

# ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

## Εργαστήριο Χημικής Μηχανικής

Νικόλαος Χαρισίου,  
Επικ. καθηγητής  
[ncharisiou@uowm.gr](mailto:ncharisiou@uowm.gr)





# 5<sup>η</sup> Άσκηση

## Ξηρή Αναμόρφωση Βιοαερίου

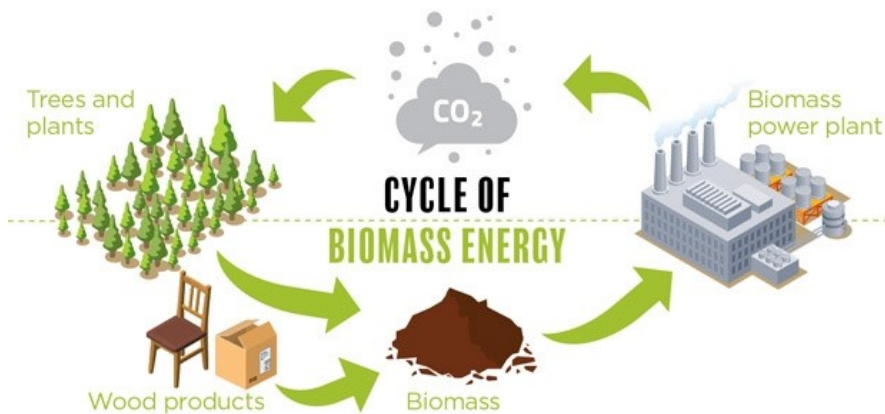
# Εισαγωγή



Τα ορυκτά καύσιμα έχουν δημιουργήσει πλούτο και συνετέλεσαν στην αύξηση του βιοτικού επιπέδου.

Δυστυχώς, το τίμημα από τη διαρκώς αυξανόμενη κατανάλωσή τους είναι η σημαντική υποβάθμιση του περιβάλλοντος, οι αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και οι εφιαλτικές επιπτώσεις στον πλανήτη από το φαινόμενο του θερμοκηπίου.

**Συνεπώς**, η απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα επικεντρώνεται στη διεύθυνση των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ) στο παγκόσμιο ενεργειακό ισοζύγιο και στην προσπάθεια αυτή πρωτοστατεί η Ευρωπαϊκή Ένωση και τα κράτη μέλη της.

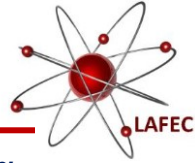


Οι ήπιες μορφές ενέργειας (ή **ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ)**, ή νέες πηγές ενέργειας, ή πράσινη ενέργεια) είναι μορφές εκμεταλλεύσιμης ενέργειας που προέρχονται από διάφορες φυσικές διαδικασίες, όπως ο άνεμος, η γεωθερμία και άλλες.

Ανάμεσα στα διαφορετικά συστήματα ΑΠΕ, η αξιοποίηση της βιομάζας μέσω των βιοκαυσίμων κρίνεται ως ελκυστική εναλλακτική λύση για την παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας ή/και χρήσιμων χημικών.

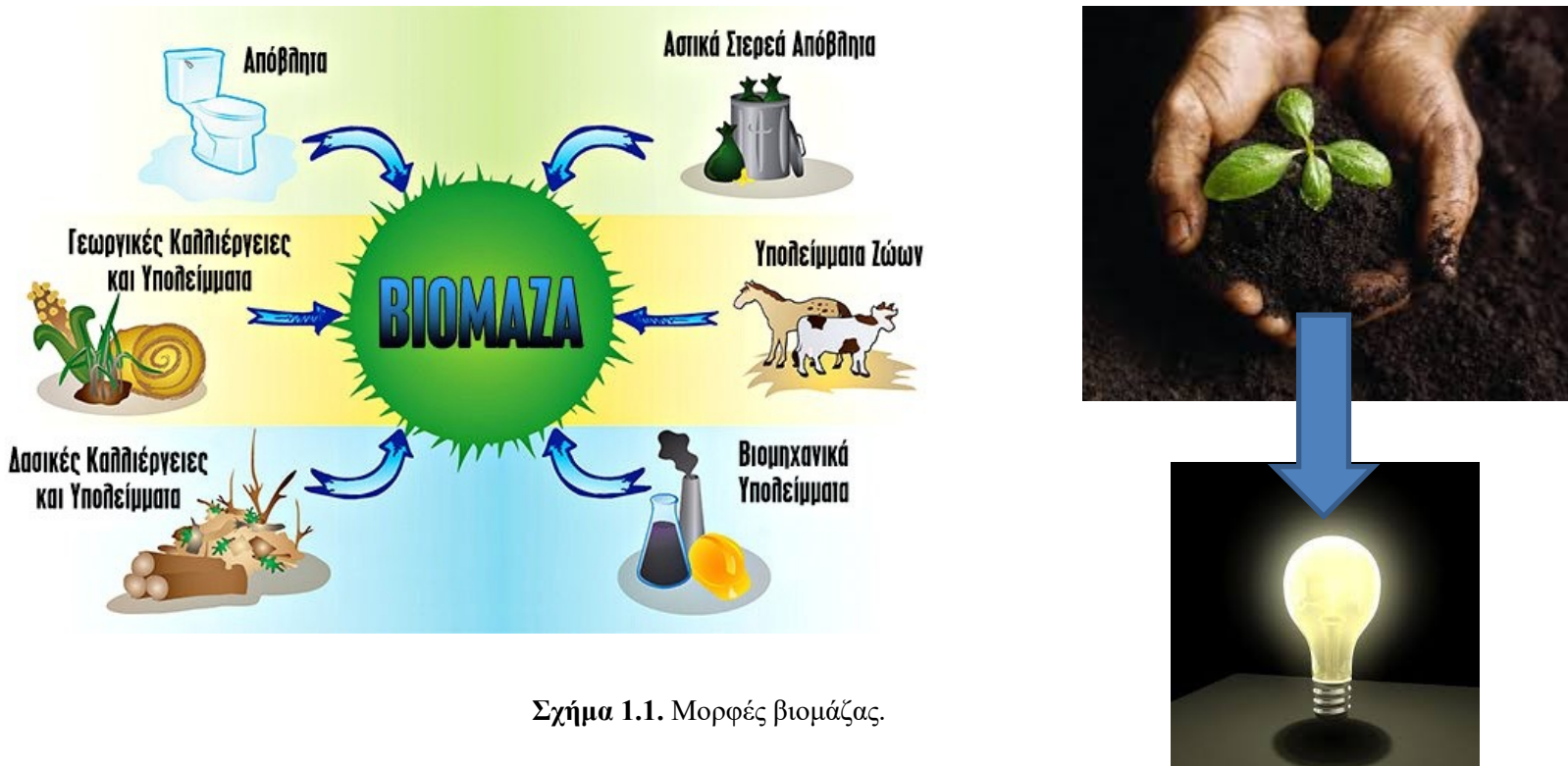


# Βιομάζα (1/2)



Ως βιομάζα ορίζεται το σύνολο της ύλης που προέρχεται από τα οργανικά απόβλητα δηλαδή τα υλικά που προέρχονται άμεσα ή έμμεσα από τη φυτική ή τη ζωική ύλη, από φυτικές ύλες, από φυσικά οικοσυστήματα ή από ενεργειακές καλλιέργειες καθώς και από υπολείμματα της εκμετάλλευσής τους, τα υποπροϊόντα της δασικής, γεωργικής, κτηνοτροφικής και αλιευτικής καλλιέργειας αλλά και τα βιολογικής προέλευσης υπολείμματα των αστικών απορριμμάτων.

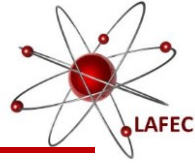
Συγκεντρώνοντας τα πλεονεκτήματα της χρήσης της βιομάζας, έχει τη δυνατότητα να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην παγκόσμια αγορά στον τομέα της ενέργειας, καθώς:



Σχήμα 1.1. Μορφές βιομάζας.



## Βιομάζα (2/2)



- Είναι ανανεώσιμη πηγή ενέργεια οπότε μπορεί να συζητηθεί και ως ανεξάντλητη.
- Η παραγωγή και η χρήση της δεν ρυπαίνει το περιβάλλον με τοξικές ουσίες, αφού τα προϊόντα της καύσης της είναι το νερό και το CO<sub>2</sub> το οποίο δεν ρυπαίνει την ατμόσφαιρα λόγο μηδενικού ανθρακικού αποτυπώματος.
- Βρίσκει λύση στο πρόβλημα των σκουπιδιών των μεγαλουπόλεων αφού πρώτα έχει γίνει διαχωρισμός του οργανικού κλάσματος στην πηγή των σκουπιδιών.
- Σύντομη απόσβεση κεφαλαίου επένδυσης διότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν τωρινές εγκαταστάσεις εκμετάλλευσης των ορυκτών καυσίμων.
- Οι πηγές δημιουργίας της βιομάζας βρίσκονται παντού στον πλανήτη και σε αφθονία και όχι σε συγκεκριμένες περιοχές όπως συμβαίνει με τα ορυκτά καύσιμα.

### Αξίζει να σημειωθεί !!!

- Η στροφή προς τη βιομάζα ενδυναμώνει τις τοπικές κοινωνίες λόγο της απεξάρτησης κατά ένα ποσοστό από τα ορυκτά καύσιμα, δημιουργώντας παράλληλα νέες θέσεις εργασίας.



Σχήμα 1.2.  
Ροκανίδια ως  
βιομάζα





# Τεχνολογίες Ενεργειακής Αξιοποίησης Βιομάζας



Σχήμα 1.3. Τεχνολογίες Ενεργειακής Αξιοποίησης Βιομάζας.

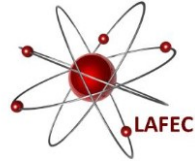
Η μέθοδος της επεξεργασίας αναλύεται μέσω των παρακάτω τεχνολογιών:

- **Θερμική επεξεργασία της βιομάζας:** Δυνατότητα εισαγωγής σε μονάδες καύσης για την εκμετάλλευση του θερμικού περιεχομένου. Ωστόσο θα μπορούσε να υπάρξει και συνδυασμένη καύση με ορυκτά καύσιμα μειώνοντας το ποσοστό των ορυκτών καυσίμων στο τελικό μείγμα καυσίμου.
- **Η βιο-αποικοδόμηση της βιομάζας** παράγει αέριο καύσιμο (**βιοαέριο**) το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας σε μηχανές εσωτερικής καύσης.
- **Φυσική ή χημική επεξεργασία της βιομάζας** οδηγεί στην παραγωγή υγρών βίο-καυσίμων. Η καύση της βιομάζας και των προϊόντων της που προέρχονται από φυσική ή και χημική επεξεργασία χωρίς να έχουν υποστεί καμία περαιτέρω επεξεργασία δεν συνεισφέρουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Σε βιομηχανικές μονάδες χρησιμοποιούνται ποσότητες βιομάζας σαν καύσιμη ύλη προερχόμενες από δασικά και αγροτικά υπολείμματα, προϊόντα ενεργειακών καλλιεργειών και στερεά αστικά απορρίμματα.



