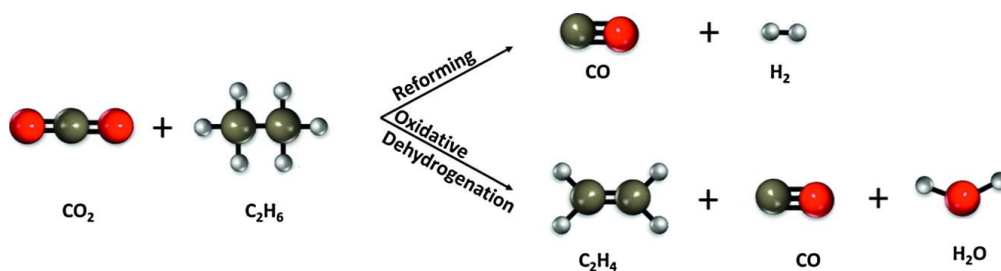


7



ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΙΘΑΝΙΟΥ ΚΑΙ CO₂: ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΑΦΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΞΗΡΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ

Αντικείμενο Μελέτης: Αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργαστηριακής άσκησης είναι η καταλυτική αντίδραση αιθανίου και διοξειδίου του άνθρακα προς παραγωγή αιθυλενίου και αερίου σύνθεσης

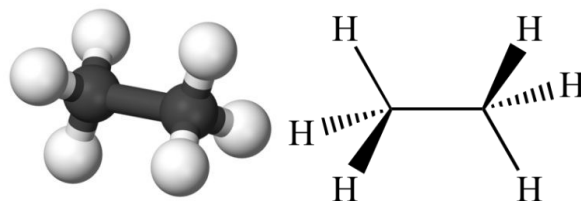
Βασικές Έννοιες: Σχιστολιθικό αέριο, Fracking, Αιθυλένιο, Οξειδωτική Αφυδρογόνωση, Αέριο Σύνθεσης, Ξηρή Αναμόρφωση.

Επισήμανση: Ακολουθούνται αυστηρά οι οδηγίες χρήσης του εξοπλισμού, καθώς και οι τυποποιημένες διαδικασίες ασφαλείας του εργαστηρίου.



