



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

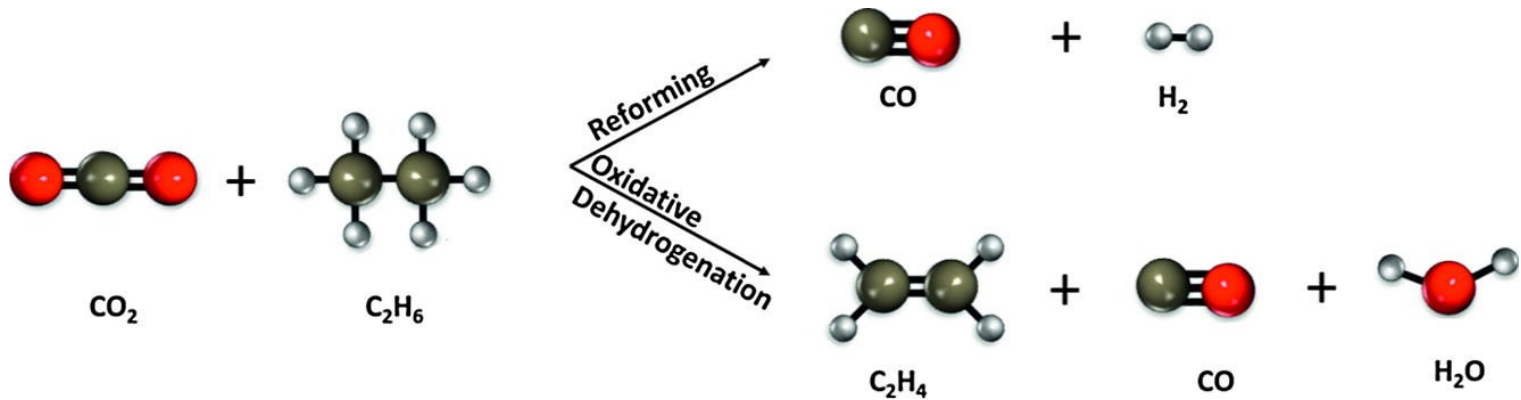
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ 2**

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



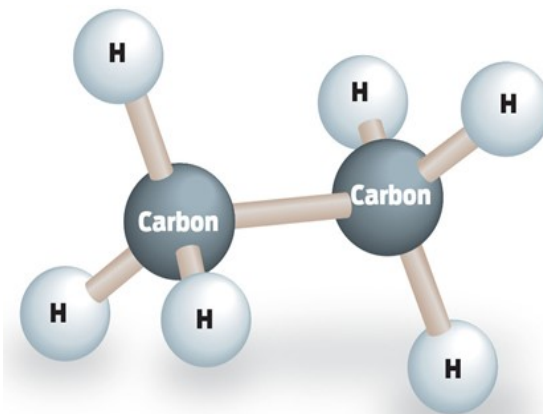


# ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΙΘΑΝΙΟΥ ΚΑΙ $\text{CO}_2$ : ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΑΦΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΞΗΡΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ



# Μάθημα 7<sup>ο</sup>

# Αιθάνιο



Sources: worldofmolecules.com, inchem.org

## Meet the C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> molecule

**State:** At room temperature, ethane is a colorless and odorless — but extremely flammable — gas. It can explode.

**Boiling point:** -127.4 degrees F.

**Melting point:** -296.9 degrees F.

**Made of:** Two atoms of carbon and six atoms of hydrogen.

**Discovered:** First created in 1834 by Michael Faraday as he used electrolysis on a solution of potassium acetate. He thought it was methane and didn't investigate further. Ethane itself wasn't recognized until 1864.

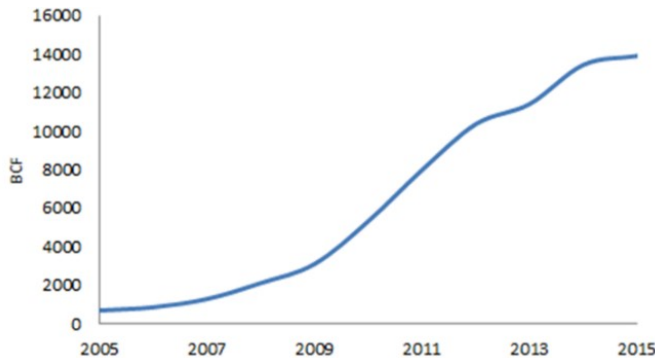
Houston Chronicle

- Το αιθάνιο με μοριακό τύπο C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> και συντακτικό τύπο CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> είναι ο δεύτερος απλούστερος υδρογονάνθρακας με δύο άτομα άνθρακα και αποτελεί το δεύτερο κύριο συστατικό του σχιστολιθικού αερίου (αλλά και γενικά του φυσικού αερίου) σε ποσοστό περίπου 10% κατ' όγκο (με το πρώτο κύριο συστατικό να είναι το μεθάνιο σε ποσοστό περίπου 75% κατ' όγκο).
- Σήμερα, που η πιο ανεπτυγμένη πετροχημική βιομηχανία έχει καταστήσει το αιθάνιο μια σημαντική γι' αυτήν πύλη, το αιθάνιο διαχωρίζεται από τα υπόλοιπα συστατικά του φυσικού αερίου, τουλάχιστον στις περισσότερες αναπτυγμένες εγκαταστάσεις εξόρυξης φυσικού αερίου. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, τα συνολικά αποθέματα αιθανίου εκτιμώνται σε 56 τρισεκατομμύρια κυβικά μέτρα.
- Η συντριπτική πλειοψηφία του αιθανίου που παράγεται, αποστέλλεται σε πετροχημικές βιομηχανίες για την παραγωγή αιθυλενίου, ένα βασικό στοιχείο για μια ποικιλία προϊόντων όπως πλαστικά μπουκάλια, σακούλες σκουπιδιών, αντιψυκτικά, σωλήνες PVC και απορρυπαντικά.

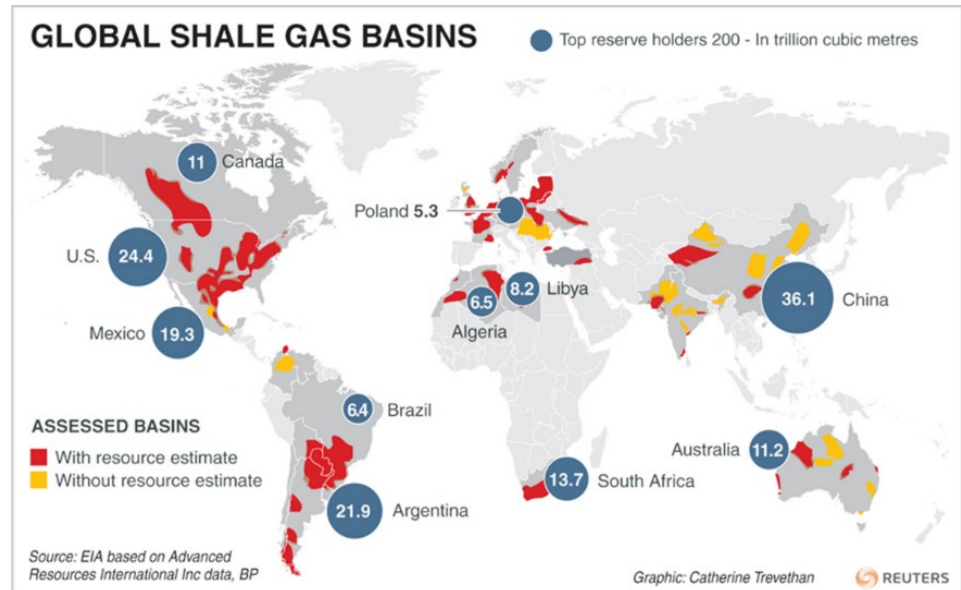


# Σχιστολιθικό πετρέλαιο/ αέριο (Shale oil and shale gas)

- Το σχιστολιθικό πετρέλαιο και το σχιστολιθικό αέριο (shale oil and shale gas), έχουν αποκτήσει τεράστιο ενδιαφέρον την τελευταία δεκαετία, και ειδικότερα στις Ηνωμένες Πολιτείες. Πλέον, με νέα βήματα στην τεχνολογία εξόρυξης, η **αξιοποίηση σχιστολιθικού πετρελαίου/ αερίου** έχει οδηγήσει στη **ραγδαία αύξηση της παραγωγής πετρελαίου στις ΗΠΑ**, κάτι που συνεπάγεται και ταυτόχρονη ενεργειακή απεξάρτηση από παραδοσιακές πετρελαιοπαραγωγικές χώρες της Μέσης Ανατολής. Η Κίνα και η Αργεντινή είναι επίσης χώρες με μεγάλα αποθέματα σχιστολιθικού πετρελαίου. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση οι χώρες με τα μεγαλύτερα αποθέματα είναι η Πολωνία και η Γαλλία, ενώ στα Βαλκάνια υπάρχουν αποθέματα στην ανατολική Θράκη.