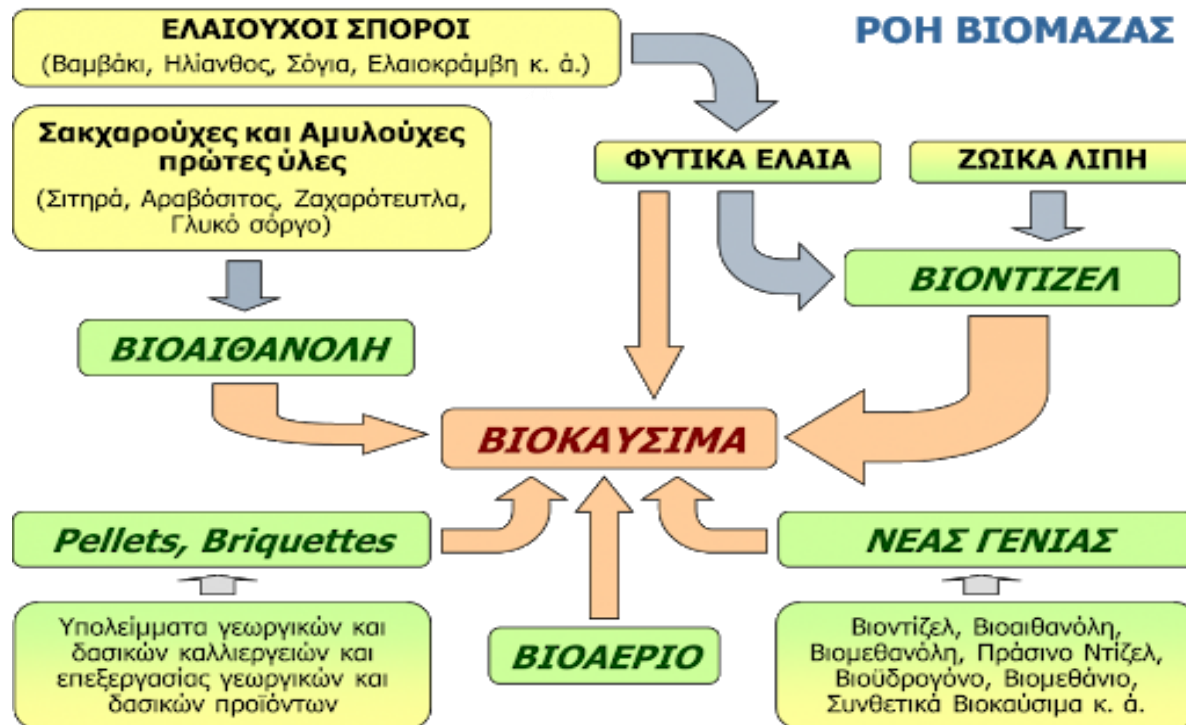
# Εναλλακτικά καύσιμα → Βιοκαύσιμα



Με τον όρο «εναλλακτικά καύσιμα» αναφερόμαστε σε καύσιμα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν αυτούσια ή ως μείγματα με συμβατικά καύσιμα σε κινητήρες εσωτερικής καύσης για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών, κυρίως στον τομέα των μεταφορών.

Η βασική διαφορά που έχουν με τα ορυκτά καύσιμα είναι ότι η παραγωγή των βιοκαυσίμων και η χρήση τους στηρίζεται σε διαδικασίες φιλικές προς το περιβάλλον.

Στα εναλλακτικά καύσιμα εντάσσονται και τα «βιοκαύσιμα» τα οποία αναφέρονται σε οποιοδήποτε αέριο ή υγρό καύσιμο που προέρχεται από διάφορες μεθόδους επεξεργασίας της βιομάζας και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον τομέα των μεταφορών και γενικά στην παραγωγή ενέργειας, συγκεντρώνοντας έτσι όλα τα πλεονεκτήματα της.



Σχήμα 1.4. Διάγραμμα ροής χρήσης της βιομάζας.



## Βιοκαύσιμα (1/2)

Τα πιο γνωστά βιοκαύσιμα που κυριαρχούν περιγράφονται παρακάτω:

**Βιοαιθανόλη:** Περιγράφεται ως η αιθανόλη που παράγεται από βιομάζα ή από το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα αποβλήτων, για χρήση ως βιοκαύσιμο. Η βιοαιθανόλη μπορεί να παραχθεί σε μεγάλες ποσότητες από την βιομάζα. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα που έχει η συγκεκριμένη αλκοόλη έναντι των συμβατικών καυσίμων είναι ότι παρουσιάζεται ως ουδέτερη όσον αφορά το αποτύπωμα σε CO<sub>2</sub>, καθώς το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται κατά τη διεργασία καύσης της έχει ήδη καταναλωθεί για την ανάπτυξη της βιομάζας και άρα είναι ένας κλειστός κύκλος ανθρακικού αποτυπώματος. Επιπρόσθετα, η βιοαιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε σταθερές αλλά και σε κινητές εφαρμογές.



**Βιομεθανόλη:** Παράγεται από βιομάζα, για χρήση ως βιοκαύσιμο. Η διεργασία παραγωγής της βιομεθανόλης περιλαμβάνει αεριοποίηση της βιομάζας, σχηματίζοντας ένα αέριο μείγμα που αποτελείται από υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα και έχει ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών.

Η βιομεθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε συμβατικούς κινητήρες εσωτερικής καύσης πραγματοποιώντας μικρές τροποποιήσεις.



# Βιοκαύσιμα (2/2)



Βιοκαύσιμο που κυριαρχεί στον τομέα παραγωγή ενέργειας είναι:

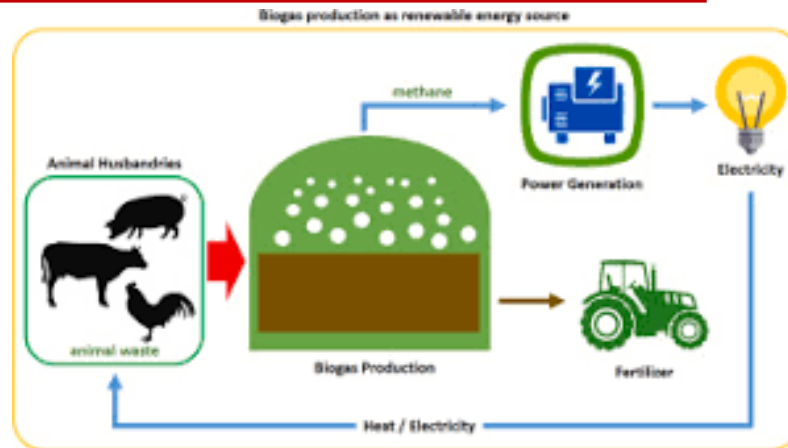
**Βιοαέριο:** Περιγράφεται ως το αέριο καύσιμο που παράγεται από τη βιομάζα ή από το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων, το οποίο μπορεί να καθαριστεί ή/και να αναβαθμιστεί σε ποιότητα φυσικού αερίου, για χρήση ως βιοκαύσιμο στον οικιστικό τομέα, στη βιομηχανία, για παραγωγή ενέργειας και στον τομέα των μεταφορών.

Το βιοαέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) σε συγκεντρώσεις από 55 έως 70% και το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) σε συγκεντρώσεις από 30 έως 45%. Επίσης περιέχει υπολείμματα ποσοτήτων άλλων αερίων, όπως το άζωτο, το υδρογόνο, η αμμωνία και το υδρόθειο. **Η θερμογόνος δύναμή του κυμαίνεται από 20 έως 25 MJ m<sup>-3</sup>.**

Το βιοαέριο μπορεί να τροφοδοτήσει μηχανές εσωτερικής καύσης, καυστήρες αερίου ή αεριοστροβίλους για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας, ενώ μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο μεταφορών, μετά τη διαδικασία του καθαρισμού, δηλαδή την απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . **Τέλος μπορεί να αναβαθμιστεί σε βιο-μεθάνιο μέσω της απομάκρυνσης του διοξειδίου του άνθρακα.**



Σχήμα 1.5. Μονάδα βιοαερίου.



Σχήμα 1.6. Παραγωγή βιοαερίου.

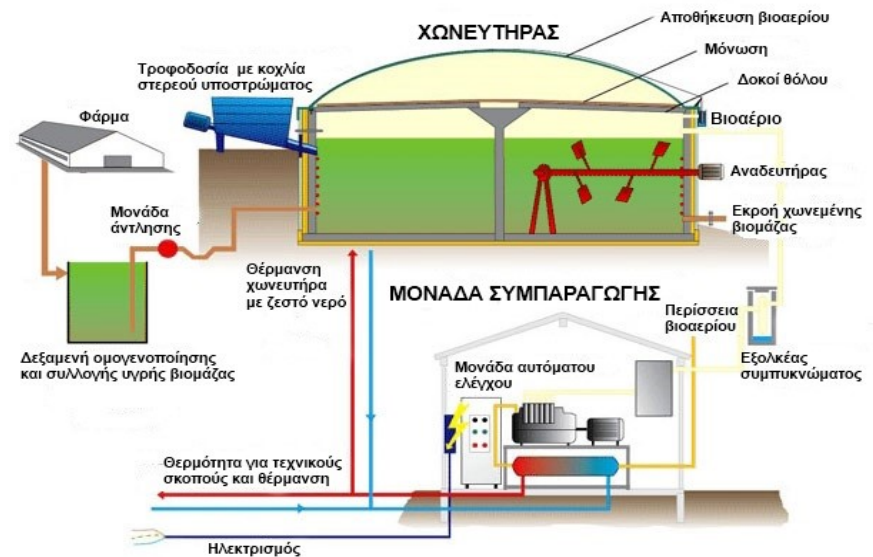


# Παραγωγή βιοαερίου

Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης είναι η μετατροπή των οργανικών στερεών υπολειμμάτων, υπό αναερόβιες συνθήκες και με βιολογικές διεργασίες, σε μια ποικιλία τελικών προϊόντων, μεταξύ των οποίων τα **αέρια του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα (αέρια του θερμοκηπίου)**. Η αναερόβια χώνευση των ζωικών αποβλήτων αποκτά συνεχώς ως διεργασία όλο και περισσότερο ενδιαφέρον, τόσο λόγω της **ενεργειακής αξιοποίησης του παραγόμενου βιοαερίου**, αλλά και λόγω της ορθότερης διαχείρισης των κτηνοτροφικών μονάδων.

Στην Ελλάδα πραγματοποιούνται νέες επενδύσεις σε μονάδες παραγωγή ενέργειας χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη κτηνοτροφικά απόβλητα για την παραγωγή βιοαερίου. Επίσης, είναι σημαντικό να τονιστεί εδώ ότι η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης χρησιμοποιείται για τη σταθεροποίηση της πρωτοβάθμιας και της δευτεροβάθμιας ιλύος, σε μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Το βιοαέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην **συνδυασμένη παραγωγή θερμότητας και ενέργειας**. Η απόδοση της μετατροπής ενέργειας είναι γενικά υψηλή και ίσως φτάνει περίπου το **30 - 40% σε ηλεκτρική ενέργεια και το 50% σε θερμότητα**, κάτι που εξαρτάται από το μέγεθος της εγκατάστασης και την τεχνολογία μετατροπής.



Σχήμα 1.7. Μονάδα βιοαερίου.

Ωστόσο το **βιοαέριο**, έπειτα από τον καθαρισμό του ή/και την αναβάθμισή του μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης ως **βιο-μεθάνιο στον τομέα των μεταφορών**, ενώ την τελευταία δεκαετία έντονες **ερευνητικές προσπάθειες** από διάφορες ερευνητικές ομάδες σε όλο τον κόσμο αναφέρουν την δυνατότητα **χρήση του βιοαερίου στην παραγωγή ανανεώσιμου υδρογόνου**.



# Αξιοποίηση βιοαερίου



Αγροτική  
βιομάζα

Βιοαέριο  
 $\text{CH}_4/\text{CO}_2$



Παραγωγή ηλεκτρικής  
ενέργειας



Καινοτόμες  
καταλυτικές  
διεργασίες



Ανανεώσιμο  
 $\text{H}_2$

Ανανεώσιμο  
 $\text{C}_2\text{H}_4$



Χημικά  
προϊόντα  
ή/και πλαστικά

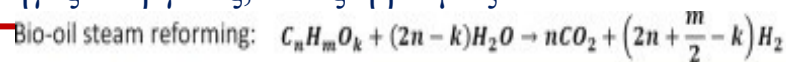


# Αντίδραση αναμόρφωσης

## Γενικά

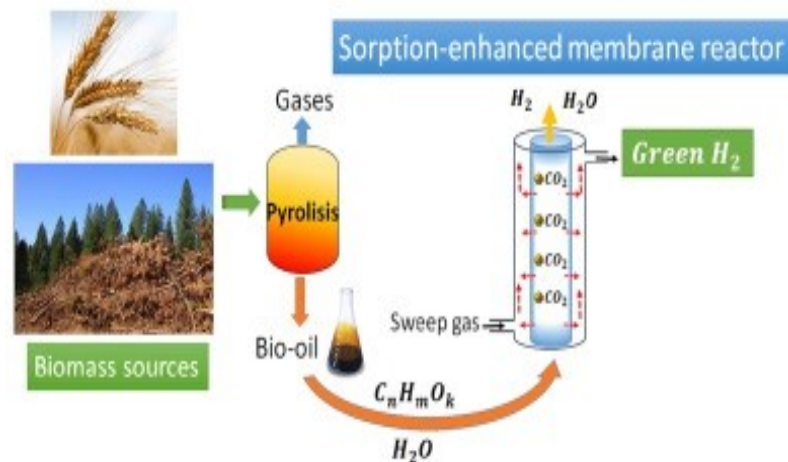
Η αντίδραση της αναμόρφωσης βρίσκει σήμερα εμπορική εφαρμογή, κυρίως στην χημική βιομηχανία, ως στάδιο διάφορων διεργασιών.

Τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον για την παραγωγή ανανεώσιμου υδρογόνου ως καύσιμο, καθιστά την **αναμόρφωση ως την κύρια αντίδραση** που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως η βιομάζα.



Η αναμόρφωση με ατμό αποτελεί την πλέον ώριμη τεχνολογία αναμόρφωσης, που εφαρμόζεται στη βιομηχανία για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου.

Ωστόσο, περιγράφεται ως μια ισχυρά ενδόθερμη διεργασία, γεγονός που σημαίνει ότι χρειάζεται μεγάλες ποσότητες ενέργειας/θερμότητας ώστε να επιτευχθεί ο σχηματισμός του υδρογόνου.



Σχήμα 1.8. Αξιοποίηση του βιοαερίου για παραγωγή υδρογόνου.

Η αντίδραση της αναμόρφωσης παρουσία διοξειδίου του άνθρακα θεωρείται ως η πιο οικονομική αλλά και η πιο αποδοτική διεργασία παραγωγής υδρογόνου.

Έχοντας ως στόχο, τη μείωση της ποσότητας της απαιτούμενης ενέργειας, διάφορες παραλλαγές της αντίδρασης αναμόρφωσης έχουν προταθεί, όπως η αυτόθερμη αναμόρφωση, η οποία ορίζεται συχνά ως μια διαδικασία μερικής οξείδωσης (καταλυτική ή μη).

# Παραγωγή υδρογόνου από βιοαέριο (1/2)

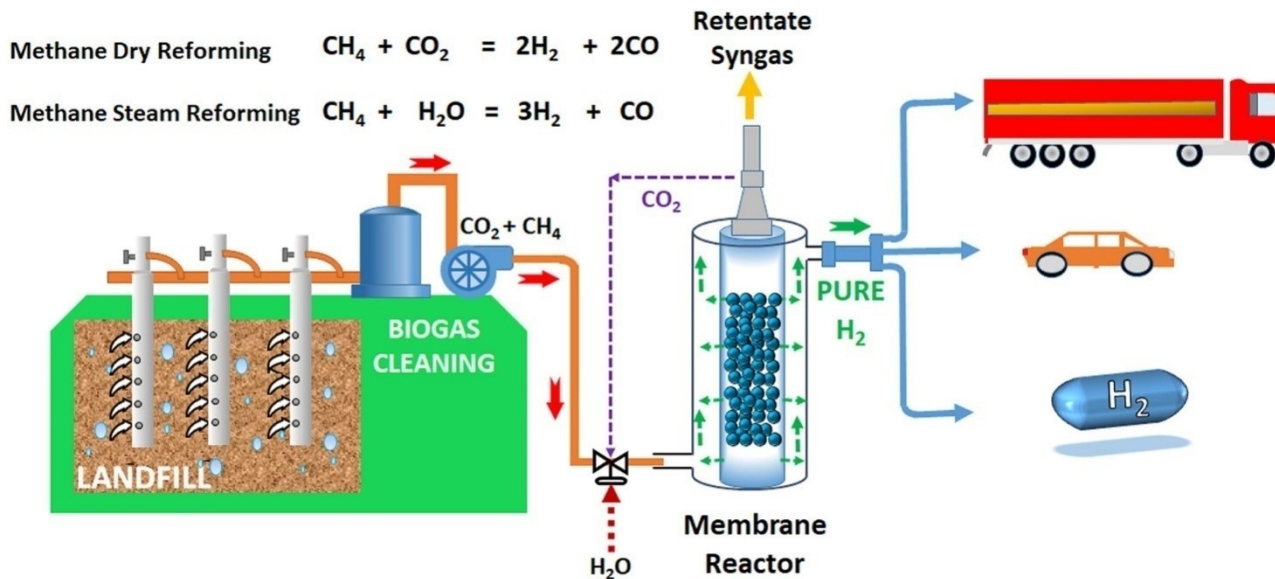
Το ενδιαφέρον για τη **παραγωγή υδρογόνου**, ιδιαίτερα μέσω ανανεώσιμων μορφών ενέργειας, όπως το **βιοαέριο**, έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια κυρίως λόγω της ανάπτυξης των κελιών καυσίμων, τα οποία χρησιμοποιώντας το  $H_2$  μπορούν να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια.

**Το υδρογόνο**, αν και αποτελεί το πιο απλό και κοινό στοιχείο στο σύμπαν και στη γη, εντούτοις δεν βρίσκεται ελεύθερο στη φύση, αλλά σε διάφορες ενώσεις, όπως το νερό και οι υδρογονάνθρακες.

Η φθηνότερη αποδοτική διεργασία παραγωγής καθαρής ενέργειας είναι μέσω της **αντίδρασης αναμόρφωσης (reforming)**.

Άλλοι τρόποι παραγωγής ανανεώσιμου υδρογόνου είναι μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού καθώς και της φωτοκαταλυτικής διάσπασής του.

**Μεσοπρόθεσμα, η παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα μπορεί να είναι η πιο εφαρμόσιμη και βιώσιμη «καθαρή» επιλογή για την παραγωγή υδρογόνου.**



Σχήμα 1.9. Αξιοποίηση του βιοαερίου για παραγωγή υδρογόνου.





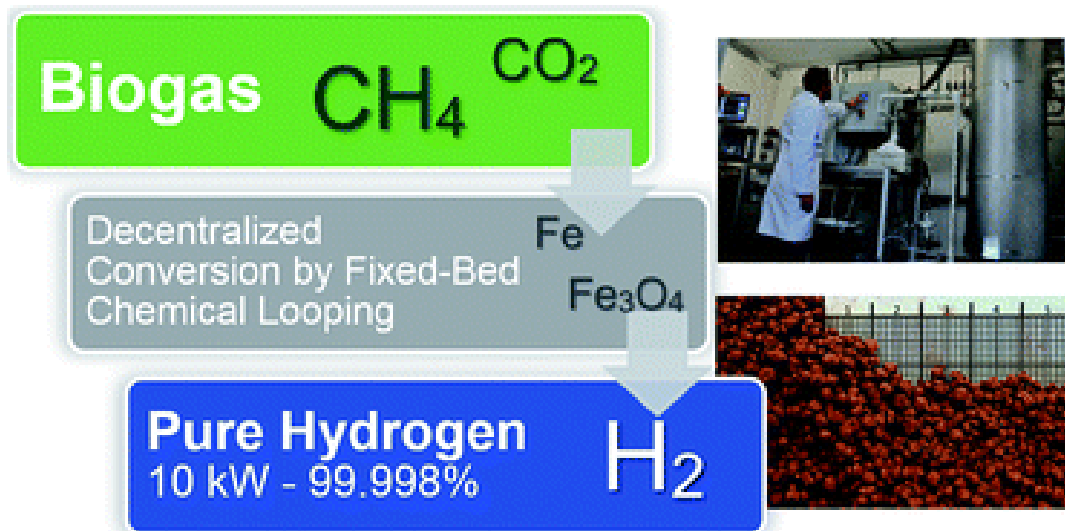
## Παραγωγή υδρογόνου από βιοαέριο (2/2)

Η παραγωγή υδρογόνου από το βιοαέριο μπορεί να πραγματοποιηθεί

- (i) από το βιο-μεθάνιο το οποίο ανακτάται από το βιοαέριο,
- (ii) από το ίδιο το βιοαέριο ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ ).

Μετά την αναβάθμιση του βιοαερίου σε βιο-μεθάνιο, η παραγωγή υδρογόνου είναι δυνατή μέσω διαφόρων χημικών διεργασιών καταλυτικών ή μη-καταλυτικών όπως:

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





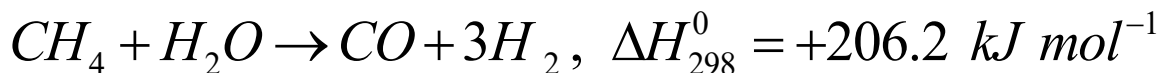
## Διεργασίες αναμόρφωσης βιοαερίου (1/4)

Η αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό (SMR) είναι η πιο διαδεδομένη τεχνολογία παραγωγής υδρογόνου, πραγματοποιείται σε αυλωτούς καταλυτικούς αντιδραστήρες.

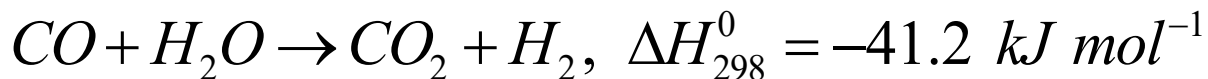
Η διεργασία περιλαμβάνει την ενδόθερμη μετατροπή του μεθανίου και ατμού σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα, ενώ στη συνέχεια το μονοξείδιο του άνθρακα μέσω της εξώθερμης αντίδρασης μετατόπισης του ύδατος (*water gas shift*) μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο.

Η διεργασία τυπικά πραγματοποιείται σε θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 700 - 850°C και σε πιέσεις μεταξύ 3 - 25 atm.

Αναμόρφωση με ατμό



Μετατόπιση του ύδατος





## Διεργασίες αναμόρφωσης βιοαερίου (2/4)

Για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της διεργασίας αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό (SMR) απαιτείται η αναβάθμιση του βιοαερίου σε βιομεθάνιο.

Η αναβάθμιση του βιοαερίου είναι μια διεργασία μέσω της οποίας απομακρύνεται το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), το νερό, το υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ) και άλλες προσμίξεις.

Επειδή το υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ) είναι ισχυρά διαβρωτικό και έχει δυσάρεστη οσμή απομακρύνεται πρώτο αν και κάποιες τεχνολογίες επιτρέπουν την ταυτόχρονη απομάκρυνση  $\text{H}_2\text{S}$  και  $\text{CO}_2$ .

### Επιπρόσθετα

Η παραγωγή υδρογόνου γίνεται μέσω καταλυτικών χημικών διεργασιών οι οποίες επηρεάζονται σημαντικά από την παρουσία έστω και πολύ μικρών ποσοτήτων  $\text{H}_2\text{S}$  το οποίο δρα ως δηλητήριο για τον καταλύτη με αποτέλεσμα την απενεργοποίησή του.



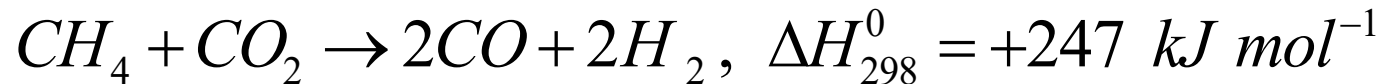


## Διεργασίες αναμόρφωσης βιοαερίου (3/4)

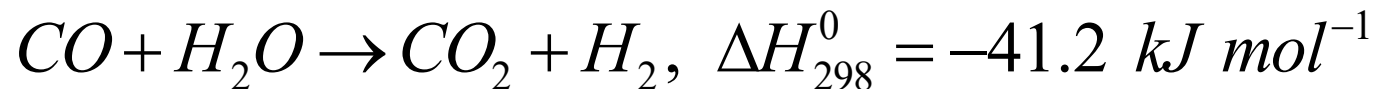
Η αναμόρφωση του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα η οποία αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία ως ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (*dry reforming of methane*) περιλαμβάνει την ενδόθερμη μετατροπή του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα σε ένα μείγμα αερίου που αποτελείται από υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα.

