



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
"ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ"

**“ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕΣΩ ΞΗΡΗΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ
ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΜΕ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ”**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
Υποβληθείσα στο
Γενικό Τμήμα
του
Πολυτεχνείου Κρήτης**

ΒΑΡΒΑΡΕΣΟΥ ΘΕΟΔΩΡΑ

Νοέμβριος 2009

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο	5
1.1 Φυσικό αέριο.....	6
1.1.1 Το φυσικό αέριο στην Ελλάδα.....	6
1.1.2 Οφέλη από την χρήση φυσικού αερίου στην Ελλάδα.....	7
1.1.3 Φιλικές προς το περιβάλλον τεχνολογίες αναβάθμισης του φυσικού αερίου.....	8
1.2 Βιοαέριο.....	9
1.2.1 Οι πηγές βιοαερίου στην Ευρώπη.....	10
1.2.2 Παραγωγή θερμότητας.....	10
1.2.3 Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.....	11
1.2.4 Εφαρμογή στην Ελλάδα.....	11
1.3 Επίδραση του CH ₄ και του CO ₂ στην ατμοσφαιρική ρύπανση.....	12
1.3.1 Προληπτικά μέτρα για την αποφυγή της ενίσχυσης του φαινομένου του θερμοκηπίου.....	13
1.4 Καταλυτική αναμόρφωση φυσικού αερίου/βιοαερίου για την παραγωγή H ₂ ή αερίου σύνθεσης (CO + H ₂).....	16
1.4.1 Αναμόρφωση CH ₄ με H ₂ O.....	16
1.4.2 Αναμόρφωση CH ₄ από CO ₂	17
1.4.3 Αναμόρφωση CH ₄ με O ₂	21
1.4.4 Εσωτερική αναμόρφωση CH ₄	22
1.5 Κελιά καυσίμου.....	23
1.6 Το φαινόμενο της εναπόθεσης άνθρακα στην αναμόρφωση του CH ₄	25
1.6.1 Ο μηχανισμός σχηματισμού και εναπόθεσης άνθρακα κατά τις διεργασίες της ξηρής αναμόρφωσης του CH ₄	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο	27
2.1 Παρασκευή καταλυτών.....	28
2.1.1 Υλικά παρασκευής καταλυτών.....	28
2.1.2 Παρασκευή Ni/GDC.....	29
2.1.3 Παρασκευή Ni/YSZ:GDC.....	29
2.1.4 Παρασκευή Ni(Au)/GDC και Ni(Au)/YSZ.....	30
2.2 Πειραματική διάταξη.....	30

2.3 Πειραματική διαδικασία	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο	34
3.1 Πειραματικά αποτελέσματα	35
3.1.1 Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(65% wt)/GDC	35
3.1.2 Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(65% wt)/YSZ:GDC (4:1)	43
3.1.3 Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(Au)/YSZ.....	52
3.1.4 Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(Au)/GDC.....	55
3.1.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων	59
3.2 Συμπεράσματα.....	61
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	63

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η διεργασία της αναμόρφωσης του μεθανίου (CH_4) με διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) ή ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (Dry Reforming Methane – DRM) είναι ένας ενδιαφέρων τρόπος εκμετάλλευσης δύο σημαντικών θερμοκηπτικών αερίων, όπως είναι το CH_4 και το CO_2 , για την παραγωγή αερίου σύνθεσης. Ως πρώτη ύλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί το βιοαέριο ή φυσικό αέριο. Συγκρινόμενη με την αναμόρφωση παρουσία υδρατμών, η DRM παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα, αφού επιτρέπει την παραγωγή αερίου σύνθεσης κάτω από άνυδρες συνθήκες, με αποτέλεσμα απλούστερες εγκαταστάσεις, εξοικονόμηση ενέργειας και δυνατότητα εφαρμογής σε άνυδρες περιοχές. Επιπλέον, παράγεται αέριο σύνθεσης με υψηλότερο λόγο CO/H_2 (κάτι που είναι επιθυμητό για αντιδράσεις Fisher – Tropsh) [1–4]. Δυστυχώς όμως η ευρεία εφαρμογή της DRM περιορίζεται από τα προβλήματα που προκαλεί η αυξημένη εναπόθεση άνθρακα (coke) στην επιφάνεια των καταλυτών Ni, οι οποίοι είναι οι πλέον κατάλληλοι για την ανάπτυξη βιομηχανικής διεργασίας DRM [3,4].

Ο μηχανισμός δημιουργίας των ανθρακούχων αποθέσεων στην επιφάνεια του καταλύτη φαίνεται να οφείλεται κυρίως στην ταχύτητα οξειδωσης των επιφανειακών ειδών CH_x , τα οποία σχηματίζονται από την διασπαστική προσρόφηση του CH_4 στο Ni και εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα επιφανειακού οξυγόνου [3].

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν καταλύτες Ni(65% wt)/GDC, Ni(65% wt)/YSZ:GDC (4:1), Ni(Au)/GDC και Ni(Au)/YSZ (με 65% wt Ni και 1% wt Au), με στόχο τη βελτίωση των καταλυτικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους και τη μείωση της εναπόθεσης άνθρακα στην επιφάνεια καταλυτών κατά την ξηρή αναμόρφωση του CH_4 .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΞΗΡΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

1.1 Φυσικό αέριο

Το φυσικό αέριο είναι ένα αέριο μίγμα πλούσιο σε μεθάνιο. Βρίσκεται σε μεγάλα αποθέματα στην φύση (της τάξης των 140,000 τρισεκατομμυρίων m³) [5]. Με τον ρυθμό κατανάλωσης του 1980, τα αποθέματα αυτά επαρκούν για περίπου 70 χρόνια, εάν μέχρι τότε δεν έχουν ανακαλυφθεί και νέα κοιτάσματα. Τα αποθέματά του συνδυάζονται με αποθέματα πετρελαίου, όπου το φυσικό αέριο καταλαμβάνει τα υψηλά στρώματα αυτών των φυσικών ταμιευτήρων υδρογονανθράκων.

Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζουμε στον πίνακα 1-1 τα “αποδεδειγμένα” παγκόσμια αποθέματα καυσίμων υλών (άνθρακα, πετρελαίου, φυσικού αερίου) καθώς και την ετήσια κατανάλωσή τους. Ο όρος “αποδεδειγμένα” χαρακτηρίζει εκείνα τα κοιτάσματα των οποίων η χρήση κρίνεται οικονομική με τις σύγχρονες μεθόδους εξόρυξης.

Πίνακας 1-1: Αποθέματα και ετήσια κατανάλωση ορυκτών καυσίμων.

Καύσιμο	Αποθέματα			Ετήσια Κατανάλωση*	
	1973	1983	1993	1983	1993
Άνθρακας	330	510	470	2,1	2,2
Πετρέλαιο	80	92	144	2,6	3,3
Φυσικό Αέριο	40	79	120	1,5	1,8

* Σε δισεκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου

Το φυσικό αέριο περιέχει κυρίως μεθάνιο, όπως προαναφέρθηκε, σε ποσοστό 80 - 95%. Συναντάμε όμως κι άλλα συστατικά σε μικρές ποσότητες, όπως το αιθάνιο, το προπάνιο, το βουτάνιο, καθώς και ανώτερους υδρογονάνθρακες. Επίσης, περιέχει διοξείδιο του άνθρακα και σε μικρές ποσότητες άζωτο, υδροθείο και νερό. Η ακριβής σύστασή του καθορίζεται κάθε φορά από την προέλευσή του.

1.1.1 Το φυσικό αέριο στην Ελλάδα

Σύμφωνα με τα στοιχεία της ΔΕΠΑ (Δημόσια Επιχείρηση Αερίου) που έχει αναλάβει το έργο και την μελέτη εισαγωγής, διάθεσης και εμπορίας του φυσικού αερίου στην Ελλάδα, έχει προϋπολογιστεί μια επένδυση της τάξης των 2,2 δισεκατομμυρίων δολαρίων για την ολοκλήρωση του έργου. Είναι το μεγαλύτερο μεταπολεμικά ενεργειακό έργο στην χώρα μας και αναμένεται να οδηγήσει μακροπρόθεσμα σε μεγάλα οφέλη σε πολλούς τομείς της εθνικής μας οικονομίας.

Η εισαγωγή του φυσικού αερίου στην Ελλάδα γίνεται δια της χερσαίας και θαλάσσιας οδού. Εισάγεται από την Ρωσία με αγωγούς και από την Αλγερία με πλοία σε υγροποιημένη μορφή (NGL).

1.1.2 Οφέλη από την χρήση φυσικού αερίου στην Ελλάδα

Τα μελλοντικά αποτελέσματα του έργου αναμένεται να είναι τα παρακάτω:

➤ **Ελάττωση της εξάρτησης** της χώρας μας από το πετρέλαιο και ως εκ τούτου την αποφυγή σοβαρών επιπτώσεων από μέλλουσες πετρελαϊκές κρίσεις. Τα παγκόσμια αποθέματα πετρελαίου, με τους σημερινούς ρυθμούς κατανάλωσης, υπολογίζεται να εξαντληθούν στα επόμενα 40 χρόνια. Αντίθετα, για το φυσικό αέριο, ο προβλεπόμενος χρόνος είναι σχεδόν διπλάσιος (70 χρόνια) με τάσεις αύξησης. Ας σημειωθεί ότι το 60% των ενεργειακών αναγκών στην χώρα μας καλύπτεται σήμερα από την χρήση πετρελαίου. Το ποσοστό αυτό αναμένεται να μειωθεί σημαντικά με την συνεχώς αυξανόμενη χρήση του φυσικού αερίου.

➤ **Εξοικονόμηση ενέργειας.** Οι συμβατικές μονάδες παραγωγής ενέργειας που λειτουργούν με καύσιμα άνθρακα, μαζούτ κτλ., χαρακτηρίζονται από αποδόσεις της τάξης του 35 – 40%. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με καύσιμο το φυσικό αέριο εμφανίζει αποδοτικότητες μέχρι και 53%, η τιμή η οποία βελτιώνεται διαρκώς. Οι σταθμοί αυτοί, λόγω της μικρής ρύπανσης που προκαλούν, μπορούν να εγκατασταθούν κοντά σε αστικά κέντρα με αποτέλεσμα την ελάττωση του κόστους μεταφοράς της παραγόμενης ενέργειας και τη μείωση των απωλειών.

Η ευκολότερη και ασφαλέστερη (σε σχέση με το υγραέριο, LPG) διανομή κατ' οίκον του φυσικού αερίου, η οποία μάλιστα δεν απαιτεί δεξαμενές αποθήκευσης από τον καταναλωτή, αναμένεται να οδηγήσει σε σημαντική υποκατάσταση του ηλεκτρισμού για θερμικές οικιακές χρήσεις. Με τον τρόπο αυτό ο βαθμός εκμετάλλευσης πρωτογενούς ενέργειας θα ανέλθει από 35% σε περίπου 70%.

➤ **Προστασία του περιβάλλοντος.** Η κύρια αιτία ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι η χρήση (ατομική ή βιομηχανική) καυσίμων για παραγωγή ενέργειας. Η χρήση του φυσικού αερίου χαρακτηρίζεται από μειωμένες εκπομπές SO₂, CO₂, NO_x και άκαυστων υδρογονανθράκων και σωματιδίων, γεγονός που θα συμβάλλει σημαντικά στον περιορισμό της επιβάρυνσης της ατμόσφαιρας.

Στον πίνακα 1-2 παρουσιάζονται οι εκπεμπόμενοι ρύποι από μονάδες παραγωγής ενέργειας με την χρήση διαφόρων καυσίμων.

Πίνακας 1-2: Εκπεμπόμενοι ρύποι κατά την καύση σε μονάδες ατμοπαραγωγής (mg/MJ εισαγόμενης θερμότητας καυσίμου).

Καύσιμο	Σωματιδιακοί ρύποι	NO _x	SO ₂	CO	H/C
Κάρβουνο	1.092	387	450	13	2
Μαζούτ	96	170	1.400	14	3
Ντίζελ	6	100	220	16	3
Φυσικό Αέριο	4	100	0,3	7	1

- **Πρώθηση βιομηχανικής ανάπτυξης.** Πολλές βιομηχανικές επενδύσεις θα γίνουν ευκολότερα αποδεκτές από τον τοπικό πληθυσμό με την χρήση του “καθαρού” φυσικού αερίου. Υπάρχουσες βιομηχανίες θα γίνουν πιο ανταγωνιστικές λόγω αυξημένης ενεργειακής απόδοσης και συνεπακόλουθα λόγω ελάττωσης του κόστους παραγωγής.
- **Δημιουργία νέων θέσεων εργασίας.** Η εισαγωγή του φυσικού αερίου στην Ελλάδα είναι έργο τεραστίων διαστάσεων. Για την κατασκευή του δικτύου μεταφοράς, λειτουργίας και συντήρησης των εγκαταστάσεων και την εμπορία του προϊόντος θα απασχοληθούν περί τα 5.000 άτομα.

1.1.3 Φιλικές προς το περιβάλλον τεχνολογίες αναβάθμισης του φυσικού αερίου

Το φυσικό αέριο είναι μια φθηνή θερμογόνος πρώτη ύλη για την χημική βιομηχανία και για την οικιακή χρήση. Στον πίνακα 1-3 αναφέρεται η θερμογόνος δύναμη μερικών υδρογονανθράκων.

Εκτός όμως από την καύση του για παραγωγή ενέργειας χαμηλής ποιότητας (θερμότητα) και την χρήση του για παραγωγή H₂ ή αερίου σύνθεσης, γίνεται εκτεταμένη ερευνητική προσπάθεια για την αναβάθμισή του: μετατροπή του σε ανώτερους υδρογονάνθρακες (C₂₊) και οξυγονωμένα προϊόντα (CH₃OH), που είναι μόρια μείζονος σημασίας για την πετροχημική βιομηχανία [6] και ως εκ τούτου για την παγκόσμια οικονομία. Σημαντικά εκτεταμένη είναι και η βιομηχανία αναμόρφωσης (reforming) του φυσικού αερίου, η μετατροπή του δηλαδή σε CO και H₂, το αποκαλούμενο αέριο σύνθεσης, το οποίο αποτελεί την βάση της πετροχημικής

βιομηχανίας για την παραγωγή μιας εκτεταμένης γκάμας προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Από την άλλη πλευρά το CO και κυρίως το H₂ αποτελούν θεμελιώδη καύσιμα για τα κελιά καυσίμου. Τα κελιά καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και στα οποία θα αναφερθούμε εκτενέστερα σε επόμενη ενότητα [7].

Πίνακας 1-3: Θερμογόνος δύναμη των πρώτων παραφινών.

Παραφίνη	Θερμογόνος δύναμη	
	Kcal/m ³	Kcal/kg
Μεθάνιο	9,5	13,3
Αιθάνιο	16,6	12,4
Προπάνιο	23,7	12,0
n-βουτάνιο	30,7	11,8
n-πεντάνιο	37,7	11,7

1.2 Βιοαέριο

Το βιοαέριο είναι μια ανανεώσιμη μορφή ενέργειας που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε για την παραγωγή θερμότητας, ηλεκτρισμού, εδαφοβελτιωτικών λιπασμάτων, ενώ μετά την επεξεργασία και την αναβάθμισή του μπορεί να διοχετευθεί στο δίκτυο του φυσικού αερίου και να χρησιμοποιηθεί ακόμα και για την κίνηση των αυτοκινήτων.

Η διαφορά του με τα ορυκτά καύσιμα είναι ότι αποτελεί μια "καθαρή" μορφή ενέργειας. Δηλαδή, το συνολικό ισοζύγιο των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου που παράγεται κατά την καύση του βιοαερίου είναι ισοδύναμο αυτού που απορροφάται κατά την παραγωγή του, άρα δεν επιβαρύνει την ατμόσφαιρα. Το βιοαέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και σε ελάχιστες ποσότητες περιέχει άζωτο, υδρογόνο, αμμωνία και υδρόθειο κ.λ.π. Η σημαντική περιεκτικότητα μεθανίου (40% - 70%) είναι αυτή που το καθιστά κατάλληλο να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για την παραγωγή ενέργειας. Το πλεονέκτημα του βιοαερίου είναι ότι παράγεται από τα απορρίμματα και υπάρχει δίπλα μας άφθονο.

1.2.1 Οι πηγές βιοαερίου στην Ευρώπη

Το βιοαέριο παράγεται από τις διεργασίες της αναερόβιας χώνευσης των αγροβιομηχανικών απορριμμάτων, της κοπριάς των ζώων και της χώνευσης των λυμάτων και αποβλήτων στις χωματερές, στους ΧΥΤΑ και τους βιολογικούς καθαρισμούς.

Πιο απλά, από τα αέρια που εκλύονται όταν αποσυντίθεται το οργανικό μέρος των αστικών απορριμμάτων, τα αποχετευτικά λύματα, οι κοπριές των ζώων, τα οργανικά βιομηχανικά απόβλητα και από την επεξεργασία τους σε συνδυασμό με ενεργειακά φυτά, δηλαδή αυτά που καλλιεργούνται με σκοπό όχι την τροφή, αλλά την παραγωγή ενέργειας.

Το 2005, το ευρωπαϊκό βιοαέριο προερχόταν:

1. Κατά 64 % από οικιακά απόβλητα
2. 19% από τα αστικά και βιομηχανικά λύματα
3. 17% από άλλες πηγές: απόβλητα εκτροφής

Η ευρωπαϊκή παραγωγή βιοαερίου ανήλθε σε 5 εκατομμύρια τόνων ισοδύναμου πετρελαίου (1,8 στο Ηνωμένο Βασίλειο, με προέλευση από χωματερές, 1,6 στη Γερμανία, 0,2 στη Γαλλία).

1.2.2 Παραγωγή θερμότητας

Η παραγωγή θερμότητας αποτελεί αναμφισβήτητα την πιο απλή, πιο συχνή και, προς το παρόν, τη λιγότερο επιβαρυντική χρήση του βιοαερίου διότι δεν απαιτεί ούτε αναγκαστικό καθαρισμό, ούτε μεγάλη συμπίεση του βιοαερίου. Το θερμαντικό δυναμικό του βιοαερίου εξαρτάται ασφαλώς από την περιεκτικότητα του σε μεθάνιο. Με περιεκτικότητα σε 70% μεθάνιο, το βιοαέριο έχει θερμαντικό δυναμικό 24 Mj /m³, λιγότερο από εκείνο του φυσικού αερίου (34 Mj/m³) και πολύ κατώτερο από αυτό του προπανίου (85 Mj/m³) ή του βουτανίου (110 Mj/m³). Το 2005 στη Γαλλία, η θερμική αξιοποίηση του βιοαερίου είχε παράγει 640 GWh, δηλαδή 55.000 tn ισοδύναμου πετρελαίου.

1.2.3 Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας

Η κατανάλωση της ηλεκτρικής ενέργειας, διαφεύγει του μειονεκτήματος που μόλις αναφέρθηκε σχετικά με την κατανάλωση θερμότητας. Σε αντίθεση με όσα προαναφέρθηκαν για την παραγωγή θερμότητας, η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αποτελεί γενικά μια επιβαρυντική λύση εξαιτίας των εξόδων επένδυσης και συντήρησης των ηλεκτροπαραγωγών ζευγών. Αυτά τα "ζεύγη" αποτελούνται από έναν παραδοσιακό κινητήρα με έμβολα που θέτει σε λειτουργία μια ηλεκτρική γεννήτρια και είναι σχεδόν πανομοιότυπα με τις μονάδες που λειτουργούν με μαζούτ. Παρόλα αυτά το βιοαέριο, σε αντίθεση με το μαζούτ, δεν αυτοαναφλέγεται με την συμπίεση των κυλίνδρων του κινητήρα. Πρέπει επομένως να "αναφλέξουμε" το βιοαέριο ή να αναμείξουμε λίγο μαζούτ με βιοαέριο. Μπορεί να υπάρξει ακόμη και συμπαραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας χρησιμοποιώντας τη θερμότητα των αερίων κατά την καύση τους. Αυτό είναι αναγκαίο, για να τροφοδοτήσουμε το χωνευτήρα με θερμότητα, την οποία χρειάζεται για τη ζύμωση. Το 2005, στην Γαλλία η ηλεκτρική αξιοποίηση του βιοαερίου παρήγαγε 460 GWh (όπου περισσότερο από τα τρία τέταρτα του βιοαερίου προερχόταν από χωματερές). Η Μεγάλη Βρετανία και η Γερμανία παρήγαγαν εκάστη περίπου 5000 GWh. Στη Γαλλία η νέα διατίμηση εξαγοράς παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας από βιοαέριο, που αποφασίστηκε το 2006 (7,5-12 λεπτά του ευρώ /KWh) θα ενισχύσει πιθανόν αυτόν τον τομέα.

1.2.4 Εφαρμογή στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα προβλέπεται η δημιουργία 10 μονάδων βιοαερίου, οι οποίες θα εγκατασταθούν σε 10 επιλεγμένους νομούς, με ελάχιστη ισχύ τα 20 MWe.