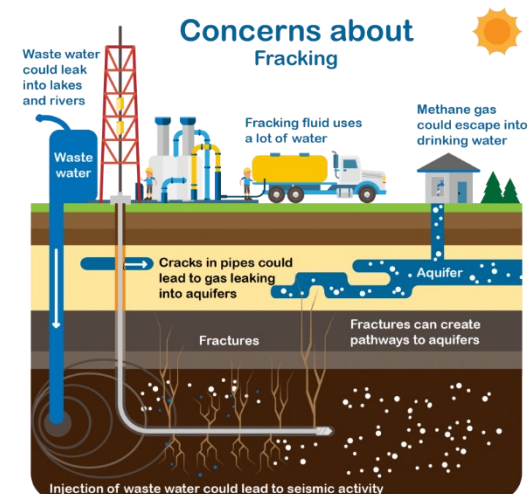
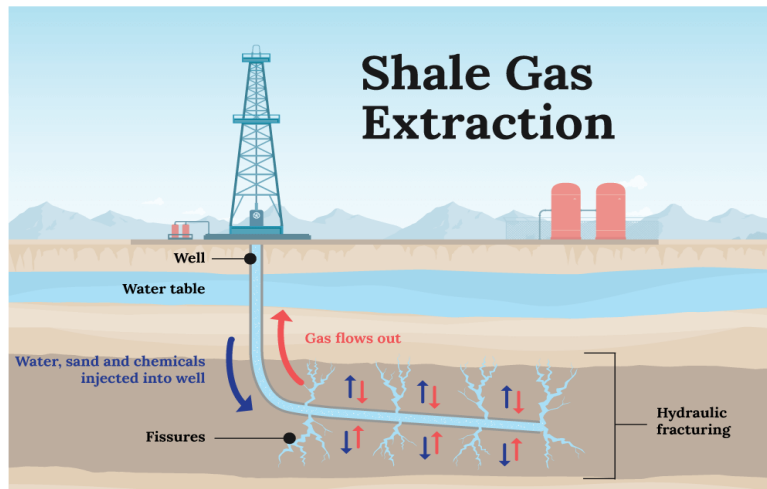
**Αύξηση παραγωγής σχιστολιθικού αερίου στις ΗΠΑ.**



**Κατανομή σχιστολιθικού αερίου ανά τον κόσμο με εκτίμηση σε τρισεκατομμύρια κυβικά μέτρα.**

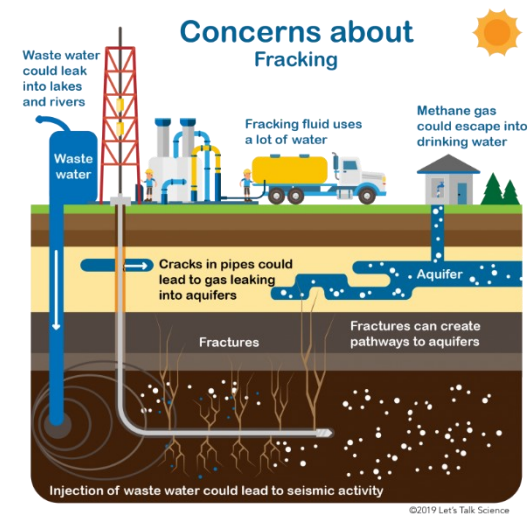
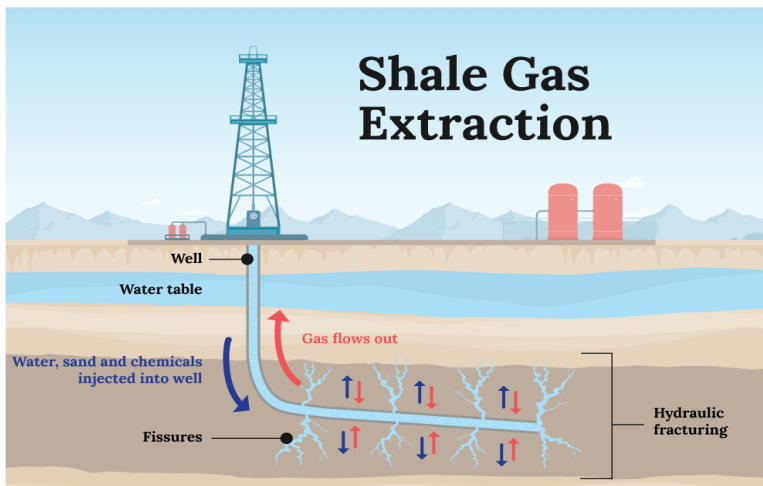
# Ηδραυλική ρωγμάτωση (Hydraulic fracturing – fracking)

- Η διαδικασία εξόρυξης του σχιστολιθικού πετρελαίου/ αερίου ονομάζεται και ηδραυλική ρωγμάτωση/ υδρορρηγμάτωση ή κοινώς fracking.
- Κατά τη διαδικασία του fracking, νερό, άμμος και χημικές ουσίες (που στοχεύουν στο να διατηρήσουν τις σχηματιζόμενες ρωγμές) διοχετεύονται υπό υψηλή πίεση, έτσι ώστε να προκληθεί **διάσπαση των πετρωμάτων του υπεδάφους και σχηματισμός ρωγμών**, με σκοπό την απελευθέρωση του πέτρελαιού και αερίου που υπάρχει εγκλωβισμένο στα πετρώματα αυτά.
- Ετυμολογικά, η λέξη “σχιστολιθικό” αναφέρεται στη διάσπαση των πετρωμάτων της πέτρας κατά τη διαδικασία της εξόρυξης.



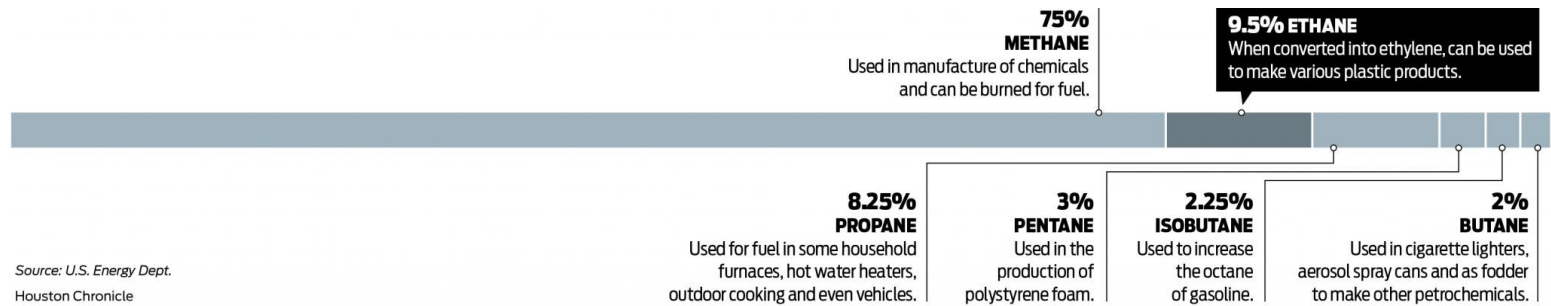
# Ηδραυλική ρωγμάτωση (Hydraulic fracturing – fracking)

- Σήμερα η υδρορρηγμάτωση εφαρμόζεται σε συνδυασμό με γεωτρήσεις μη συμβατικές, δηλαδή γεωτρήσεις που **αλλάζουν κατεύθυνση υπογείως**, προκειμένου, με μία γεώτρηση, να μπορεί κανείς να φτάσει σε περισσότερα σημεία και να εκμεταλλευτεί έτσι πολλά, μικρά έστω το καθένα, κοιτάσματα. Χαρακτηριστικά λοιπόν, προκειμένου να εξορυχθεί φυσικό αέριο από πετρώματα σχιστής αργίλου γίνεται κάθετη γεώτρηση καθέτως, μέχρι ενός συγκεκριμένου βάθους στο πέτρωμα, και **συνεχίζεται η γεώτρηση οριζοντίως**.
- Ακολούθως, με ολοκληρωμένη τη γεώτρηση, η οποία ιδεωδώς φτάνει σε όλο το μήκος τού πετρώματος, επιστρώνεται το εσωτερικό της με ατσάλι και τσιμέντο. Τοποθετούνται εκρηκτικά στο οριζόντιο τμήμα της γεωτρήσεως, η έκρηξη των οποίων θα δημιουργήσει τρύπες στη γεώτρηση. Από τις τρύπες αυτές διοχετεύεται μέσα στο πέτρωμα υγρό μίγμα, η πίεση του οποίου θα επιφέρει τα ρήγματα που θα επιτρέψουν στο φυσικό αέριο να διαφύγει εντός της γεωτρήσεως και να κατευθυνθεί προς την επιφάνεια.





# Υγρά φυσικού αερίου (Natural gas liquids – NGLs)



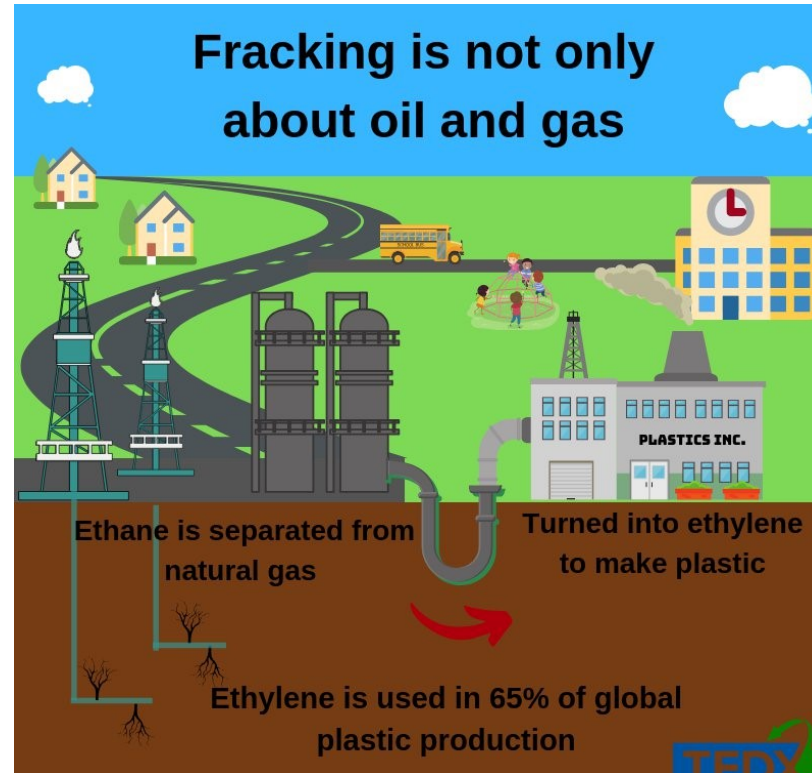
Source: U.S. Energy Dept.  
Houston Chronicle