Το θερμοκρασιακό εύρος της αντίδρασης βρίσκεται μεταξύ 650 και 850°C. Στη συνέχεια, το μονοξείδιο του άνθρακα μέσω της εξώθερμης αντίδρασης μετατόπισης του ύδατος (*water gas shift*) μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο ακολουθούμενο από το στάδιο διαχωρισμού του αερίου. Η διεργασία πραγματοποιείται σύμφωνα με τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις:

Ξηρή αναμόρφωση μεθανίου



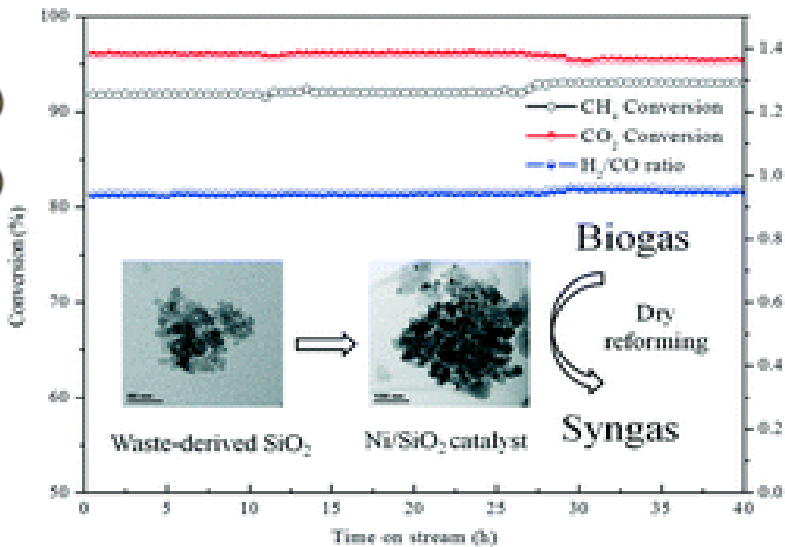
Μετατόπιση του ύδατος



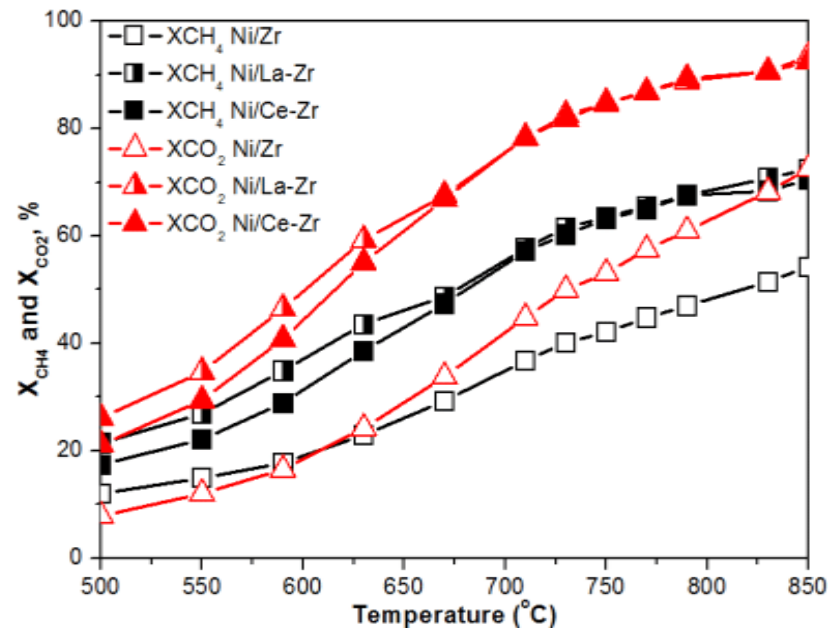
# Διεργασίες αναμόρφωσης βιοαερίου (4/4)

Καθώς πραγματοποιείται η αντίδραση μετατόπισης του ύδατος, επιτυγχάνεται η μείωση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε ποσοστά μικρότερα του 0.1% κ.ο.

Στην περίπτωση της διεργασίας της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου δεν απαιτείται απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> από το βιοαέριο, διότι λαμβάνει μέρος στην αντίδραση της συγκεκριμένης διεργασίας (Ξηρή αναμόρφωση μεθανίου).



Σχήμα 1.10. Αναμόρφωση βιοαερίου.



Σχήμα 1.11. Μετατροπή CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub> προς παραγωγή αερίου σύνθεσης.





# Παραγωγή υδρογόνου

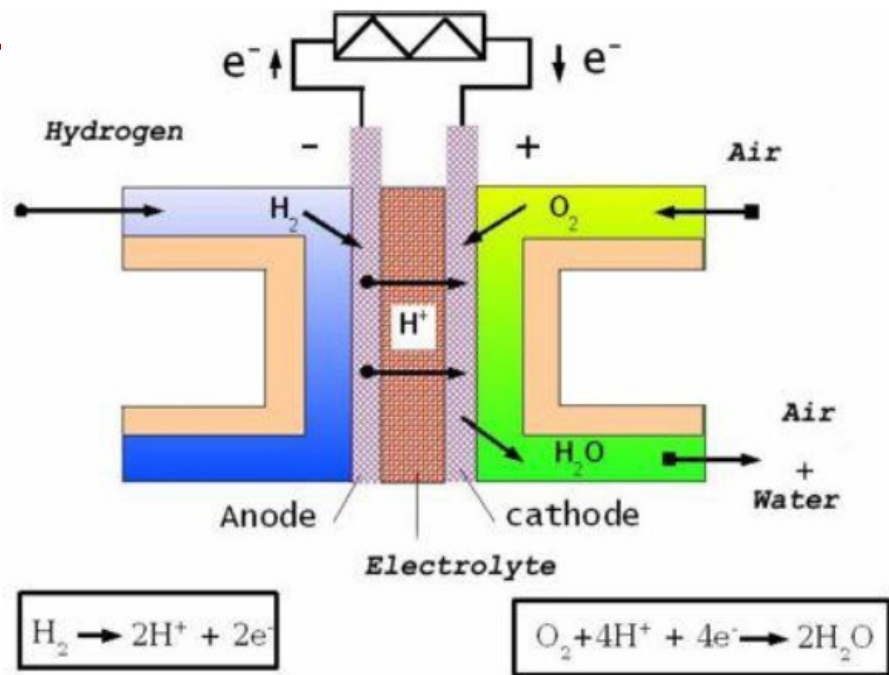
## Κελί καυσίμου

Το υδρογόνο που παράγεται μέσω του βιοαερίου οδηγείται στα κελιά καυσίμου όπου οξειδώνεται ηλεκτροχημικά παρουσία αέρα, με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας.

Το υδρογόνο τροφοδοτεί την άνοδο του κελιού, το αρνητικό ηλεκτρόδιο, το οποίο ερχόμενο σε επαφή με τον καταλύτη διαχωρίζεται σε θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου και ηλεκτρόνια.

Η άνοδος και ο καταλύτης είναι τέτοιας κατασκευής ώστε η διάχυση των ατόμων του υδρογόνου να γίνεται με ομογενή τρόπο.

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



Σχήμα 1.12. Περιγραφή της αρχής λειτουργίας των κελιών καυσίμου.

Τα κελιά καυσίμου, συγκρινόμενα με τα υπόλοιπα συστήματα παραγωγής ενέργειας, συγκεντρώνουν αρκετά πλεονεκτήματα. Είναι φιλικά προς το περιβάλλον, αφού τα μόνα παραπροϊόντα που προέρχονται από την καύση του H<sub>2</sub> είναι νερό και θερμότητα..

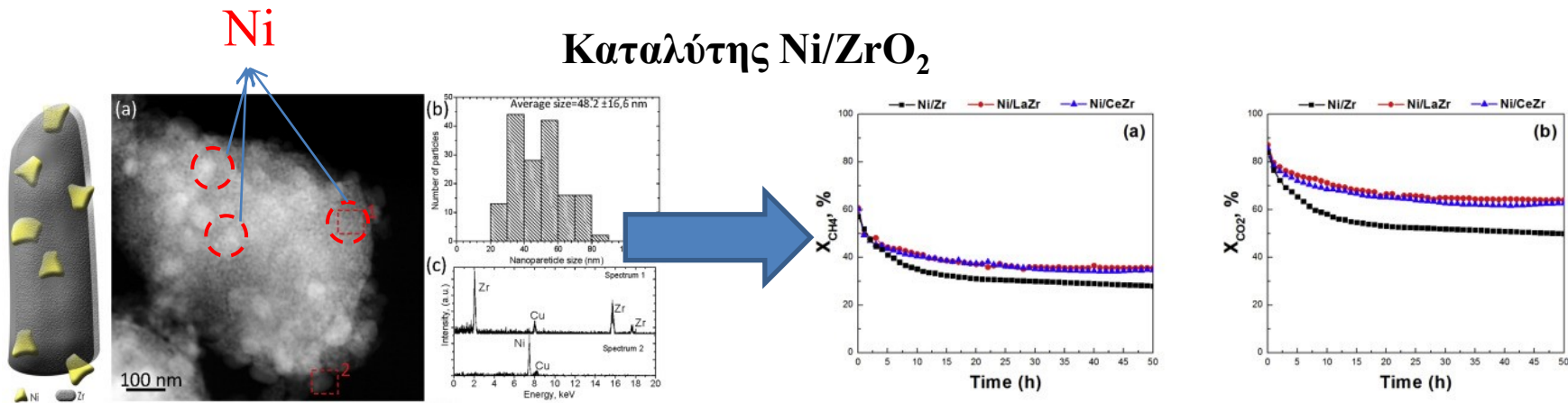
# Αντίδραση αναμόρφωση (1/2)

Καταλύτες: Ενεργή φάση – Υπόστρωμα καταλυτικού συστήματος

Γενικά, για τις διεργασίες της αναμόρφωσης έχουν αναπτυχθεί διάφορα καταλυτικά συστήματα.

Το μέταλλο που χρησιμοποιείται ευρέως ως ενεργός φάση στην πλειοψηφία των καταλυτών λόγω του χαμηλού κόστους και της διαθεσιμότητας του είναι το νικέλιο (Ni).

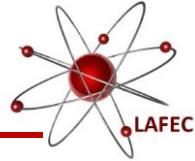
Επιπρόσθετα, τα ευγενή μέταλλα όπως ο λευκόχρυσος, το ρόδιο, το ρουθίνιο κ.α. (Pt, Rh, Pd, Ru, Nb), παρουσιάζουν υψηλή καταλυτική ενεργότητα στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης και δεν είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στην απενεργοποίηση λόγω της εναπόθεσης άνθρακα, όμως εξαιτίας του γεγονότος ότι το νικέλιο αποτελεί τη φθηνότερη πρώτη ύλη, προτιμάται για οικονομικούς λόγους παρουσιάζοντας παράλληλα αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα.