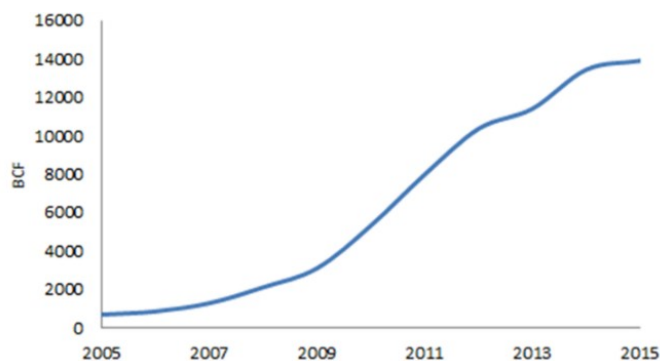
6.1 Εισαγωγή

6.1.1 Αιθάνιο και σχιστολιθικό αέριο

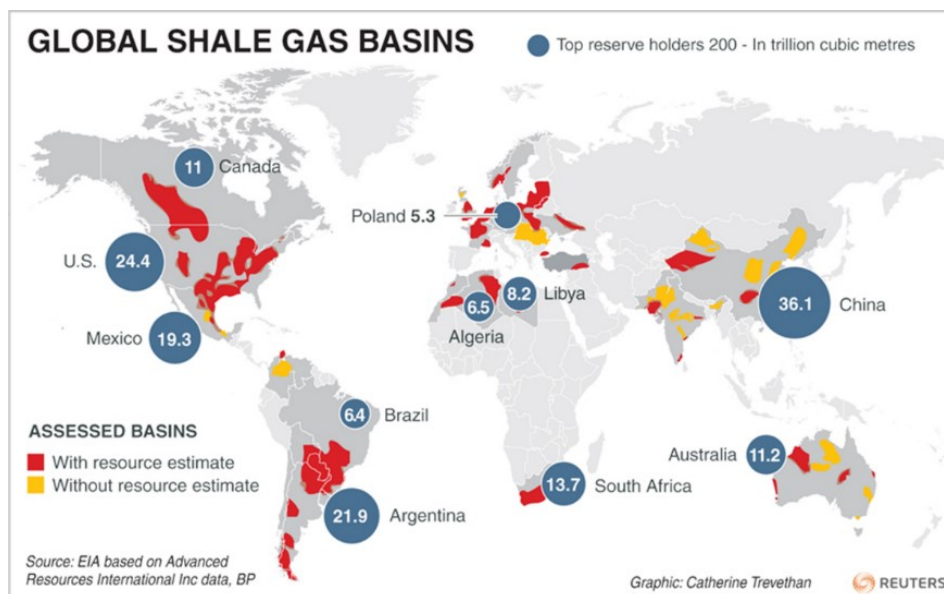


Το αιθάνιο με μοριακό τύπο C_2H_6 και συντακτικό τύπο CH_3CH_3 είναι ο δεύτερος απλούστερος υδρογονάνθρακας με δύο άτομα άνθρακα και αποτελεί το **δεύτερο κύριο συστατικό του σχιστολιθικού αερίου** (αλλά και γενικά του φυσικού αερίου) σε ποσοστό **περίπου 10% κατ' όγκο** (με το πρώτο κύριο συστατικό να είναι το μεθάνιο σε ποσοστό περίπου 75% κατ' όγκο). Πριν από τη δεκαετία του 1960, το αιθάνιο, και τα βαρύτερα συστατικά του φυσικού αερίου, τυπικά δεν διαχωρίζονταν από το μεθάνιο και τα άλλα συστατικά του φυσικού αερίου, γιατί το αιθάνιο, όπως και το μεθάνιο, χρησιμοποιούνταν απλά και μόνο ως καύσιμο. Σήμερα, όμως, που η πιο ανεπτυγμένη **πετροχημική βιομηχανία** έχει καταστήσει το αιθάνιο μια σημαντική γι' αυτήν πρόδρομη ύλη, **το αιθάνιο διαχωρίζεται από τα υπόλοιπα συστατικά του φυσικού αερίου**, τουλάχιστον στις περισσότερες αναπτυγμένες εγκαταστάσεις εξόρυξης φυσικού αερίου. Το αιθάνιο μπορεί επίσης να διαχωριστεί από το «πετρελαϊκό αέριο», δηλαδή το μείγμα αέριων υδρογονανθράκων - παραπροϊόντων της διύλισης του αργού πετρελαίου. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, τα συνολικά αποθέματα αιθανίου εκτιμώνται σε 56 τρισεκατομμύρια κυβικά μέτρα. [1]

Το σχιστολιθικό πετρέλαιο και το σχιστολιθικό αέριο (shale oil and shale gas), έχουν αποκτήσει τεράστιο ενδιαφέρον την τελευταία δεκαετία, και ειδικότερα στις Ηνωμένες Πολιτείες. Είναι μία μη-συμβατική πηγή ενέργειας και μέχρι προηγουμένως η αξιοποίηση της δεν ήταν ιδιαίτερα κερδοφόρα. Ωστόσο 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 ανεξάρτηση 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. [2]



Σχήμα 6.1: Αύξηση παραγωγής σχιστολιθικού αερίου στις ΗΠΑ.



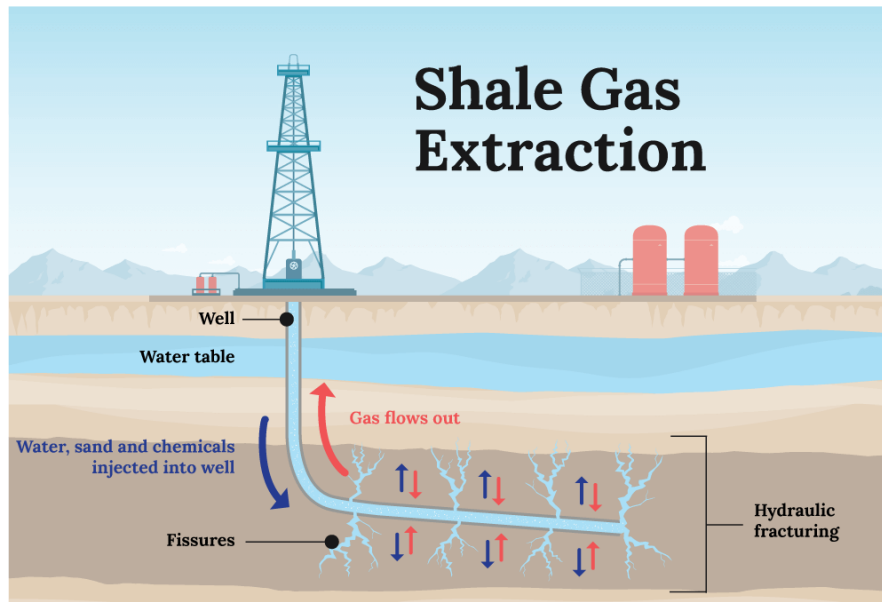
Σχήμα 6.2: Κατανομή σχιστολιθικού αερίου ανά τον κόσμο με εκτίμηση σε τρισεκατομμύρια κυβικά μέτρα.

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 κατά τη διαδικασία της εξόρυξης [3].

Σήμερα η υδρορρηγμάτωση εφαρμόζεται σε συνδυασμό με γεωτρήσεις μη συμβατικές, όπως λέγονται, 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

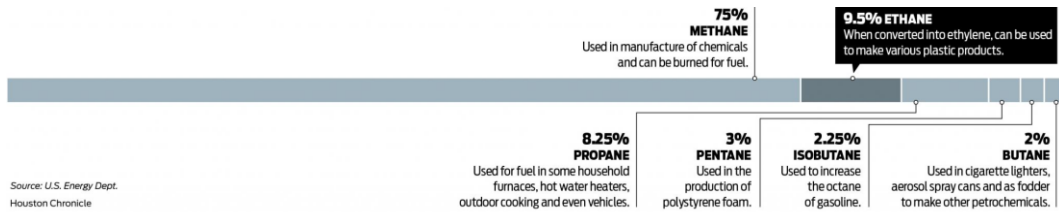
συγκεκριμένου βάθους στο πέτρωμα, και **συνεχίζετε η γεώτρηση οριζοντίως**. Ακολούθως, με ολοκληρωμένη τη γεώτρηση, η οποία ιδεωδώς φτάνει σε όλο το μήκος τού πετρώματος, επιστρώνεται το εσωτερικό της με ασφάλι και τσιμέντο. Τοποθετούνται εκρηκτικά στο οριζόντιο τμήμα της γεωτρήσεως, η έκρηξη των οποίων 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.