- Η αυξημένη παραγωγή σχιστολιθικού αερίου στις Ηνωμένες Πολιτείες έχει επιφέρει επίσης και **αύξηση στην παραγωγή των υγρών φυσικού αερίου**. Τα υγρά φυσικού αερίου (Natural Gas Liquids – NGLs) αποτελούν μία ομάδα υδρογονανθράκων που περιλαμβάνει το αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο, ισοβουτάνιο κ.α.. Τα υγρά φυσικού αερίου διαφοροποιούνται μεταξύ τους με βάση τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στη μοριακή αλυσίδα. Έχουν **πολλές εφαρμογές είτε ως καύσιμα (προπάνιο, βουτάνιο), αλλά και ως πετροχημικές πρώτες ύλες για την παραγωγή προϊόντων, όπως πλαστικά και λιπάσματα.**



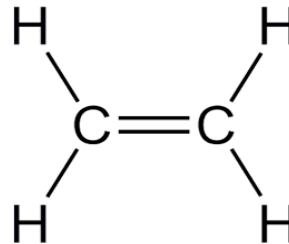
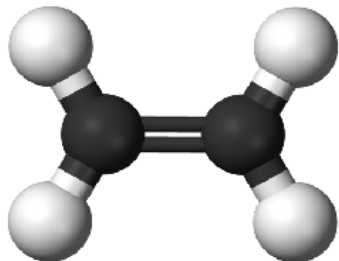


# Υγρά φυσικού αερίου (Natural gas liquids – NGLs)



Διαχωρισμός του αιθανίου από το σχιστολιθικό αέριο και χρήση του για την παραγωγή αιθυλενίου, το οποίο αποτελεί μία κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή πλαστικών.

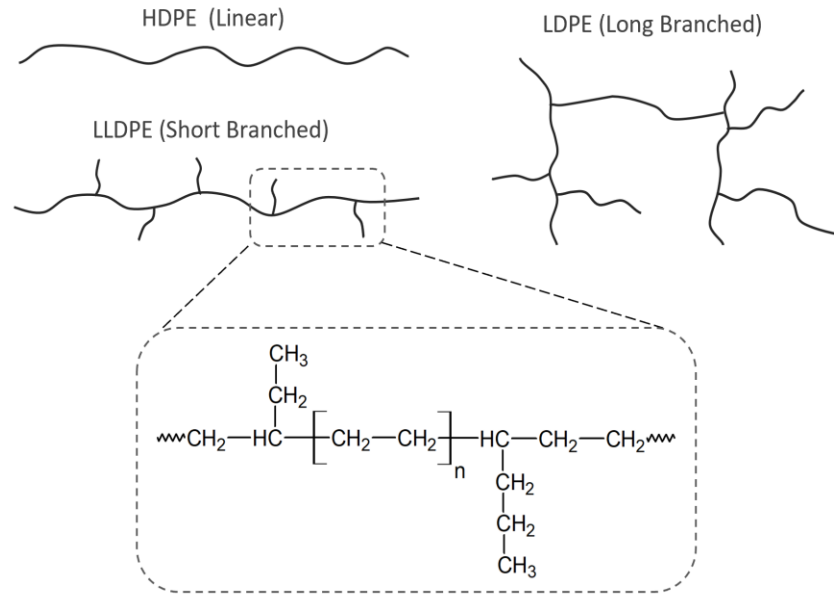
# Γενικά για το αιθυλένιο



- Η πιο ελκυστική μέθοδος αξιοποίησης του αιθανίου είναι για την παραγωγή αιθυλενίου ή αιθενίου. Το αιθυλένιο είναι η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται στην κατασκευή πολυμερών όπως πολυαιθυλένιο (PE), τereφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET), χλωριούχο πολυβινύλιο (PVC) και πολυστυρόλιο (PS) καθώς και συνθετικές ίνες και άλλες οργανικές χημικές ενώσεις. Αυτά τα προϊόντα χρησιμοποιούνται σε μία μεγάλη ποικιλία βιομηχανικών και καταναλωτικών αγορών, όπως είναι οι βιομηχανίες συσκευασίας, μεταφοράς, ηλεκτρικών/ηλεκτρονικών, κλωστοϋφαντουργικών και κατασκευών, καθώς και χημικών, επιστρώσεων και συγκολλητικών.
- Το αιθυλένιο είναι ένα από τα πετροχημικά προϊόντα που παράγονται σε μεγαλύτερο όγκο. Με ένα ευρύ φάσμα τελικών χρήσεων, η ζήτησή του εξαρτάται τόσο από οικονομικούς, όσο και από ενεργειακούς κύκλους. Συχνά θεωρείται ως βαρόμετρο για την επίδοση της βιομηχανίας πετροχημικών στο σύνολό της.



# Γενικά για το αιθυλένιο

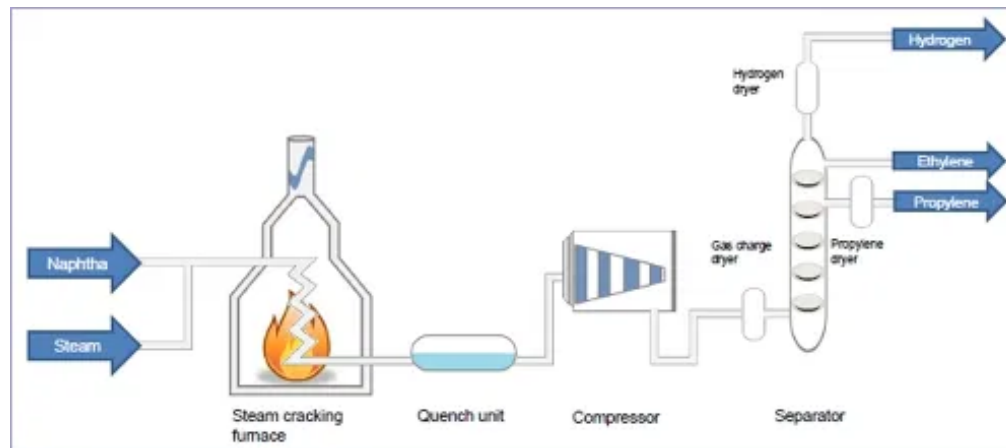


- Η μεγαλύτερη αγορά, που αντιπροσωπεύει το 60% της ζήτησης του αιθυλενίου παγκοσμίως, είναι αυτή του **πολυαιθυλενίου**. **Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE)** και γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE) βρίσκουν κυρίως εφαρμογές σε μορφή φιλμ, όπως συσκευασίες τροφίμων, μεμβράνες κ.α.. Το **πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE)** χρησιμοποιείται κυρίως σε εφαρμογές χύτευσης και χύτευση με έγχυση όπως δοχεία, τύμπανα, είδη οικιακής χρήσης, καπάκια και παλέτες.



# Παραγωγή αιθυλενίου: Ατμοπυρόλυση

- Η ατμοπυρόλυση είναι μια πετροχημική διαδικασία στην οποία οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες διασπώνται σε μικρότερους, συχνά ακόρεστους, υδρογονάνθρακες. Είναι η κύρια βιομηχανική μέθοδος παραγωγής ελαφρύτερων αλκενίων (ολεφινών), συμπεριλαμβανομένου του αιθενίου (ή του αιθυλενίου) και του προπενίου (ή του προπυλενίου). Οι μονάδες ατμοπυρόλυσης είναι εγκαταστάσεις στις οποίες μια πρώτη ύλη όπως η νάφθα, το υγροποιημένο αέριο πετρελαίου (LPG), το αιθάνιο, το προπάνιο ή το βουτάνιο **θραύονται θερμικά μέσω της χρήσης ατμού σε φούρνους πυρόλυσης ατμού για την παραγωγή ελαφρύτερων υδρογονανθράκων.**
- Στην ατμοπυρόλυση, τροφοδοτείται αέριος ή υγρός υδρογονάνθρακας όπως νάφθα, υγραέριο ή αιθάνιο αραιώνεται με ατμό και θερμαίνεται για λίγο σε κλίβανο απουσία οξυγόνου. **Συνήθως, η θερμοκρασία αντίδρασης είναι πολύ υψηλή, περίπου στους 850 ° C. Η αντίδραση συνεχίζεται γρήγορα: ο χρόνος παραμονής είναι της τάξης των χιλιοστών του δευτερολέπτου. Οι ρυθμοί ροής πλησιάζουν την ταχύτητα του ήχου.**

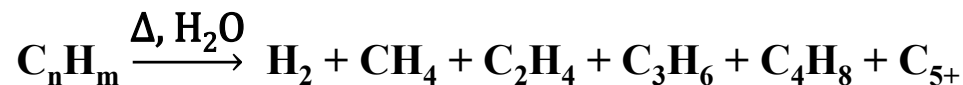




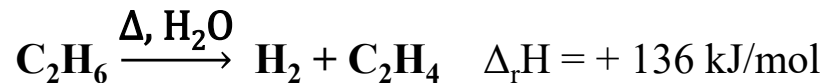
# Παραγωγή αιθυλενίου: Ατμοπυρόλυση

- Τα προϊόντα που παράγονται στην αντίδραση εξαρτώνται από τη σύνθεση της τροφοδοσίας, την αναλογία υδρογονανθράκων προς ατμό και από τη θερμοκρασία πυρόλυσης και το χρόνο παραμονής στον κλίβανο.