*Goula et al. Int. J. Hydrogen Energ, 43 (2018) 8955-18976.*

# Αντίδραση αναμόρφωση (2/2)

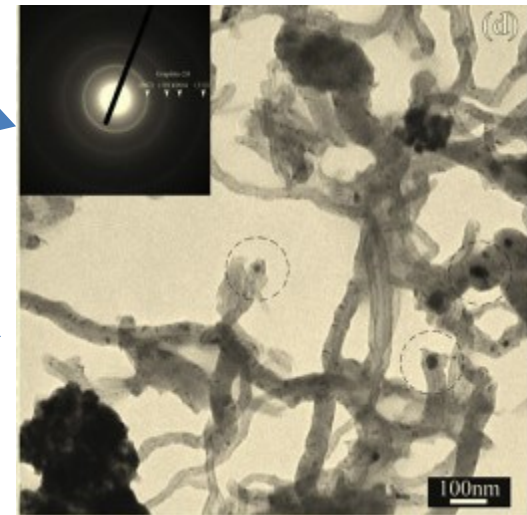
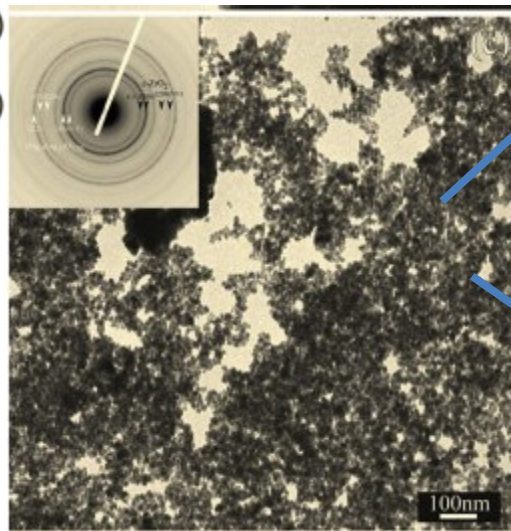
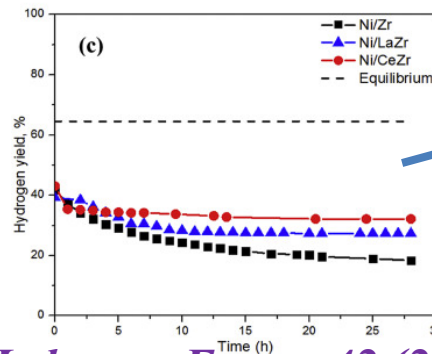
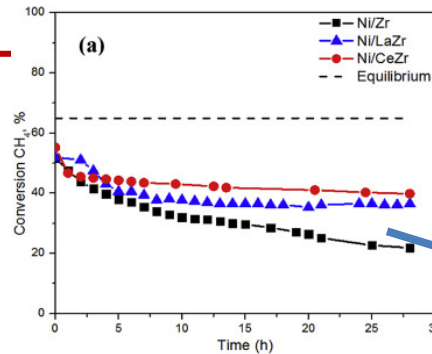
Καταλύτες: Ενεργή φάση – Υπόστρωμα καταλυτικού συστήματος



Ο φορέας στον οποίο διασπείρεται το νικέλιο επιλέγεται έτσι ώστε να είναι **ανθεκτικός σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες**, αλλά και να έχει μεγάλη μηχανική αντοχή. Επιπροσθέτως, ο φορέας θα πρέπει να διαθέτει υψηλή ειδική επιφάνεια ώστε να επιτυγχάνεται ικανοποιητική διασπορά του μετάλλου Ni. Ακόμα, θα πρέπει να διαθέτει τις κατάλληλες φυσικοχημικές ιδιότητες στοχεύοντας στην ενίσχυση ή τουλάχιστον στην διατήρηση της καταλυτικής δραστηριότητας σταθερότητας του Ni.

Οι φορείς που χρησιμοποιούνται συχνότερα στην διεργασία της αναμόρφωσης, είναι τα οξείδια του αργιλίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), του μαγνησίου ( $\text{MgO}$ ) και του ζirkονίου ( $\text{ZrO}_2$ ), καθώς και το οξείδιο του λανθανίου ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ). Είναι σημαντικό να αναφερθεί εδώ ότι συχνά χρησιμοποιείται ο φορέας της  $\gamma$ -αλούμινα ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ντοπαρισμένος με διάφορα μέταλλα, όπως La, Ca, Sr και K, ή οξείδια αυτών.

## Καταλύτης Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>





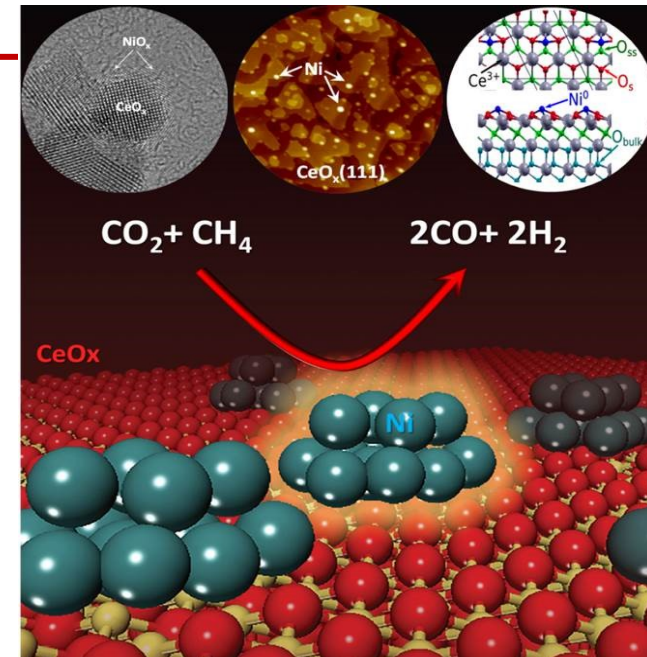
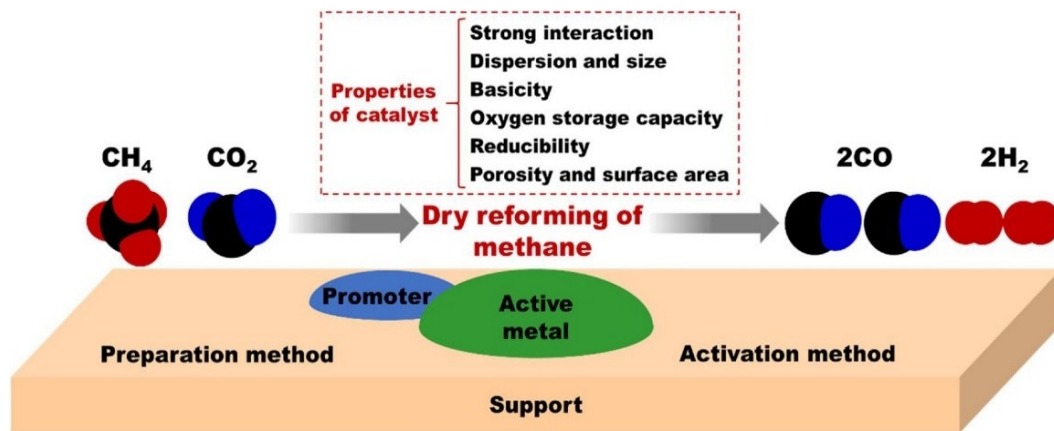
# Ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου

## Γενικά



Η μέθοδος αναμόρφωσης του μεθανίου πρωτοεμφανίστηκε το 1920 με τη μέθοδο *Fischer-Tropsch*, τα τελευταία όμως χρόνια στο επίκεντρο του ερευνητικού ενδιαφέροντος βρίσκεται η **ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου**, ως βασική διεργασία μείωσης των συγκεντρώσεων του εκπεμπόμενου διοξειδίου του άνθρακα, το οποίο χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη. Το γεγονός ότι τα μείγματα που περιέχουν τα δύο αέρια - πρώτες ύλες (μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα) μπορούν να προέλθουν από βιομάζα (βιοαέριο) καθιστά την ξηρή αναμόρφωση ιδιαίτερα σημαντική από περιβαλλοντικής πλευράς.

Η μετατροπή δύο φθηνών και σε αφθονία υλικών (μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα) σε χρήσιμα προϊόντα αποτελεί βασικό τμήμα της έρευνας στον τομέα της περιβαλλοντικής κατάλυσης.

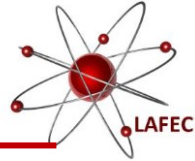


Σχήμα 1.13. Καταλύτες ξηρής αναμόρφωσης βιοαερίου.



# Ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου

## Θερμοδυναμική ανάλυση (1/3)

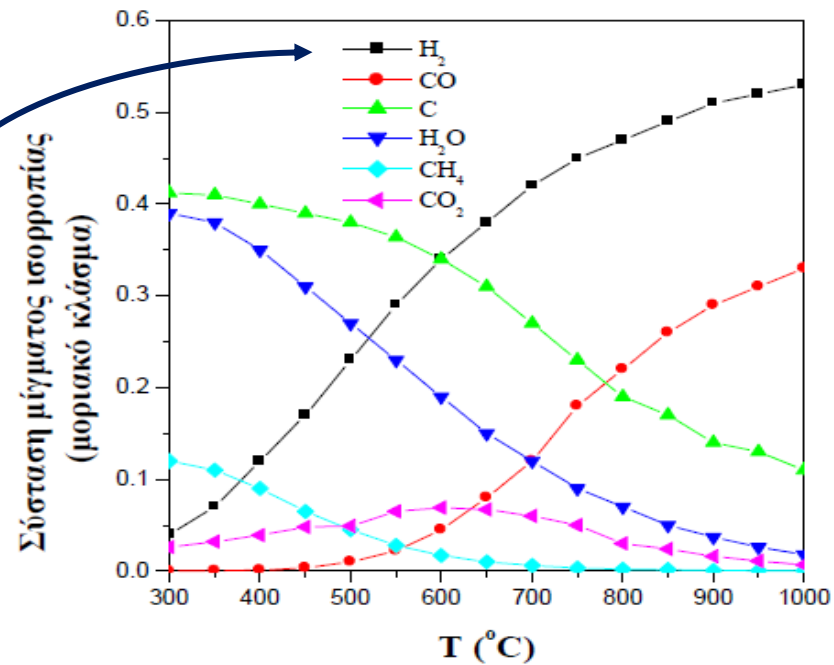


Η θερμοδυναμική ανάλυση μιας αντίδρασης αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για την μελέτη της, και αποσκοπεί στην επιλογή κατάλληλων συνθηκών ώστε να είναι δυνατή η βέλτιστη συμπεριφορά. Εκτός από την αντίδραση της αναμόρφωσης του βιοαερίου, πραγματοποιούνται παράλληλα και άλλες αντιδράσεις (*μετατόπισης, διάσπασης, αεριοποίησης*) στον καταλυτική αντιδραστήρα αναμόρφωσης. Επομένως, το αέριο μείγμα στην έξοδο του αντιδραστήρα συμπεριλαμβάνει εκτός από το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και το υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ), και άλλα προϊόντα όπως το μονοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ), το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) κ.ά.

Στο Σχήμα 1.11 απεικονίζεται η υπολογιζόμενη σύσταση ισορροπίας, σε ένα ευρύ θερμοκρασιακό φάσμα ( $300 - 1000^\circ\text{C}$ ) για λόγο τροφοδοσίας μεθανίου προς διοξείδιο του άνθρακα ίσο με 1.5, προσομοιάζοντας μοντέλο καθαρού βιοαερίου (60%  $\text{CH}_4$  και 40%  $\text{CO}_2$ ).

Η παραγωγή υδρογόνου φαίνεται να ξεκινάει ήδη από τους  $300^\circ\text{C}$ , αυξάνεται συνεχώς με την αύξηση της θερμοκρασίας και μεγιστοποιείται στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ  $700$  και  $900^\circ\text{C}$  λόγω των αντιδράσεων αναμόρφωσης και διάσπασης του μεθανίου.

Το μονοξείδιο του άνθρακα εμφανίζεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των  $500^\circ\text{C}$  και η συγκέντρωσή του αυξάνεται συνεχώς με τη θερμοκρασία.



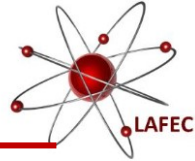
Σχήμα 1.14. Σύσταση του μίγματος ισορροπίας συναρτήσεως της θερμοκρασίας αντίδρασης για μοριακό λόγο  $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1.5$ .