Η ηλεκτρική ενέργεια που θα παράγεται ανά έτος θα ανέρχεται σε 175.200.000 KWh. Η βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαερίου, βασίζεται σε παραδοσιακές καλλιέργειες, όπως ο αραβόσιτος και τα σιτηρά. Ο αραβόσιτος και τα σιτηρά με ενσίρωση (Silage) σε αναλογία 65% και 5% μετατρέπονται σε βιομάζα. Έπειτα, με προσθήκη κτηνοτροφικών υγρών λυμάτων και νερού σε αναλογίες 10% και 20%, αντίστοιχα, ξεκινάει η αναερόβια ζύμωση για την παραγωγή του βιοαερίου. Η επένδυση αναμένεται να φτάσει το 1 δις. ευρώ, ενώ άμεσα μπορούν να κατασκευαστούν οι πέντε από τις δέκα μονάδες.

1.3 Επίδραση του CH₄ και του CO₂ στην ατμοσφαιρική ρύπανση

Το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα αποτελούν αέριους ρύπους και συμβάλλουν σε μεγάλο ποσοστό στην δημιουργία του φαινομένου του θερμοκηπίου.

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου αναφέρεται κατ' αρχήν από τον Z. Fourier το 1810 και έναν αιώνα αργότερα, το 1986, ο Svante Arrhenius μας δίνει μια πλήρη περιγραφή του φαινομένου και της αρχής που το διέπει: Ορισμένα αέρια της ατμόσφαιρας επιτρέπουν την διέλευση της ηλιακής ακτινοβολίας προς τη Γη, ενώ παράλληλα παρεμποδίζουν και επανακλούν προς το έδαφος ένα μέρος της υπέρυθρης ακτινοβολίας που ανακλάται από την επιφάνεια της Γης. Αποτέλεσμα αυτού του φαινομένου είναι να κρατιέται η θερμοκρασία του πλανήτη σε υψηλά επίπεδα. Τα αέρια αυτά δηλαδή δρουν με ένα ακριβώς ανάλογο τρόπο με αυτόν που δρα η διαφανής πλαστική επένδυση των θερμοκηπίων ή τα τζάμια ενός αυτοκινήτου που προκαλούν το καλοκαίρι υπερθέρμανση του εσωτερικού χώρου. Με άλλα λόγια το στρώμα αυτό των αερίων είναι "διαφανές" (διαπερατό) από την ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος και ημι-διαφανές (σχεδόν αδιαπέραστο) από την ακτινοβολία μεγάλου μήκους κύματος (προς το ερυθρό του φάσματος) που επανεκπέμπει η Γη. Χωρίς αυτόν τον μηχανισμό η θερμοκρασία της Γης θα ήταν κατά 35° C χαμηλότερη, δηλαδή περίπου -20° C αντί για +15° C που είναι σήμερα και η ύπαρξη ζωής θα ήταν αδύνατη, τουλάχιστον στην μορφή που την γνωρίζουμε σήμερα.

Τα κυριότερα αέρια που συμμετέχουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και ο βαθμός συνεισφοράς τους στο φαινόμενο αναφέρονται στον πίνακα 1-4.

Πίνακας 1-4: Αέρια του φαινομένου του θερμοκηπίου και η συνεισφορά τους στο φαινόμενο.

Αέριο	Συνεισφορά (%)
Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂)	48
Χλωροφθοράνθρακες (CFCs)	18
Μεθάνιο (CH₄)	17
Υποξείδιο του αζώτου (N₂O)	6
Άλλα αέρια και όζον	11

Τα ποσοστά συνεισφοράς του παραπάνω πίνακα δεν αντικατοπτρίζουν την αναλογία των αερίων αυτών στην ατμόσφαιρα καθώς η επίδραση του κάθε μορίου στο φαινόμενο είναι πολύ διαφορετική.

Όπως έγινε κατανοητό, το φαινόμενο αυτό καθ' εαυτό δεν είναι επιβλαβές, εξάλλου υφίστατο πάντα. Αντίθετα είναι ουσιώδες και απαραίτητο για την ύπαρξη, διατήρηση και εξέλιξη της ζωής στον πλανήτη υπό την μορφή που την γνωρίζουμε. Το ανησυχητικό, όμως, είναι η ενίσχυση του φαινομένου ως αποτέλεσμα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Η συγκέντρωση των αερίων που προκαλούν το φαινόμενο έχει αυξηθεί (ως αποτέλεσμα της τεχνολογικής ανάπτυξης) κατά 30 % για το CO₂ και σχεδόν κατά 100 % για το CH₄. Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι αν δεν ληφθούν κατάλληλα μέτρα όσον αφορά τις ανθρωπίνες δραστηριότητες η ισχύς του φαινομένου θα διπλασιαστεί σε λιγότερο από 50 χρόνια. Αποτέλεσμα μιας τέτοιας εξέλιξης θα ήταν η αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη κατά 1,5° – 6° C, μια αύξηση της μέσης θερμοκρασίας χωρίς προηγούμενο εδώ και 125.000 χρόνια. Συνέπειες αυτού θα είναι η τήξη των πάγων στις αρκτικές ζώνες, η άνοδος της στάθμης των θαλασσών κατά 0,5 έως 1,5 m, η διατάραξη του κύκλου βροχοπτώσεων και χιονοπτώσεων, ο πολλαπλασιασμός των ακραίων κλιματολογικών φαινομένων, η μετατόπιση των καλλιεργήσιμων και δασικών ζωνών της Γης, η μετακίνηση πληθυσμών, οι έντονες οικονομικές επιπτώσεις και η λίστα των δυσμενών συνεπειών δεν έχει τέλος.

Βέβαια υπάρχουν σχετικές αβεβαιότητες για το πού η υπερθέρμανση θα είναι εντονότερη. Η υπερθέρμανση θα αυξήσει τις νεφώσεις, αλλά παραμένει άγνωστο αν αυτές θα αυξηθούν στα ανώτερα ατμοσφαιρικά στρώματα – όπου με την σειρά τους θα συνέβαλλαν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου – ή στα χαμηλότερα, πράγμα που θα υποβάθμιζε την διαδικασία της υπερθέρμανσης.

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι σήμερα το υπ' αριθμόν ένα οικουμενικό πρόβλημα, παρά τις σχετικές αβεβαιότητες για τις επιδράσεις που θα έχει. Η τεχνολογία και οι γνώσεις του ανθρώπου είναι ικανές για να παρέμβουν δραστικά στην αντιμετώπισή του, αρκεί να υπάρξει μαζική συνειδητοποίηση.

1.3.1 Προληπτικά μέτρα για την αποφυγή της ενίσχυσης του φαινομένου του θερμοκηπίου

Τα μέτρα που μπορούν να ληφθούν προκειμένου να μην ενισχυθεί περαιτέρω το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι τα εξής:

➤ Ελάττωση του CO₂

Η παραγωγή CO₂ σχετίζεται άμεσα με τις περισσότερες ανθρωπίνες δραστηριότητες: τις διάφορες τεχνολογίες παραγωγής προϊόντων, την παραγωγή

ενέργειας, κτλ. Από την άλλη πλευρά η κατοίκηση όλο και μεγαλύτερων εκτάσεων της Γης από τον άνθρωπο ως αποτέλεσμα της αύξησης του πληθυσμού, η καταστροφή των δασών, και γενικότερα η μείωση της χλωρίδας του πλανήτη, εντείνει το πρόβλημα. Η φωτοσύνθεση είναι ένας από τους κυριότερους τρόπους μείωσης του ατμοσφαιρικού CO₂.

Πρέπει να ληφθούν δρακόντεια μέτρα για την ελάττωση των εκπομπών CO₂ από τις δραστηριότητες (προσωπικές και βιομηχανικές) του ανθρώπου. Πρέπει να αναπτυχθούν από την χημική βιομηχανία νέες τεχνολογίες διάθεσης του CO₂. Είναι αξιοσημείωτο ότι γίνεται μια παγκόσμια προσπάθεια για να εισαχθεί η εκπομπή CO₂ στη λίστα των υπό έλεγχο (και υπό το κράτος κανονισμών) εκπεμπόμενων αερίων στην ατμόσφαιρα, ενώ από την άλλη, η κοινότητα των επιστημόνων της κατάλυσης και των τεχνολόγων αναζητεί τρόπους διάθεσης του αερίου αυτού, διοργανώνοντας ειδικά συνέδρια επί του θέματος. Η στροφή της τεχνολογίας για την ανεύρεση και εκμετάλλευση άλλων πηγών ενέργειας, αντί για την καύση υδρογονανθράκων θα επιφέρει τεράστια οφέλη στην λύση αυτού του προβλήματος. Τέτοιες καθαρές πηγές ενέργειας μπορούν να είναι η ηλιακή, η αιολική, η γεωθερμική κτλ. Αυτές οι ενεργειακές πηγές ονομάζονται Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) και είναι οι μόνες που δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον με CO₂.

➤ **Μείωση της χρήσης χλωροφθορανθράκων (CFCs)**

Αυτός ο τομέας παρουσιάζει τις μικρότερες δυσκολίες, εφόσον η παραγωγή των CFCs είναι περιορισμένη. Παρόλα αυτά το δυναμικό της συμβολής τους στο φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι τεράστιο, 12.000 – 15.000 φορές μεγαλύτερο από αυτό του CO₂.

Οι κυριότερες χρήσεις των CFCs είναι στα αεροζόλ (32%), στα διογκωμένα πλαστικά (31%), στα ψυκτικά υγρά (31%) και στα διαλυτικά (6%).

Οι στόχοι που θέτονται σήμερα από τα κράτη του κόσμου είναι πολύ δραστικοί, εφόσον είναι γνωστή η δράση των ενώσεων αυτών σε ένα επιπλέον παγκόσμιας κλίμακας καταστροφικό φαινόμενο, την καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος και την επακόλουθη τρύπα του όζοντος.

➤ **Ελάττωση του CH₄**

Εδώ τα πράγματα περιπλέκονται εφόσον εμφανίζονται αντικρουόμενες τάσεις. Το CH₄ εμφανίζει 20πλάσιο δυναμικό από εκείνο του CO₂ στο φαινόμενο του

θερμοκηπίου. Από την άλλη πλευρά η χρήση του ως καύσιμο (χρήση φυσικού αερίου ή βιοαερίου) είναι εκείνη με την μικρότερη παραγωγή CO₂ σε σχέση με οποιοδήποτε άλλο καύσιμο, δηλαδή υδρογονάνθρακα (πετρέλαιο, βενζίνες) ή γαιάνθρακα.

Προκειμένου λοιπόν να περιοριστεί το φαινόμενο του θερμοκηπίου σε σχέση με το CH₄ πρέπει να ακολουθήσουμε τις εξής υποδείξεις:

α) Να μειωθούν οι μη-ελεγχόμενες πηγές έκλυσης CH₄ στην ατμόσφαιρα. Το CH₄ παράγεται κυρίως από αναερόβιες ζυμώσεις που έχουν να κάνουν με ανθρώπινες δραστηριότητες (ορυζώνες, καύση βιομάζας, απορρίμματα, απώλειες κατά την παραγωγή φυσικού αερίου κτλ.).

β) Να αντικατασταθεί κατά το δυνατόν το φυσικό αέριο ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας, με σοβαρή βεβαίως μέριμνα ώστε να αποφευχθούν διαρροές CH₄ στον αέρα.

➤ **Μείωση του N₂O**

Το N₂O παράγεται κατά σημαντικό ποσοστό από την καύση υδρογονανθράκων για παραγωγή ενέργειας και από την αυτοκίνηση. Τα μέτρα που αναφέρθηκαν για τους χλωροφθοράνθρακες σίγουρα θα έχουν ως αποτέλεσμα την μείωση της παραγωγής του. Παρόλα αυτά η μείωση της χρήσης αζωτούχων λιπασμάτων και η αποφυγή της μαζικής έκλυσης ουρίας μπορούν να ελαττώσουν περαιτέρω την παραγωγή αυτού του αερίου. Ας μην ξεχνάμε πόσο σοβαρή είναι η επίδραση του N₂O και στην καταστροφή του όζοντος της ατμόσφαιρας.

➤ **Μείωση του όζοντος της τροπόσφαιρας**

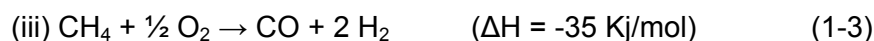
Αυτό είναι μάλλον ένα σύνθετο πρόβλημα, καθότι το “κακό” αυτό όζον δημιουργείται δευτερογενώς από διάφορους πρωτογενείς ρύπους (NO_x, υδρογονάνθρακες) της βιομηχανίας και των αυτοκινήτων, με την συμβολή και της ηλιακής ακτινοβολίας. Εντούτοις, έχουν παρθεί πολλά μέτρα για την ελάττωση των πρωτογενών αυτών ρύπων, ιδιαίτερα αυτών που προέρχονται από τα αυτοκίνητα (χρήση καταλυτικών μετατροπέων). Σε αυτό συμβάλει και η έρευνα για τις κυψελίδες καυσίμου (fuel cells), που αποτελούν ελπιδοφόρα λύση για την ανάπτυξη αυτοκινήτων με μηδενικές εκπομπές ρύπων (zero emission car).

1.4 Καταλυτική αναμόρφωση φυσικού αερίου/βιοαερίου για την παραγωγή H₂ ή αερίου σύνθεσης (CO + H₂)

Όπως θα γίνει φανερό από την ανάλυση των κυψελίδων καυσίμου στην παράγραφο που θα ακολουθήσει, το πιο αποδοτικό καύσιμο αυτών είναι το H₂. Η χρήση του μάλιστα στα κελιά καυσίμου έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή νερού ως μοναδικού χημικού προϊόντος, ένα μόριο εντελώς – αν όχι χρήσιμο – ακίνδυνο για το περιβάλλον. Το πρόβλημα είναι ότι το H₂ είναι ένα πολύ ακριβό χημικό, ιδιαίτερα όταν παράγεται από ηλεκτρολυτική διάσπαση το νερού. Η έρευνα λοιπόν είναι στραμμένη σε τεχνολογίες παραγωγής H₂ από φθηνές πρώτες ύλες και μάλιστα με φθινό τρόπο. Μια φθινή πρώτη ύλη για παραγωγή H₂ δεν μπορεί να είναι άλλη από το φυσικό αέριο ή το βιοαέριο.

Όπως προαναφέρθηκε, το φυσικό αέριο και το βιοαέριο είναι μίγματα αερίων με κύριο συστατικό το CH₄ που συχνά υπερβαίνει το 80%. Είναι εύλογο λοιπόν να αποτελεί την πλέον ελπιδοφόρα λύση για παραγωγή H₂ αλλά και αερίου σύνθεσης.

Ο τρόπος λήψης H₂ από το CH₄ συνίσταται στην οξειδωσή του με υδρατμό, με O₂ ή με CO₂:



Οι αντιδράσεις αυτές ονομάζονται αντιδράσεις αναμόρφωσης του μεθανίου (methane reforming reactions) και γίνονται καταλυτικά με ικανοποιητικούς ρυθμούς σε υψηλές θερμοκρασίες.

1.4.1 Αναμόρφωση CH₄ με H₂O

Η αντίδραση (1-1) γίνεται αποτελεσματικά σε καταλύτες βασισμένους στο Ni, ένα φθινό μέταλλο, αλλά απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες (πάνω από 800° C) για να αποφευχθούν προβλήματα δηλητηρίασεως του καταλύτη από εναπόθεση άνθρακα μέσω των αντιδράσεων:



που αναπόφευκτα συμβαίνουν εν παραλλήλω με την (1-1), ευνοούμενες κάτω από ορισμένες συνθήκες. Δεν θα πρέπει να παραληφθεί και η αντίδραση *water gas shift* (1-6):



η οποία είναι συνήθως σε ισορροπία κάτω από τις συνηθισμένες συνθήκες επιτέλεσης της αντίδρασης αναμόρφωσης με ατμό (*steam reforming*).

1.4.2 Αναμόρφωση CH₄ από CO₂

Η αναμόρφωση του CH₄ από CO₂ (αντίδραση 1-2) πραγματοποιείται με χρήση καταλυτών Ni. Η αναμόρφωση με CO₂, η οποία ονομάζεται και ξηρή αναμόρφωση (*dry reforming*), θα πρέπει να προσεχθεί και υπό το πρίσμα της διάθεσης CH₄ και CO₂, αέρια που αποτελούν ρύπο για το περιβάλλον, εφόσον ευθύνονται για το φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Επόμενο είναι η μετατροπή τους σε χρήσιμα προϊόντα να αποτελεί σημαντική έρευνα στον τομέα της κατάλυσης [8-10].

Η αντίδραση μετατροπής του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα προς αέριο σύνθεσης (CO/ H₂) είναι ένα πολύ ελκυστικό βήμα για την ανάπτυξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας [11]. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της παραγωγής αερίου σύνθεσης με CO₂, έναντι της αναμόρφωσης με ατμό (*steam reforming*), είναι η παραγωγή αερίου σύνθεσης με χαμηλό ποσοστό H₂/CO που είναι χρήσιμο για διαδικασίες σύνθεσης Fisher – Tropsch [12]. Για την αντίδραση αυτή έχουν μελετηθεί αρκετοί υποστηριγμένοι καταλύτες, την δε καλύτερη συμπεριφορά εμφανίζουν καταλύτες με νικέλιο [13] και ευγενή μέταλλα [14]. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται και εξετάζονται στην αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα αποτελούνται από δύο φάσεις: την μεταλλική και την οξειδική. Αυτές οι φάσεις είναι υπεύθυνες για δύο ξεχωριστές διαδικασίες κατά την διάρκεια της προσρόφησης, όπου η μεταλλική φάση προσροφά και ενεργοποιεί το μεθάνιο, ενώ η οξειδική φάση προσροφά και ενεργοποιεί το διοξείδιο του άνθρακα [1,15].

Ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα της ξηρής αναμόρφωσης υδρογονανθράκων αποτελεί η ραγδαία απενεργοποίηση του καταλύτη, κυρίως λόγω της εναπόθεσης άνθρακα [16,17].

Κατά την διάρκεια των προηγούμενων δεκαετιών η διαδικασία της αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα έχρηζε ιδιαίτερης προσοχής και οι προσπάθειες της επιστημονικής κοινότητας είχαν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη καταλυτών υψηλής ενεργότητας για την παραγωγή αερίου σύνθεσης και ταυτόχρονα ανθεκτικούς στην απόθεση άνθρακα, το οποίο μεταφράζεται σε σταθερή και διαρκή λειτουργία. Μεγάλος αριθμός καταλυτών υποστηριγμένων με μέταλλα μπήκαν στο μικροσκόπιο των ερευνών. Μεταξύ αυτών, καταλύτες βασισμένοι στο νικέλιο (Ni) [18-23], αλλά και καταλύτες υποστηριγμένοι με ευγενή μέταλλα (Ru, Rh, Ir, Pd και Pt) [8,23-29] δίνουν ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Οι μετατροπές μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα σε αέριο σύνθεσης αγγίζουν εκείνες που καθορίζονται από τη θερμοδυναμική ισορροπία, η οποία μπορεί να παρατηρηθεί στους περισσότερους από τους προαναφερθέντες καταλύτες, εφόσον η θερμοκρασία της αντίδρασης και ο χρόνος επαφής είναι αρκετά υψηλοί [20,22,23,24].

Όπως έχει αποδειχθεί, οι καταλύτες που βασίζονται σε ευγενή μέταλλα είναι λιγότερο ευαίσθητοι στην απόθεση άνθρακα από ότι αυτοί που βασίζονται στο νικέλιο [8,20,22,23,32-34]. Εντούτοις, εξετάζοντας τις πτυχές του υψηλού κόστους και της περιορισμένης διαθεσιμότητας των ευγενών μετάλλων είναι πιο επιθυμητό, από βιομηχανικής άποψης, να αναπτυχθούν καταλύτες βασισμένοι στο νικέλιο που να είναι ανθεκτικοί στην εναπόθεση άνθρακα και να παρουσιάζουν σταθερή λειτουργία για εκτεταμένα χρονικά διαστήματα.

Σε πειραματικές διαδικασίες που χρησιμοποιήθηκε καταλύτης Ni/Al₂O₃ με τροφοδοσία μεθανίου, διοξειδίου του άνθρακα και υδρατμών, με σκοπό την παραγωγή αερίου σύνθεσης, παρατηρήθηκε ραγδαία απενεργοποίηση του καταλύτη, λόγω σχηματισμού άνθρακα στην επιφάνεια του τελευταίου. Όταν όμως προστέθηκε βανάδιο (5-10 % wt) παρατηρήθηκε μείωση του φαινομένου. Η ραγδαία απενεργοποίηση του καταλύτη λόγω εναπόθεσης άνθρακα σε αυτόν, έχει παρατηρηθεί και σε υποστηριγμένους καταλύτες με νικέλιο κατά την αντίδραση με τροφοδοσία μίγματος μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα [18,19,27,34,35].

