγή

Η παρούσα διδακτορική διατριβή με τίτλο «Ανάπτυξη, χαρακτηρισμός και αξιολόγηση καινοτόμων καταλυτικών συστημάτων για την παραγωγή υδρογόνου από βιοκαύσιμα», αποτελεί μέρος της ερευνητικής δραστηριότητας στον τομέα της παραγωγής υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές και συγκεκριμένα από βιομάζα. Στην παρούσα διατριβή, μελετήθηκε η δυνατότητα αναμόρφωσης μοντέλου καθαρού βιοαερίου με τυπική σύνθεση 60% σε μεθάνιο και 40% σε διοξείδιο του άνθρακα για την παραγωγή μίγματος υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα (αέριο σύνθεσης). Η παρούσα εργασία χαρακτηρίζεται από πρωτοτυπία και καινοτομία, καθώς στοχεύει στην ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτών για χρήση στην αντίδραση αναμόρφωσης βιοαερίου (δηλαδή μίγματος μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα προερχόμενο από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων) προς παραγωγή μίγματος ιδιαίτερα πλούσιο σε υδρογόνο και χρήση του σε κελιά καυσίμου για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Στο Κεφ. 1 αναπτύχθηκε η καινοτόμος διεργασία της παραγωγής ενέργειας από βιομάζα. Στο Κεφ. 2 παρουσιάστηκε και αναλύθηκε η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου αλλά και του βιοαερίου, από την οποία παράγεται αέριο σύνθεσης. Επίσης, παρουσιάστηκε η θερμοδυναμική ανάλυση της διεργασίας της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου, η οποία ως γνωστόν καθορίζει τις μέγιστες αποδόσεις των προϊόντων σε δεδομένο θερμοκρασιακό εύρος. Τα καταλυτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και η διαδικασία παρασκευής του, αλλά και οι διάφορες πειραματικές τεχνικές και διαδικασίες που εφαρμόστηκαν στην παρούσα διατριβή, αναφέρθηκαν στο Κεφ. 3. Στο Κεφ. 4 περιγράφηκε αναλυτικά το θεωρητικό μοντέλο πρόβλεψης μακροκατανομών της δραστηκής ουσίας των καταλυτών που αναπτύχθηκε στην παρούσα διατριβή, ενώ στο Κεφ. 5 περιγράφηκε η δυνατότητα ανάπτυξης κατάλληλων καταλυτικών συστημάτων για την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου. Βρέθηκε ότι οι στηριζόμενοι καταλύτες νικελίου παρουσιάζουν υψηλή ενεργότητα, υψηλή εκλεκτικότητα προς παραγωγή υδρογόνου, αλλά και σταθερή λειτουργία συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης.



Υποστηριζόμενοι καταλύτες νικελίου διεσπαρμένοι σε φορείς μεταλλικών οξειδίων, ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) αξιολογήθηκαν αναφορικά με την καταλυτική τους συμπεριφορά στην αντίδραση αναμόρφωσης μοντέλου καθαρού βιοαερίου με σύσταση τροφοδοσία 60% σε μεθάνιο και 40% σε διοξείδιο του άνθρακα.

Περαιτέρω, διερευνήθηκε η επίδραση της μεθόδου παρασκευής των καταλυτών στην ενεργότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα στην αντίδραση αναμόρφωσης του βιοαερίου. Με στόχο την ανάπτυξη βελτιωμένων καταλυτών με μακροκατανομές της δραστηκής ουσίας σε καταλυτικά τεμαχίδια φορέα, αναπτύχθηκε και μια νέα τεχνική, που ονομάστηκε «*συνδυασμένη μέθοδος edf-wet*», η οποία αποτελεί μια τροποποίηση της τεχνικής ισορροπίας εναπόθεσης-διήθησης (edf) που χρησιμοποιείται για την παρασκευή στηριγμένων καταλυτών με υψηλή διασπορά δραστηκής ουσίας, σε συνδυασμό με την τεχνική του υγρού εμποτισμού (wet impregnation) που χρησιμοποιείται ευρέως στην ετερογενή κατάλυση.