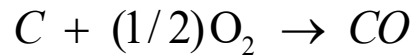


# Ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου

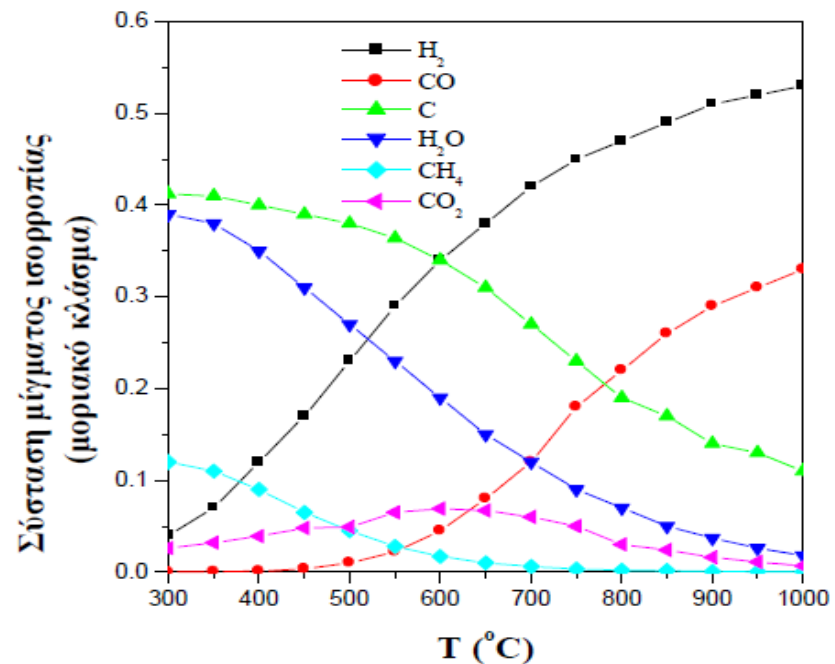
## Θερμοδυναμική ανάλυση (2/3)



Το μονοξείδιο του άνθρακα παράγεται από την κύρια αντίδραση αναμόρφωσης, την RWGS και την αεριοποίηση του άνθρακα, ενώ η παραγωγή του περιορίζεται από την αντίδραση Boudouard.



Η συγκέντρωση του μεθανίου μηδενίζεται πάνω από τους 700°C, θερμοκρασία στην οποία η συγκέντρωση του υδρογόνου παρουσιάζει υψηλή τιμή. Το διοξείδιο του άνθρακα μειώνεται σε θερμοκρασίες άνω των 600°C, γεγονός που συνδέεται με τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς των αντιδράσεων RWGS και της αντίδρασης Boudouard.



Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι:

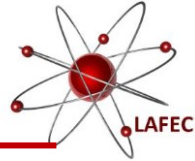
Σημαντικές ποσότητες νερού και άνθρακα παράγονται αρχικά στην αντίδραση λόγω της αντίστροφης αντίδρασης αεριοποίησης του άνθρακα που ευνοείται σε ιδιαίτερα χαμηλές θερμοκρασίες (300 - 500°C).

**Σχήμα 1.15.** Σύσταση του μείγματος ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για μοριακό λόγο CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1.5.



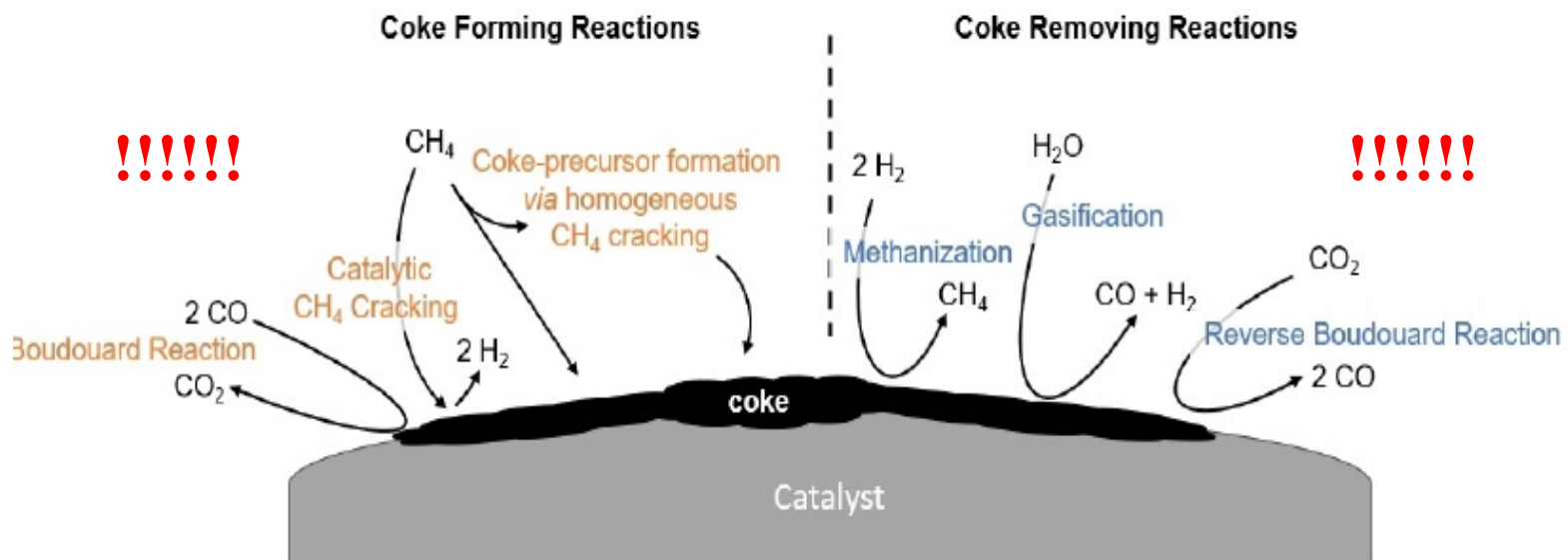
# Ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου

## Θερμοδυναμική ανάλυση (3/3)



- Το παραγόμενο νερό συμμετέχει στην αντίδραση μετατόπισης του ύδατος σε θερμοκρασιακό εύρος 400 - 600°C, προς παραγωγή υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα, με αποτέλεσμα να οδηγεί σε μικρή αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα έως τη θερμοκρασία των 600°C.
- Από αυτή τη θερμοκρασία και άνω, η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα μειώνεται λόγω της κύριας αντίδρασης αναμόρφωσης και της αντίδρασης RWGS.

- **Σημαντική ποσότητα στοιχειακού άνθρακα** φαίνεται να παράγεται και να παραμένει στο μείγμα των προϊόντων σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών.
- Ο στερεός άνθρακας που παράγεται κατά τις αντιδράσεις Boudouard και διάσπασης του μεθανίου, παράλληλα καταναλώνεται από την αντίδραση αεριοποίησης του άνθρακα, σε θερμοκρασίες όπου πραγματοποιείται και η αντίδραση της αναμόρφωσης.



Σχήμα 1.16. Αντιδράσεις σχηματισμού και αεριοποίησης του άνθρακα.

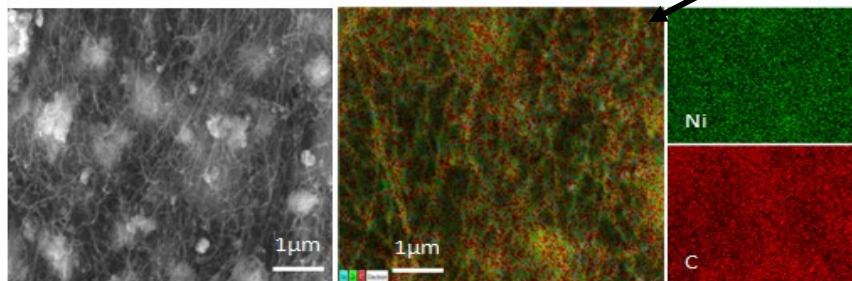
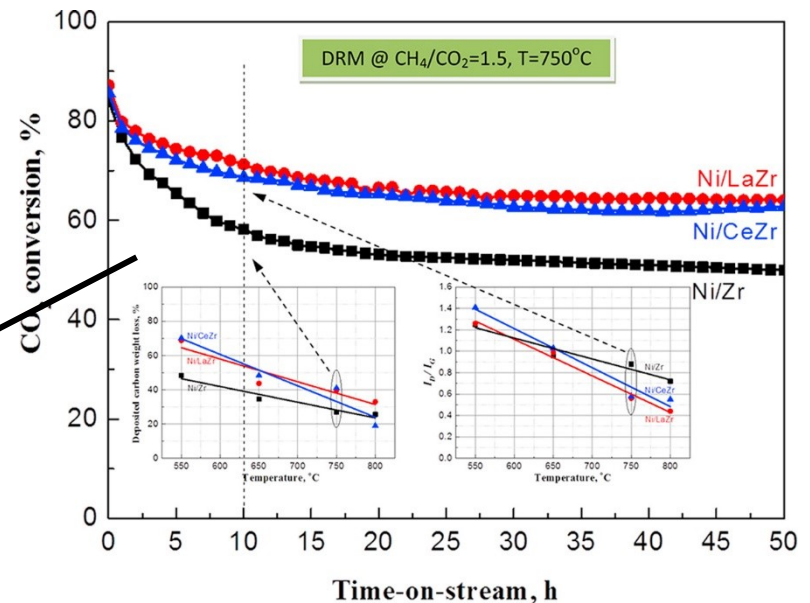


# Ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου



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

Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης συνοδεύεται από **μειονεκτήματα**, όπως η ταχεία απενεργοποίηση του καταλύτη λόγω της εναπόθεσης του άνθρακα που λαμβάνει χώρα στην επιφάνειά του και η μεγάλη κατανάλωση ενέργειας, λόγω του ότι η διεργασία είναι ισχυρά ενδόθερμη.



Σχήμα 1.17. Δομές άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια

Σχήμα 1.18. Δραστικότητα καταλυτικών συστημάτων σε συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης.  
*Goula et al. Int. J. Hydrogen Energ, 43 (2018) 18955-18976*

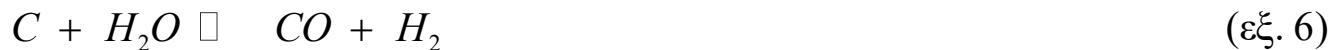




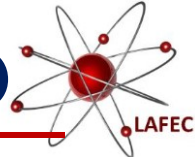
# Η χημεία της ξηρή αναμόρφωση του βιοαερίου

Η *ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (Εξ.1)* είναι μια εξαιρετικά ενδόθερμη αντίδραση ( $\Delta H_{298}^{\circ} = + 247 \text{ kJ / mol}$ ) που παράγει αέριο σύνθεσης με έναν ιδανικό μοριακό λόγο  $H_2/CO = 1$ .

Οι παράπλευρες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη όπως η *μετατόπιση του ύδατος (WGS, Εξ.2)*, η *μεθανιοποίηση (Εξ.3)*, ο *σηματισμός άνθρακα (Εξ.4)*, η *αντίδραση Boudouard (Εξ.5)*, η *αεριοποίηση του άνθρακα (Εξ.6)*, οι *αντιδράσεις οξείδωσης (Εξ.7 & 8)* και η *διάσπαση του μεθανίου (Εξ.9)* έχει αποδειχθεί ότι *επηρεάζουν την απόδοση και την εκλεκτικότητα ως προς τα επιθυμητά προϊόντα αλλά και τον χρόνο ζωής.*



# Αιτίες απενεργοποίησης της καταλυτικής επιφάνειας (1/3)

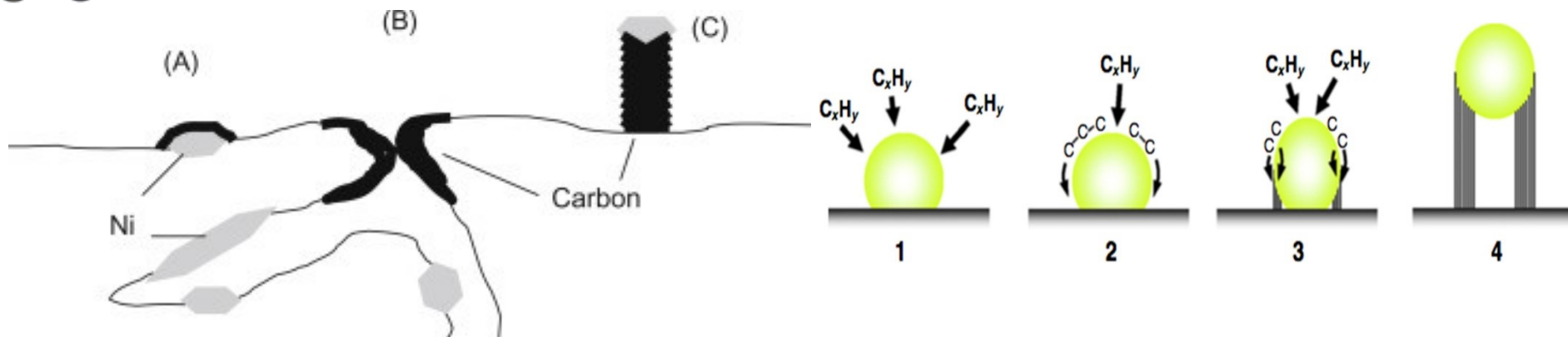


Οι στηριζόμενοι καταλύτες νικελίου σε διαφορετικά υποστρώματα ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) παρουσιάζουν υψηλή δραστικότητα για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης και χρησιμοποιούνται ευρέως λόγω του χαμηλού κόστους του νικελίου. Ωστόσο παρουσιάζουν μειονεκτήματα!!