- Οι γενικότερες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της ατμοπυρόλυσης είναι οι εξής:



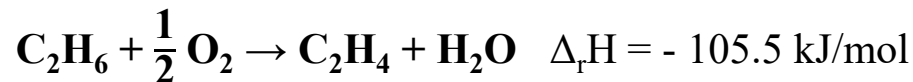
- Ενώ η απλουστευμένη **αντίδραση ατμοπυρόλυσης του αιθανίου** περιγράφεται ως:





# Παραγωγή αιθυλενίου: Οξειδωτική αφυδρογόνωση με O<sub>2</sub>

- Η οξειδωτική αφυδρογόνωση του αιθανίου (oxidative dehydrogenation of ethane – ODH) έχει αποκτήσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, καθώς είναι **εξώθερμη αντίδραση** και μπορεί να παράξει αιθυλένιο σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (400 – 600 °C) σε σχέση με την ατμοπυρόλυση. Ωστόσο μέχρι στιγμής δε χρησιμοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα. Η κλασική οξειδωτική αφυδρογόνωση με τη χρήση οξυγόνου ως οξειδωτικού περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

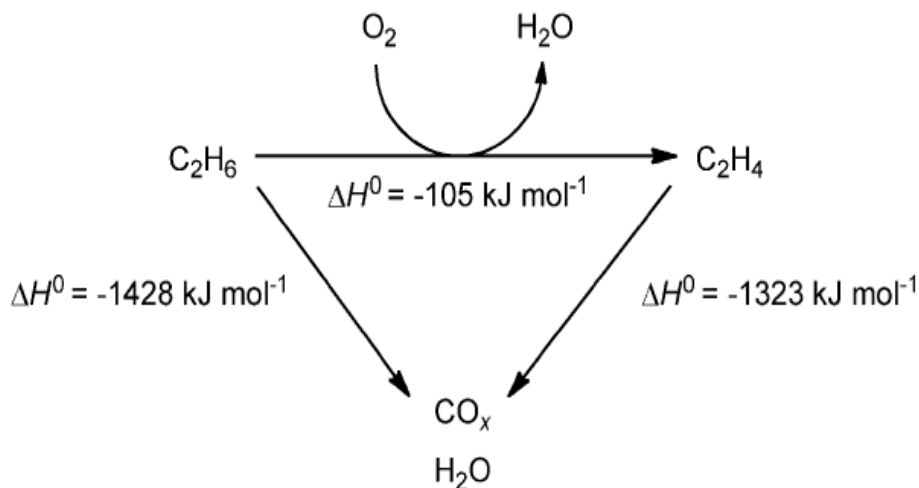


- Η οξειδωτική αφυδρογόνωση του αιθανίου (ODH), η οποία **συνδυάζει την ενδόθερμη αφυδρογόνωση και την ισχυρά εξώθερμη οξείδωση του υδρογόνου**, είναι εν δυνάμει η πιο ελκυστική εναλλακτική της ατμοπυρόλυσης, καθώς έτσι δεν υπάρχει η τεράστια ανάγκη για εξωτερική προσφορά ενέργειας, όπως στην ατμοπυρόλυση.



# Παραγωγή αιθυλενίου: Οξειδωτική αφυδρογόνωση με $O_2$

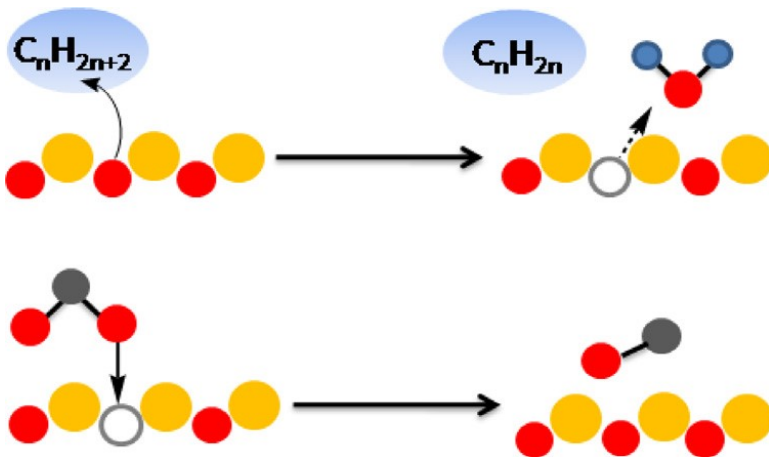
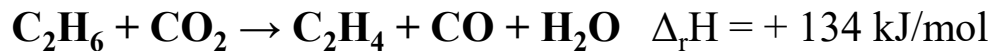
- Καθώς το αιθάνιο μετατρέπεται (οξειδώνεται μερικώς) σε αιθυλένιο μέσω της αφυδρογόνωσης, **ένα μέρος του μπορεί να οξειδωθεί ολικά προς  $CO$  ή  $CO_2$** . Αυτή η κατεύθυνση της αντίδρασης προκύπτει μέσω παρεμβολής του οξυγόνου στον δεσμό  $C-H$  κατά τη διάρκεια της αρχικής ενεργοποίησης, ή μέσω της προσθήκης οξυγόνου στο αιθυλένιο. Καθώς η τελευταία αντίδραση συμπεριλαμβάνει ανιόντα οξυγόνου, ή ηλεκτρονιόφιλα άτομα οξυγόνου, είναι σημαντικό να αποφεύγεται η επαναχημειορόφηση του αιθυλενίου στον καταλύτη αλλά και να διαχωρίζεται από το αντιδρών οξυγόνο.



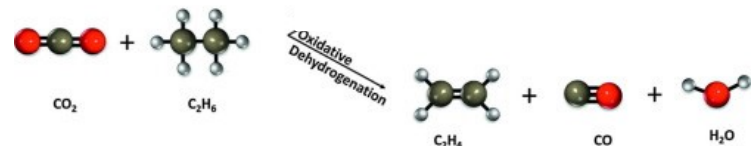


# Παραγωγή αιθυλενίου: Οξειδωτική αφυδρογόνωση με CO<sub>2</sub>

- Πέραν του οξυγόνου, το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως “μαλακό” οξειδωτικό για την αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης. Η πιο ήπια φύση του επιτρέπει την αποφυγή της ολικής οξείδωσης του αιθανίου προς CO και CO<sub>2</sub>, ενώ επίσης η χρήση του ως αντιδρών επιτρέπει τη δέσμευση ποσότητας CO<sub>2</sub> που ειδάλως θα εκλύονταν στην ατμόσφαιρα.
- Κατά συνέπεια η αντίδραση αυτή έχει διπλό όφελος: **α) Η αξιοποίηση του CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub> utilization)** συμβάλλει στη μείωση εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, καθώς μπορεί να αξιοποιηθεί το CO<sub>2</sub> που εκπέμπεται από απαέρια καύσης είτε από κινητές πηγές. **β) Η παραγωγή ενός χημικού αερίου υψηλής αξίας (αιθυλένιο) προκύπτει από αέρια που είναι σχετικά ευρέως διαθέσιμα (αιθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα).** Η οξειδωτική αφυδρογόνωση του αιθανίου με χρήση CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-ODH) που είναι πλέον ενδόθερμη περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:



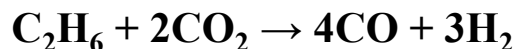
Σχηματική αναπαράσταση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης αλκανίου με τη χρήση CO<sub>2</sub> στην επιφάνεια ενός καταλύτη μεταλλικού οξειδίου (κίτρινο: μέταλλο; κόκκινο: οξυγόνο; μαύρο: άνθρακας; μπλε: υδρογόνο)





# Παραγωγή αιθυλενίου: Οξειδωτική αφυδρογόνωση με CO<sub>2</sub>

- Οι κυριότερες παράπλευρες αντιδράσεις είναι η πυρόλυση (cracking) για παραγωγή μεθανίου και η ξηρή αναμόρφωση που θα συζητηθεί και στη συνέχεια:

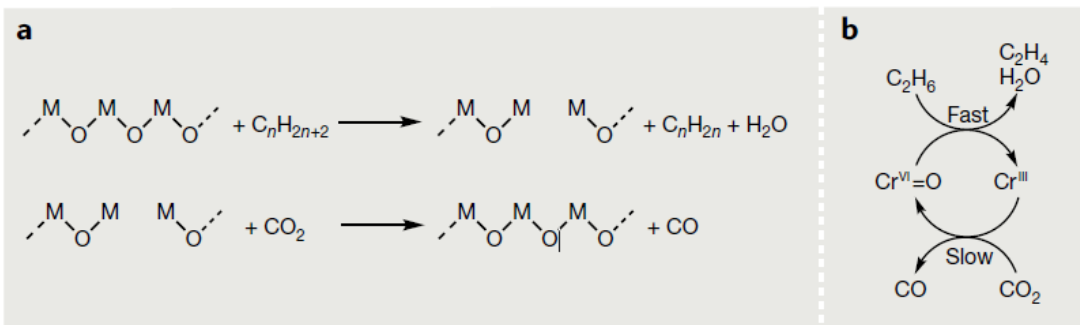


- Στην πρώτη περίπτωση έχουμε παραγωγή ενός αερίου χαμηλότερης αξίας (μεθάνιο), ενώ στην περίπτωση της ξηρής αναμόρφωσης έχουμε παραγωγή χρήσιμου αερίου σύνθεσης (μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο), χαμηλότερης ωστόσο αξίας από το αιθυλένιο.
- Η αντίδραση CO<sub>2</sub>-ODH απαιτεί έναν καταλύτη με διττή λειτουργία, που διασπά το CO<sub>2</sub> σε CO και ένα δραστικό είδος οξυγόνου (O\*) στην επιφάνειά του. Το είδος O\* θα καταλύσει την αφυδρογόνωση του προσροφημένου αιθανίου ώστε να δώσει αιθυλένιο και H<sub>2</sub>O.