## 6.2 Γενικά Συμπεράσματα

Τα γενικά συμπεράσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται παρακάτω:

### I. Επίδραση της μεθόδου παρασκευής στην καταλυτική συμπεριφορά

- Χρησιμοποιώντας τη *συνδυασμένη μέθοδο edf-wet* ως μέθοδο παρασκευής των καταλυτικών συστημάτων, είναι δυνατό να επιτύχουμε περιφερειακές κατανομές της δραστηκής ουσίας σε  $\text{pH}=7.0$ , τόσο σε χαμηλά ποσοστά ενεργού ιόντος (7%), όσο και σε υψηλά ποσοστά (15%), σε αντίθεση με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, που οδηγεί σε ομοιόμορφες κατανομές της δραστηκής ουσίας στην επιφάνεια του φορέα.
- Οι καταλύτες με περιφερειακή κατανομή νικελίου στην επιφάνεια της αλουμίνας, παρουσιάζουν υψηλότερες μετατροπές αντιδρώντων και υψηλότερο λόγο  $\text{H}_2/\text{CO}$  στο τελικό προϊόν, και κυρίως στην περίπτωση που η φόρτιση σε νικέλιο είναι χαμηλή (της τάξης του 7% κ.β.), ενώ στην περίπτωση της υψηλής φόρτισης σε νικέλιο, η δραστηκότητα δεν φαίνεται να επηρεάζεται ιδιαίτερα από το είδος της μακροκατανομής.

Ωστόσο, η καταλυτική δραστηκότητα δεν εξαρτάται καθαρά από μία μόνο παράμετρο και συνδέεται όχι μόνο με την ποιότητα αλλά και την ποσότητα των ενεργών θέσεων του καταλύτη, όπως και με την αλληλεπίδραση της νικελικής φάσης με την επιφάνεια του φορέα.

Για το λόγο αυτό, περαιτέρω ανάλυση της καταλυτικής επιφάνειας θα παρείχε περισσότερες πληροφορίες για τη σύνδεση της δραστηριότητας με τις ποικίλες γεωμετρικές παραμέτρους.

## **II. Επίδραση της φόρτισης σε μέταλλο**

- Αυξάνοντας το ποσοστό της δραστηρικής ουσίας από 7 σε 15% κ.β. σε νικέλιο, οι μετατροπές μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα, όπως και η απόδοση σε υδρογόνο, αυξάνονται κυρίως σε εύρος θερμοκρασιών 800 - 900°C, λόγω υψηλότερης περιεκτικότητας σε δραστηρική ουσία στο καταλυτικό σύστημα. Παράλληλα, οι τιμές των ειδικών επιφανειών των υποστηριγμένων καταλυτών φανερώσουν ότι η ειδική επιφάνεια του φορέα δεν επηρεάζεται σημαντικά όταν η ποσότητα του προστιθέμενου μετάλλου είναι μικρή (6, 7% κ.β.), ενώ, αντίθετα, μειώνεται με την προσθήκη μεγαλύτερων ποσοτήτων μετάλλου (15, 16% κ.β.). Επιπλέον, όσο μεγαλύτερη είναι η φόρτιση του καταλύτη, τόσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των σχηματιζόμενων κρυσταλλιτών του μετάλλου, και επομένως μικρότερη είναι και η διασπορά του μετάλλου στο φορέα.

## **III. Επίδραση της προσθήκης του $CeO_2$ στο υπόστρωμα $\gamma$ -αλουμίνα**

- Η παραγωγή υδρογόνου αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση του ποσοστού του  $CeO_2$  στο καταλυτικό σύστημα και συγκεκριμένα από 35% (καταλύτης 7Ni/10Ce-A) σε 50% (καταλύτης 7Ni/20Ce-A). Επιπρόσθετα, η παραγωγή του μονοξειδίου του άνθρακα ελαττώνεται με την αύξηση του ποσοστού σε  $CeO_2$ , και συγκεκριμένα από 55% (καταλύτης 7Ni/10Ce-A) σε 40% (καταλύτης 7Ni/20Ce-A) σε θερμοκρασία αντίδρασης 860°C. Σε αυτή τη θερμοκρασία αντίδρασης, προσθέτοντας  $CeO_2$  στον καταλυτικό φορέα, οι αντιδράσεις Boudouard και αποσύνθεσης του μεθανίου που συνδέονται με την εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη, παρεμποδίζονται από τις αντιδράσεις του  $CH_4$  και του  $CO$  με το πλεγματικό οξυγόνο στην επιφάνεια του δημητρίου, προς σχηματισμό  $H_2$  και  $CO_2$ , γεγονός που δεν ευνοεί θερμοδυναμικά την εναπόθεση άνθρακα και οδηγεί σε αυξημένη παραγωγή υδρογόνου, αλλά και μείωση του παραγόμενου  $CO$ .