- Μειώνεται η δραστικότητάς τους λόγω της εναπόθεσης άνθρακα.
- Ο βασικότερος μηχανισμός απενεργοποίησης των στερεών καταλυτών είναι η δηλητηρίαση.

Συγκεκριμένα, κατά την μη εκλεκτική δηλητηρίαση άνθρακα εναποτίθενται στην εξωτερική επιφάνεια ή μέσα στους πόρους των στερεών καταλυτών καλύπτοντας, αρχικά, κάποιες δραστικές θέσεις και στη συνέχεια περισσότερες, καθώς κάποιοι πόροι αρχίζουν να φράζουν.

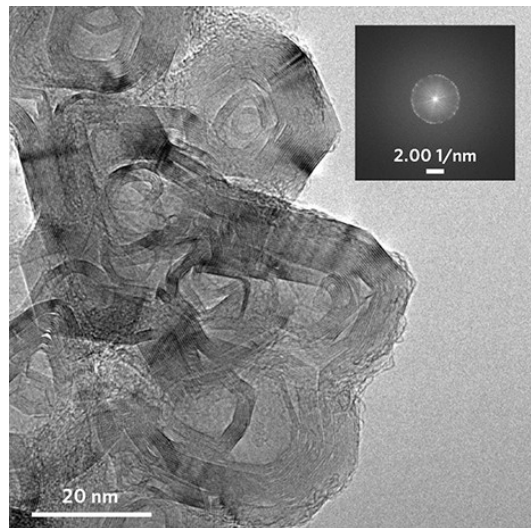
**Ως αποτέλεσμα η μείωση της δραστικότητας των καταλυτών, καθώς παρεμποδίζεται η πρόσβαση των αντιδρώντων μορίων στις δραστικές θέσεις του καταλύτη.**



Σχήμα 1.19. Εναπόθεση άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια.

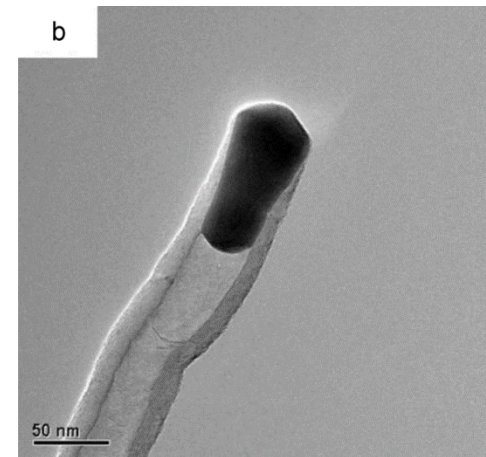
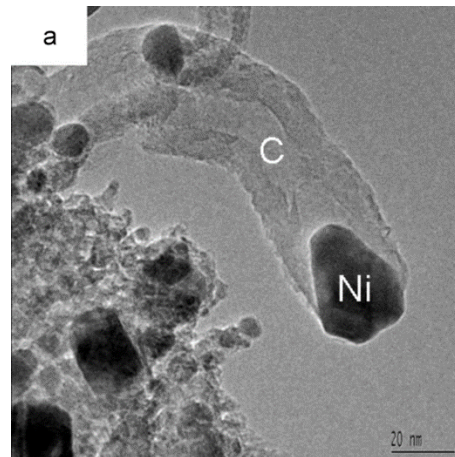


Η επίδραση της εναπόθεσης άνθρακα στη καταλυτική δραστηριότητα δεν εξαρτάται αποκλειστικά από την ποσότητά του, αλλά από τη θέση της εναπόθεσης και την ποιότητα του άνθρακα.



Σχήμα 1.20. Γραφικός άνθρακας

Με στόχο την ελαχιστοποίηση της εναπόθεσης άνθρακα, έχουν αναπτυχθεί καταλύτες ιδιαίτερα ανθεκτικοί στην εναπόθεση.



Σχήμα 1.21. (α,β) Νηματοειδής άνθρακας.

Συγκεκριμένα, η προσθήκη ευγενών μετάλλων ή σπάνιων γαιών όπως το  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  και  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  είναι δυνατό να μειώσει σημαντικά την εναπόθεση άνθρακα.

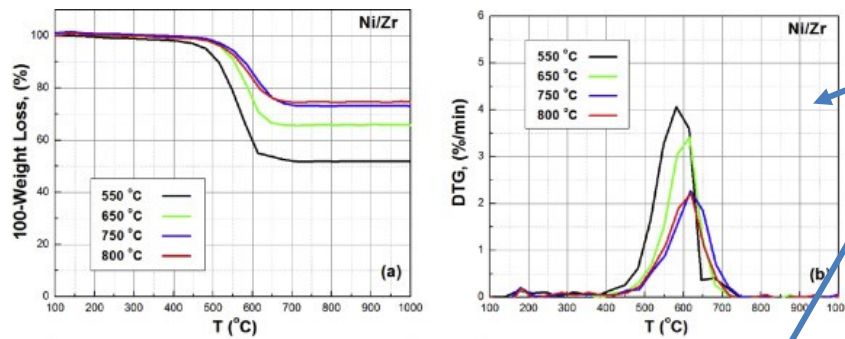
Επιπρόσθετα, προτείνεται η λειτουργία του αντιδραστήρα σε συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες.

Οι βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης (θερμοκρασία, πίεση κ.α) ρυθμίζονται κατάλληλα έτσι ώστε να ελαχιστοποιήσουν τη συσσώρευση άνθρακα και να ενισχύσουν τις αντιδράσεις αεριοποίησης ή/και καύσης του άνθρακα.

# Αιτίες απενεργοποίησης της καταλυτικής επιφάνειας (3/3)

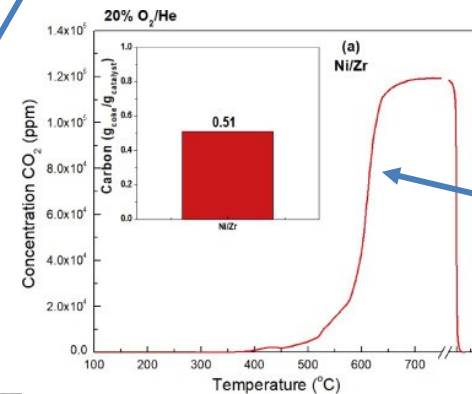


Ο σχηματισμός του άνθρακα είναι μια περίπλοκη φυσική και χημική διεργασία. Διάφορες τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί για τη διερεύνηση των ανθρακούχων αποθέσεων κατά τις αντιδράσεις αναμόρφωσης, όπως η φασματοσκοπία Raman, η θερμοπρογραμματιζόμενη οξείδωση (TPO), η θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA), η φασματοσκοπία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



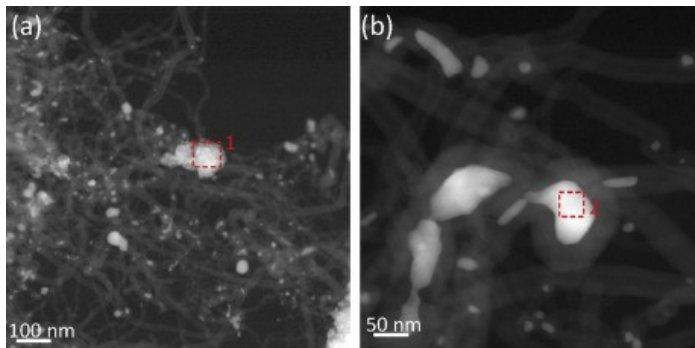
Σχήμα 1.22. Ανάλυση TGA.

Goula et. al, Int. J Hydrogen Energ, 43 (2018) 18955-18976

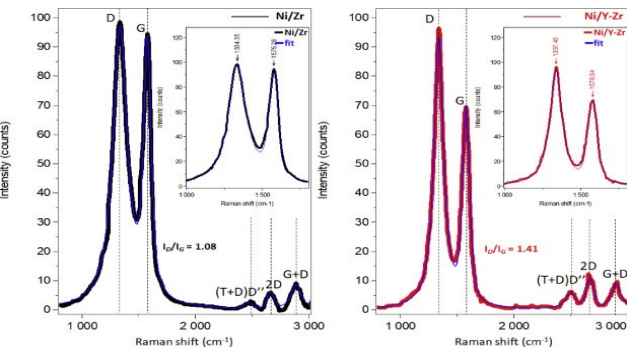
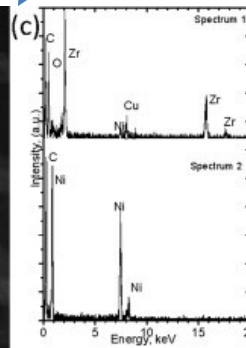


Goula et. al, Int. J Hydrogen Energ, 43 (2020) 10442-10460

Σχήμα 1.24. Ανάλυση TPO.



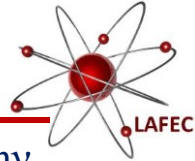
Σχήμα 1.23. Ανάλυση TEM.



Σχήμα 1.25. Ανάλυση Raman.



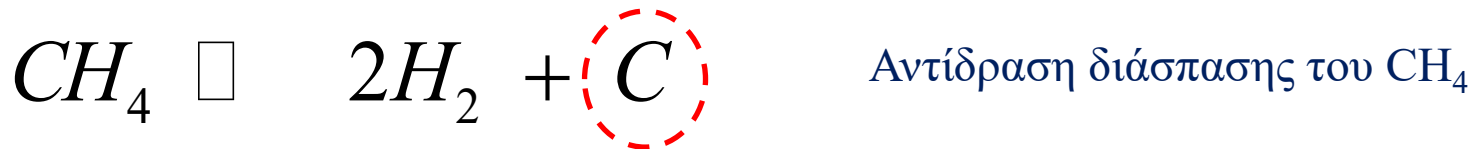
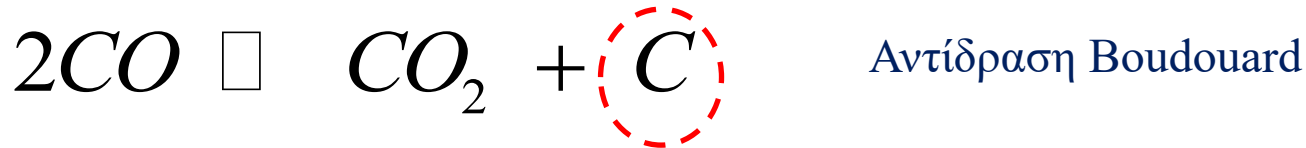
# Αιτίες σχηματισμού του άνθρακα



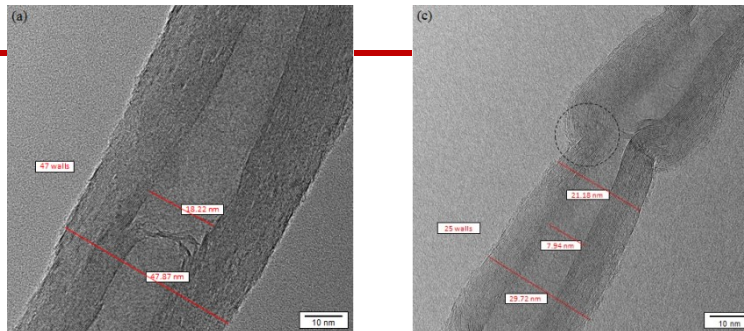
Αρκετοί παράγοντες όπως η θερμοκρασία αντίδρασης, ο λόγος  $CH_4/CO_2$  στην τροφοδοσία, το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη και η δομή φορέα-καταλύτη επηρεάζουν σημαντικά το μηχανισμό της εναπόθεσης άνθρακα και την πιθανή απενεργοποίηση του καταλύτη.