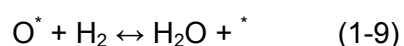
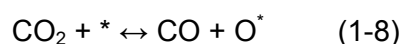
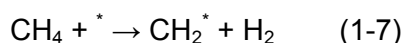
Γενικά, επικρατεί ο ισχυρισμός ότι η απενεργοποίηση του καταλύτη οφείλεται στο σχηματισμό άνθρακα εντός των πόρων του καταλύτη, γεγονός που οδηγεί στην αποσύνθεση των μορίων του.

Η αναμόρφωση του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιώντας καταλύτες βασισμένους στο νικέλιο έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές [20,22]. Έχει ανακαλυφθεί ότι σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 940° C και σε τροφοδοσίες μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα με λόγο CH₄/CO₂ >2 δεν παρατηρείται απόθεση άνθρακα. Εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας όμως η δομή του καταλύτη αλλάζει και η ενεργότητά του μειώνεται με το χρόνο, λόγω μείωσης της επιφάνειάς του.

Όσον αφορά τους μηχανισμούς της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, δύο είναι οι επικρατέστεροι μέχρι σήμερα. Σύμφωνα με τον πρώτο, αρχικά πραγματοποιείται η προσρόφηση και η διάσπαση του μεθανίου πάνω στο μέταλλο, διεργασίες οι οποίες οδηγούν στην παραγωγή υδρογόνου και ροφημένου άνθρακα. Ο τελευταίος με την σειρά του αντιδρά απευθείας με το διοξείδιο του άνθρακα παράγοντας μονοξείδιο του άνθρακα. Ο δεύτερος μηχανισμός υποστηρίζει την διάσπαση του μεθανίου πάνω στο μέταλλο με αποτέλεσμα την παραγωγή επιφανειακών ειδών CH_x και υδρογόνου.

Από την άλλη, όσον αφορά το ρόλο του διοξειδίου του άνθρακα, έχουν προταθεί επίσης κάποιες ενδιάμεσες αντιδράσεις μέχρι να υπάρξει τελικά η διάσπασή του για την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου.

Η απόδοση του μηχανισμού της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου γνώρισε μια πρώτη προσέγγιση το 1967 από τους Bodron et al., με την μελέτη της εν λόγω αντίδρασης πάνω σε φιλμ νικελίου. Οι συγκεκριμένοι μελετητές υποστήριξαν ότι η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης παρουσιάζει παρόμοιο μηχανισμό και κινητική με την αναμόρφωση με ατμό. Ο μηχανισμός που πρότειναν είναι ο εξής: Αρχικά προσροφάται διασπαστικά το μεθάνιο σε μία ενεργή θέση, με αποτέλεσμα την παραγωγή CH_2 . Στην συνέχεια το διοξείδιο του άνθρακα, μέσω της αντίδρασης υδρογόνωσής του, δίνει νερό, το οποίο με τη σειρά του αντιδρά με τα είδη CH_2 και παράγεται υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα. Το μοντέλο του μηχανισμού παρουσιάζεται με τις παρακάτω αντιδράσεις:



όπου:

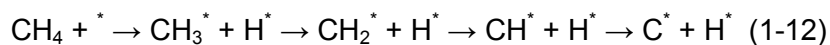
το * είναι μία ενεργή θέση

το \rightarrow δηλώνει σχετικά αργή, μη αντιστρεπτή αντίδραση και

το \leftrightarrow δηλώνει αντίδραση σε ημι – ισορροπία

Καθώς η έρευνα προχωρούσε, προέκυψαν και άλλοι μηχανισμοί. Ο μηχανισμός των Rostrup – Nielsen et al. δεν είχε μεγάλη διαφορά από αυτό των Bodron et al., υποστηρίζοντας την εμφάνιση ειδών CH_x στην επιφάνεια του καταλύτη, τα οποία αντιδρούν με προσροφημένα άτομα υδρογόνου. Στις ίδιες γραμμές κινήθηκαν και οι Erdohelyi et al., οι οποίοι πρόσθεσαν με τη σειρά τους ότι τα προσροφημένα άτομα

υδρογόνου ενισχύουν την διάσπαση του διοξειδίου του άνθρακα. Κάνοντας ένα βήμα ακόμα οι Solymosi et al., υποστήριξαν εκτός των παραπάνω ότι και τα ροφημένα άτομα οξυγόνου, που προέρχονται από την διάσπαση του διοξειδίου του άνθρακα, ενισχύουν την διάσπαση του μεθανίου. Οι κύριες αντιδράσεις που περιγράφουν τον μηχανισμό όλων των παραπάνω ερευνητών είναι οι ακόλουθες:



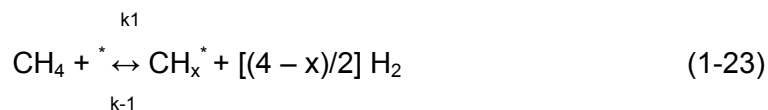
Από την διάσπαση του μεθανίου προκύπτει άνθρακας, ο οποίος δύναται να αντιδράσει είτε με το διοξείδιο του άνθρακα, είτε με το νερό, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



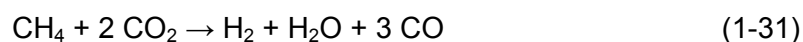
Ο άνθρακας πιθανόν να σχηματίζεται και μέσω των ακόλουθων αντιδράσεων:



Τέλος, οι Bradford et al., μελετώντας την εν λόγω αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου πάνω σε καταλύτες βασισμένους στο νικέλιο και το λευκόχρυσο, διατύπωσαν έναν μηχανισμό σύμφωνα με τον οποίο αρχικά πραγματοποιείται η διάσπαση του μεθανίου σε ροφημένα είδη CH_x . Το ροφημένο διοξείδιο του άνθρακα με τη σειρά του οδηγεί στην παραγωγή επιφανειακών ομάδων OH από την αντίδραση υδρογόνωσής του. Οι τελευταίες αντιδρούν με τα ροφημένα είδη CH_x και σχηματίζουν CH_xO , ως ενδιάμεσο προϊόν. Τα ενδιάμεσα είδη CH_xO στη συνέχεια διασπώνται σε υδρογόνο και ροφημένο μονοξείδιο του άνθρακα. Αναλυτικά η σειρά των αντιδράσεων είναι η ακόλουθη:



Ο παραπάνω μηχανισμός αντιστοιχεί στην στοιχειομετρία της συνολικής αντίδρασης:



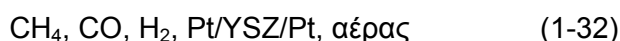
Στην παρούσα εργασία θα μελετηθεί η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου με καταλύτες βασισμένους στο νικέλιο. Οι τελευταίοι, με σωστή παρασκευή και κατάλληλη ενεργοποίηση, δείχνουν ικανοποιητική ενεργότητα και εξαιρετική σταθερότητα κατά την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα.

1.4.3 Αναμόρφωση CH₄ με O₂

Η αντίδραση αναμόρφωσης με O₂ (αντίδραση 1-3) είναι η πλεονεκτικότερη, καθότι εξώθερμη, αλλά το πρόβλημα είναι ότι δεν βρίσκονται διαθέσιμοι καταλύτες για αποτελεσματικές αποδόσεις. Το Ru φαίνεται να αποτελεί μια ικανοποιητική λύση, αλλά η παραγωγικότητα (yield) της αντίδρασης βρίσκεται ακόμα σε πολύ χαμηλά επίπεδα, αν και η εκλεκτικότητα του καταλύτη είναι αρκετά ικανοποιητική (>80%).

Από την ομάδα αυτή των αντιδράσεων (1-1), (1-2) και (1-3) για την αναμόρφωση του CH₄, οι δύο πρώτες είναι ενδόθερμες, γεγονός που συνεπάγεται δαπάνη ενέργειας, ενώ η τρίτη είναι ελαφρώς εξώθερμη, γεγονός που την φέρνει σε πλεονεκτικότερη θέση έναντι των άλλων.

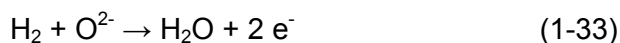
Έχει αναφερθεί [36] και η δυνατότητα αναμόρφωσης του CH₄ με μερική οξειδωσή του από ηλεκτροχημικά τροφοδοτούμενο O₂ σε κελιά στερεών καταλυτών (Solid oxide fuel cell, SOFC) του τύπου:



μια διεργασία που γίνεται δαπάνη ακριβής ηλεκτρικής ενέργειας και ως εκ τούτου πιθανόν να μην είναι η καταλληλότερη λύση.

1.4.4 Εσωτερική αναμόρφωση CH₄

Στις μέρες μας η βιομηχανία αναμόρφωσης του φυσικού αερίου λειτουργεί σε εντατικούς ρυθμούς. Ωστόσο, αναζητούνται ερευνητικά πιο αποτελεσματικές λύσεις. Μια λύση που εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι η διεργασία της εσωτερικής αναμόρφωσης του μεθανίου [37,38]. Σε αυτή την διεργασία, μεθάνιο και υδρατμός προστίθεται απευθείας στην άνοδο ενός κελιού καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη. Η άνοδος είναι κατασκευασμένη από Ni – YSZ cermet, με περίπου 70% Ni για να εξασφαλίζεται η απαραίτητη ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα της ανόδου. Ο στερεός ηλεκτρολύτης είναι YSZ, αγωγός ιόντων O²⁻. Η ενδόθερμη αντίδραση αναμόρφωσης (1-1) που επιτελείται στην άνοδο παράγει τα καύσιμα H₂ και CO τα οποία ακολούθως θα οξειδωθούν επιτόπου από το – ηλεκτροχημικά μεταφερόμενο από την κάθοδο – οξυγόνο διαμέσου των εξώθερμων αντιδράσεων:



Μέρος της θερμότητας που παράγεται από τις αντιδράσεις (1-33) και (1-34) διατίθενται κατευθείαν για τις ενεργειακές απαιτήσεις της ενδόθερμης αντίδρασης (1-1).

Με αυτή την μέθοδο αποφεύγουμε την ανάγκη ενός εξωτερικού αναμορφωτή που θα απαιτεί ενέργεια για να λειτουργήσει, πέραν από το κόστος εγκατάστασής του. Υπολογίζεται μια μείωση του κόστους της τάξης του 30% [6].

1.5 Κελιά καυσίμου

Τα κελιά καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις που μετατρέπουν την χημική ενέργεια απευθείας σε ηλεκτρική και κάποιο ποσοστό της σε θερμότητα.

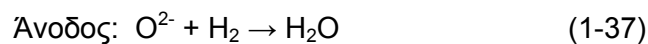
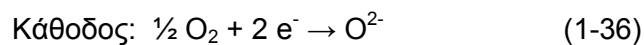
Το κελί καυσίμου απαρτίζεται από τρία βασικά μέρη: την κάθοδο, τον ηλεκτρολύτη και την άνοδο. Η κάθοδος τροφοδοτείται συνεχώς με οξειδωτικό (π.χ. αέρα), ενώ η άνοδος με το καύσιμο και το αποτέλεσμα είναι η ολοκλήρωση μιας χημικής αντίδρασης επιτελούμενης σε δύο επιμέρους ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (ημι-αντιδράσεις) με επακόλουθο την συνεχή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Για να αποφύγουμε την σύγχυση των κελιών καυσίμου με τις μπαταρίες, μια έννοια που κατά κάποιον τρόπο είναι γνωστή σε όλους, αξίζει σε αυτό το σημείο να τονίσουμε μια ουσιώδη διαφορά τους. Ένα κελί καυσίμου είναι μια συσκευή συνεχούς μετατροπής ενέργειας, ενώ μια μπαταρία είναι μια συσκευή αποθήκευσης ενέργειας και άρα περιορισμένης χρήσης.

Αν και η συνολική χημική αντίδραση που θα επιτελείται στο κελί καυσίμου θα είναι απλά η καύση του H_2 από O_2 για παραγωγή νερού



εκείνο που διακρίνει την παρούσα διεργασία από μια απλή καύση είναι ότι η παραπάνω αντίδραση επιτελείται κατά το ήμισυ – τρόπος του λέγειν – στο καθοδικό μέρος του κελιού και κατά το ήμισυ στο ανοδικό, υπό μορφή ημι-αντιδράσεων ηλεκτροχημικής φύσης (αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου), έτσι ώστε το συνολικό αποτέλεσμα, δηλαδή το άθροισμα των δύο ημι-αντιδράσεων να δίνει την συνολική αντίδραση (1-35):



Ο ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι ένα υγρό ή ένα στερεό και εκτός του ότι λειτουργεί ως μια ιοντική γέφυρα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, της ανόδου και της καθόδου, από πρακτική άποψη διαδραματίζει και τον ρόλο του διαχωριστή των αντιδρώντων στα δύο μέρη του κελιού και μονώνει ηλεκτρονιακά την άνοδο από την κάθοδο. Δεν είναι δηλαδή σε καμιά περίπτωση καλός ηλεκτρονιακός αγωγός.

Η μεταφορά των ιόντων από την κάθοδο στην άνοδο είναι αυθόρμητη. Κινούσα δύναμη αποτελεί το διαφορετικό ηλεκτροχημικό δυναμικό του O^{2-} στις δύο διεπιφάνειες (καθοδική και ανοδική). Αυτή η προκύπτουσα, κατευθυνόμενη και αυθόρμητη κίνηση ιόντων θα γίνεται εσασεί εφόσον τα τμήματα του κελιού τροφοδοτούνται συνεχώς με καύσιμο και οξειδωτικό και εφόσον το εξωτερικό κύκλωμα είναι κλειστό με κάποιο εξωτερικό φορτίο αντίστασης (R_{ex}), ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί ο κύκλος του ηλεκτρονιακού φορτίου. Αναφέρεται ότι στο εξωτερικό κύκλωμα θα ρέουν ηλεκτρόνια σε αντίθεση με αυτό που συμβαίνει στο εσωτερικό του κελιού (στον στερεό ηλεκτρολύτη), όπου μετακινούνται ιόντα.

Η διεργασία που περιγράψαμε παραπάνω αφορά την μεταφορά ηλεκτρικών φορτίων διαμέσου ενός ηλεκτρικού πεδίου με δυναμικό V_{cell} , δηλαδή την διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται από την παραγωγή ηλεκτρικού έργου ίσου με:

$$W = -nFV_{cell} \quad (1-38)$$

Τα κελιά καυσίμου συγκρίνονται ευνοϊκά σε σχέση με τις κλασσικές μεθόδους παραγωγής ενέργειας, καθώς αποτελούν “καθαρές” τεχνολογίες – τεχνολογίες δηλαδή με περιορισμένη έως καθόλου ρυπογόνο απόδοση στην ατμόσφαιρα – γεγονός που περιορίζει τα έξοδα ελέγχου εκπομπών ρύπων, που ως γνωστόν αποτελούν σήμερα ένα από τα σημαντικότερα κονδύλια που πρέπει να διαθέσει μια βιομηχανία για να προσαρμόσει την παραγωγή της με τους αυστηρούς κανόνες που έχουν θεσπιστεί από την σύγχρονη κοινωνία για την ποιότητα του περιβάλλοντος. Τα κελιά καυσίμου είναι δηλαδή εκ φύσεως “φιλικά” προς το περιβάλλον.

Σημαντικός παράγοντας που συμβάλει στον χαρακτηρισμό αυτής της τεχνολογίας ως “φιλικής” προς το περιβάλλον αποτελεί και η χρησιμοποίηση ρυπογόνων αερίων, όπως το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα, ως αέριου μίγματος τροφοδοσίας για την λειτουργία των κελιών καυσίμου.

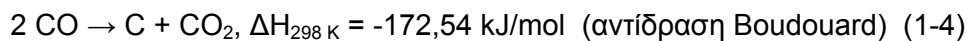
Πηγή προέλευσης των αερίων αυτών είναι το φυσικό αέριο και το βιοαέριο, τα οποία με την διαδικασία της αναμόρφωσης, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, μετατρέπονται σε H_2 και CO , που αποτελούν άριστα καύσιμα για τα κελιά καυσίμου.

1.6 Το φαινόμενο της εναπόθεσης άνθρακα στην αναμόρφωση του CH₄

Όσον αφορά τις καταλυτικές διεργασίες αναμόρφωσης σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η επιλογή του σωστού καταλύτη. Ο τελευταίος πρέπει να παρουσιάζει υψηλή ενεργότητα αναφορικά με την παραγωγή υδρογόνου ή αερίου σύνθεσης.

Για την περίπτωση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα, κατάλληλα καταλυτικά υλικά θεωρούνται είτε αυτά που βασίζονται σε ευγενή μέταλλα, όπως Ru, Rh, Ir, Pt, Pd, είτε αυτά που βασίζονται σε Ni και Co, ενισχυμένα με οξειδία των μετάλλων, όπως Al₂O₃, Ce₂O₃, ZrO₂ κ.ά. [39,40-43]. Όλα τα παραπάνω υλικά παρουσιάζουν πολύ καλή καταλυτική συμπεριφορά στην πραγματοποίηση των αντιδράσεων αναμόρφωσης, αλλά υπάρχει ιδιαίτερη προτίμηση στους καταλύτες που βασίζονται στο Ni, λόγω των εξαιρετικών καταλυτικών ιδιοτήτων αλλά και του χαμηλού κόστους και της ευρείας διαθεσιμότητας αυτών.

Σημαντικό πρόβλημα στις διεργασίες αναμόρφωσης αποτελεί η εναπόθεση άνθρακα στον καταλύτη, με αποτέλεσμα την απενεργοποίησή του. Οι αντιδράσεις που περιγράφουν το φαινόμενο είναι οι παρακάτω:



και οι οποίες συμβαίνουν παράλληλα με αυτές της αναμόρφωσης [43-49].

Αν και τα ευγενή μέταλλα εμφανίζουν μεγαλύτερη αντίσταση στο σχηματισμό άνθρακα έναντι του Ni, το τελευταίο προτιμάται ως καταλύτης και υπερτερεί έναντι των ευγενών μετάλλων για τους λόγους που προαναφέρθηκαν.

Προκειμένου να αποφευχθεί το φαινόμενο της εναπόθεσης άνθρακα έχουν γίνει εκτεταμένες έρευνες, οι οποίες, όσον αφορά την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου, έχουν αποδείξει ότι η προσθήκη H₂O (συνδυασμός αναμόρφωσης CH₄ με CO₂ και H₂O) [50] ή η προσθήκη O₂ (συνδυασμός αναμόρφωσης CH₄ με CO₂ και O₂) είναι δυνατόν να επιφέρουν μείωση του εναποτιθέμενου άνθρακα [39,51,52]. Επίσης, έχει μελετηθεί το ενδεχόμενο της αναμόρφωσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, καθώς και η αντικατάσταση του Ni από Cu [53-55] ή Ru [56,57]. Εκ των δύο αυτών, ο Cu δεν παρουσιάζει καλύτερες καταλυτικές ιδιότητες από το Ni και δεν ενδείκνυται για εφαρμογή της αναμόρφωσης σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς εμφανίζει σχετικά χαμηλή θερμοκρασία τήξης [53,54]. Από την άλλη το Ru είναι απαγορευτικό όσον αφορά το κόστος και τη διαθεσιμότητά του. Επίσης, έχουν δοκιμαστεί καταλύτες

βασισμένοι σε Pt [39,56] ή σε ενισχυμένη δημήτρια [54-56], η οποία είναι ανθεκτική στην εναπόθεση άνθρακα.

Μελετώντας τα παραπάνω, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η καλύτερη λύση για την αντιμετώπιση του προβλήματος της εναπόθεσης άνθρακα είναι η ανάπτυξη καταλυτών βασισμένων στο Ni, ενισχυμένων όμως με υλικά, όπως CeO_2 [44,51,56,57], Au [51], $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [40,45,56,57] και αλκαλικά μέταλλα [57,58] που συμβάλλουν δραστικά στην μείωση σχηματισμού άνθρακα.

1.6.1 Ο μηχανισμός σχηματισμού και εναπόθεσης άνθρακα κατά τις διεργασίες της ξηρής αναμόρφωσης του CH_4

Όπως προαναφέρθηκε, σημαντικό πρόβλημα των καταλυτών είναι η απενεργοποίησή τους, γεγονός που ενδεχομένως να οφείλεται είτε στην σύντηξη των μεταλλικών σωματιδίων του, είτε στην εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνειά του, ο οποίος φράζει τις μεταλλικές περιοχές της επιφάνειας του καταλύτη. Κυριότερη αιτία είναι η δεύτερη περίπτωση.

Ο σχηματισμός άνθρακα οφείλεται στην αντίδραση Boudouard (1-4) και στην αντίδραση αποσύνθεσης του μεθανίου (1-5). Όταν ο ρυθμός σχηματισμός του μεθανίου είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό αεριοποίησής του, τότε ο άνθρακας συσσωρεύεται στην επιφάνεια των καταλυτών, προκαλώντας της απενεργοποίησή του [50].