Το υγρό αυτό μίγμα αποτελείται κυρίως από νερό. Περιέχει επίσης άμμο, ή άλλο αιώρημα, ο ρόλος του οποίου είναι να κρατά ανοιχτά τα ρήγματα στη σχιστή άργιλο, εμποδίζοντας τα να κλείσουν από την πίεση της βαρύτητας του πετρώματος. Περιέχει ακόμη διάφορες χημικές ουσίες, όπως πολυμερή, τασενεργά, υδροχλωρικό οξύ, λιπαντικά, βιοκτόνες ουσίες και γαλακτοματοποιητές, που παίζουν διάφορους ρόλους, όπως στο να διευκολύνουν τη ρηγματώση μέσω θρυμματισμού ή να σταθεροποιούν το υγρό, καθώς και ραδιενεργά ισότοπα κάποιες φορές, που χρησιμεύουν στον εντοπισμό στη συνέχεια των ρηγμάτων. Η ακριβής σύνθεση του μίγματος συχνά δεν γίνεται γνωστή, αλλά αποτελεί βιομηχανικό απόρρητο. Μαζί με το φυσικό αέριο, στην επιφάνεια επιστρέφουν ως λύματα τα υγρά της γεωτρήσεως και άλλες υγρές και αέριες ουσίες, που, όπως και το φυσικό αέριο, ήταν παγιδευμένες μέσα στη σχιστή άργιλο. Τα λύματα αυτά αποθέτονται, σε πρώτη φάση τουλάχιστον, σε λάκκους ή δεξαμενές. Η μέθοδος της υδρορρηγματώσεως (με ή χωρίς μη συμβατικές γεωτρήσεις) χρησιμοποιείται σήμερα στο 90% της εξορύξεως φυσικού αερίου και πετρελαίου στις ΗΠΑ [4].



Σχήμα 6.3: Η διαδικασία του fracking (hydraulic fracturing) για την εξορύξη του σχιστολιθικού αερίου.

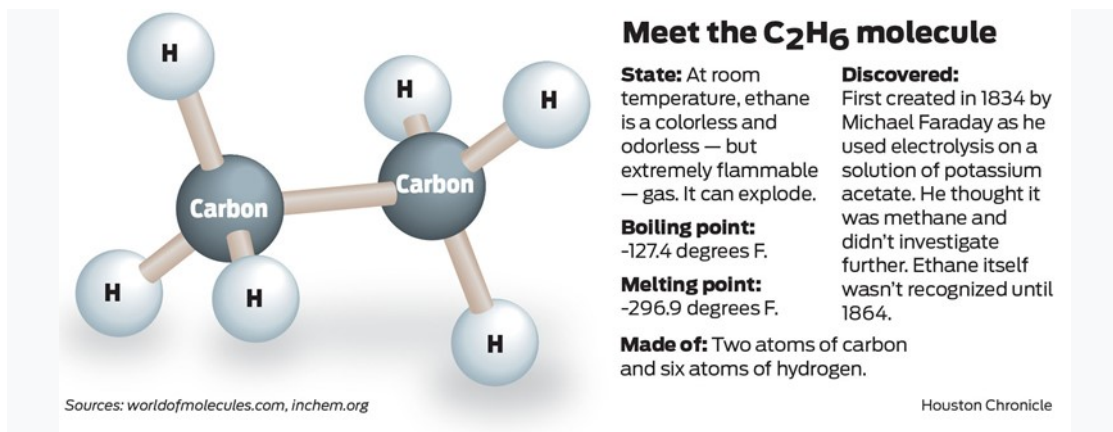
6.1.2 Υγρά φυσικού αερίου (Natural Gas Liquids – NGLs)



Σχήμα 6.4: Κλάσματα σχιστολιθικού αερίου. Τα υγρά φυσικού αερίου αντιστοιχούν στο 25% με το υπόλοιπο να αντιστοιχεί στο μεθάνιο [5].

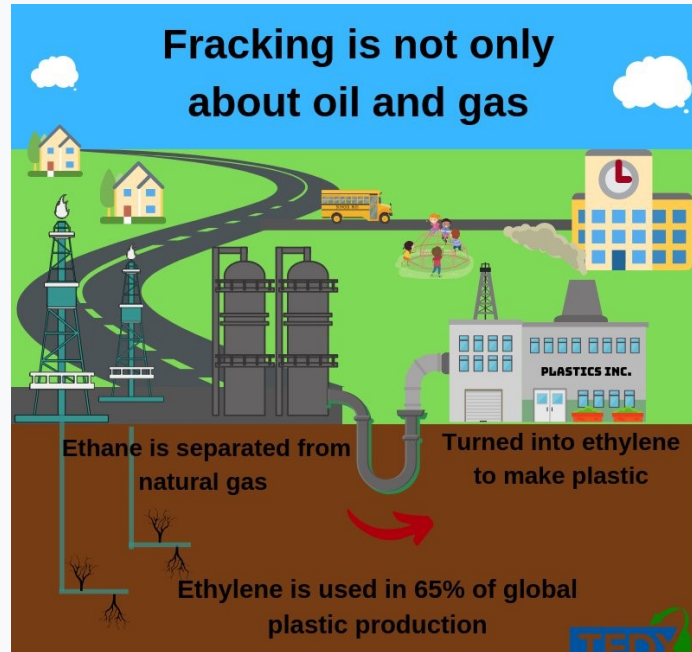
Η αυξημένη παραγωγή σχιστολιθικού αερίου στις Ηνωμένες Πολιτείες έχει επιφέρει επίσης και **αύξηση στην παραγωγή των υγρών φυσικού αερίου**. Τα υγρά φυσικού αερίου (Natural Gas Liquids – NGLs) αποτελούν μία ομάδα υδρογονανθράκων που περιλαμβάνει το αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο, ισοβουτάνιο κ.α.. Τα υγρά 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.

Τα υγρά φυσικού αερίου (NGLs) εξορύσσονται ως παραπροϊόντα του φυσικού αερίου και του πετρελαίου. Η κατεργασία του φυσικού αερίου αντιστοιχεί στο 90% της συνολικής παραγωγής τους, καθώς ο διαχωρισμός αυτών των ανώτερων κλασμάτων είναι απαραίτητος για την περαιτέρω χρήση του φυσικού αερίου. Οι Ηνωμένες Πολιτείες είναι η μεγαλύτερη παραγωγός χώρα υγρών φυσικού αερίου στον κόσμο. Το αιθάνιο και το προπάνιο είναι τα κυριότερα συστατικά των NGLs.