## Συγκεκριμένα!!!

Κατά τη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης, η εναπόθεση άνθρακα λαμβάνει χώρα μέσω των αντιδράσεων Boudouard και διάσπασης του μεθανίου.



Η αντίδραση Boudouard ευνοείται κυρίως σε θερμοκρασίες 600 - 800°C, ενώ η αντίδραση διάσπασης του μεθανίου σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες της τάξης 800 - 1000°C.



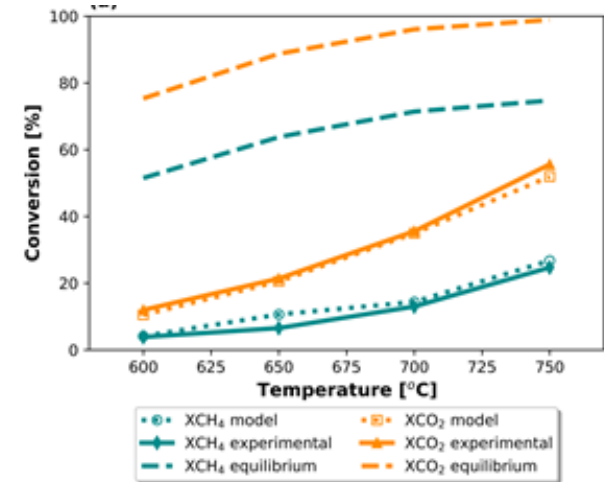
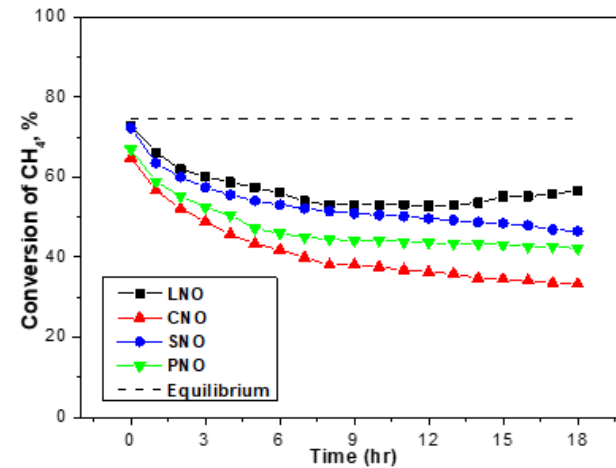
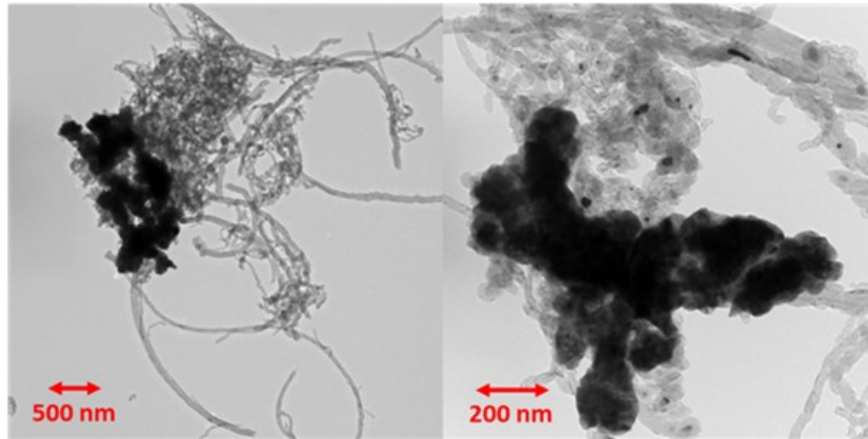
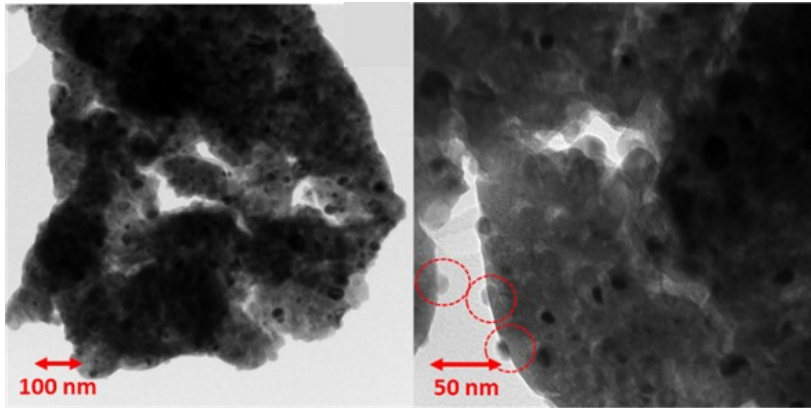
**Σχήμα 1.26.** Ανάλυση HR-TEM χρησιμοποιημένων καταλυτών (a) Ni/Zr, (b) Ni/LaZr και (c) Ni/CeZr

*Goula et al. Int. J. Hydrogen Energ, 43 (2018) 8955-18976.*





# Περοβκιτικοί καταλύτες (1/2)

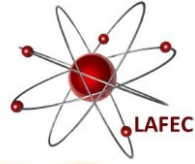


- Καλά διεσπαρμένα νανοσωματίδια Ni σχηματίζονται μετά την αναγωγή του περοβσκίτη  $\text{LaNiO}_3$ .
- Αρκετά ενεργοί καταλύτες, αλλά ισχυρή τάση προς εναπόθεση άνθρακα.
- Μοντελοποίηση για την πρόβλεψη της καταλυτικής συμπεριφοράς.

\*Georgiadis A.G., Charisiou N.D., Goula, M. A., et al. (2023), *International Journal of Hydrogen Energy*, 48, 19953-19971.

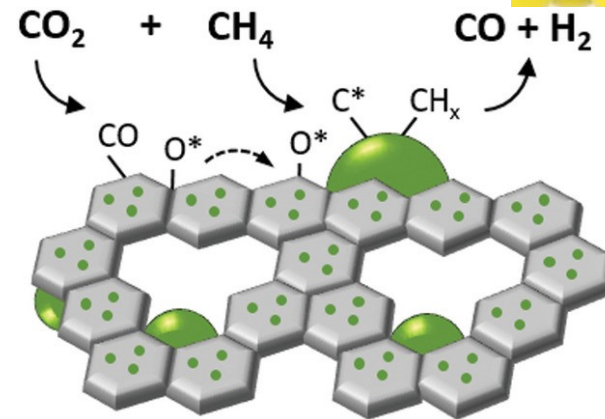
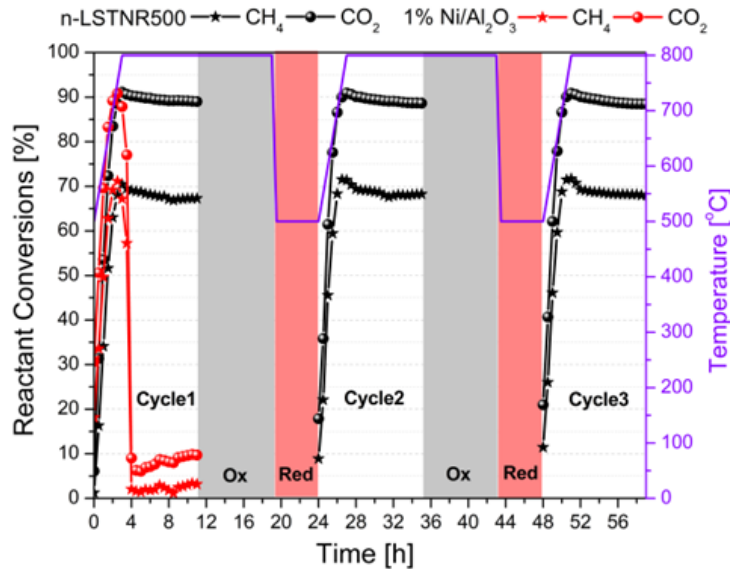
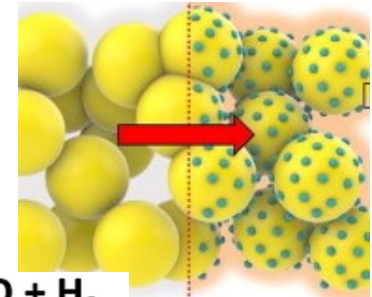
\*Georgiadis A.G., Charisiou N.D., Goula, M. A., et al. *Renewable energy*, Under revisions.

# Περοβσκιτικοί καταλύτες (2/2)



## Exsolution νανοσωματιδίων Ni από μεσοπορώδεις περοβσκίτες:

- + Μικρότερα και καλά διεσπαρμένα νανοσωματίδια
- + Ισχυρή αλληλεπίδραση μετάλλου-υποστρώματος (SMSI).
- + Αντίσταση στη συσσωμάτωση και εναπόθεση άνθρακα
- + Αναγέννηση του καταλύτη



- Ο μεσοπορώδης περοβσκίτης nLSTNR500 εμφάνισε **υψηλή ενεργότητα και σταθερότητα**
- Ο καταλύτης επανακτά την αρχική του ενεργότητα μετά από αναγέννηση (οξείδωση και αναγωγή)
- Εν αντιθέσει, ο εμπορικός καταλύτης 1% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> απενεργοποιείται σχεδόν πλήρως σε λίγες μόνο ώρες λόγω της εναπόθεσης άνθρακα





# Καταλύτες ξηρής αναμόρφωσης βιοαερίου (1/2)

## Καταλύτες Ni

Πίνακας 1.1. Ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου παρουσία στηριζόμενων καταλυτών νικελίου .

Καταλύτης	Υπόστρωμα	Θερμοκρασία αντίδρασης (°C)	Μετατροπή μεθανίου (%)	Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα (%)	Λόγος H <sub>2</sub> /CO	Ενεργός άνθρακας (mgC/mgcat)
Ni (17%κ.β.)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	750	70	74	-	-
Ni (5 %κ.β.)	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1/2)	700	51.32	57.11	0.85	0.2
Ni (5 %κ.β.)	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1/2)	750	73	78	-	0.04
Ni (2 %κ.β.)	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	77.3	57.20	1.40	-
Ni(14%κ.β.)-K (0.5%κ.β.)	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	750	81.3	86.6	0.4	-
Ni (13.5%κ.β.)-K (2%κ.β.)	10%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	750	89	90	-	0.02-0.04
Ni (x %κ.β.)	ZrO <sub>2</sub> -0.4%MgO	600	27	32	-	0.26
Ni (15%κ.β.)	20%CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	800	55	60	0.7	-
Ni(8%κ.β.)-Ca (Ca/Ni=0.04)	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800	4.6	84.8	0.966	-
Ni (8%κ.β.)	18.8%CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	750	~43	~65	~0.85	-
Ni (8%κ.β.)	10%CeO <sub>2</sub> -4%LaO <sub>2</sub> -γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	750	~70	~90	~1	-
Ni (7%κ.β.)	5.68%MgO-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800	~55	~70	~0.9	-



# Καταλύτες ξηρής αναμόρφωσης βιοαερίου (2/2)

## Καταλύτες ευγενών μετάλλων



Πίνακας 1.2. Ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου παρουσία στηριζόμενων καταλυτών ευγενών μετάλλων.

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





# Τέλος

## 5<sup>η</sup> Άσκηση

### Εηρή Αναμόρφωση Βιοαερίου