Γενικά, έχει διαπιστωθεί ότι ο σχηματισμός άνθρακα ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες πραγματοποίησης της ξηρής αναμόρφωσης [59,60] και ότι σε θερμοκρασίες μικρότερες των 600°C κυριαρχεί η αντίδραση αποσύνθεσης του μεθανίου (1-5) για το σχηματισμό άνθρακα, ενώ σε θερμοκρασίες $600\text{-}700^\circ\text{C}$ συνεισφέρουν και οι δύο προαναφερθείσες αντιδράσεις στην δημιουργία αυτού. Αξίζει να αναφερθεί πάντως ότι άνθρακας είναι πιθανό να σχηματιστεί και σε υψηλές θερμοκρασίες [43].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Παρασκευή καταλυτών

Προκειμένου να μελετηθεί η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα παρασκευάστηκαν διάφοροι τύποι καταλυτών με σκοπό την ανάδειξη αυτού με την καλύτερη απόδοση, αλλά και τις κατάλληλες συνθήκες λειτουργίας του, όσον αφορά την τροφοδοσία του αντιδραστήρα και την θερμοκρασία λειτουργίας.

Συγκεκριμένα μελετήθηκαν οι εξής τέσσερις καταλύτες: Ni(65% wt)/GDC, Ni(65% wt)/YSZ:GDC (4:1), Ni(Au)/GDC και Ni(Au)/YSZ (με 65% wt Ni και 1% wt Au), με τροφοδοσία αερίου μίγματος CH₄/CO₂ σε αναλογία 1/1, 2/1 και 1/2, για κάθε καταλύτη.

2.1.1 Υλικά παρασκευής καταλυτών

Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν ήταν βασισμένοι στο νικέλιο, καθώς έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί άριστο καταλύτη κατά την διαδικασία αναμόρφωσης υδρογονανθράκων, στην οποία εστιάζεται το ενδιαφέρον μας στην παρούσα εργασία. Προκειμένου την επίτευξη όσο το δυνατόν καλύτερης απόδοσης του καταλύτη το νικέλιο ενισχύθηκε με υλικά όπως η YSZ (ZrO₂ σταθεροποιημένη με Y₂O₃, Yttria stabilized Zirconia), GDC (CeO₂ ενισχυμένη με Gd₂O₃, Gadolinia doped Ceria) και χρυσό (Au).

Η YSZ παρουσιάζει ιοντική αγωγιμότητα σε ικανοποιητικό βαθμό, ενώ παράλληλα εμφανίζει και υψηλή σταθερότητα σε διάφορες συνθήκες. Επιπρόσθετα, παρουσιάζει πολύ καλές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Σημαντικό πλεονέκτημα έναντι άλλων υποψήφιων καταλυτικών υλικών αποτελεί το φθινό κόστος, άμεση συνέπεια της ευρείας διαθεσιμότητάς της. Τέλος, έχει παρατηρηθεί ότι το συγκεκριμένο υλικό εμφανίζει ικανοποιητική καταλυτική απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες (> 600° C), γεγονός που αποτελεί μειονέκτημα.

Από την άλλη πλευρά, η χρήση καταλυτών με βάση τη δημήτρια (CeO₂), ενισχυμένης με Gd₂O₃, εμφανίζουν καλύτερη απόδοση στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος, καθώς το CeO₂ παρουσιάζει υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα, σε σχέση με την YSZ, η οποία αυξάνεται ακόμη περισσότερο με ενίσχυσή της από Gd₂O₃.

Σημαντικό μειονέκτημα των παραπάνω καταλυτικών υλικών αποτελεί η απενεργοποίησή τους λόγω του φαινομένου της εναπόθεσης άνθρακα. Για την αντιμετώπιση αυτού έχει προταθεί η ενίσχυση του καταλύτη με Au, πρόταση η οποία αποτελεί ερευνητικό μέρος της παρούσας εργασίας.

2.1.2 Παρασκευή Ni/GDC

Για την παρασκευή του καταλύτη Ni/GDC χρησιμοποιήθηκε η πρόδρομη ένωση $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, M.B. = 290,81) και σκόνη GDC με αναλογία Gd/Ce = 10/90, ως φορέας. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του εν λόγω καταλύτη, καθώς και για την υποστήριξη της καταλυτικά ενεργής φάσης του Ni στο GDC, είναι αυτή του υγρού εμποτισμού (wet impregnation).

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Αρχικά, ζυγίστηκαν οι επιθυμητές ποσότητες των υλικών που έλαβαν μέρος στην παρασκευή. Η πρόδρομη ένωση $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ υπέστη διάλυση σε απεσταγμένο νερό υπό θέρμανση στους 80°C περίπου και υπό συνεχή ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα με προσθήκη – εμποτισμός GDC. Η ανάδευση του διαλύματος στην προαναφερθείσα θερμοκρασία ήταν συνεχής έως ότου εξατμιστεί όλη σχεδόν η ποσότητα νερού. Με αυτόν τον τρόπο παρασκευάστηκε ένα ημίρρευστο ίζημα, μια πάστα χρώματος πράσινου, που στην συνέχεια τοποθετήθηκε σε φούρνο με εφαρμογή θερμοκρασίας 120°C για 12 hr, προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία. Ακολούθησε θρυμματισμός και λειοτριβίση του προϊόντος, το οποίο στη συνέχεια υπέστη θερμική επεξεργασία σε φούρνο, για την πραγματοποίηση της διάσπασης του $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ σε NiO . Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που εφαρμόστηκε ήταν το εξής: Από τους 25°C (θερμοκρασία δωματίου) και με βήμα $5^\circ\text{C}/\text{min}$ αυξήθηκε η θερμοκρασία στο φούρνο μέχρι τους 420°C , όπου και έμεινε σταθερή για 1 hr. Με τον ίδιο πάντα ρυθμό η θερμοκρασία εντός του φούρνου έφτασε τους 800°C και αφού έμεινε σταθερή για 20 min, μειώθηκε μέχρι τους 30°C . Στο προϊόν της παραπάνω θερμικής επεξεργασίας έγινε προσθήκη μικρής ποσότητας αιθυλικής αλκοόλης ή απεσταγμένου νερού, με σκοπό την υγρή λειοτριβίση του, ώστε το τελικό προϊόν να είναι υπό μορφή πούδρας. Τέλος, έγινε ξήρανση του λειοτριβιμένου προϊόντος στους 110°C περίπου για 12 hr.

Βάσει της μεθόδου που αναφέρθηκε παρασκευάστηκε το καταλυτικό υλικό Ni/GDC με σύνθεση 65% wt Ni.

2.1.3 Παρασκευή Ni/YSZ:GDC

Ομοίως, με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού και τα θερμοκρασιακά προγράμματα που εφαρμόστηκαν για την παρασκευή του καταλυτικού υλικού Ni/GDC, έγινε και η

παρασκευή του υλικού αυτού. Ως πρόδρομη ένωση χρησιμοποιήθηκε το υλικό $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, M.B. = 290,81) και ως φορέας το μίγμα $\text{YSZ}:\text{GDC} = 4:1$. Και αυτό το καταλυτικό υλικό είχε σύνθεση 65% wt Ni.

2.1.4 Παρασκευή $\text{Ni}(\text{Au})/\text{GDC}$ και $\text{Ni}(\text{Au})/\text{YSZ}$

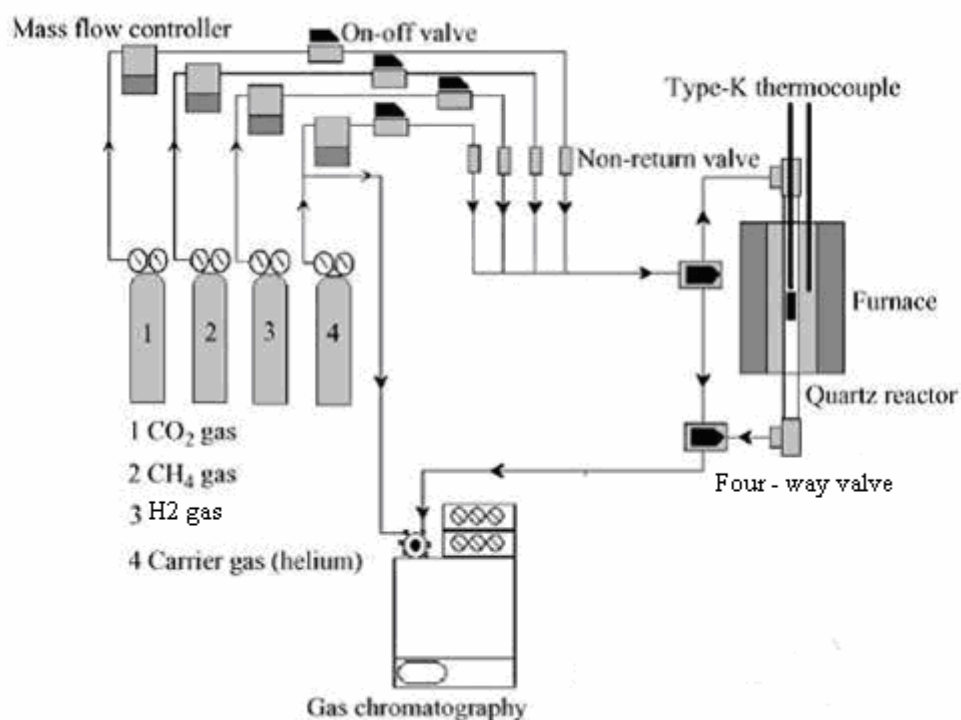
Ο χρυσός (Au), όπως έχει προαναφερθεί, συμβάλει σημαντικά στην αποφυγή εναπόθεσης άνθρακα. Με αυτό το σκεπτικό παρασκευάστηκαν τα υλικά $\text{Ni}(\text{Au})/\text{GDC}$ και $\text{Ni}(\text{Au})/\text{YSZ}$, τα οποία περιέχουν 1% wt Au και 65% wt Ni και είναι ενισχυμένα με GDC και YSZ, αντίστοιχα.

Για την παρασκευή αυτών των υλικών αρχικά παρασκευάζεται ένα οργανομεταλλικό αιώρημα και στη συνέχεια εφαρμόζεται η μέθοδος της επιτόπιας πυρανάφλεξης (combustion synthesis). Για την δημιουργία του οργανομεταλλικού αιωρήματος με χρήση των αρχών της επιτόπιας πυρανάφλεξης χρησιμοποιήθηκαν ουρία, ως καύσιμο, καθώς και οι πρόδρομες ενώσεις $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), για τον ενισχυμένο καταλύτη με GDC, και YSZ (8 mol% Y_2O_3 , Aldrich), για τον ενισχυμένο καταλύτη με YSZ. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) και NH_4NO_3 (Aldrich).

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: Αρχικά έγινε ανάμειξη των κατάλληλων ποσοτήτων των πρόδρομων ενώσεων και ουρίας με επιπλέον προσθήκη μικρής ποσότητας αιθυλικής αλκοόλης. Στη συνέχεια προστέθηκαν οι κατάλληλες ποσότητες $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και NH_4NO_3 , προκειμένου να προκύψει η επιθυμητή περιεκτικότητα σε Au. Το μίγμα που προέκυψε θερμάνθηκε μέχρι τους 80°C με ταυτόχρονη συνεχή μαγνητική ανάδευση, ώστε να προκύψει κolloειδής μεταλλική πάστα.

2.2 Πειραματική διάταξη

Για να μελετήσουμε την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης υδρογονανθράκων χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη που απεικονίζεται στην Εικόνα 1.



Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης.

Η διάταξη απαρτίζεται από τρία κύρια μέρη: την μονάδα τροφοδοσίας, την μονάδα του αντιδραστήρα και την μονάδα ανάλυσης των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Η μονάδα τροφοδοσίας αποτελείται από φιάλες αερίων υψηλής πίεσης (~ 200 bar) με περιεκτικότητες:

- 99,999% H₂
- 99,5% CH₄
- 99,6% CO₂
- καθαρό He (99,999%) ως αραιωτικό

και είναι υπεύθυνη για την παροχή της κατάλληλης ποσότητας του μίγματος μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα στον αντιδραστήρα, αλλά και για την τροφοδοσία άλλων αερίων, όπως ηλίου και υδρογόνου. Τα αέρια, μέσω κατάλληλων μανοεκτονωτών που διαθέτουν οι φιάλες, οδηγούνται σε ηλεκτρονικά ροόμετρα μάζας (MKS Instruments type 247), με τα οποία ρυθμίζεται η παροχή και η επιθυμητή σύσταση του αντιδρώντος αερίου μίγματος. Το τελευταίο δημιουργείται σε κατάλληλο θάλαμο απόληξης των εξόδων των ροομέτρων, προτού τροφοδοτηθεί στον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια, το αέριο μίγμα τροφοδοσίας, μέσω τετράπορτης βαλβίδας (4PV), οδηγείται στον αντιδραστήρα. Η βαλβίδα παρέχει την δυνατότητα παράκαμψης του

αντιδραστήρα, ώστε να επιτρέπεται η κατ' επιλογήν ανάλυση είτε της σύστασης τροφοδοσίας (ανάλυση αντιδρώντων), είτε της σύστασης των αερίων της εξόδου του αντιδραστήρα (ανάλυση προϊόντων). Οι συνολικές ροές αντιδρώντων και προϊόντων μετρούνται με ακρίβεια μέσω ροομέτρου φυσαλίδας, το οποίο βρίσκεται στην έξοδο του συστήματος (Vent).

Ο αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από σωλήνα quartz εσωτερικής διαμέτρου 4 mm και μήκους ~26 cm. Πρόκειται για αντιδραστήρα εμβολικής ροής (Plug Flow Reactor, PFR) στο κέντρο του οποίου τοποθετείται η καταλυτική κλίνη σε στερεή μορφή. Για τη συγκράτηση της καταλυτικής κλίνης χρησιμοποιείται χαλαζιακός υαλοβάμβακας. Η τυπική φόρτιση σε καταλύτη ανέρχεται σε 20 mg, εκατέρωθεν του οποίου τοποθετούνται από 35 mg α -Al₂O₃.

Η θέρμανση του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται με φούρνο από quartz, η θερμοκρασία του οποίου ρυθμίζεται με αναλογικό ρυθμιστή, ενώ η μέτρηση της θερμοκρασίας εντός του αντιδραστήρα γίνεται με τη βοήθεια θερμοστοιχείου τύπου K που βρίσκεται σε επαφή με την καταλυτική κλίνη.

Η ανάλυση αντιδρώντων και προϊόντων γίνεται με on-line αέριο χρωματογράφο (Simandzou GC – 14B), ο οποίος διαθέτει ανιχνευτή TCD και δύο χρωματογραφικές στήλες: Molecular Sieve 5A (MS) και Porapak – N (PN). Η τελευταία χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας. Ο αέριος χρωματογράφος ήταν συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή για την ανάλυση των χρωματογραφημάτων.

Η διεξαγωγή των πειραμάτων περιελάμβανε μετρήσεις μετατροπής των αντιδρώντων (CH₄, CO₂) με μεταβολή της θερμοκρασίας σε σταθερές συνθήκες εισόδου, για τους καταλύτες Ni(65% wt)/GDC, Ni(65% wt)/YSZ:GDC (4:1), Ni(Au)/GDC και Ni(Au)/YSZ.

2.3 Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε προκειμένου την διεξαγωγή αποτελεσμάτων είναι η παρακάτω:

1. Ανεβάζουμε θερμοκρασία μέχρι τους 600° C παρέχοντας He στον αντιδραστήρα με παροχή 60 cm³/min
2. Κάνουμε αναγωγή με μίγμα 10% H₂ σε He παροχής 60 cm³/min για 1 hr
3. Κατεβάζουμε θερμοκρασία υπό ροή He παροχής 60 cm³/min μέχρι τους 500° C
4. Ρυθμίζονται οι ροές των CH₄ και CO₂

5. Εισαγωγή αερίου μίγματος CH₄ / CO₂ συνολικής παροχής 100 cm³/min
6. Λήψη μετρήσεων στο θερμοκρασιακό διάστημα 500 – 900° C ανά 40° C
7. Λήψη μετρήσεων στο θερμοκρασιακό διάστημα 900 – 500° C ανά 70° C

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Πειραματικά αποτελέσματα

Καταλύτες όπως Ni(65% wt)/GDC, Ni(65% wt)/YSZ:GDC (4:1), Ni(Au)/GDC και Ni(Au)/YSZ, μελετήθηκαν για την ξηρή αναμόρφωση μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα στο θερμοκρασιακό περιβάλλον από 500° C έως και 900° C, τόσο κατά την άνοδο όσο και κατά την κάθοδο της θερμοκρασίας στο συγκεκριμένο εύρος. Η τροφοδοσία του μίγματος CH₄/CO₂ δεν ήταν σταθερή, αλλά μελετήθηκαν συστάσεις 1/1, 1/2 και 2/1. Τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης ήταν υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα. Ο λόγος αυτών ήταν μικρότερος της μονάδας. Ο ρυθμός της μετατροπής μετρήθηκε σε σχέση με τη θερμοκρασία, για να μελετηθεί ο ρυθμός απενεργοποίησης του καταλύτη. Τα πειραματικά αποτελέσματα για κάθε καταλύτη που μελετήθηκε παρατίθενται στους πίνακες 3-1 έως 3-24 που ακολουθούν.

3.1.1 Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(65% wt)/GDC

Πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων προκειμένου να μελετηθεί η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα σε απευθείας τροφοδοσία μιγμάτων προσομοιωμένου βιοαερίου με σύσταση CH₄/CO₂ = 1/1, 2/1 και 1/2, συνολικής παροχής 100 cm³/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500 – 900° C. Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε είχε σύνθεση 65% wt Ni ενισχυμένο με GDC. Πριν τη λειτουργία της διεργασίας της αναμόρφωσης ο καταλύτης υπεβλήθη σε αναγωγή με παροχή 10% H₂ αραιωμένο σε He στους 600° C για 1 hr, ώστε να επιτευχθεί η ενεργοποίησή του.

Κατά την πειραματική διαδικασία λήφθηκαν μετρήσεις στο θερμοκρασιακό διάστημα 550 – 900° C με βήμα 30° C, καθώς και στο θερμοκρασιακό διάστημα 800 – 500° C με βήμα 60° C για κάθε σύσταση τροφοδοσίας, οι τιμές των οποίων παρατίθενται στους πίνακες 3-1 έως 3-6 που ακολουθούν.

➤ Πειραματικά αποτελέσματα για μίγμα προσομοιωμένου βιοαερίου σύστασης $CH_4/CO_2 = 1/1$

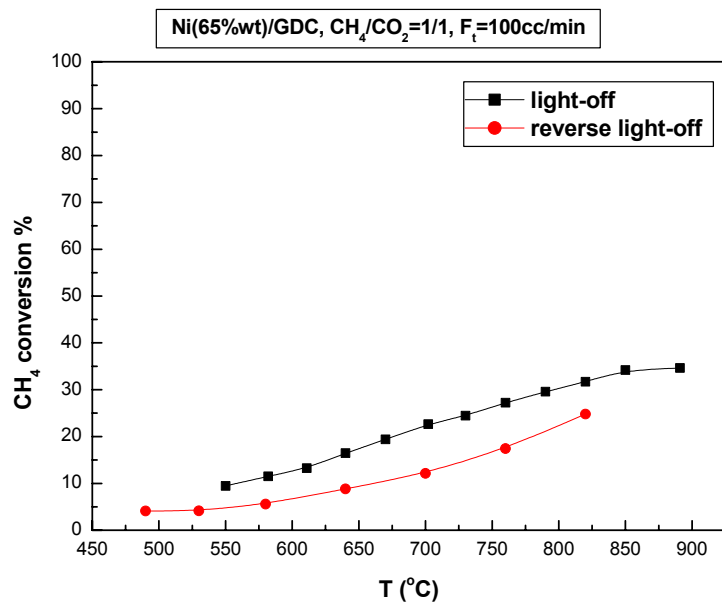
Πίνακας 3-1: Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(65% wt)/GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος $CH_4/CO_2 = 48,56/48,77 \approx 1/1$ συνολικής ροής $F_t \approx 100$ cc/min για $T=500-900^\circ C$.