Αιθάνιο (C₂H₆): Το αιθάνιο (C₂H₆) είναι ο απλούστερος όλων των υδρογονανθράκων στα NGLs. Με μόνο δύο άτομα άνθρακα στο μοριακό του μακιγιάζ, είναι το ελαφρύτερο από τα NGLs, το πιο δύσκολο να υγροποιηθεί και αυτό με το χαμηλότερο θερμικό περιεχόμενο. Λόγω της δυσκολίας υγροποίησης του αιθανίου σε σύγκριση με τα άλλα NGLs, είναι το πιο ενεργοβόρο και ακριβό για το διαχωρισμό από τα ρεύματα ακατέργαστου αερίου, καθώς και στην αποθήκευση και

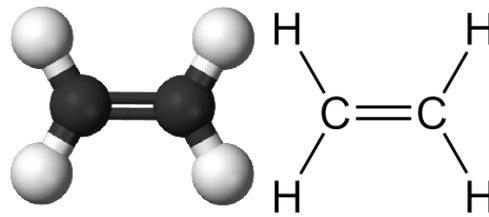
στη μεταφορά μετά την ανάκτηση. Η συντριπτική πλειοψηφία του αιθανίου που παράγεται αποστέλλεται σε πετροχημικές βιομηχανίες για την παραγωγή αιθυλενίου, ένα βασικό στοιχείο για μια ποικιλία προϊόντων όπως πλαστικά μπουκάλια, σακούλες σκουπιδιών, αντιψυκτικά, σωλήνες PVC και απορρυπαντικά. Από το 2010 έως το 2017, σημειώθηκε αύξηση κατά 35% στην εγχώρια κατανάλωση αιθανίου.



Σχήμα 6.5: 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.

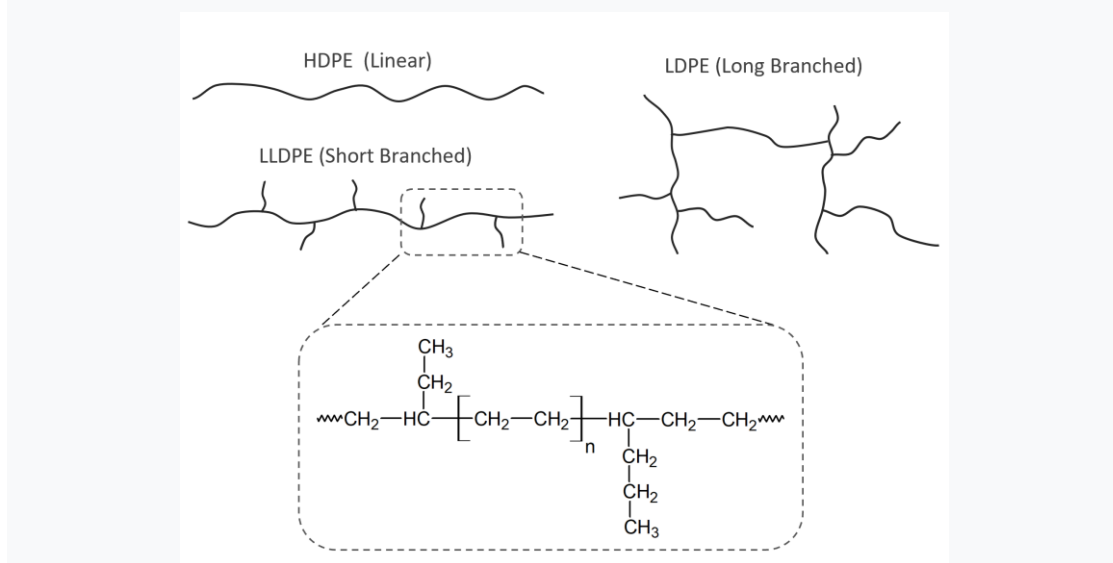
Προπάνιο (C_3H_8): Το προπάνιο (C_3H_8) είναι ο δεύτερος απλούστερος υδρογονάνθρακας NGL, με τρία άτομα άνθρακα. Το προπάνιο χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη σε εργοστάσια πετροχημικών και μπορεί επίσης να μετατραπεί σε **πολυπροπυλένιο**, το οποίο χρησιμοποιείται σε χύτευση με έγχυση και για τη δημιουργία ρητινών, πλαστικών και ορισμένων συγκολλητικών. Χρησιμοποιείται επίσης σε οικιακή και εμπορική θέρμανση, και επομένως είναι πολύ εποχιακή η ζήτησή του [5].

6.1.3 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), τερεφθαλικό 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.

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. Το HDPE μπορεί επίσης να εξωθηθεί σε σωλήνες νερού, φυσικού αερίου και άρδευσης, καθώς και σε φιλμ για σάκους απορριμμάτων, σάκους μεταφοράς και βιομηχανική επένδυση.



Σχήμα 6.6: Είδη πολυαιθυλενίου ανάλογα με την πυκνότητά τους (LDPE, LLDPE, HDPE) και βαθμός διακλάδωσης.

Η επόμενη μεγαλύτερη αγορά για την κατανάλωση του αιθυλενίου είναι αυτή του **αιθυλενοξειδίου (EO)**, το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή αιθυλενογλυκόλης. Οι περισσότερες μονοαιθυλενογλυκόλες (MEG) χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ινών πολυεστέρα για υφαντικές εφαρμογές, ρητίνες PET για φιάλες και μεμβράνες πολυεστέρα

Το διγλωριούχο αιθυλένιο (EDC) παρασκευάζεται με χλωρίωση του αιθυλενίου και μπορεί στη συνέχεια να διασπαστεί για την παραγωγή **μονομερούς βινυλοχλωριδίου (VCM)**. Σχεδόν το σύνολο του VCM χρησιμοποιείται για την παρασκευή **πολυβινυλοχλωριδίου (PVC)** που έχει τις κύριες εφαρμογές του στον κατασκευαστικό κλάδο.