Ωστόσο, ιδιαίτερη σημασία έχει το γεγονός ότι η τιμή του λόγου  $H_2/CO$  αυξάνεται σημαντικά με την προσθήκη του  $CeO_2$  στο υπόστρωμα, από 0.55 (χωρίς  $CeO_2$ ) σε 0.65 (προσθήκη 10% $CeO_2$ ) και σε 1.3 (προσθήκη 20% $CeO_2$ ). Παράλληλα, η προσθήκη του  $CeO_2$  πιθανότατα παρεμποδίζει την αντίδραση του  $NiO$  με την  $Al_2O_3$  στον τελικό καταλύτη προς σχηματισμό  $NiAl_2O_4$  και οδηγεί σε μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών, γεγονός που συνδέεται άμεσα με τη διασπορά του νικελίου στην επιφάνεια της αλουμίνας και την αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας.

#### IV. Πρόβλεψη των μακροκατανομών της δραστηκής ουσίας στην επιφάνεια του φορέα μέσω θεωρητικού μοντέλου

- Αναπτύχθηκε θεωρητικό μοντέλο πρόβλεψης της μακροκατανομής της συγκέντρωσης των ιόντων δραστηκής ουσίας στην επιφάνεια φορέα με στόχο τη σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων. Το μοντέλο εφαρμόστηκε στην εναπόθεση νικελίου (Ni) σε γ-αλουμίνα κατά την οποία τα ενεργά ιόντα προσροφούνται και αντιδρούν με τις ενεργές θέσεις της γ-αλουμίνας και προβλέφθηκε ότι στις συνθήκες της πειραματικής διαδικασίας παρασκευάζονται καταλύτες με περιφερειακές κατανομές Ni σε  $pH=7.0$  και ομοιόμορφες σε  $pH=4.5$  σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα. Ο συντελεστής ακτινικής διασποράς εκτιμήθηκε ως  $D_L=2.1 \times 10^{-8} - 2.5 \times 10^{-8} m^2/s$ , αναμενόμενη τιμή για τον συντελεστή διασποράς υδατικού διαλύματος Ni σε γ-αλουμίνα, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία, ενώ οι θεωρητικά εκτιμώμενες σταθερές ρόφησης και εκρόφησης, καθώς και η σταθερά ισορροπίας υπακούουν σε κινητική *τύπου Langmuir* και οι τιμές τους είναι σύμφωνες με τη βιβλιογραφία για καταλύτες νικελίου σε γ-αλουμίνα. Ωστόσο, οι τιμές του  $n'$  επηρεάζονται σημαντικά από το φαινόμενο της καταβύθισης της δραστηκής ουσίας κατά το στάδιο της εξάτμισης του διαλύματος εμποτισμού και αντιπροσωπεύουν το συνολικό ποσοστό που εναποτίθεται στην επιφάνεια του φορέα μέσω προσρόφησης και καταβύθισης, για το λόγο αυτό δεν συμφωνούν με τιμές δημοσιευμένων μελετών, όπου η εναπόθεση της δραστηκής ουσίας έχει λάβει χώρα μόνο μέσω προσρόφησης.

Συμπερασματικά, η ερευνητική εργασία, που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής, χαρακτηρίζεται από επιστημονική πρωτοτυπία καθώς περιλαμβάνει τα εξής στοιχεία καινοτομίας:

- ✓ Ανάπτυξη και αξιολόγηση μιας γενικής τεχνικής παρασκευής καταλυτικών συστημάτων, η οποία μπορεί να εφαρμοστεί για επίτευξη μακροκατανομών δραστηκής ουσίας σε μικροτεμαχίδια φορέα (πελλέτες).
- ✓ Αξιολόγηση των καταλυτικών συστημάτων που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους παρασκευής στη διεργασία ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου, η οποία στοχεύει στην αξιοποίηση δύο βασικών «αερίων του θερμοκηπίου», το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) και το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), προς παραγωγή μίγματος πλούσιο σε υδρογόνο.
- ✓ Πρόβλεψη των μακροκατανομών της δραστηκής ουσίας στους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με την *συνδυασμένη μέθοδο edf-wet* μέσω θεωρητικού μοντέλου που συνδυάζει τη λεπτομερή περιγραφή της διεργασίας εισρόφησης και διάχυσης του ενεργού συστατικού στο πορώδες υλικό.
- ✓ Βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς στηριζόμενων σε αλουμίνα καταλυτών νικελίου μέσω ελέγχου της μεθόδου παρασκευής, αλλά και της ευεργετικής δράσης του οξειδίου του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ), που οδήγησαν σε μεγιστοποίηση της ενεργότητας, δραστηκότητας και του χρόνου ζωής του καταλύτη.