A/A	P_{CH_4} (out) %	P_{CO_2} (out) %	P_{CO} (out) %	F_t (cc/min)	T_c ($^\circ C$)	Conversion (CH_4 %)	Conversion (CO_2 %)
1	43,69	41,86	6,96	105,30	550	9,473	14,169
2	42,96	40,44	8,82	106,20	582	11,532	17,080
3	42,12	38,31	10,79	106,95	611	13,262	21,448
4	40,57	37,05	12,38	106,57	640	16,454	24,031
5	39,15	35,18	14,73	108,50	670	19,378	27,865
6	37,57	32,99	17,36	112,99	702	22,632	32,356
7	36,68	31,92	18,65	114,72	730	24,465	34,550
8	35,33	30,80	19,84	116,05	760	27,245	36,846
9	34,20	29,60	21,06	117,19	790	29,572	39,307
10	33,17	28,17	22,74	120,97	820	31,693	42,239
11	31,95	26,50	24,88	121,21	850	34,205	45,663
12	31,74	25,31	26,87	121,21	891	34,638	48,103

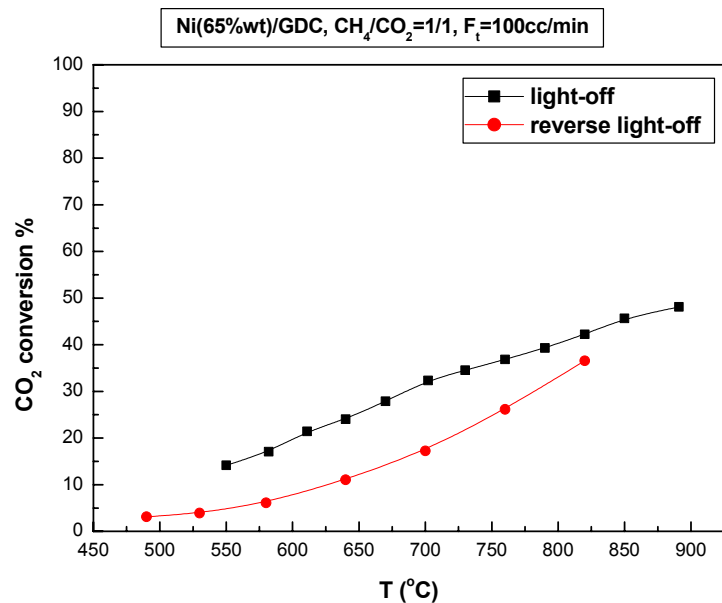
Πίνακας 3-2: Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(65% wt)/GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος $CH_4/CO_2 = 48,56/48,77 \approx 1/1$ συνολικής ροής $F_t \approx 100$ cc/min για $T=820-490^\circ C$.

A/A	P_{CH_4} (out) %	P_{CO_2} (out) %	P_{CO} (out) %	F_t (cc/min)	T_c ($^\circ C$)	Conversion (CH_4 %)	Conversion (CO_2 %)
1	36,52	30,94	20,60	115,38	820	24,79	36,56
2	40,10	36,02	14,46	111,1	760	17,42	26,14
3	42,66	40,35	8,80	105,08	700	12,15	17,26
4	44,27	43,38	4,96	103,50	640	8,83	11,05
5	45,85	45,79	2,44	103,45	580	5,58	6,11
6	46,54	46,86	1,14	104,52	530	4,16	3,92
7	46,56	47,25	0,59	102,04	490	4,12	3,12

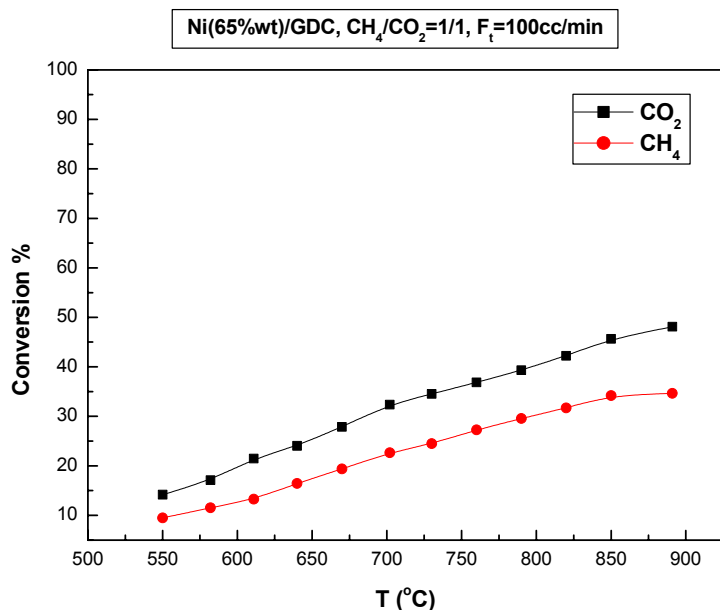
Στα διαγράμματα των σχημάτων που ακολουθούν παρουσιάζονται γραφικά τα πειραματικά αποτελέσματα.



Σχήμα 3-1: Μετατροπή CH₄ (%) κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης με καταλύτη Ni (65% wt)/GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος CH₄/CO₂ = 1/1 συνολικής ροής F_t ≈ 100 cc/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500-900° C.



Σχήμα 3-2: Μετατροπή CO₂ (%) κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης με καταλύτη Ni (65% wt)/GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος CH₄/CO₂ = 1/1 συνολικής ροής F_t ≈ 100 cc/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500-900° C.



Σχήμα 3-3: Μετατροπή CO₂ και CH₄ (%) κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης με καταλύτη Ni (65% wt)/GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος CH₄/CO₂ = 1/1 συνολικής ροής F_t ≈ 100 cc/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500-900° C.

Στην παρούσα πειραματική διαδικασία ο ρυθμός μετατροπής του CH₄ ήταν μικρότερος από τον αντίστοιχο του CO₂, και συγκεκριμένα παρατηρήθηκε μετατροπή που δεν ξεπέρασε το 25% για το CH₄ και το 45% για το CO₂.

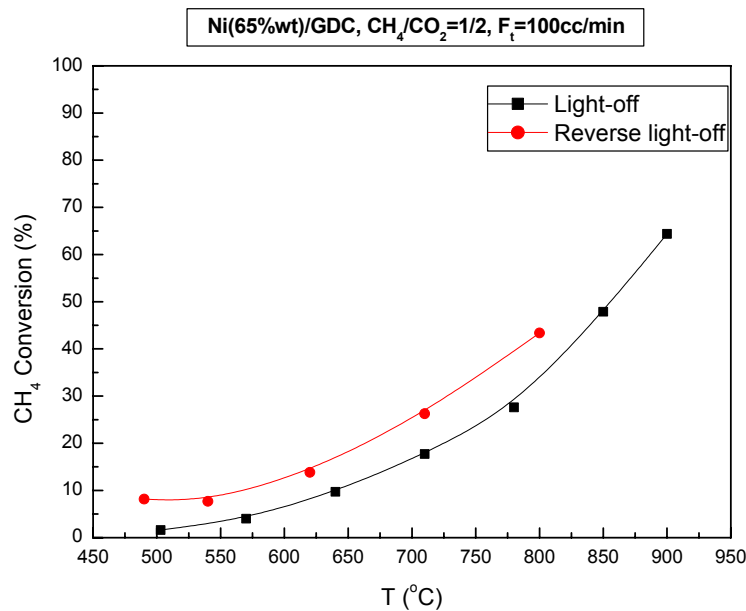
➤ **Πειραματικά αποτελέσματα για μίγμα προσομοιωμένου βιοαερίου σύστασης CH₄/CO₂ = 1/2**

Πίνακας 3-3: Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(65% wt)/GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος CH₄/CO₂ = 32,50/65,35 ≈ 1/2 συνολικής ροής F_t ≈ 100 cc/min για T = 500-900° C.

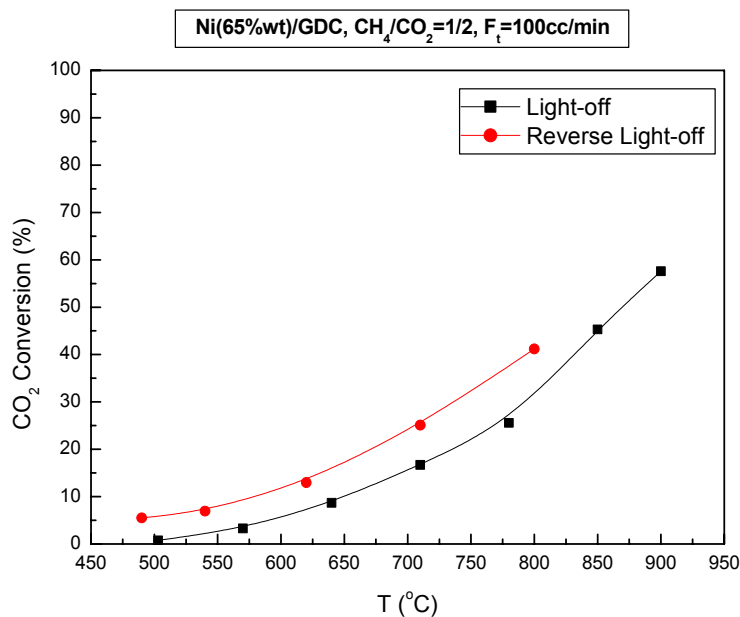
A/A	P _{CH₄} (out) %	P _{CO₂} (out) %	P _{CO} (out) %	F _t (cc/min)	T _c (° C)	Conversion (CH ₄ %)	Conversion (CO ₂ %)
1	31,98	64,85	0,40	100,17	500	1,60	0,76
2	31,20	63,21	1,87	100,51	570	4,00	3,27
3	29,34	59,68	5,49	101,52	640	9,72	8,67
4	26,74	54,43	10,74	104,35	710	17,72	16,71
5	23,53	48,65	16,74	106,19	780	27,60	25,55
6	16,94	35,75	31,24	112,99	850	47,88	45,29
7	11,58	27,71	40,20	118,81	900	64,37	57,59

Πίνακας 3-4: Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(65% wt)/GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος $CH_4/CO_2 = 32,50/65,35 \approx 1/2$ συνολικής ροής $F_t \approx 100$ cc/min για $T = 800-490^\circ C$.

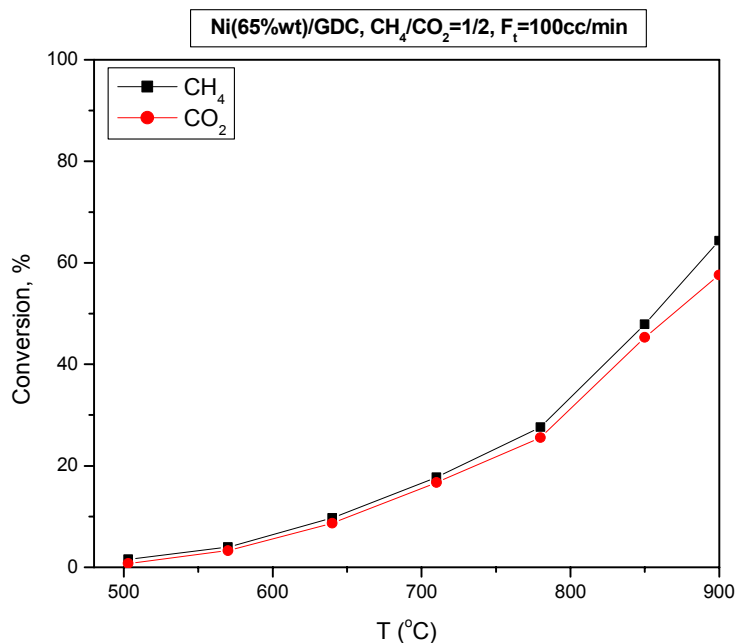
A/A	$P_{CH_4}(out)$ %	$P_{CO_2}(out)$ %	P_{CO} (out) %	F_t (cc/min)	T_c ($^\circ C$)	Conversion (CH_4 %)	Conversion (CO_2 %)
1	18,40	38,44	28,53	110,29	800	43,38	41,18
2	23,96	48,95	17,24	101,69	710	26,28	25,10
3	28,00	56,89	8,09	98,04	620	13,85	12,95
4	30,00	60,82	2,82	97,24	540	7,69	6,93
5	29,85	61,75	1,35	96,93	490	8,15	15,51



Σχήμα 3-4: Μετατροπή CH_4 (%) κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης με καταλύτη Ni (65% wt)/GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος $CH_4/CO_2 = 1/2$ συνολικής ροής $F_t \approx 100$ cc/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα $500-900^\circ C$.



Σχήμα 3-5: Μετατροπή CO₂ (%) κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης με καταλύτη Ni (65% wt)/GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος CH₄/CO₂ = 1/2 συνολικής ροής F_t ≈ 100 cc/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500-900° C.



Σχήμα 3-6: Μετατροπή CH₄ και CO₂ (%) κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης με καταλύτη Ni (65% wt)/GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος CH₄/CO₂ = 1/2 συνολικής ροής F_t ≈ 100 cc/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500-900° C.

Στην συγκεκριμένη σύσταση παρατηρήθηκαν καλύτερα αποτελέσματα από ότι στην ισομοριακή σύσταση με τους ρυθμούς μετατροπής των CH₄ και CO₂ να κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα και να φτάνουν το 50% στην θερμοκρασία των 850° C. Μέγιστος ρυθμός μετατροπή και για τα δύο αέρια παρατηρήθηκε στους 900° C σε ποσοστό που άγγιζε το 65%.

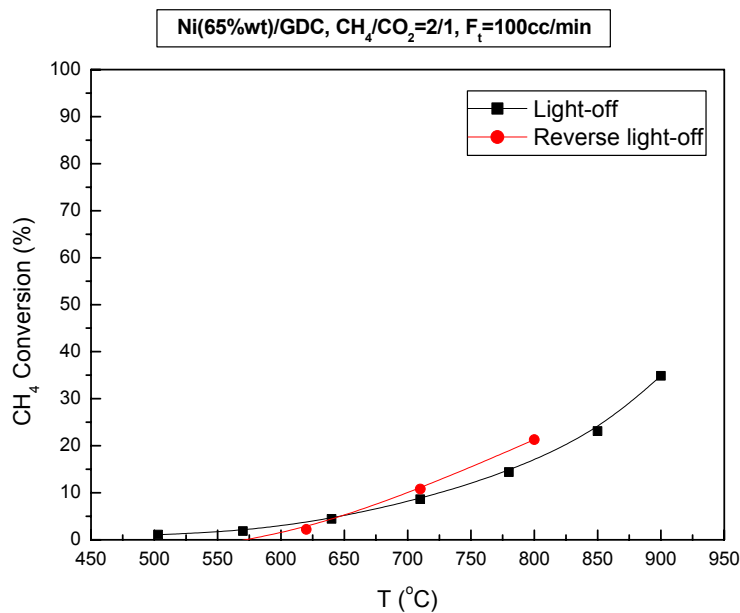
➤ **Πειραματικά αποτελέσματα για μίγμα προσομοιωμένου βιοαερίου σύστασης CH₄/CO₂ = 2/1**

Πίνακας 3-5: Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(65% wt)/GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος CH₄/CO₂ = 64,92/30,40 ≈ 2/1 συνολικής ροής F_t ≈ 100 cc/min για T = 500-900° C.

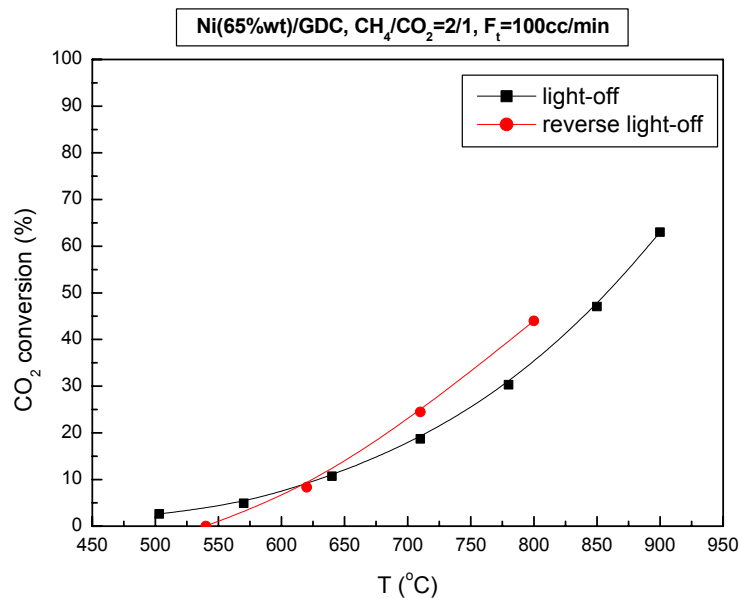
A/A	P _{CH₄} (out) %	P _{CO₂} (out) %	P _{CO} (out) %	F _t (cc/min)	T _c (° C)	Conversion (CH ₄ %)	Conversion (CO ₂ %)
1	64,22	29,60	0,88	100,84	503	1,078	2,632
2	63,72	28,91	1,84	102,38	570	1,848	4,901
3	62,05	27,15	3,93	104,17	640	4,421	10,691
4	59,31	24,71	7,10	107,91	710	8,641	18,717
5	55,58	21,19	11,55	108,69	780	14,387	30,296
6	49,91	16,09	18,02	112,36	850	23,121	47,072
7	42,59	11,25	24,15	122,95	900	34,860	62,990

Πίνακας 3-6: Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(65% wt)/GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος CH₄/CO₂ = 64,92/30,40 ≈ 2/1 συνολικής ροής F_t ≈ 100 cc/min για T = 800-490° C.

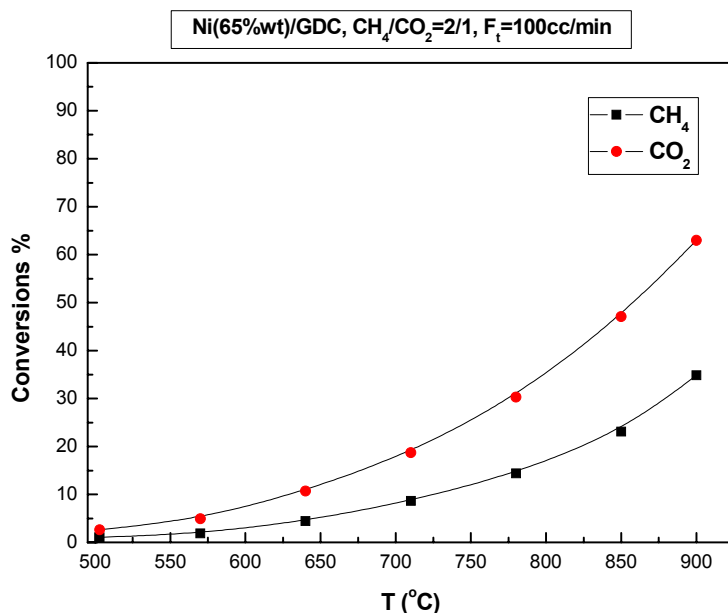
A/A	P _{CH₄} (out) %	P _{CO₂} (out) %	P _{CO} (out) %	F _t (cc/min)	T _c (° C)	Conversion (CH ₄ %)	Conversion (CO ₂ %)
1	51,09	17,03	16,71	113,21	800	21,300	43,980
2	57,92	22,96	9,06	106,57	710	10,783	24,473
3	63,50	27,87	3,65	103,45	620	2,187	8,322
4	65,90	30,39	0,73	100,84	540	0	0,0329
5	66,15	30,76	0,42	100,17	490	0	0



Σχήμα 3-7: Μετατροπή CH₄ (%) κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης με καταλύτη Ni (65% wt)/GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος CH₄/CO₂ = 2/1 συνολικής ροής F_t ≈ 100 cc/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500-900° C.



Σχήμα 3-8: Μετατροπή CO₂ (%) κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης με καταλύτη Ni (65% wt)/GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος CH₄/CO₂ = 2/1 συνολικής ροής F_t ≈ 100 cc/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500-900° C.



Σχήμα 3-9: Μετατροπή CH₄ και CO₂ (%) κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης με καταλύτη Ni (65% wt)/GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος CH₄/CO₂ = 2/1 συνολικής ροής $F_t \approx 100 \text{ cc/min}$, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500-900° C.

Στην συγκεκριμένη σύσταση τροφοδοσίας παρατηρήθηκε μετατροπή του CH₄ όχι μεγαλύτερη από 30%, η οποία επιτεύχθηκε στους 900° C. Όσον αφορά το CO₂, παρουσίασε καλύτερη συμπεριφορά από αυτήν του CH₄, και πέτυχε ρυθμό μετατροπής 50% στους 850° C, ο οποίος στη θερμοκρασία των 900° C έφτασε το 65%. Αξίζει να αναφερθεί ότι οι πειραματικές μετρήσεις που λήφθηκαν στο αντίστροφο θερμοκρασιακό διάστημα (800 – 490° C) κυμαίνονταν στα ίδια επίπεδα με τις αρχικές.

Βάσει των παραπάνω προκύπτει το συμπέρασμα ότι ο καταλύτης Ni(65% wt)/GDC παρουσίασε καλύτερη συμπεριφορά όσον αφορά την ξηρή αναμόρφωση του CH₄ για τροφοδοσία προσομοιωμένου βιοαερίου σύστασης CH₄/CO₂ = 1/2.

3.1.2 Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(65% wt)/YSZ:GDC (4:1)

Πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων προκειμένου να μελετηθεί η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα σε απευθείας τροφοδοσία μιγμάτων προσομοιωμένου βιοαερίου με σύσταση CH₄/CO₂ = 1/1, 2/1 και 1/2,

συνολικής παροχής 100 cm³/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500 – 900° C. Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε είχε σύνθεση 65% wt Ni ενισχυμένο με YSZ και GDC με λόγο YSZ:GDC = 4:1. Πριν τη λειτουργία της διεργασίας της αναμόρφωσης ο καταλύτης υπεβλήθη σε αναγωγή με παροχή 10% H₂ αραιωμένο σε He στους 600° C για 1 hr, ώστε να επιτευχθεί η ενεργοποίησή του.