# Οξειδωτική αφυδρογόνωση με CO<sub>2</sub>: Καταλύτες

- Οι καλύτεροι μέχρι στιγμής καταλύτες είναι **οξείδια αναγωγίσιμων μετάλλων/ μεταλλικά κέντρα** που εύκολα μπορούν να διαθέσουν πληθώρα πλεγματικών ειδών οξυγόνου. Για παράδειγμα, η αντίδραση CO<sub>2</sub>-ODH **καταλύομενη από οξείδια του χρωμίου (Cr)** παρουσιάζει ικανοποιητικές αρχικές μετατροπές, επειδή **τα μεταλλικά κέντρα Cr(III) μπορούν εύκολα να μετατραπούν στη δραστική μορφή Cr(VI)**. Παρ'όλα αυτά, τα οξείδια του χρωμίου έχουν σύντομους χρόνους ζωής, που σε συνδυασμό με την **υψηλή τοξικότητά** τους, δεν ευνοούν την βιομηχανική τους εφαρμογή ως καταλύτες.
- Σε αντίθεση με τα οξείδια του χρωμίου, αυτά του **γαλλίου (Ga)** βρίσκονται συνεχώς στην οξειδωτική κατάσταση 3+ (Ga(III)) και επίσης χρησιμοποιούνται ως καταλύτες σε αυτή την αντίδραση.



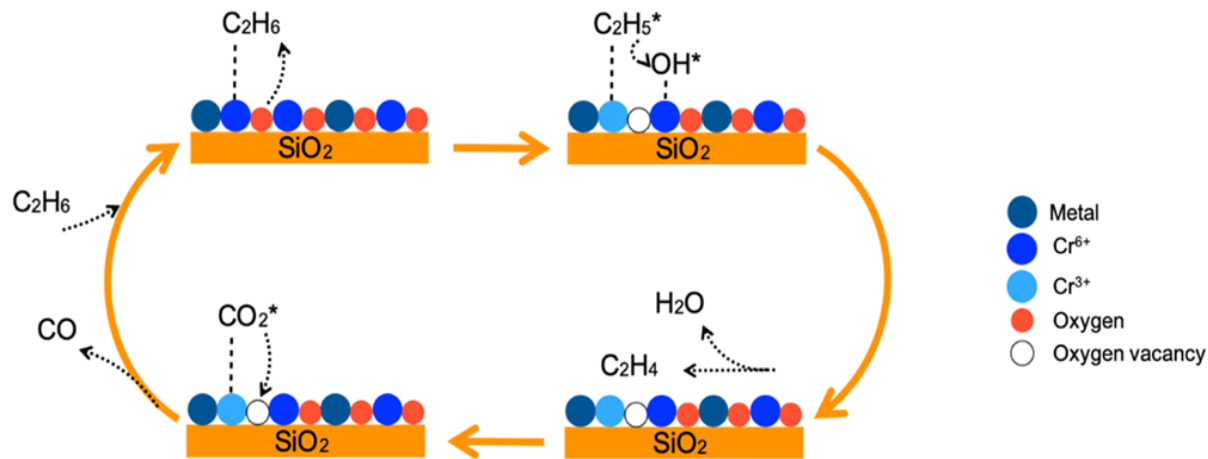
**Οξειδωτική αφυδρογόνωση αλκανίων σε καταλύτες οξειδίων μετάλλων:**

(a) Αντίδραση μέσω ενός οξειδοαναγωγικού κύκλου που περιλαμβάνει μεταφορά ενός ατόμου οξυγόνου.

(b) Ένα παραδειγμα αναγωγής του CO<sub>2</sub> σε συνδυασμό με την οξειδωτική αφυδρογόνωση του C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> μέσω ενός οξειδοαναγωγικού κύκλου που περιλαμβάνει καταλύτη οξειδίου του χρωμίου.

# Οξειδωτική αφυδρογόνωση με CO<sub>2</sub>: Καταλύτες

- Επομένως ένα σημαντικό βήμα στην έρευνα για την ανάπτυξη καταλυτών για την αντίδραση CO<sub>2</sub>-ODH είναι η εύρεση καταλυτικών συστημάτων που να μπορούν να διασπάσουν εκλεκτικά τους δεσμούς C-H του αιθανίου, έναντι των δεσμών C-C. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για αυτήν την αντίδραση είναι συνήθως χρωμίου (Cr) και γαλλίου (Ga) υποστηριζόμενοι σε διάφορα υποστρώματα.

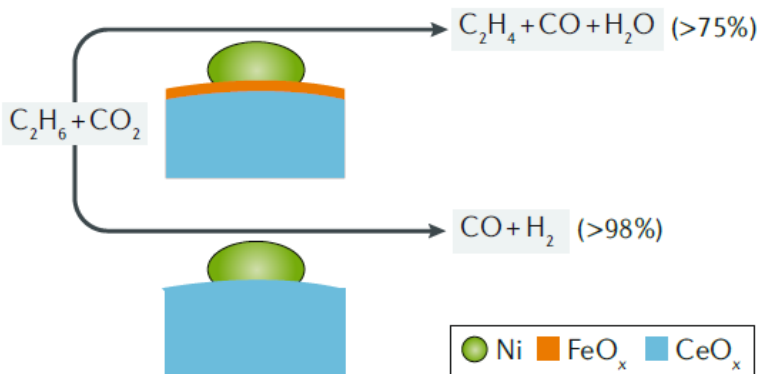


Πιθανός μηχανισμός αντίδρασης οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του αιθανίου (CO<sub>2</sub>-ODH) σε καταλύτες Cr υποστηριζόμενους σε SiO<sub>2</sub>.



# Οξειδωτική αφυδρογόνωση με CO<sub>2</sub>: Καταλύτες

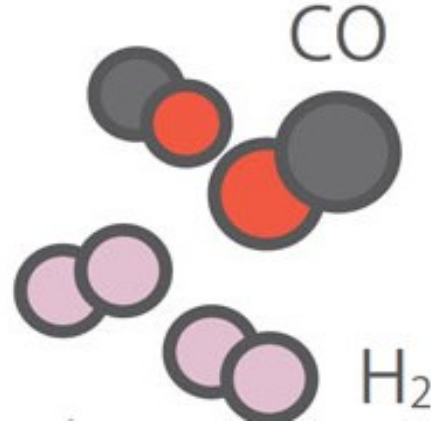
- Τα τελευταία χρόνια, άλλοι τύποι καταλύτη που μελετώνται για την αντίδραση CO<sub>2</sub>-ODH είναι **καταλύτες Fe και διμεταλλικοί καταλύτες NiFe, πλούσιοι σε Fe**, ώστε να αποφευχθεί η χρήση του τοξικού χρωμίου. Τυπικά οι καταλύτες Ni και καταλύτες NiFe **πλούσιοι σε Ni** έχουν σχεδόν μηδενική απόδοση σε αιθυλένιο και αντίστροφα **ευνοούν τη σχάση του δεσμού C-C στο αιθάνιο και την οξείδωση προς την παραγωγή CO**.
- Ωστόσο, οι διμεταλλικοί καταλύτες NiFe πλούσιοι σε Fe ευνοούν την απόδοση σε αιθυλένιο, καθώς ευνοούν τη σχάση του δεσμού C-H, έναντι του δεσμού C-C, και μάλιστα είναι πιο ενεργοί από τους μονομεταλλικούς καταλύτες Fe για την αντίδραση CO<sub>2</sub>-ODH. Συνεπώς, **τα διμεταλλικά καταλυτικά συστήματα NiFe υποστηριζόμενα σε οξειδοαναγωγικώς ενεργά υποστρώματα (CeO<sub>2</sub>) είναι ανταγωνιστικά των οξειδίων του Cr για την αντίδραση CO<sub>2</sub>-ODH**.



Μετατροπή του C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> και CO<sub>2</sub> στις διεπιφανειακές ενεργές θέσεις των καταλυτών NiFe<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> και Ni/CeO<sub>2</sub>. Οι διεπιφανειακές θέσεις Ni-FeO<sub>x</sub> οδηγούν στην εκλεκτική σχάση του δεσμού C-H του C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> προς την αφυδρογόνωση του C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> σε C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> και την αναγωγή του CO<sub>2</sub> προς CO. Αντίθετα, οι διεπιφανειακές θέσεις Ni-CeO<sub>x</sub> οδηγούν επίσης στη σχάση του δεσμού C-C του C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> και καταλύουν την ξηρή αναμόρφωση του αερίου μίγματος C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> και CO<sub>2</sub> προς την παραγωγή αερίου σύνθεσης (CO + H<sub>2</sub>).