Το αιθυλένιο μπορεί επίσης να αντιδράσει με το βενζόλιο για να παραχθεί αιθυλοβενζόλιο το οποίο περαιτέρω επεξεργάζεται σε στυρόλιο. Οι κύριες αγορές για το στυρόλιο είναι πολυμερή και συνθετικά ελαστικά όπως πολυστυρόλιο, ακρυλονιτρίλιο-βουταδιένιο-στυρόλιο (ABS) και καουτσούκ στυρολίου βουταδιενίου (SBR).

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.

6.1.4 Αξιοποίηση αιθανίου για παραγωγή αιθυλενίου

Αιθυλένιο μπορεί να παρασκευαστεί μεταξύ άλλων μέσω **ατμοπυρόλυσης του πετρελαίου, αφυδάτωσης της αιθανόλης και αφυδρογόνωσης του αιθανίου.** Η ατμοπυρόλυση είναι η πιο διαδεδομένη μέχρι στιγμής μέθοδος.

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 αιθυλενίου (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. Αφού επιτευχθεί η απαιτούμενη θερμοκρασία, το αέριο σταματάει να ρέει γρήγορα για να σταματήσει η αντίδραση σε έναν εναλλάκτη θερμότητας γραμμής μεταφοράς ή μέσα σε μια κεφαλή σβέσης χρησιμοποιώντας λάδι απόσβεσης.

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. **Τροφοδοσίες ελαφρών υδρογονανθράκων όπως αιθάνιο, υγραέριο ή ελαφριά νάφθα δίνουν κυρίως ελαφρύτερα αλκένια,** συμπεριλαμβανομένων αιθυλενίου, προπυλενίου και βουταδιενίου. Οι βαρύτερες τροφοδοσίες υδρογονανθράκων δίνουν μερικά από αυτά τα ίδια προϊόντα, αλλά και αυτά που είναι πλούσια σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες και υδρογονάνθρακες κατάλληλους για προσθήκη στη βενζίνη ή το μαζούτ.

Υψηλότερη θερμοκρασία πυρόλυσης ευνοεί την παραγωγή αιθυλενίου και βενζολίου, ενώ χαμηλότερη θερμοκρασία πυρόλυσης παράγει υψηλότερες ποσότητες προπενίου, C₄₊ υδρογονανθράκων και υγρών προϊόντων. Η διαδικασία έχει επίσης ως αποτέλεσμα την εναπόθεση κωκ (coking), μία μορφή άνθρακα στα τοιχώματα του αντιδραστήρα.

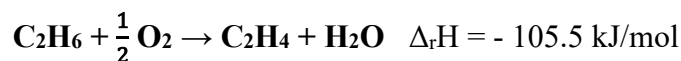
Οι γενικότερες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της ατμοπυρόλυσης είναι οι εξής:



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



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: [8]

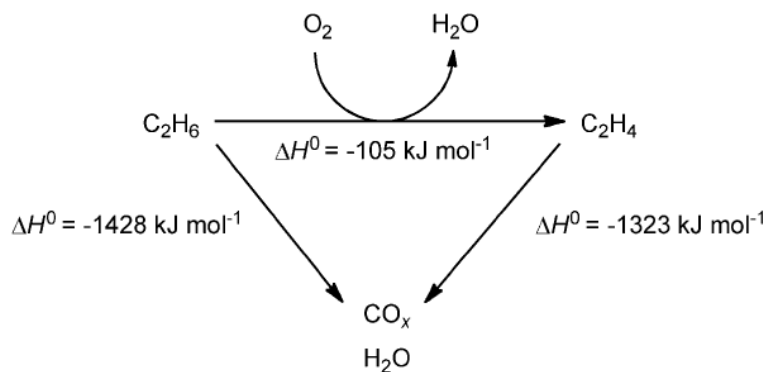


Η οξειδωτική αφυδρογόνωση του αιθανίου (ODH), η οποία **συνδυάζει την ενδόθερμη αφυδρογόνωση και την ισχυρά εξώθερμη οξείδωση του υδρογόνου,** είναι εν δυνάμει η πιο ελκυστική εναλλακτική της ατμοπυρόλυσης, καθώς έτσι δεν υπάρχει η τεράστια ανάγκη για εξωτερική προσφορά ενέργειας, όπως στην ατμοπυρόλυση.

Καθώς το αιθάνιο μετατρέπεται (οξειδώνεται μερικώς) σε αιθυλένιο μέσω της αφυδρογόνωσης, **ένα μέρος του μπορεί να οξειδωθεί ολικά προς CO ή CO₂.** Αυτή η κατεύθυνση της αντίδρασης προκύπτει **μέσω παρεμβολής του οξυγόνου στον**

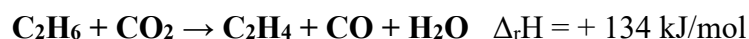
δεσμό C-H κατά τη διάρκεια της αρχικής ενεργοποίησης, ή μέσω της προσθήκης οξυγόνου στο αιθυλένιο. Καθώς η τελευταία αντίδραση συμπεριλαμβάνει ανιόντα οξυγόνου, ή ηλεκτρονιόφιλα άτομα οξυγόνου, είναι σημαντικό να αποφεύγεται η επαναχημειορόφηση του αιθυλενίου στον καταλύτη αλλά και να διαχωρίζεται από το αντιδρών οξυγόνο.