Κατά την πειραματική διαδικασία λήφθηκαν μετρήσεις στο θερμοκρασιακό διάστημα 500 – 900° C με βήμα 70° C, καθώς και στο θερμοκρασιακό διάστημα 800 – 490° C με βήμα 80° C για κάθε σύσταση τροφοδοσίας, οι τιμές των οποίων παρατίθενται στους πίνακες 3-7 έως 3-12 που ακολουθούν.

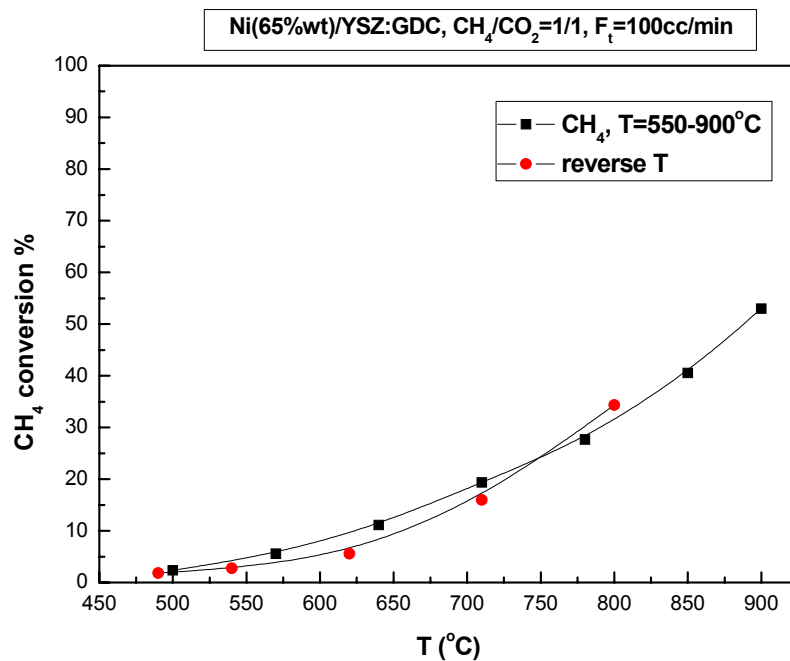
➤ **Πειραματικά αποτελέσματα για μίγμα προσομοιωμένου βιοαερίου σύστασης CH₄/CO₂ = 1/1**

Πίνακας 3-7: Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(65% wt)/YSZ:GDC(4:1) με τροφοδοσία αερίου μίγματος CH₄/CO₂ = 47,29/47,96 ≈ 1/1 συνολικής ροής F_t ≈ 100 cc/min για T = 500-900° C.

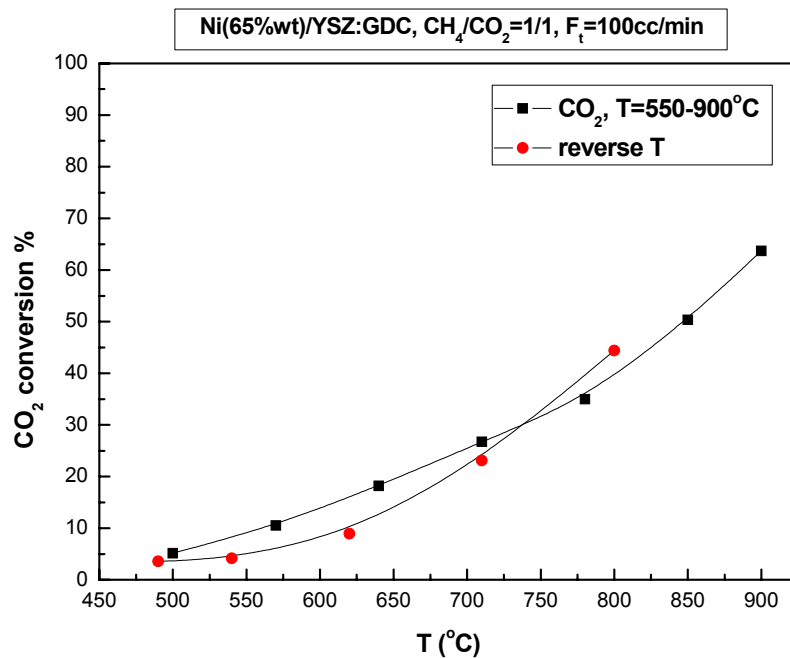
A/A	P _{CH₄} (out) %	P _{CO₂} (out) %	P _{CO} (out) %	F _t (cc/min)	T _c (° C)	Conversion (CH ₄ %)	Conversion (CO ₂ %)
1	46,20	45,50	2,64	103,27	500	2,30	5,13
2	44,65	42,92	5,53	105,63	570	5,58	10,51
3	42,03	39,24	9,50	107,72	640	11,12	18,18
4	38,14	35,14	13,94	112,34	710	19,35	26,73
5	34,22	31,18	18,12	117,65	780	27,64	34,99
6	28,12	23,80	26,76	126,05	850	40,54	50,38
7	22,23	17,42	33,39	134,83	900	52,99	63,68

Πίνακας 3-8: Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(65% wt)/YSZ:GDC(4:1) με τροφοδοσία αερίου μίγματος CH₄/CO₂ = 47,29/47,96 ≈ 1/1 συνολικής ροής F_t ≈ 100 cc/min για T = 800-490° C.

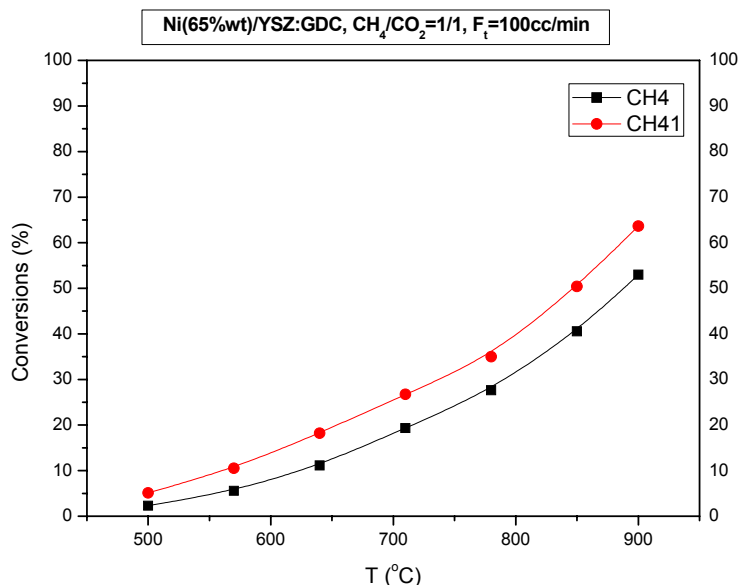
A/A	P _{CH₄} (out) %	P _{CO₂} (out) %	P _{CO} (out) %	F _t (cc/min)	T _c (° C)	Conversion (CH ₄ %)	Conversion (CO ₂ %)
1	31,07	26,66	23,64	120,72	800	34,30	44,41
2	39,73	36,87	12,14	110,09	710	15,99	23,12
3	44,67	43,60	4,46	105,63	620	5,59	8,97
4	46,00	45,98	1,45	102,56	540	2,73	4,13
5	46,42	46,24	0,54	103,99	490	1,84	3,59



Σχήμα 3-10: Μετατροπή CH₄ (%) κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης με καταλύτη Ni (65% wt)/YSZ:GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος CH₄/CO₂ = 1/1 συνολικής ροής F_t ≈ 100 cc/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500-900° C.



Σχήμα 3-11: Μετατροπή CO₂ (%) κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης με καταλύτη Ni (65% wt)/YSZ:GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος CH₄/CO₂ = 1/1 συνολικής ροής F_t ≈ 100 cc/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500-900° C.



Σχήμα 3-12: Μετατροπή CH_4 και CO_2 (%) κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης με καταλύτη Ni (65% wt)/YSZ:GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος $CH_4/CO_2 = 1/1$ συνολικής ροής $F_t \approx 100$ cc/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500-900° C.

Στην συγκεκριμένη σύσταση ο ρυθμός μετατροπής του CH_4 δεν ξεπέρασε το 50%, ποσοστό που επιτεύχθηκε στην θερμοκρασία των 900° C. Από την άλλη πλευρά, ο ρυθμός μετατροπής του CO_2 έφτασε το 50% στους 820° C, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό μετατροπής που επιτεύχθηκε ήταν το 65% στους 900° C.

➤ **Πειραματικά αποτελέσματα για μίγμα προσομοιωμένου βιοαερίου σύστασης $CH_4/CO_2 = 2/1$**

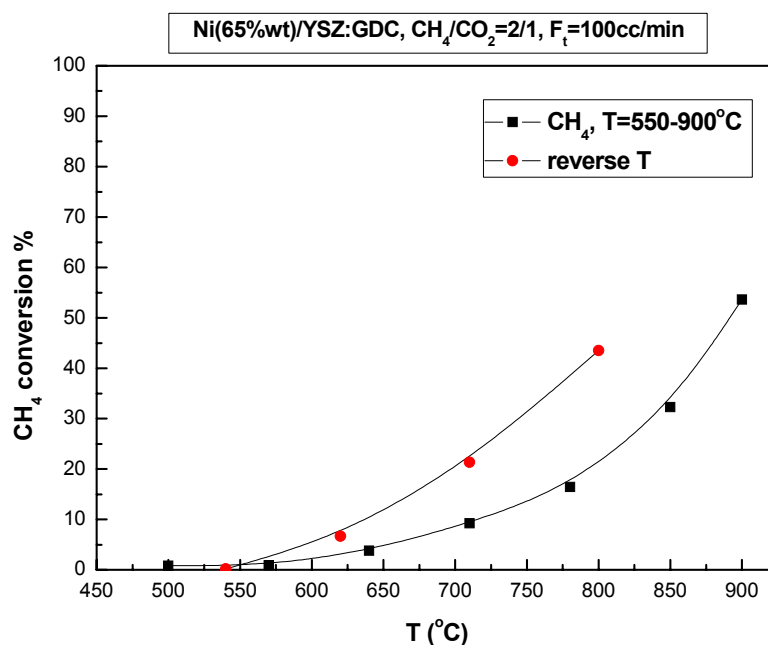
Πίνακας 3-9: Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(65% wt)/YSZ:GDC(4:1) με τροφοδοσία αερίου μίγματος $CH_4/CO_2 = 64,67/30,75 \approx 2/1$ συνολικής ροής $F_t \approx 100$ cc/min για $T = 500-900^\circ$ C.

A/A	$P_{CH_4}(out)$ %	$P_{CO_2}(out)$ %	P_{CO} (out) %	F_t (cc/min)	T_c (°C)	Conversion (CH_4 %)	Conversion (CO_2 %)
1	64,14	30,05	0,95	100,84	500	0,82	2,28
2	64,10	29,58	1,36	102,39	570	0,88	3,80
3	62,19	27,86	3,39	105,26	640	3,83	9,39
4	58,70	25,09	6,76	107,91	710	9,23	18,41
5	54,03	21,46	11,30	111,52	780	16,45	30,21

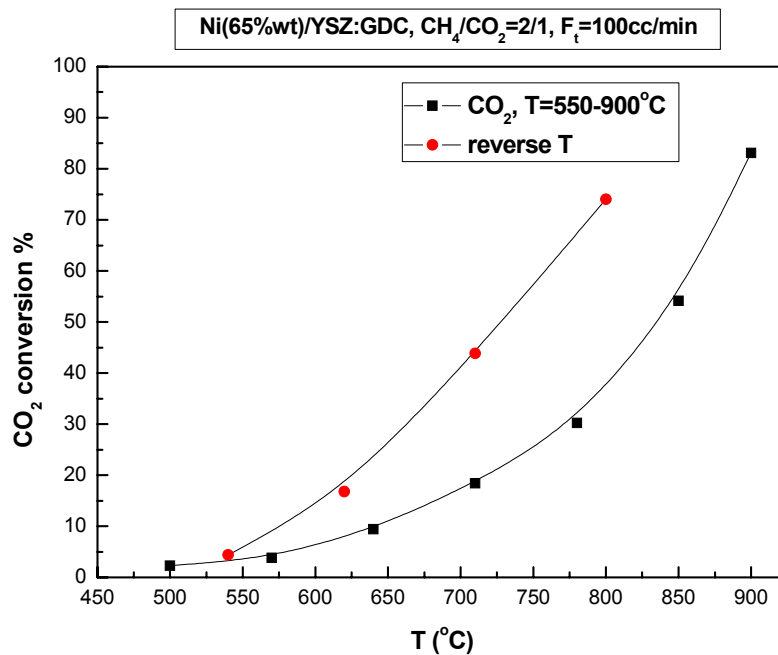
6	43,79	14,09	20,30	120,48	850	32,29	54,18
7	29,98	5,19	32,16	142,18	900	53,64	83,12

Πίνακας 3-10: Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(65% wt)/YSZ:GDC(4:1) με τροφοδοσία αερίου μίγματος $CH_4/CO_2 = 64,67/30,75 \approx 2/1$ συνολικής ροής $F_t \approx 100$ cc/min για $T = 800-490^\circ C$.

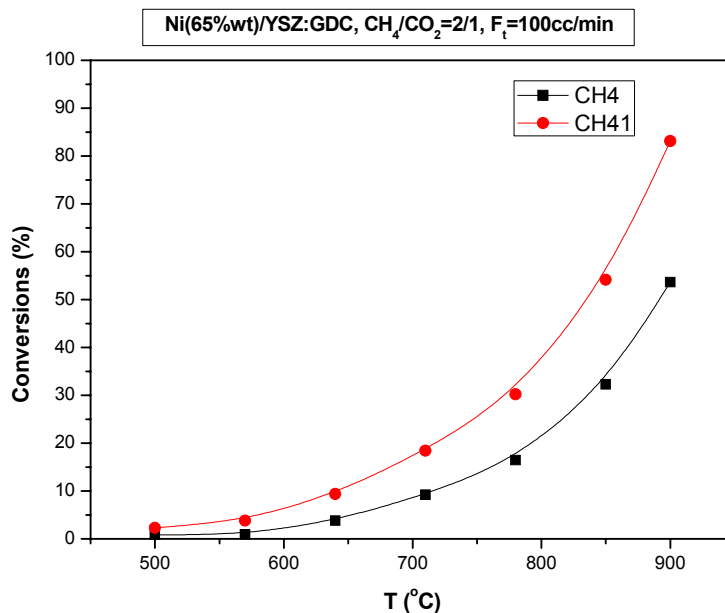
A/A	P_{CH_4} (out) %	P_{CO_2} (out) %	P_{CO} (out) %	F_t (cc/min)	T_c ($^\circ C$)	Conversion (CH_4 %)	Conversion (CO_2 %)
1	36,53	7,98	28,41	130,83	800	43,51	79,05
2	50,86	17,26	16,15	114,50	710	21,35	43,87
3	60,35	25,58	5,86	103,81	620	6,68	16,81
4	64,54	29,41	1,69	103,09	540	0,20	4,36
5	64,67	30,40	0,62	102,21	490	0,00	1,14



Σχήμα 3-13: Μετατροπή CH_4 (%) κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης με καταλύτη Ni (65% wt)/YSZ:GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος $CH_4/CO_2 = 2/1$ συνολικής ροής $F_t \approx 100$ cc/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα $500-900^\circ C$.



Σχήμα 3-14: Μετατροπή CO₂ (%) κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης με καταλύτη Ni (65% wt)/YSZ:GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος CH₄/CO₂ = 2/1 συνολικής ροής F_t ≈ 100 cc/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500-900° C.



Σχήμα 3-15: Μετατροπή CH₄ και CO₂ (%) κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης με καταλύτη Ni (65% wt)/YSZ:GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος

$CH_4/CO_2 = 2/1$ συνολικής ροής $F_t \approx 100$ cc/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500-900° C.

Η μετατροπή του CH_4 άγγιξε το 50%, ποσοστό που επιτεύχθηκε στους 900° C. Το CO_2 από την άλλη εμφάνισε καλύτερα αποτελέσματα, επιτυγχάνοντας 50% μετατροπή στους 850° C και μέγιστο ρυθμό μετατροπής που έφτασε το 85% στους 900° C. Αυτό που προκάλεσε ιδιαίτερο ενδιαφέρον ήταν η μεγάλη απόκλιση των πειραματικών μετρήσεων στο αντίστροφο θερμοκρασιακό διάστημα, επιτυγχάνοντας καλύτερους ρυθμούς μετατροπής των CH_4 και CO_2 , ενώ για μια ακόμα φορά ο ρυθμός μετατροπής του CO_2 ήταν μεγαλύτερος από αυτόν του CH_4 .

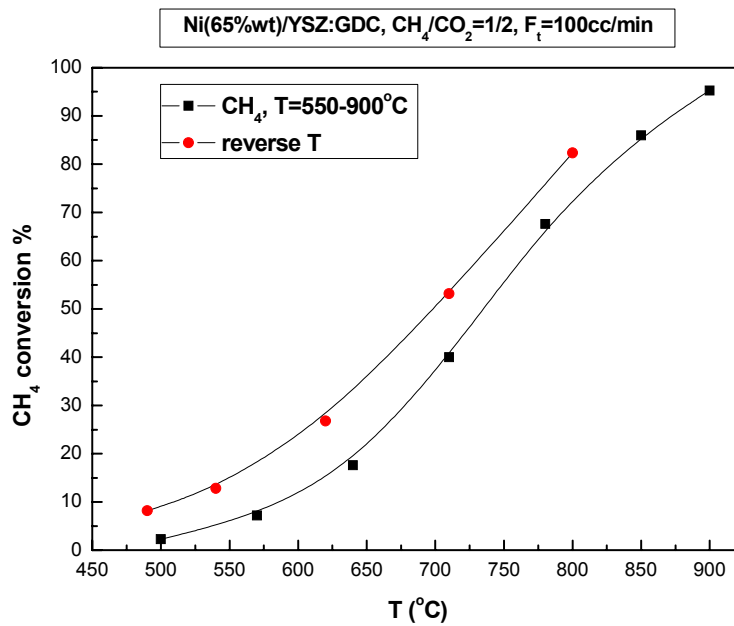
➤ **Πειραματικά αποτελέσματα για μίγμα προσομοιωμένου βιοαερίου σύστασης $CH_4/CO_2 = 1/2$**

Πίνακας 3-11: Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(65% wt)/YSZ:GDC(4:1) με τροφοδοσία αερίου μίγματος $CH_4/CO_2 = 32,56/64,07 \approx 1/2$ συνολικής ροής $F_t \approx 100$ cc/min για $T = 500-900^\circ C$.

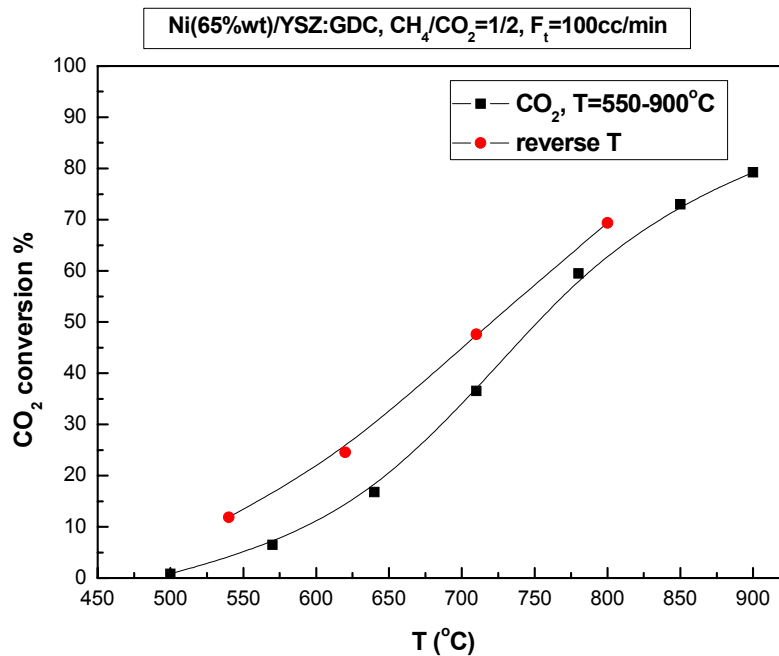
A/A	$P_{CH_4}(out)$ %	$P_{CO_2}(out)$ %	P_{CO} (out) %	F_t (cc/min)	T_c (° C)	Conversion (CH_4 %)	Conversion (CO_2 %)
1	31,82	63,53	0,85	100,33	500	2,27	0,84
2	30,21	59,90	4,05	100,84	570	7,22	6,51
3	26,82	53,30	11,03	102,56	640	17,63	16,81
4	19,53	40,65	24,44	115,38	710	40,02	36,55
5	10,54	25,97	39,19	127,66	780	67,63	59,47
6	4,57	17,29	47,90	138,57	850	85,96	73,01
7	1,55	13,30	51,38	146,70	900	95,24	79,24

Πίνακας 3-12: Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(65% wt)/YSZ:GDC(4:1) με τροφοδοσία αερίου μίγματος $CH_4/CO_2 = 32,56/64,07 \approx 1/2$ συνολικής ροής $F_t \approx 100$ cc/min για $T = 800-490^\circ C$.