### 6.3 Προτάσεις για μελλοντική μελέτη

Οι προτάσεις για μελλοντική μελέτη, με σκοπό τόσο τη βελτίωσή της παρούσας διατριβής όσο και τη περαιτέρω διερεύνηση των καινοτόμων διεργασιών αναμόρφωσης του βιοαερίου, συγκεντρώνονται παρακάτω:

- 📖 Συνολική βελτιστοποίηση της διεργασίας, συνδυάζοντας ιεραρχικά το μοντέλο παρασκευής των καταλυτών με το μοντέλο του αντιδραστήρα καταλυτικής αναμόρφωσης, τα οποία έχουν ήδη μελετηθεί στην παρούσα εργασία.
- 📖 Έλεγχος της αναγωγισιμότητας των καταλυτών που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους (υγρό εμπότισμό και *συνδυασμένη μέθοδο edf-wet*).
- 📖 Λεπτομερέστερη ανάλυση της εναπόθεσης άνθρακα στον καταλύτη και των επιπτώσεων αυτής στην καταλυτική αντίδραση (Ανάλυση ικω).

- 📖 Δοκιμή των δύο πιο υποσχόμενων καταλυτών, 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-edf(7) και 7%Ni-20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-wet σε πιλοτική κλίμακα.
- 📖 Χρήση διάφορων επιφανειακών τεχνικών για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης των αντιδρώντων με τα καταλυτικά υλικά, με σκοπό την διερεύνηση των επιφανειακών μηχανισμών που συντελούν στο σχηματισμό των προϊόντων στην αέρια φάση.

Το παραγόμενο αέριο σύνθεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για αντιδράσεις Fischer–Tropsch, ενώ με στόχο την παραγωγή καθαρού υδρογόνου στο μίγμα των προϊόντων της αντίδρασης, απαιτείται η απομάκρυνση του CO από το μίγμα του με το υδρογόνο (αέριο σύνθεσης) αλλά και η μεγιστοποίηση της μετατροπής του μεθανίου ώστε να μην ανιχνεύεται ποσότητα μεθανίου στο ρεύμα των προϊόντων (το διοξείδιο του άνθρακα ήδη έχει φτάσει σε μετατροπή περίπου ίση με 100%).

Η απομάκρυνση του CO από το μίγμα των προϊόντων θα μπορούσε να λάβει χώρα με μια από τις παρακάτω μεθόδους: α) μεθανιοποίηση, όπου καταναλώνεται H<sub>2</sub> με επακόλουθο τη μείωση της απόδοσης του καυσίμου, (β) επιλεκτική διασπορά H<sub>2</sub> μέσω μεμβρανών, που απαιτεί μεγάλες μεταβολές θερμοκρασίας και πίεσης και (γ) επιλεκτική οξείδωση του CO (PROX). Από τις παραπάνω μεθόδους, η PROX θεωρείται η πιο απλή, αποδοτική μέθοδος για απομάκρυνση ακόμα και σε χαμηλά επίπεδα του CO από ρεύματα πλούσια σε H<sub>2</sub>. Η μέθοδος βασίζεται στην προσθήκη οξυγόνου στο ρεύμα τροφοδοσίας προκειμένου να οξειδωθεί επιλεκτικά το παραγόμενο CO και όχι το H<sub>2</sub>.

Τέλος, με την προσθήκη ατμού (steam) στην τροφοδοσία, το μεθάνιο αντιδρά με τον ατμό μέσω της αντίδρασης ατμοαναμόρφωσης προς παραγωγή υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα σε θερμοκρασιακό εύρος 800 - 900°C, ενώ στη συνέχεια το μονοξείδιο του άνθρακα μέσω της εξώθερμης αντίδρασης μετατόπισης του ύδατος (*water gas shift*) μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Περίσσεια ατμού στην είσοδο του αντιδραστήρα, θα οδηγούσε σε πλήρη μετατροπή του μεθανίου και μεγιστοποίηση της απόδοσης σε παραγόμενο υδρογόνο με στόχο τη χρήση του για παραγωγή ενέργειας σε κελιά καυσίμου. Επιπλέον, η εναπόθεση άνθρακα, η οποία συνδέεται με πιθανή απενεργοποίηση του καταλύτη, μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με την προσθήκη ενός οξειδωτικού μέσου όπως ο ατμός, το διοξείδιο του άνθρακα, το οξυγόνο ή ακόμη και συνδυασμός των παραπάνω στο ρεύμα τροφοδοσίας.