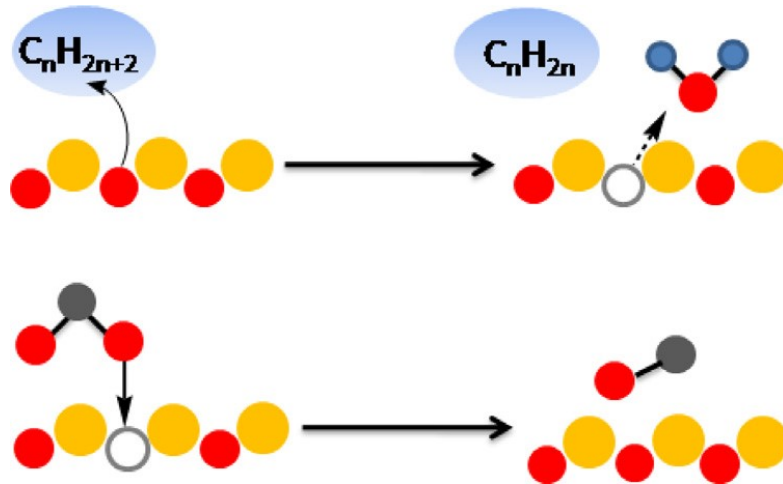
Σχεδόν πλήρης εκλεκτικότητα της αντίδρασης προς την αντίστοιχη ολεφίνη είναι δυνατή όταν σαν πρώτη ύλη χρησιμοποιείται αποκλειστικά αιθάνιο για παραγωγή αιθυλενίου (έναντι προπανίου/ βοτανίου κ.α.), καθώς το αιθυλένιο είναι το μόνο πιθανό προϊόν αφυδρογόνωσης και είναι σχετικά αδρανές ως προς την προσθήκη οξυγόνου για το σχηματισμό παραπροϊόντων [8].



Σχήμα 6.7: Κύρια αντίδραση και παράπλευρες αντιδράσεις οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του αιθανίου με χρήση οξυγόνου.

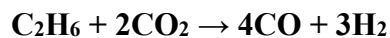
Πέραν του οξυγόνου, **το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως “μαλακό” οξειδωτικό για την αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης.** Η πιο ήπια φύση του επιτρέπει την αποφυγή της ολικής οξείδωσης του αιθανίου προς CO και CO₂, ενώ επίσης η χρήση του ως αντιδρών επιτρέπει τη **δέσμευση ποσότητας CO₂ που ειδάλως θα εκλύονταν στην ατμόσφαιρα.** Κατά συνέπεια η αντίδραση αυτή έχει διπλό όφελος: **α) Η αξιοποίηση του CO₂ (CO₂ utilization)** συμβάλλει στη μείωση εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, καθώς μπορεί να αξιοποιηθεί το CO₂ 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 CO₂ (CO₂-ODH) που είναι πλέον ενδόθερμη περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:





Σχήμα 6.8: Σχηματική αναπαράσταση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης αλκανίου με τη χρήση CO₂ στην επιφάνεια ενός καταλύτη μεταλλικού οξειδίου (κίτρινο: μέταλλο; κόκκινο: οξυγόνο; μαύρο: άνθρακας; μπλε: υδρογόνο) [8].

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 [8].

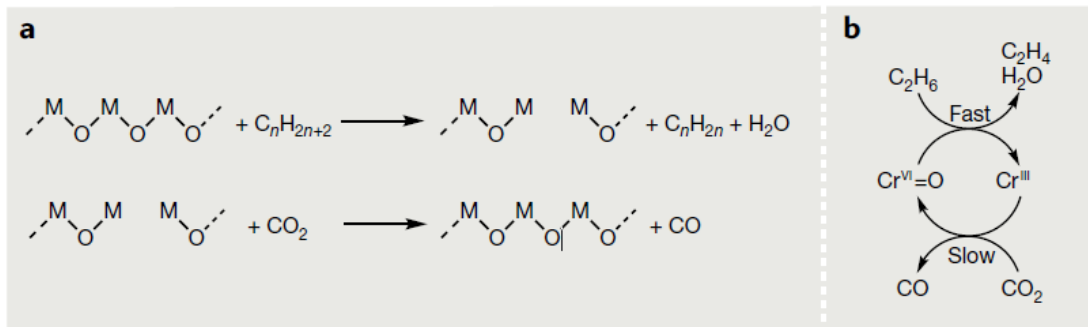
Η αντίδραση CO₂-ODH απαιτεί έναν καταλύτη με διττή λειτουργία, που διασπά το CO₂ σε CO και ένα δραστικό είδος οξυγόνου (O*) στην επιφάνειά του. Το είδος O* θα καταλύσει την αφυδρογόνωση του προσροφημένου αιθανίου ώστε να δώσει αιθυλένιο και H₂O.

Οι καλύτεροι μέχρι στιγμής καταλύτες είναι οξείδια αναγωγίσιμων μετάλλων/μεταλλικά κέντρα που εύκολα μπορούν να διαθέσουν πληθώρα πλεγματικών ειδών οξυγόνου. Για παράδειγμα, η αντίδραση CO₂-ODH καταλυόμενη 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.