# Γενικά για το αέριο σύνθεσης



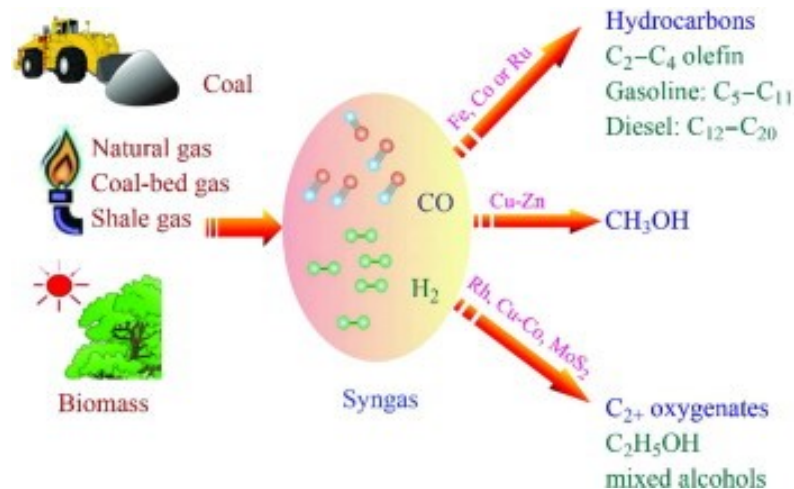
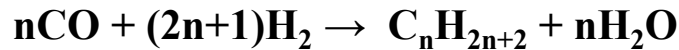
- Το αέριο σύνθεσης (**synthesis gas – syngas**) ορίζεται ως αέριο με κύρια συστατικά το H<sub>2</sub> και το CO. Το ακατέργαστο αέριο σύνθεσης περιέχει επίσης σημαντικές ποσότητες CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O. Δεδομένου ότι το αέριο σύνθεσης χρησιμοποιείται συνήθως σε υψηλότερες πιέσεις για τη σύνθεση χημικών ουσιών και καυσίμων, το περιεχόμενο N<sub>2</sub> πρέπει συνήθως να ελαχιστοποιείται. Βιο-αέριο σύνθεσης (Bio-syngas) ονομάζεται το αέριο σύνθεσης που παράγεται από τη βιομάζα (π.χ. μέσω αεριοποίησης της βιομάζας) και έχει παρόμοια σύσταση.
- Το αέριο σύνθεσης τυπικά παράγεται μέσω αεριοποίησης του λιγνίτη ή μέσω αεριοποίησης της βιομάζας. Ωστόσο, αέριο σύνθεσης μπορεί επίσης να παραχθεί μέσω ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου ή ανώτερων υδρογονανθράκων, μέσω δηλαδή αντίδρασης αυτών με το CO<sub>2</sub> σε υψηλές θερμοκρασίες. Μία πολύ σημαντική παράμετρος του παραγόμενου αερίου σύνθεσης είναι ο λόγος H<sub>2</sub>/CO ή H/C.





# Αέριο σύνθεσης: Εφαρμογές

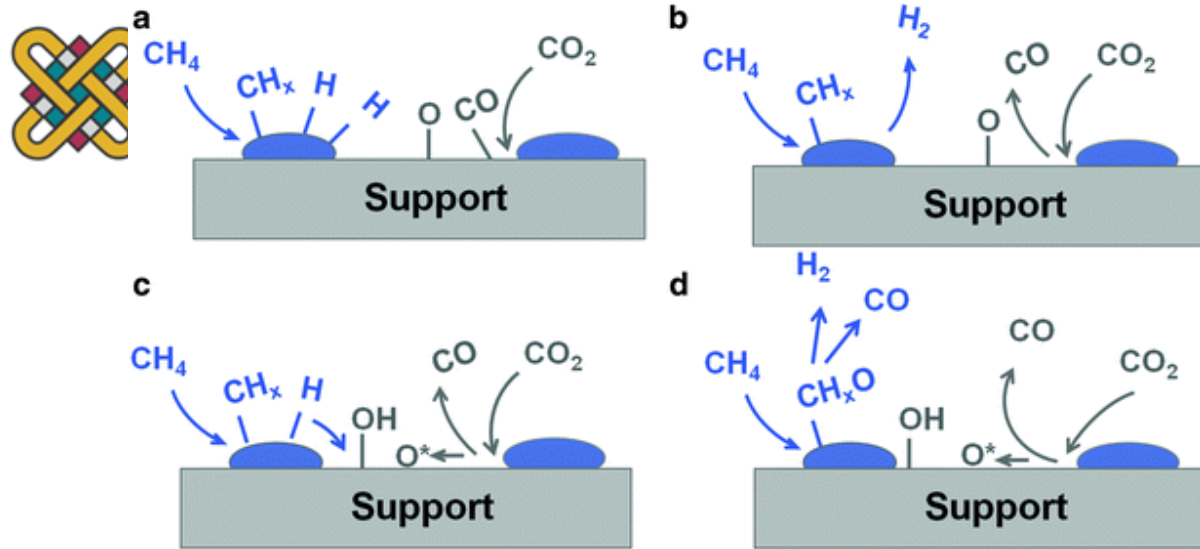
- Μία από τις κυριότερες εφαρμογές του αερίου σύνθεσης είναι οι λεγόμενες **Gas-to-Liquids** εφαρμογές για την παραγωγή συνθετικών καυσίμων (π.χ. diesel) μέσω της αντίδρασης Fischer-Tropsch. Το ακατέργαστο αέριο σύνθεσης υφίσταται ωστόσο πολλές ενεργοβόρες διεργασίες για την εκπλήρωση των στοιχειομετρικών απαιτήσεων ( $2,05 < H_2/CO < 2,15$ ) για την αντίδραση Fischer-Tropsch, συμπεριλαμβανομένων της απομάκρυνσης διοξειδίου του άνθρακα και επακόλουθης δέσμευσής του για τη μετρίαση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων.
- Η κύρια αντίδραση Fischer-Tropsch οδηγεί στην παραγωγή αλειφατικών κορεσμένων υδρογονανθράκων μακράς αλυσίδας από αέριο σύνθεσης με τη γενική εξίσωση:





# Παραγωγή αερίου σύνθεσης μέσω ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου

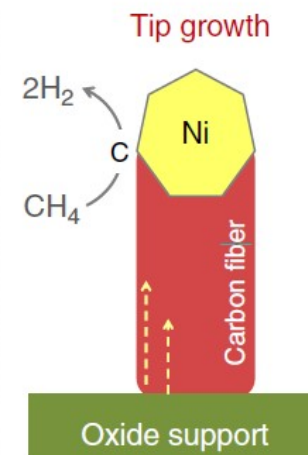
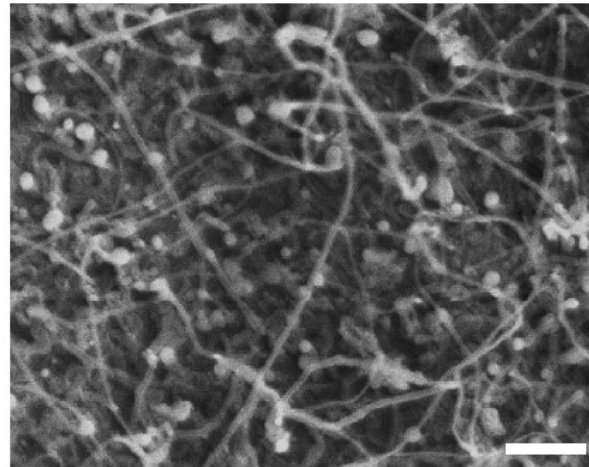
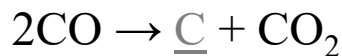
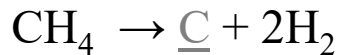
- Μία από τις νέες μεθόδους παραγωγής αερίου σύνθεσης είναι η **ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου που προέρχεται από το φυσικό αέριο (dry methane reforming – DMR)**. Καθώς το βιοαέριο που μπορεί να προέλθει από διαδικασίες βιολογικής αποδόμησης της βιομάζας είναι ένα μίγμα με κύρια συστατικά το μεθάνιο και το CO<sub>2</sub>, μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης απευθείας στο βιοαέριο (biogas dry reforming). Η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου είναι **μία ισχυρά ενδόθερμη αντίδραση που χρησιμοποιεί δύο αέρια του θερμοκηπίου ως αντιδρώντα**:



Πιθανός μηχανισμός της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (DMR) σε υποστηριζόμενους καταλύτες με τα εξής στάδια: α) Προσρόφηση του CH<sub>4</sub> και του CO<sub>2</sub> στο μέταλλο και στη διεπιφάνεια μετάλλου- υποστρώματος αντίστοιχα. β) Γρήγορη απομάκρυνση CO και H<sub>2</sub>. γ) Σχηματισμός επιφανειακών υδροξυλομάδων και spillover οξυγόνου. δ) Επιφανειακά υδροξύλια και είδη οξυγόνου, οξειδώνουν τα προσροφημένα είδη CH<sub>x</sub> προς CO

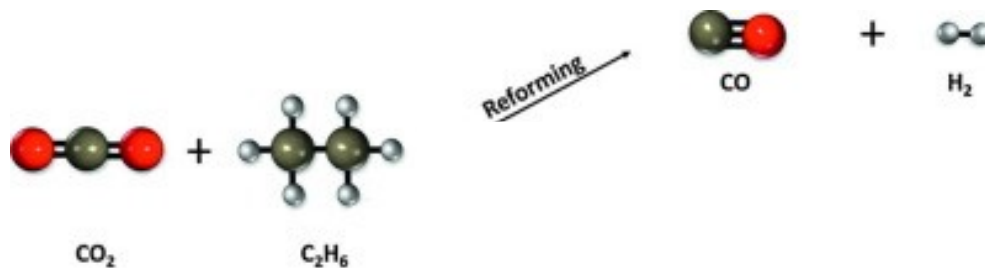
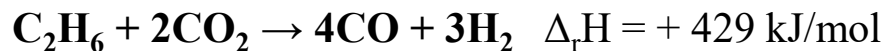
# Παραγωγή αερίου σύνθεσης μέσω ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου

- Καθώς η αντίδραση είναι ισχυρά ενδόθερμη, απαιτείται η χρήση αρκετά υψηλών θερμοκρασιών (> 800 °C), ώστε να υπάρχει σημαντική μετατροπή των αντιδρώντων (CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub>) και ικανοποιητική παραγωγή H<sub>2</sub> και CO. Από τους καταλύτες που συνήθως χρησιμοποιούνται (Ni, Co, Cu, Ru, Rh, Pt υποστηριζόμενοι σε διάφορα υποστρώματα όπως Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, κ.α.), το νικέλιο (Ni) είναι το πιο δημοφιλές λόγω του χαμηλού κόστους και της ευρείας διαθεσιμότητας του.
- Ένα σημαντικό μειονέκτημα της αντίδρασης, ειδικά σε καταλύτες νικελίου, είναι η **υποβάθμιση του καταλύτη μέσω της εκτεταμένης εναπόθεσης στερεού άνθρακα (κωκ)**. Ο στερεός άνθρακας μπορεί να αλληλεπικαλύψει τα επιφανειακά άτομα Ni και να οδηγήσει σε απενεργοποίηση του καταλύτη. Το κωκ προέρχεται από **παράπλευρες αντιδράσεις**, όπως είναι η διάσπαση του μεθανίου και η αντίδραση Boudouard: [12]



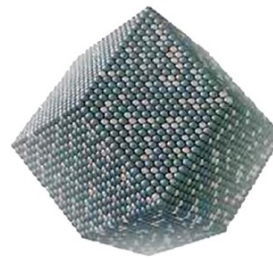
# Παραγωγή αερίου σύνθεσης μέσω ξηρής αναμόρφωσης αιθανίου

- Ανάλογα με την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (DMR), η ξηρή αναμόρφωση του αιθανίου (dry ethane reforming – DER) χρησιμοποιεί ως αντιδρώντα το αιθάνιο (κύριο συστατικό του σχιστολιθικού αερίου) και το διοξείδιο του άνθρακα (που εκλύεται από διάφορες πηγές όπως απαέρια καύσης) για την παραγωγή αερίου σύνθεσης. Όπως και η DMR, η DER είναι επίσης ενδόθερμη σε μικρότερο ωστόσο βαθμό ωστόσο από τη DMR, και τυπικά μπορεί να πραγματοποιηθεί και σε θερμοκρασίες έως και 100 °C χαμηλότερες από την αντίδραση DMR οδηγώντας έτσι και σε χαμηλότερο ποσοστό απενεργοποίησης του καταλύτη. Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του αιθανίου προς παραγωγή αερίου σύνθεσης είναι η ακόλουθη:



# Ξηρή αναμόρφωση αιθανίου: Καταλύτες

- Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την ξηρή αναμόρφωση του αιθανίου (DER) είναι αντίστοιχοι με αυτούς που χρησιμοποιούνται για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (DMR), δηλαδή καταλύτες που περιέχουν ενεργές φάσεις **μεταβατικών μετάλλων (Ni, Co, Cu)** ή **ευγενών μετάλλων (Ru, Rh, Pt, Pd)** υποστηριγμένων σε διάφορα είτε αδρανή είτε οξειδοαναγωγικώς ενεργά υποστρώματα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ , μικτά οξείδια με σπινελική ή περοβσκιτική δομή).
- Η χρήση οξειδοαναγωγικά ενεργών υποστρωμάτων (π.χ.  $\text{CeO}_2$ ) ευνοεί τη **μεταφορά πλεγματικών ειδών οξυγόνου και την απομάκρυνση του εναποτιθέμενου άνθρακα (κωκ)** από την επιφάνεια των καταλυτικά ενεργών νανοσωματιδίων, επιβραδύνοντας έτσι την καταλυτική απενεργοποίηση. Επιπρόσθετα, οι διμεταλλικοί καταλύτες μπορούν επίσης να οδηγήσουν στην αύξηση της δραστηριότητας και της σταθερότητας.

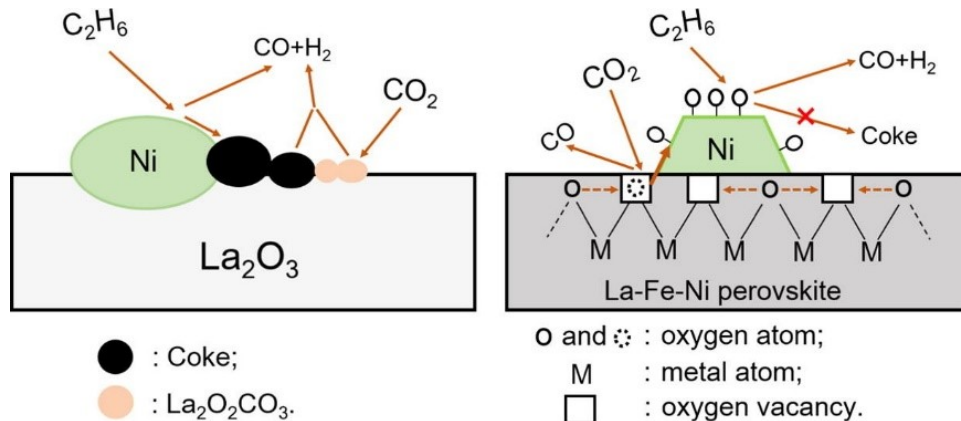


- Για παράδειγμα, ο διμεταλλικός καταλύτης  $\text{Ni}_3\text{Pt}/\text{CeO}_2$  που αποτελείται από υποστηριγμένα νανοσωματίδια κράματος NiPt με μοριακή αναλογία Ni:Pt = 3:1 σε υπόστρωμα  $\text{CeO}_2$  εμφανίζει αρκετά καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση DER σε σχέση με μονομεταλλικό καταλύτη Ni/ $\text{CeO}_2$  ή αντίστοιχους καταλύτες υποστηριγμένους σε αδρανή υποστρώματα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ).



# Ξηρή αναμόρφωση αιθανίου: Καταλύτες

- Μία άλλη σημαντική κατηγορία καταλυτών για αντιδράσεις ξηρής αναμόρφωσης αλκανίων είναι αυτοί που προέρχονται από περοβσκιτικά οξειδία. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ο περοβσκίτης  $\text{LaNiO}_3$ . Με αναγωγή αυτού του περοβσκίτη υπό ροή  $\text{H}_2$ , πραγματοποιείται αναγωγή του  $\text{Ni}^{3+}$  σε  $\text{Ni}^0$  με ταυτόχρονη απομάκρυνση ατόμων οξυγόνου και καταστροφή της περοβσκιτικής δομής, προς το σχηματισμό καταλύτη  $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ .
- Καταλύτες που προέρχονται από περοβσκίτες μπορούν επίσης να μη χάσουν την περοβσκιτική τους δομή, μέσω της **in-situ δημιουργίας μεταλλικών νανοσωματιδίων**, μια διαδικασία που ονομάζεται και **exsolution**. Με αναγωγή του περοβσκίτη, το νικέλιο μπορεί να αναχθεί και να μεταφερθεί στην επιφάνεια, διατηρώντας ωστόσο την περοβσκιτική δομή ως υπόστρωμα. Καταλύτες  $\text{Ni}/\text{LaFeO}_3$  που παρασκευάστηκαν μέσω αναγωγής του περοβσκίτη  $\text{LaFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$  είναι αρκετά ενεργοί για την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του αιθανίου (DER).



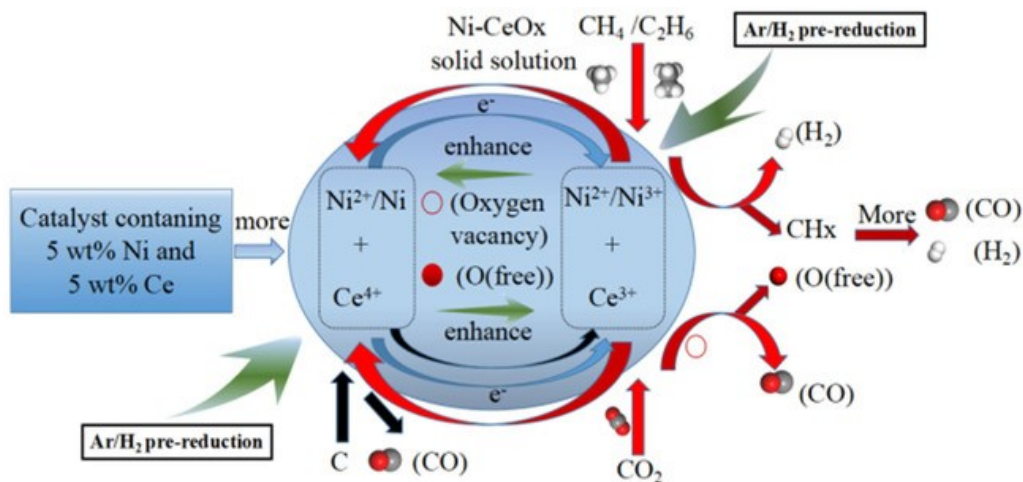
Αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του αιθανίου (DER) σε καταλύτες  $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$  και  $\text{Ni}/\text{LaFeO}_3$ .