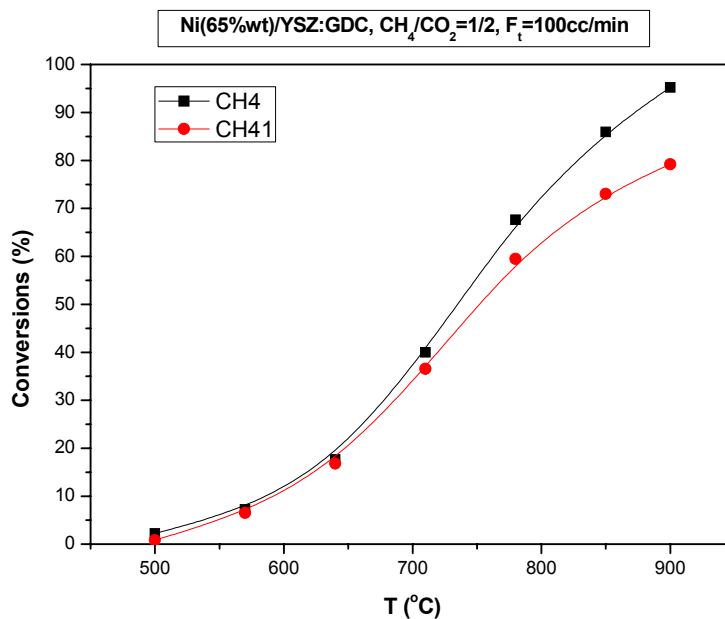
A/A	$P_{CH_4}(out)$ %	$P_{CO_2}(out)$ %	P_{CO} (out) %	F_t (cc/min)	T_c (° C)	Conversion (CH_4 %)	Conversion (CO_2 %)
1	5,75	19,63	45,37	135,74	800	82,34	69,36
2	15,25	33,56	31,52	117,88	710	53,16	47,62
3	23,84	48,33	15,68	106,38	620	26,78	24,57
4	28,40	56,46	6,46	100,17	540	12,78	11,88
5	29,90	59,73	2,67	100,17	490	8,17	6,78



Σχήμα 3-16: Μετατροπή CH₄ (%) κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης με καταλύτη Ni (65% wt)/YSZ:GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος CH₄/CO₂ = 1/2 συνολικής ροής F_t ≈ 100 cc/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500-900° C.



Σχήμα 3-17: Μετατροπή CO₂ (%) κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης με καταλύτη Ni (65% wt)/YSZ:GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος CH₄/CO₂ = 1/2 συνολικής ροής F_t ≈ 100 cc/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500-900° C.



Σχήμα 3-18: Μετατροπή CH_4 και CO_2 (%) κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης με καταλύτη Ni (65% wt)/YSZ:GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος $CH_4/CO_2 = 1/2$ συνολικής ροής $F_t \approx 100$ cc/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500-900° C.

Με την συγκεκριμένη σύσταση τροφοδοσίας επιτεύχθηκαν τα καλύτερα αποτελέσματα για τον συγκεκριμένο καταλύτη. Η μετατροπή του CH_4 έφτασε το 50% στους 750° C, ενώ στους 900° C άγγιξε το 95%. Αξίζει να αναφερθεί ότι η μετατροπή που επιτεύχθηκε για του CH_4 στο αντίστροφο θερμοκρασιακό διάστημα, έφτασε το 50% στους 700° C, ενώ η μέγιστη μετατροπή παρατηρήθηκε στους 780° C και ήταν 85%. Παρατηρήθηκαν δηλαδή καλύτερα αποτελέσματα. Όσον αφορά τη μετατροπή του CO_2 , έφτασε το 50% στους 750° C και η μέγιστη τιμή της έφτασε το 75% στους 900° C. Για πρώτη φορά παρατηρήθηκε ρυθμός μετατροπής του CH_4 μεγαλύτερος από αυτόν του CO_2 , γεγονός που οφείλεται στην συμμετοχή του CH_4 και στην αντίδραση διάσπασής του. Τέλος, και στην συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία επιτυγχάνονται καλύτερα πειραματικά αποτελέσματα των ρυθμών μετατροπής των CH_4 και CO_2 στο αντίστροφο θερμοκρασιακό διάστημα.

Βάσει των παραπάνω προέκυψε το συμπέρασμα ότι ο καταλύτης Ni (65% wt)/YSZ:GDC με τροφοδοσία προσομοιωμένου βιοαερίου σύστασης $CH_4/CO_2 = 1/2$ παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα στην ξηρή αναμόρφωση του CH_4 .

3.1.3 Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(Au)/YSZ

Πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων προκειμένου να μελετηθεί η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα σε απευθείας τροφοδοσία μιγμάτων προσομοιωμένου βιοαερίου με σύσταση $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1/1$, συνολικής παροχής $100 \text{ cm}^3/\text{min}$, στο θερμοκρασιακό διάστημα $500 - 900^\circ \text{C}$. Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε είχε σύνθεση 65% wt Ni ενισχυμένο με Au (1% wt) και YSZ. Πριν τη λειτουργία της διεργασίας της αναμόρφωσης ο καταλύτης υπεβλήθη σε αναγωγή με παροχή 10% H_2 αραιωμένο σε He στους 600°C για 1 hr, ώστε να επιτευχθεί η ενεργοποίησή του.

Κατά την πειραματική διαδικασία λήφθηκαν μετρήσεις στο θερμοκρασιακό διάστημα $500 - 900^\circ \text{C}$ με βήμα 70°C , οι τιμές των οποίων παρατίθενται στους πίνακες 3-13 και 3-14 που ακολουθούν.

➤ Πειραματικά αποτελέσματα για μίγμα προσομοιωμένου βιοαερίου σύστασης $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1/1$

Πίνακας 3-13: Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(Au)/YSZ, όπου Ni (65% wt) και Au (1% wt), με τροφοδοσία αερίου μίγματος $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 47,29/47,59 \approx 1/1$ συνολικής ροής $F_t \approx 100 \text{ cc/min}$ για $T = 500-640^\circ \text{C}$.

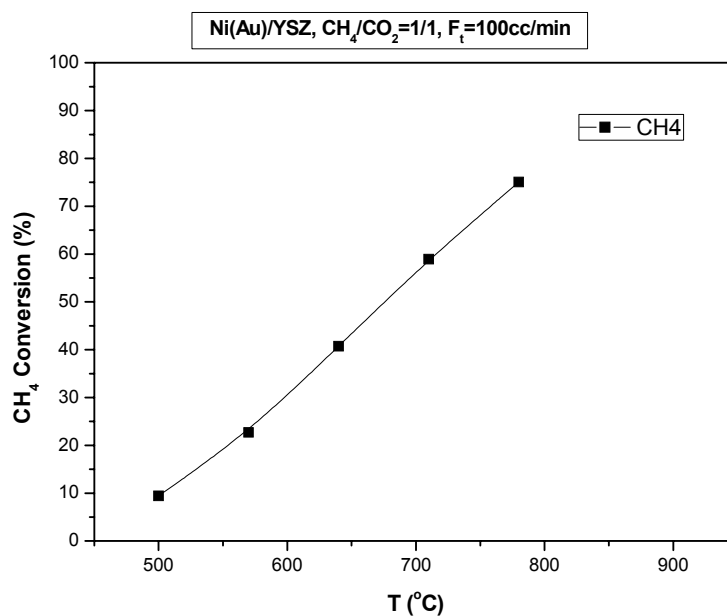
A/A	$P_{\text{CH}_4}(\text{out})$ %	$P_{\text{CO}_2}(\text{out})$ %	P_{CO} (out) %	F_t (cc/min)	T_c ($^\circ \text{C}$)	Conversion (CH_4 %)	Conversion (CO_2 %)
1	43,28	41,53	6,76	107,90	500	8,48	12,73
2	39,49	36,73	12,15	108,70	570	16,50	22,82
3	34,83	31,44	17,77	110,09	640	26,35	33,94

Η πειραματική διαδικασία διακόπηκε γιατί έσπασε ο αντιδραστήρας και δεν καταφέραμε να πάρουμε άλλες μετρήσεις. Η διαδικασία επαναλήφθηκε και τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρατίθενται στον πίνακα 3-14.

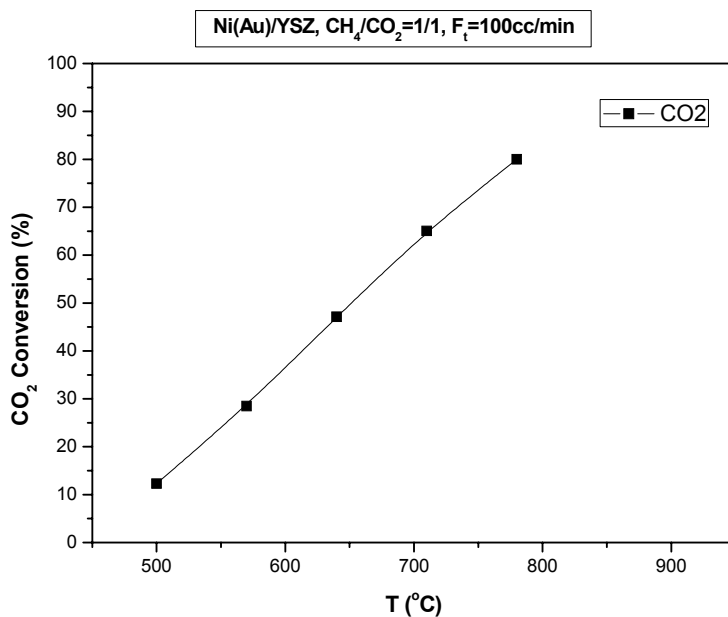
Πίνακας 3-14: Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(Au)/YSZ, όπου Ni (65% wt) και Au (1% wt), με τροφοδοσία αερίου μίγματος $CH_4/CO_2 = 47,75/47,61 \approx 1/1$ συνολικής ροής $F_t \approx 100 \text{ cc/min}$ για $T = 500-780^\circ \text{ C}$.

A/A	$P_{CH_4}(\text{out})$ %	$P_{CO_2}(\text{out})$ %	P_{CO} (out) %	F_t (cc/min)	T_c ($^\circ \text{ C}$)	Conversion (CH_4 %)	Conversion (CO_2 %)
1	43,24	41,75	6,22	105,82	500	9,44	12,31
2	36,92	34,06	14,40	110,90	570	22,68	28,46
3	28,31	25,17	23,95	122,95	640	40,71	47,13
4	19,61	16,63	33,06	135,14	710	58,93	65,07
5	11,90	9,52	40,80	153,45	780	75,08	80,00

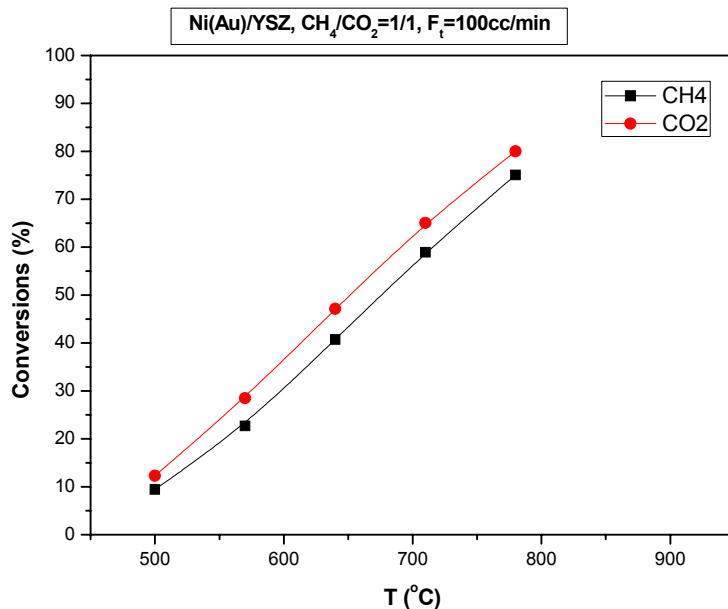
Στην συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία παρατηρήθηκε ότι ξεπερνώντας τους 800° C δεν υπήρχε ροή αερίων από τον αντιδραστήρα, ούτε καν ηλίου, οπότε και διακόπηκε η λειτουργία του.



Σχήμα 3-19: Μετατροπή CH_4 (%) κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης με καταλύτη Ni (Au)/YSZ με τροφοδοσία αερίου μίγματος $CH_4/CO_2 = 1/1$ συνολικής ροής $F_t \approx 100 \text{ cc/min}$, στο θερμοκρασιακό διάστημα $500-900^\circ \text{ C}$.



Σχήμα 3-20: Μετατροπή CO₂ (%) κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης με καταλύτη Ni (Au)/YSZ με τροφοδοσία αερίου μίγματος CH₄/CO₂ = 1/1 συνολικής ροής F_t ≈ 100 cc/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500-900° C.



Σχήμα 3-21: Μετατροπή CH₄ και CO₂ (%) κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης με καταλύτη Ni (Au)/YSZ με τροφοδοσία αερίου μίγματος CH₄/CO₂ = 1/1 συνολικής ροής F_t ≈ 100 cc/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500-900° C.

Ο καταλύτης Ni(Au)/GDC μελετήθηκε μόνο για την ισομοριακή σύσταση τροφοδοσίας σε προσομοιωμένο βιοαέριο, καθώς παρουσιάστηκαν προβλήματα κατά την πειραματική διαδικασία. Εντούτοις, παρατηρήθηκαν καλύτερα αποτελέσματα συγκριτικά με αυτά που προέκυψαν από τους προηγούμενους καταλύτες. Η 50% μετατροπή του CH₄ επιτεύχθηκε σε μικρότερη, συγκριτικά με προηγούμενες πειραματικές διαδικασίες, θερμοκρασία (680° C), ενώ η μέγιστη μετατροπή του έφτασε το 80% στους 800° C. Αντίστοιχα, η 50 % μετατροπή του CO₂ επιτεύχθηκε στους 650° C και η μέγιστη τιμή που παρατηρήθηκε ήταν 85% μετατροπή στους 800° C. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο ρυθμός μετατροπής του CO₂ ήταν μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο του CH₄.

3.1.4 Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(Au)/GDC

Πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων προκειμένου να μελετηθεί η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα σε απευθείας τροφοδοσία μιγμάτων προσομοιωμένου βιοαερίου με σύσταση CH₄/CO₂ = 1/1, και 2/1, συνολικής παροχής 100 cm³/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500 – 900° C. Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε είχε σύνθεση 65% wt Ni ενισχυμένο με Au (1% wt) και GDC. Πριν τη λειτουργία της διεργασίας της αναμόρφωσης ο καταλύτης υπεβλήθη σε αναγωγή με παροχή 10% H₂ αραιωμένο σε He στους 600° C για 1 hr, ώστε να επιτευχθεί η ενεργοποίησή του.

Κατά την πειραματική διαδικασία λήφθηκαν μετρήσεις στο θερμοκρασιακό διάστημα 500 – 900° C με βήμα 70° C, καθώς και στο θερμοκρασιακό διάστημα 800 – 500° C με βήμα 100° C για κάθε σύσταση τροφοδοσίας, οι τιμές των οποίων παρατίθενται στους πίνακες 3-15 έως 3-18 που ακολουθούν.

- Πειραματικά αποτελέσματα για μίγμα προσομοιωμένου βιοαερίου σύστασης $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1/1$

Πίνακας 3-15: Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(Au)/GDC, όπου Ni (65% wt) και Au (1% wt), με τροφοδοσία αερίου μίγματος $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 48,24/48,52 \approx 1/1$ συνολικής ροής $F_t \approx 100 \text{ cc/min}$ για $T = 500-640^\circ \text{ C}$.

A/A	$P_{\text{CH}_4}(\text{out})$ %	$P_{\text{CO}_2}(\text{out})$ %	P_{CO} (out) %	F_t (cc/min)	T_c ($^\circ \text{ C}$)	Conversion (CH_4 %)	Conversion (CO_2 %)
1	43,61	41,51	7,52	105,45	500	9,60	14,44
2	39,40	36,08	13,23	109,48	570	18,33	25,64
3	32,73	28,64	21,54	110,91	640	32,15	40,97

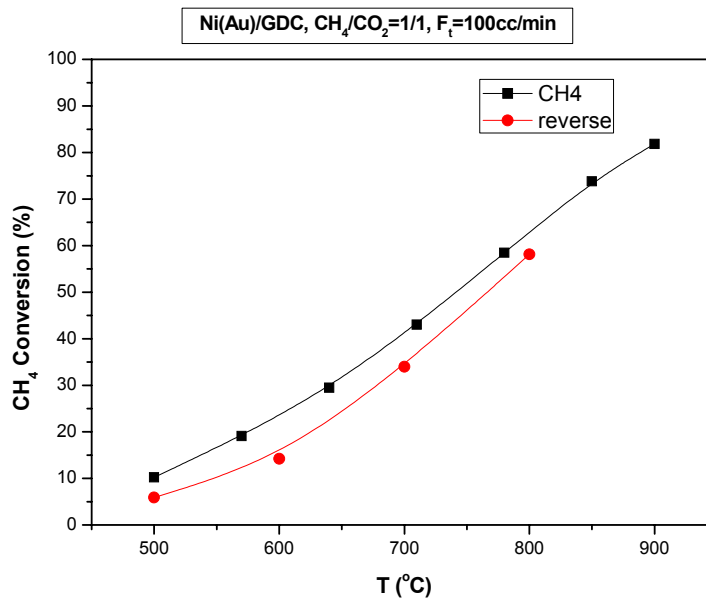
Η πειραματική διαδικασία διακόπηκε καθώς πέτρωσε ο καταλύτης, με αποτέλεσμα να μην διέρχονται αέρια από τον αντιδραστήρα. Υπήρξε επανάληψη του πειράματος, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στον πίνακα 3-16 που ακολουθεί.

Πίνακας 3-16: Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(Au)/GDC, όπου Ni (65% wt) και Au (1% wt), με τροφοδοσία αερίου μίγματος $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 48,51/48,64 \approx 1/1$ συνολικής ροής $F_t \approx 100 \text{ cc/min}$ για $T = 500-900^\circ \text{ C}$.

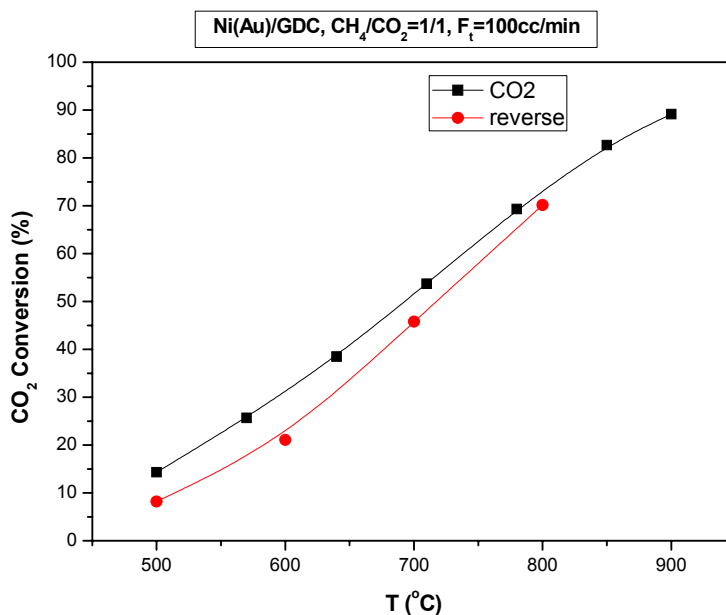
A/A	$P_{\text{CH}_4}(\text{out})$ %	$P_{\text{CO}_2}(\text{out})$ %	P_{CO} (out) %	F_t (cc/min)	T_c ($^\circ \text{ C}$)	Conversion (CH_4 %)	Conversion (CO_2 %)
1	43,54	41,66	6,97	105,10	500	10,24	14,35
2	39,24	36,14	13,01	107,30	570	19,11	25,70
3	34,19	29,92	19,98	112,99	640	29,52	38,49
4	27,63	22,53	28,37	122,95	710	43,05	53,68
5	20,14	14,91	36,55	136,05	780	58,48	69,35
6	12,71	8,43	42,89	156,66	850	73,80	82,67
7	8,79	5,28	45,87	170,45	900	81,88	89,14

Πίνακας 3-17: Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(Au)/GDC, όπου Ni (65% wt) και Au (1% wt), με τροφοδοσία αερίου μίγματος $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 48,51/48,64 \approx 1/1$ συνολικής ροής $F_t \approx 100 \text{ cc/min}$ για $T = 800-500^\circ \text{ C}$.