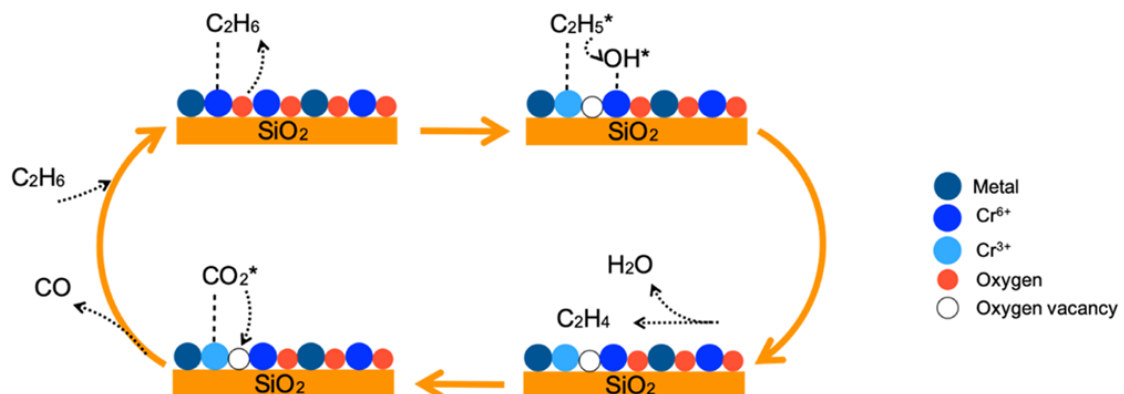
Σε αντίθεση με τα οξείδια του χρωμίου, αυτά του γαλλίου (Ga) βρίσκονται συνεχώς στην οξειδωτική κατάσταση 3+ (Ga(III)). Μη-αναγωγίσιμοι καταλύτες Ga₂O₃

υποστηριζόμενοι σε αδρανές υποστρώματα (TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2) ενδέεται να ακολουθούν έναν **μηχανισμό 2 σταδίων**, όπου ο καταλύτης πρώτα αφυδρογονώνει το αλκάνιο σε αλκένιο και H_2 και στη συνέχεια το H_2 αντιδρά με το CO_2 προς CO κατά την αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του ύδατος ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$). Οι υποστηριζόμενοι καταλύτες Ga_2O_3 είναι αποτελεσματικοί για την ενεργοποίηση του CO_2 , ωστόσο δεσμεύουν τα αλκάνια σε όξινες θέσεις και οδηγούν συχνά σε διάσπαση (προς CH_4) μέσω της σχάσης του δεσμού C-C, που οδηγεί σε παραπροϊόν CH_4 , αλλά και σε εναπόθεση άνθρακα (κωκ) [9].

Επομένως ένα σημαντικό βήμα στην έρευνα για την ανάπτυξη καταλυτών για την αντίδραση CO_2 -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 [9,10]

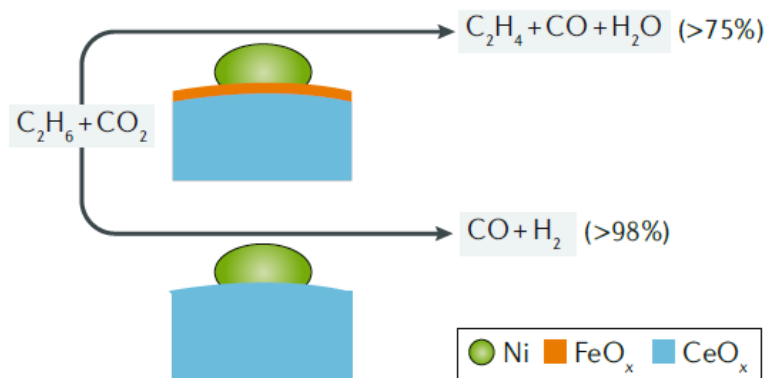


Σχήμα 6.9: Οξειδωτική αφυδρογόνωση αλκανίων σε καταλύτες οξειδίων μετάλλων
(a) Αντίδραση μέσω μηχανισμού Mars-van-Krevelen, που είναι τυπικά ένας οξειδοαναγωγικός κύκλος που περιλαμβάνει μεταφορά ενός ατόμου οξυγόνου. (b) Ένα παραδειγμα αναγωγής του CO_2 σε συνδυασμό με την οξειδωτική αφυδρογόνωση του C_2H_6 μέσω ενός οξειδοαναγωγικού κύκλου που περιλαμβάνει καταλύτη οξειδίου του χρωμίου [9]



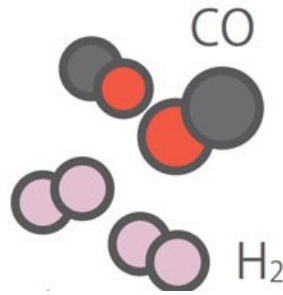
Σχήμα 6.10: Πιθανός μηχανισμός αντίδρασης οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του αιθανίου (CO_2 -ODH) σε καταλύτες Cr υποστηριζόμενους σε SiO_2 . [10]

Τα τελευταία χρόνια, άλλοι τύποι καταλύτη που μελετώνται για την αντίδραση CO_2 -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_2 -ODH. Συνεπώς, **τα διμεταλλικά καταλυτικά συστήματα NiFe υποστηριζόμενα σε οξειδοαναγωγικώς ενεργά υποστρώματα (CeO_2), είναι ανταγωνιστικά τον οξειδίων του Cr για την αντίδραση CO_2 -ODH.**



Σχήμα 6.11: Μετατροπή του C_2H_6 και CO_2 στις διεπιφανειακές ενεργές θέσεις των καταλυτών $\text{NiFe}_3/\text{CeO}_2$ και Ni/CeO_2 . Οι διεπιφανειακές θέσεις Ni- FeO_x οδηγούν στην εκλεκτική σχάση του δεσμού C-H του C_2H_6 προς την αφυδρογόνωση του C_2H_6 σε C_2H_4 και την αναγωγή του CO_2 προς CO. Αντίθετα, οι διεπιφανειακές θέσεις Ni- CeO_x οδηγούν επίσης στη σχάση του δεσμού C-C του C_2H_6 και καταλύουν την ξηρή αναμόρφωση του αερίου μίγματος C_2H_6 και CO_2 προς την παραγωγή αερίου σύνθεσης ($\text{CO} + \text{H}_2$) [9].