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

- $X(CH_4)$ , % : μετατροπή του μεθανίου [%]
- $X(CO_2)$ , % : μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα [%]
- $Y(H_2)$ , % : απόδοση σε υδρογόνο [%]
- $S(H_2)$ , % : εκλεκτικότητα σε υδρογόνο [%]
- $GHSV$  : αέρια ωριαία ταχύτητα χώρου [ $h^{-1}$ ]
- $T$  : θερμοκρασία αντίδρασης [ $^{\circ}C$ ]
- $D_{LK}$  : συντελεστής διασποράς [ $m^2/s$ ]
- $D_{mK}$  : συντελεστής μαζικής διάχυσης [ $m^2/s$ ]
- $D_{eff}$  : αποτελεσματική διαχυτότητα [ $m^2/s$ ]
- $k$  : συντελεστής διαπερατότητας [ $m^2$ ]
- $\gamma$  : επιφανειακή τάση [ $dyn/cm$ ]
- $\theta$  : γωνία επαφής μεταξύ του διαλύματος εμποτισμού και του φορέα [ $^{\circ}$ ]
- $\mu$  : ιξώδες του διαλύματος εμποτισμού [cP]
- $d$  : μέση διάμετρος των πόρων [m]
- $t$  : χρόνος [s]
- $r$  : ακτίνα των πόρων [m]
- $r_f$  : θέση του μετώπου μεταξύ υγρού και αέρα [m]
- $R$  : ακτίνα πελλέτας [m]
- $P$  : πίεση [ $N/m^2$ ]
- $P_a$  : ατμοσφαιρική πίεση [ $N/m^2$ ]
- $P_c$  : τριχοειδής πίεση [ $N/m^2$ ]
- $k_{Ik}$  : σταθερά της προσρόφησης [ $m^3$  πορώδους·m στερεού/ $g\cdot s$ ]

$k_{2k}$  : σταθερά της εκρόφησης [m στερεού/s]

$\rho_k^f$  : πυκνότητα του συστατικού κ στη φάση f [Kg/m<sup>3</sup> όγκου πόρων]

$\rho_k^s$  : πυκνότητα του συστατικού κ στη στερεή φάση s [Kg/m<sup>3</sup> όγκου πόρων]

$\nu$  :  $\nu = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}$  [m<sup>3</sup> όγκου στερεού/m<sup>3</sup> όγκου πόρων]

$\varepsilon$  : τοπικό πορώδες [m<sup>3</sup> όγκου πόρων/m<sup>3</sup> συνολικού όγκου]

$a_v$  : ειδική επιφάνεια του πορώδους υλικού [m<sup>2</sup> επιφάνειας στερεού/m<sup>3</sup> συνολικού όγκου]

$\nu_p$  : ταχύτητα πόρου [m/s]

$n_k^s$  : μέγιστη συγκέντρωση προσροφημένων ειδών [g/m<sup>3</sup> στερεού]

$u_k$  : αδιάστατη συγκέντρωση του ενεργού συστατικού στην υγρή φάση

$\theta_k$  : αδιάστατη επιφανειακή συγκέντρωση

$\tau'$  : αδιάστατος χρόνος

$\rho$  : αδιάστατη ακτίνα

$\eta_k$  : αδιάστατη μέγιστη συγκέντρωση προσροφημένων ειδών

$K'_k$  : σταθερά την ισορροπίας προσρόφησης [αδιάστατη]

$\tilde{\nu}_p$  : αδιάστατη ταχύτητα πόρου

$\tilde{P}$  : αδιάστατη πίεση

$\sigma$  : αδιάστατη τριχοειδής πίεση

$b$  :  $b = \frac{1}{1+\sigma}$ , αντίστροφη μονάδα της τριχοειδούς πίεσης

$Pe_k$  : αριθμός Peclet [αδιάστατος]

$St_k$  : αριθμός Stanton [αδιάστατος]