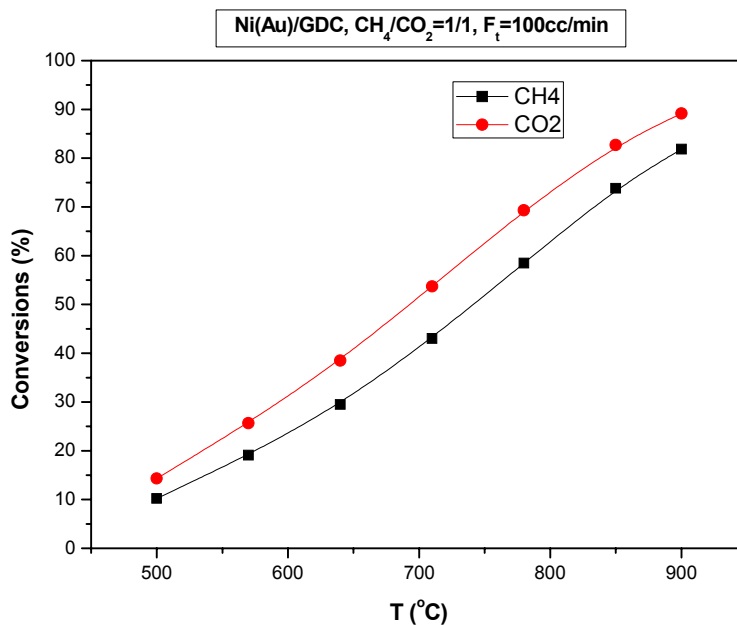
A/A	$P_{\text{CH}_4}(\text{out})$ %	$P_{\text{CO}_2}(\text{out})$ %	P_{CO} (out) %	F_t (cc/min)	T_c ($^\circ \text{ C}$)	Conversion (CH_4 %)	Conversion (CO_2 %)
1	20,30	14,50	37,36	139,86	800	58,15	70,19
2	32,01	26,36	24,46	118,58	700	34,01	45,81
3	41,62	38,40	10,56	106,57	600	14,20	21,05
4	45,65	44,62	3,38	103,80	500	5,89	8,20



Σχήμα 3-22: Μετατροπή CH₄ (%) κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης με καταλύτη Ni (Au)/GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος CH₄/CO₂ = 1/1 συνολικής ροής F_t ≈ 100 cc/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500-900° C.



Σχήμα 3-23: Μετατροπή CO₂ (%) κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης με καταλύτη Ni (Au)/GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος CH₄/CO₂ = 1/1 συνολικής ροής F_t ≈ 100 cc/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500-900° C.



Σχήμα 3-24: Μετατροπή CH₄ και CO₂ (%) κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης με καταλύτη Ni (Au)/GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος CH₄/CO₂ = 1/1 συνολικής ροής $F_t \approx 100$ cc/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500-900° C.

Όπως παρατηρείται, και ο καταλύτης Ni (Au)/GDC, όπως και ο Ni (Au)/YSZ, παρουσιάζει πολύ καλά αποτελέσματα. Για την ισομοριακή σύσταση τροφοδοσίας με βιοαέριο η μετατροπή του CH₄ έφτασε το 50% στους 720° C, ενώ η μέγιστη τιμή αυτής άγγιξε το 80% στους 900° C. Αντίστοιχα, η μετατροπή του CO₂ έφτασε το 50% στους 680° C, ενώ η μέγιστη τιμή (90%) σημειώθηκε στους 900° C. Στην συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία προέκυψαν ικανοποιητικότεροι ρυθμοί μετατροπής για CH₄ και CO₂ στο θερμοκρασιακό διάστημα 500 – 900° C από ότι στο αντίστροφο. Τέλος, παρατηρήθηκε μεγαλύτερος ρυθμός μετατροπής του CO₂ από αυτόν του CH₄.

- Πειραματικά αποτελέσματα για μίγμα προσομοιωμένου βιοαερίου σύστασης $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 2/1$

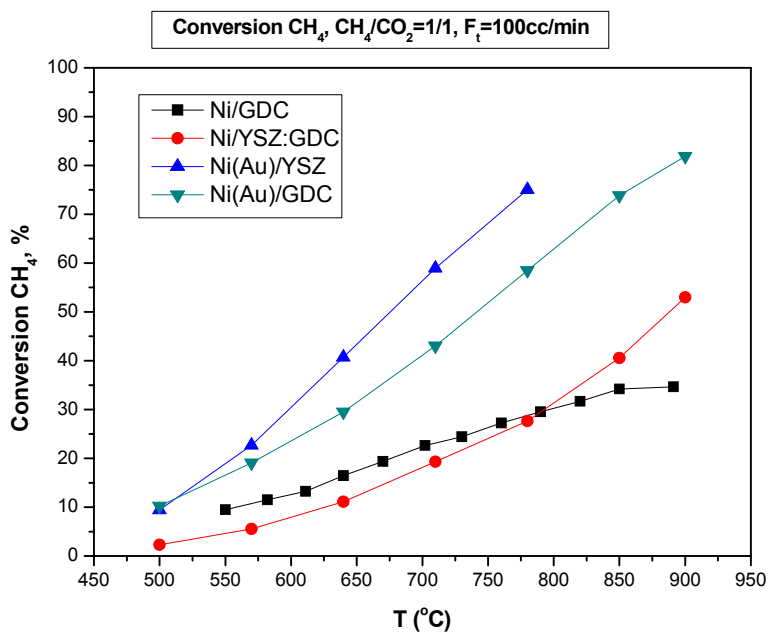
Πίνακας 3-18: Πειραματικά αποτελέσματα καταλύτη Ni(Au)/GDC, όπου Ni (65% wt) και Au (1% wt), με τροφοδοσία αερίου μίγματος $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 64,27/30,44 \approx 2/1$ συνολικής ροής $F_t \approx 100 \text{ cc/min}$ για $T = 500-640^\circ \text{ C}$.

A/A	$P_{\text{CH}_4}(\text{out})$ %	$P_{\text{CO}_2}(\text{out})$ %	P_{CO} (out) %	F_t (cc/min)	T_c ($^\circ \text{C}$)	Conversion (CH_4 %)	Conversion (CO_2 %)
1	61,72	27,24	3,69	102,56	500	3,97	10,51
2	57,38	23,39	8,05	103,30	570	10,72	23,16
3	51,93	18,95	13,40	105,30	640	19,20	37,75

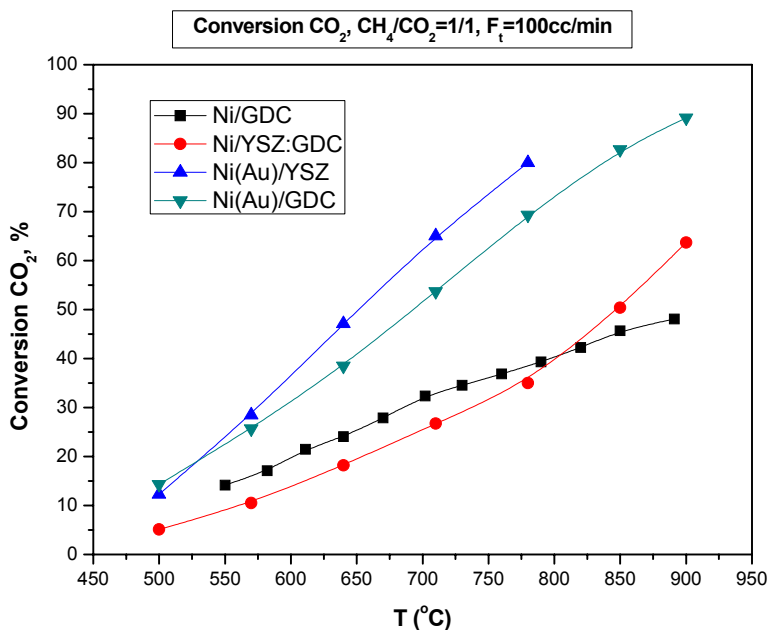
Η πειραματική διαδικασία διακόπηκε γιατί έσπασε ο αντιδραστήρας.

3.1.5 Σύγκριση αποτελεσμάτων

Στις πειραματικές διαδικασίες που προαναφέρθηκαν μελετήθηκε η συμπεριφορά τεσσάρων καταλυτών βασισμένων στο Ni υπό τροφοδοσία προσομοιωμένου μίγματος βιοαερίου με αναλογία CH_4/CO_2 ίση με 1/1, 1/2 και 2/1, με σκοπό την ανάδειξη του καλύτερου καταλύτη για την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του CH_4 . Τα αποτελέσματα των καταλυτικών δοκιμών για τα πειράματα που διεξήχθησαν παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στα διαγράμματα 3-25 και 3-26, που παρατίθενται στη συνέχεια. Τα τελευταία αναφέρονται μόνο για την τροφοδοσία του εκάστοτε αντιδραστήρα με προσομοιωμένο βιοαέριο ισομοριακής σύστασης, μιας που δεν κατέστη δυνατόν να διεξαχθούν πειράματα για όλες τις συστάσεις τροφοδοσίας.



Σχήμα 3-25: Συγκριτικό διάγραμμα μετατροπής CH_4 (%) κατά την διεργασία τους ξηρής αναμόρφωσης με τους καταλύτες Ni/GDC, Ni/YSZ:GDC, Ni(Au)/YSZ και Ni(Au)/GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1/1$ συνολικής ροής $F_t \approx 100$ cc/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500-900° C.



Σχήμα 3-26: Συγκριτικό διάγραμμα μετατροπής CO_2 (%) κατά την διεργασία τους ξηρής αναμόρφωσης με τους καταλύτες Ni/GDC, Ni/YSZ:GDC, Ni(Au)/YSZ και Ni

(Au)/GDC με τροφοδοσία αερίου μίγματος $CH_4/CO_2 = 1/1$ συνολικής ροής $F_t \approx 100$ cc/min, στο θερμοκρασιακό διάστημα $500-900^\circ C$.

Τα αποτελέσματα των καταλυτικών δοκιμών δείχνουν ότι το είδος του υποστρώματος διαδραματίζει πολύ μεγάλη σημασία για την αποτελεσματικότητα του καταλύτη. Παρατηρείται, λοιπόν, ότι όσον αφορά το ρυθμό μετατροπής του CH_4 , ο καταλύτης Ni(Au)/YSZ (με 65% wt Ni και 1% wt Au) με τροφοδοσία προσομοιωμένου βιοαερίου σύστασης CH_4 /CO_2 ίση με 1/1, είναι ο πιο δραστήσιμος από τους υπόλοιπους καταλύτες, ενώ οι καταλύτες που δεν είναι υποστηριγμένοι με Au, εμφανίζουν σαφώς μικρότερη δραστηριότητα. Ο καταλύτης Ni(Au)/GDC (με 65% wt Ni και 1% wt Au) είναι ο δεύτερος καλύτερος σε δραστηριότητα, με αποτελέσματα ρυθμού μετατροπής για το CH_4 που πλησιάζουν αρκετά αυτά που δίνει ο καταλύτης Ni(Au)/YSZ. Επομένως, η παρουσία του Au ενισχύει την δραστηριότητα των βασισμένων στο Ni καταλυτών όσον αφορά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του CH_4 . Αντίστοιχα συμπεράσματα εξάγουμε και από το διάγραμμα που αποτυπώνει τον ρυθμό μετατροπής του CO_2 .

3.2 Συμπεράσματα

Όπως προαναφέρθηκε, τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις καταλυτικές δοκιμές που διεξήχθησαν έδειξαν το σημαντικό ρόλο που διαδραματίζει στην ουσία το είδος του υποστρώματος για την αποτελεσματικότητα του καταλύτη.

Η επίδραση του υποστρώματος μπορεί να οφείλεται στην διασπορά του Ni σε κάθε υπόστρωμα, στην βασικότητα του υποστρώματος, στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ υποστρώματος και Ni ή ακόμα και στο σχηματισμό δύσκολα αναγόμενων ειδών Ni. Παλαιότερες μελέτες έδειξαν ότι η αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του Ni αυξάνει τη δυνατότητα παροχής ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του μετάλλου σε κάποιο LUMO του CH_4 , ώστε να ενεργοποιεί την διάσπαση του δεσμού C – H.

Στην διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του CH_4 με CO_2 παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη Au (1% wt) στους καταλύτες που είναι βασισμένοι στο Ni μεταβάλλει σημαντικά την δραστηριότητα. Συγκεκριμένα, εκ των δύο προωθημένων με Au καταλυτών, Ni (Au)/YSZ και Ni (Au)/GDC, ο πρώτος αναδείχθηκε ως ο δραστηριότερος και άρα ο καταλληλότερος για την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του CH_4 με CO_2 .

Όσον αφορά τους μη προωθημένους με Au καταλύτες, δηλαδή Ni/GDC και Ni/YSZ:GDC (με 65% wt Ni και YSZ:GDC = 4/1), οι πιο ικανοποιητικοί ρυθμοί

μετατροπής για CH₄ και CO₂ επιτυγχάνονται στην περίπτωση τροφοδοσίας του αντιδραστήρα με προσομοιωμένο βιοαέριο σύστασης CH₄/CO₂= 1/2.

Το θερμοκρασιακό διάστημα διεξαγωγής των πειραμάτων (500 – 900° C) διαδραμάτισε σημαντικό ρόλο, καθώς παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας είχε ως επακόλουθο την αύξηση των ρυθμών μετατροπής CH₄ και CO₂. Τέλος, κατά τις πειραματικές διαδικασίες στο αντίστροφο θερμοκρασιακό διάστημα (900 – 500° C) τα αποτελέσματα έδειξαν ικανοποιητική αναπαραγωγή των πειραματικών αποτελεσμάτων, ενώ αξίζει να σημειωθεί πως στην περίπτωση των καταλυτών Ni/GDC και Ni/YSZ:GDC για τροφοδοσία προσομοιωμένου βιοαερίου με αναλογίες CH₄ /CO₂ = 1/2 και 2/1 προέκυψαν πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά τους ρυθμούς μετατροπής CH₄ και CO₂.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 41 (1999) p.1
- [2] T. Inui, *Appl. Organometal. Chem.* 15 (2001) p.87
- [3] Y.H. Hu, E.Ruckenstein, *Adv. Catal.*, 48 (2004) p.297
- [4] C.H. Kroll, H. M. Swann, S. Lancombe, C. Mirodatos, *J. Catal.* 164 (1997) p.387
- [5] I.V. Yentekakis, Y. Jiang, M. Makri and C.G. Vayenas, *Ionics*, 1 (1995) p.286
- [6] “Fuel Cell and Batteries”, Commission of the European Communities, Brussels, 1991
- [7] “Ατμοσφαιρική Ρύπανση”, Ιωάννης Β. Γεντεκάκης, Εκδόσεις Τζιόλα, 1999
- [8] Ashcroft, A.T., Cheetham, A.K., Green, M.L.H., Vernon, P.D.F., *Nature* 352 (1991) p.225
- [9] Erdohelyi, A., Cserenyi, J., Papp, E., Solymosi, F., *Appl. Catal.* 108 (1994) p.205
- [10] Rostrup – Nielsen, J.–R., Bak Hansen, J.–H., *J. Catal.* 144 (1993) p.38
- [11] M. Levy, R. Levitan, H. Rosin, R. Rubin, *Solar Energy* 50 (1993) p.179
- [12] A.M. Gadalla, M.E. Sommer, *Chem. Eng. Sci.* 44 (1989) p.2825
- [13] L.M. Aparicio, *J. Catal.* 165 (1997) p.262
- [14] V.A. Tsipouriani, A.M. Efsthathiou, Z.L. Zhang, X.E. Verykios, *Catal. Today* 21 (1994) p.579
- [15] V. Tsipouriani, X. Verykios, *Catal. Today* 64 (2001) p.83
- [16] Fisher F., Tropsch H., *Brennst. Chem.* 1928, p.3
- [17] Tenner S., *Hydrocarbon Process* 1985, p.64
- [18] Sodesawa T., Dobaschi A., Nozaki F., *React. Kinet. Catal. Lett.* 1979, p.12
- [19] Schubert TA., *Sol. Energy* 1980, p.24
- [20] Gadalla AM., Bower B., *Chem. Eng. Sci.* 1988, p.43
- [21] Rostrup – Nielsen JR., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1988, p.36
- [22] Gadalla AM., Sommer ME., *Chem. Eng. Sci.* 1989, p.44
- [23] Yamazaki O., Nozaki T., Omata K., Fujimoto K., *Chem. Lett.* 1992, 1953
- [24] Richardson JT., Paripatyadar SA., *Appl. Catal.* 1990, p.61
- [25] Solymosi F., Kutson G., Erdohelyi A., *Catal. Lett.* 1991, p.11

- [26] Erdohelyi a., Cserenyi J., Solymosi F., J. Catal. 1993, p.141
- [27] Rostrup – Nielsen JR., Back Hansen J-H., J. Catal. 1993, p.38
- [28] Erdohelyi A., Cserenyi J., Solymosi F., Appl. Catal. A. 1994, p.108
- [29] Nakamura J., Akkawa K., Sato K., Uchijima T., J. Jpn. Pet. Inst. 1993, p.36
- [30] Nakamura J., Akkawa K., Sato K., Uchijima T., Catal. Lett. 1994, p.25
- [31] Tsipouriani VA., Efstathiou AM., Zhang ZL., Verykios XE., Catal. 1996, p.51
- [32] Zhang ZL., Tsipouriani VA., Efstathiou AM., Verykios XE., J. Catal. 1996, p.51
- [33] Efstathiou AM., Kladi A., Tsipouriani VA., Verykios XE., J. Catal. 1996, p.64
- [34] Rudnitskii LA., Solboleva TN., Alekseev AM., React. Kinet. Catal. Lett. 1984, p.26
- [35] Zhang ZL., Verykios XE., Catal. Today 1994, p.21
- [36] V.V. Gal' vita, V.D. Belayaev, V.N. Parmon and N.A. Sobyenin, Catalysis Letters, 39 (1996) p.209
- [37] I.V. Yentekakis, S. Neophytides, A.C. Kaloyannis and C.G. Vayenas, The Electrochem. Society Inc., 93-4 (1993) p.904
- [38] I.V. Yentekakis, Y. Jiang, M. Makri and C.G. Vayenas, Ionics, 1 (1995) p.286
- [39] A.L. Larentis, N. Solange de Resende, V.M. Martins Salim, J.C. Pinto, Applied Catalysis, 2001, p.211-224
- [40] F. Pompeo, N.N. Nichio, O.A. Ferreti, D. Resasco, International Journal of Hydrogen Energy 30, 2005, p.1399-1405
- [41] J. Wei, E. Iglesia, Journal of Catalysis 224, 2004, p.370-383
- [42] Z. Zhang, X.E. Verykios, Applied Catalysis A, 1996, p.109-133
- [43] J.R.H. Ross, Catalysis Today 100, 2005, p.151-158
- [44] S. Assabumrungrat, N. Laosiripojana, P. Piroolerkgul, Journal of Power Sources 159, 2006, p.1274-1282
- [45] M.L. Ferreira, N.N. Nichio, O.A. Ferreti, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 202, 2003, p.1997-213
- [46] K. Ke, A. Gunji, H. Mori, S. Tsuchida, H. Takahashi, K. Ukai, Y. Mizutani, H. Sumi, M. Yokoyama, K. Waki, Solid State Ionics 177, 2006, p.541-547

- [47] J. Macek, B. Novosel, M. Marinsek, *Journal of the European Ceramic Society* 27, 2007, p.487-491
- [48] K. Kendall, C.M. Finnerty, G. Saunders, J.T. Chung, *Journal of Power Sources* 106, 2002, p.323-327
- [49] S. Georges, G. Parrour, M. Henault, J. Fouletier, *Solid State Ionics* 177, 2006, p.2109-2112
- [50] A. Shamsi, *Applied Catalysis A: General* 277, 2004, p.23-30
- [51] S.C. Singhal, K. Kendall, Elsevier Ltd, 2003
- [52] L.M. Aparicio, *Journal of Catalysis* 165, 1997, p.262-274
- [53] R.J. Gorte, J.M. Yohs, S. McIntosh, *Solid State Ionics* 175, 2004, p.1-6
- [54] W. Zhu, C. Xia, J. Fan, R. Peng, G. Meng, *Journal of Power Sources* 160, 2006, p.897-902
- [55] W. Wang, S.P. Jiang, A.I.Y. Tok, L. Luo, *Journal of Power Sources* 159, 2006, p.68-72
- [56] R. Kikuchi, N. Koashi, T. Matsui, K. Eguchi, T. Norby, *Journal of Alloys and Compounds* 408-412, 2006, p.622-627
- [57] T. Hibino, A. Hashimoto, M. Yano, M. Suzuki, M. Sano, *Electrochimica Acta* 48, 2003, p.2531-2537
- [58] C.M. Finnerty, N.J. Coe, R.H. Cunningham, R.M. Ormerod, *Catalysis Today* 46, 1998, p.137-145
- [59] J.T. Richardson, S.A. Paripatyadar, *Applied Catalysis* 61, 1990, p.293-309
- [60] F. Barrai, T. Jackson, N. Whitmore, M.J. Castaldi, *Catalysis Today* 129, 2007, p.391-396