# Ξηρή αναμόρφωση μίγματος αλκανίων (Προσομοιωμένο σχιστολιθικό αέριο)

- Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μπορεί να εφαρμοστεί απευθείας σε **προσομοιωμένο μίγμα αλκανίων με σύσταση ανάλογη αυτή του σχιστολιθικού αερίου**. Για παράδειγμα, καταλύτες Ni σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  τροποποιημένη με  $\text{CeO}_2$  εφαρμόστηκαν στην ξηρή αναμόρφωση προσομοιωμένου σχιστολιθικού αερίου με αναλογία  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6 = 4:1$ . Η τροποποίηση του αδρανούς υποστρώματος ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) με οξείδια λανθανιδών ( $\text{CeO}_2$ ) οδήγησε στην αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας.



Προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης προσομοιωμένου σχιστολιθικού αερίου σε καταλύτες Ni/CeO<sub>x</sub>-AlO<sub>x</sub>.



# Εκλεκτικότητα προς τις 2 αντιδράσεις

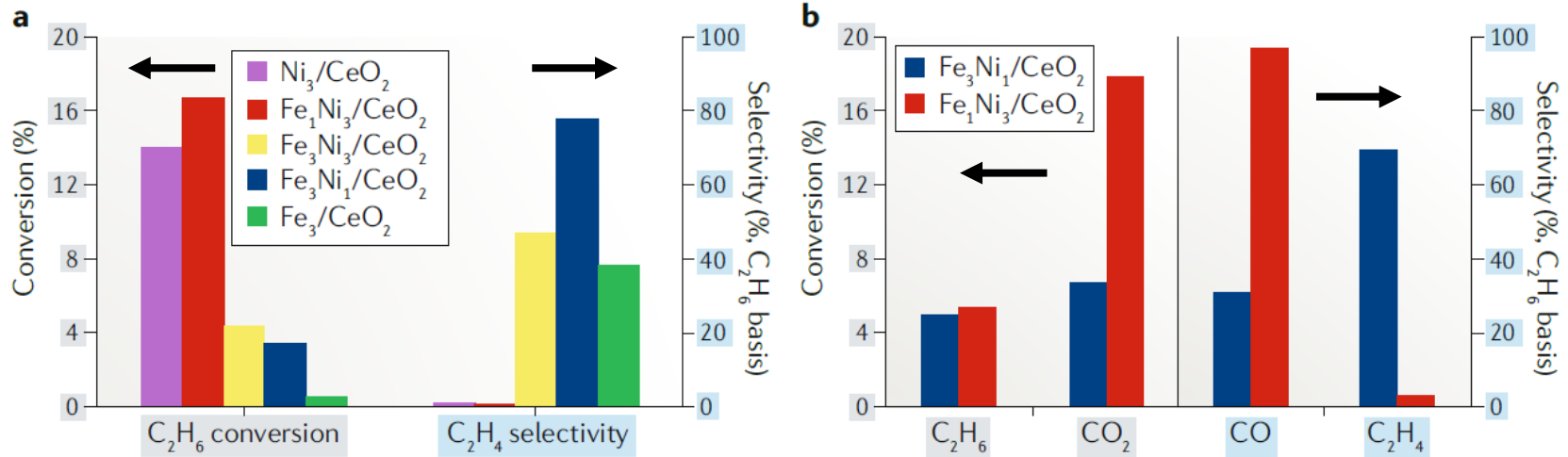
- Οι δύο αντιδράσεις που έχουμε συζητήσει μέχρι στιγμής, αυτή της ξηρής αναμόρφωσης του αιθανίου (DER) και της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης με τη χρήση CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-ODH) χρησιμοποιούν και οι δύο τα ίδια αντιδρώντα και πραγματοποιούνται σε παρόμοιες συνθήκες. Η διαφορά στο αν θα έχουμε παραγωγή αερίου σύνθεσης (CO και H<sub>2</sub>), ή αιθυλενίου (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) έγκειται στη χρήση διαφορετικών καταλυτικών συστημάτων και πιο συγκεκριμένα στη χρήση διαφορετικών ενεργών φάσεων. **Υποστηριζόμενοι καταλύτες που περιέχουν Ni, Co, Pt, Pd, Ru και NiPt είναι ενεργοί για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης, ενώ αντίστοιχοι καταλύτες που περιέχουν Cr, Ga, Fe, PdFe και NiFe (πλούσιο σε Fe) είναι ενεργοί για την αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης.**
- Παράλληλα, η παράπλευρη αντίδραση πυρόλυσης (cracking) μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή σημαντικής ποσότητας **μεθανίου** ως παραπροϊόν.





# Εκλεκτικότητα προς τις 2 αντιδράσεις

- Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα διαφοράς στην εκλεκτικότητα για την κάθε αντίδραση είναι υποστηριζόμενοι καταλύτες κράματος NiFe. Αν το κράμα είναι πλούσιο σε Ni, υπερτερεί η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης, ενώ αν το κράμα είναι πλούσιο σε Fe, υπερτερεί η αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης.

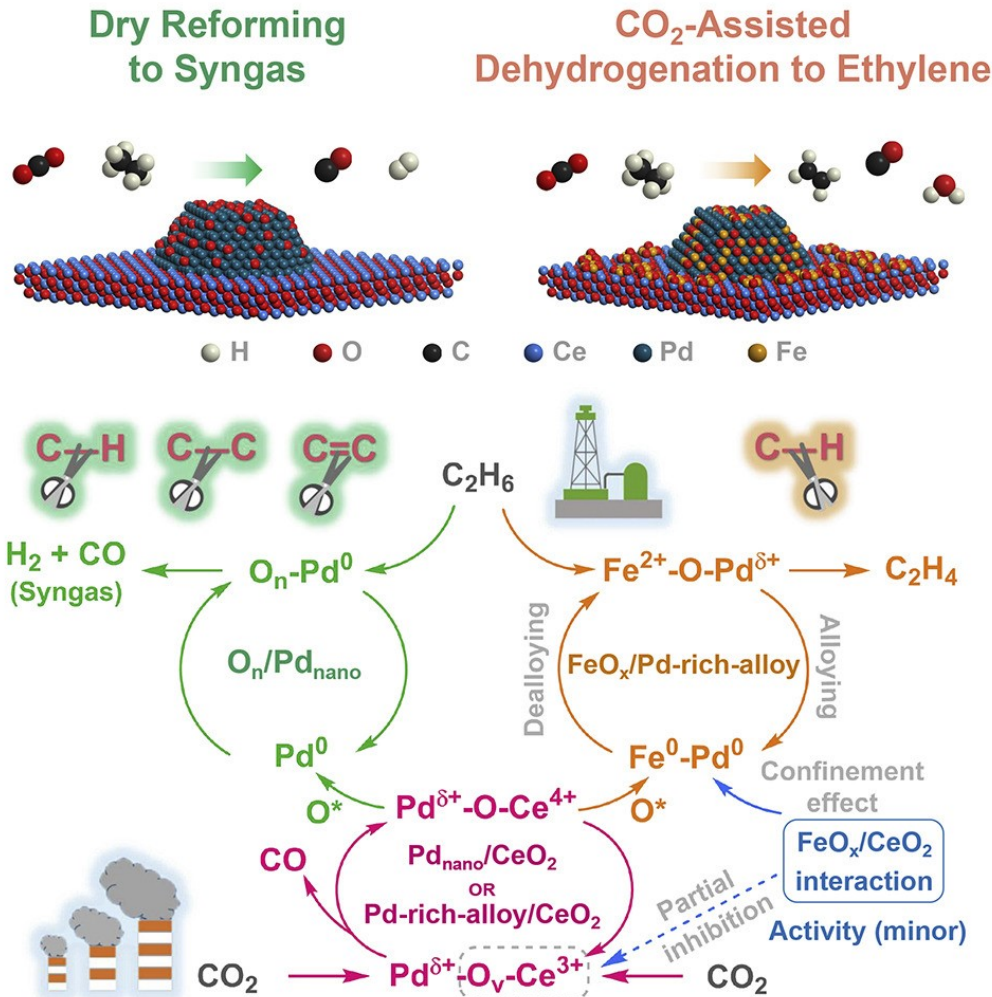


Πειραματικά αποτελέσματα σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής για την αντίδραση αιθανίου και CO<sub>2</sub> σε καταλύτες NiFe (διαφορετικού λόγου Ni/Fe στο κράμα) υποστηριζόμενους σε CeO<sub>2</sub>. (a) Μετατροπή του αιθανίου και εκλεκτικότητα προς αιθυλένιο για τους καταλύτες με αναλογία Ni:Fe ίση με 3:0 (Ni<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>), 3:1 (Ni<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/CeO<sub>2</sub>), 3:3 (Ni<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>), 1:3 (Ni<sub>1</sub>Fe<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>) και 0:3 (Fe<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>). Συνθήκες αντίδρασης: 600 °C, 100 mg καταλύτη, 10 ml/min C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 10 ml/min CO<sub>2</sub>, 20 ml/min Ar. (b) Εκλεκτικότητα προς αιθυλένιο, CO και μετατροπή CO<sub>2</sub> για τους καταλύτες Ni<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/CeO<sub>2</sub> και Ni<sub>1</sub>Fe<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> για παρόμοιες μετατροπές αιθυλενίου στους 600 °C με χρήση διαφορετικών ποσοτήτων καταλύτη.



# Εκλεκτικότητα προς τις 2 αντιδράσεις

- Σε αντιστοιχία με τους καταλύτες Ni/CeO<sub>2</sub> και NiFe/CeO<sub>2</sub>, ο μονομεταλλικός καταλύτης Pd/CeO<sub>2</sub> είναι ενεργός για την ξηρή αναμόρφωση, ενώ ο διμεταλλικός καταλύτης PdFe/CeO<sub>2</sub> για την οξειδωτική αφυδρογόνωση του αιθανίου.



**Τέλος 7<sup>ου</sup> μαθήματος**