6.1.5 Γενικά για το αέριο σύνθεσης

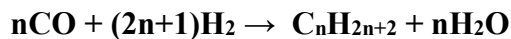


Το αέριο σύνθεσης (**synthesis gas – syngas**) ορίζεται ως αέριο με κύρια συστατικά το **H₂** και το **CO**. Το ακατέργαστο αέριο σύνθεσης περιέχει επίσης σημαντικές ποσότητες CO₂ και H₂O. Δεδομένου ότι το αέριο σύνθεσης χρησιμοποιείται συνήθως σε υψηλότερες πιέσεις για τη σύνθεση χημικών ουσιών και καυσίμων, το περιεχόμενο N₂ 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.

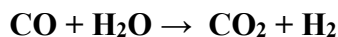
Το αέριο σύνθεσης τυπικά παράγεται μέσω αεριοποίησης του λιγνίτη ή μέσω αεριοποίησης της βιομάζας. Ωστόσο, αέριο σύνθεσης μπορεί επίσης να παραχθεί μέσω ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου ή ανώτερων υδρογονανθράκων, μέσω δηλαδή αντίδρασης αυτών με το CO₂ σε υψηλές θερμοκρασίες. Μία πολύ σημαντική παράμετρος του παραγόμενου αερίου σύνθεσης είναι ο λόγος H₂/CO ή H/C.

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 ($2,05 < \text{H}_2/\text{CO} < 2,15$) για την αντίδραση Fischer-Tropsch, συμπεριλαμβανομένων της απομάκρυνσης διοξειδίου του άνθρακα και επακόλουθης δέσμευσής του για τη μετρίαση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων [11].

Η κύρια αντίδραση **Fischer-Tropsch** οδηγεί στην παραγωγή αλειφατικών κορεσμένων υδρογονανθράκων μακράς αλυσίδας από αέριο σύνθεσης με τη γενική εξίσωση:



Ωστόσο παραπροϊόντα, όπως είναι το CO₂ μπορούν επίσης να προκύψουν μέσω παράπλευρων αντιδράσεων, όπως είναι η αντίδραση μετατόπισης του ύδατος (**Water -Gas Shift – WGS**):

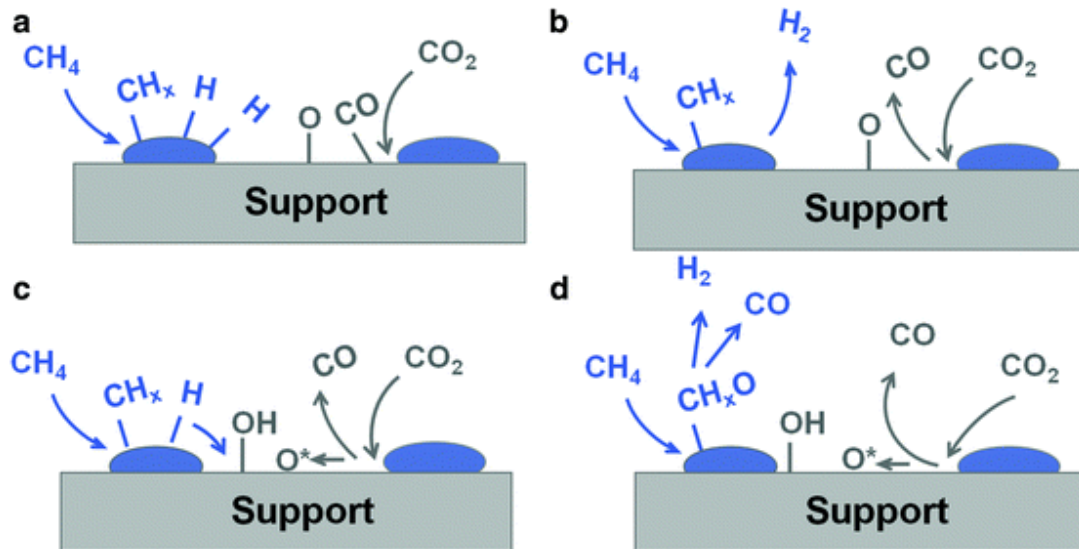


Από τα επιμέρους συστατικά του αερίου σύνθεσης, το μονοξείδιο του άνθρακα είναι κύριο συστατικό για την παραγωγή διάφορων χημικών όπως η μεθανόλη, ενώ το υδρογόνο είναι ένα πράσινο καύσιμο, καθώς με την καύση του δεν παράγει αέρια του θερμοκηπίου και μπορεί να χρησιμοποιηθεί μεταξύ άλλων στη λειτουργία των

κυψελών καυσίμου. Ο διαχωρισμός των 2 αερίων μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορες τεχνικές, όπως είναι και η χρήση μεμβρανών [11,12]

6.1.6 Αξιοποίηση αιθανίου (/μεθανίου) για παραγωγή αερίου σύνθεσης

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 CO₂, 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:**

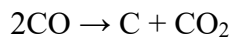
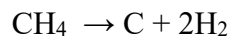


Σχήμα 6.12: Πιθανός μηχανισμός της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (DMR) σε υποστηριζόμενους καταλύτες με τα εξής στάδια: α) Προσρόφηση του CH₄ και του CO₂ στο μέταλλο και στη διεπιφάνεια μετάλλου- υποστρώματος αντίστοιχα. β) Γρήγορη απομάκρυνση CO και H₂. γ) Σχηματισμός επιφανειακών υδροξυλομάδων και spillover οξυγόνου. δ) Επιφανειακά υδροξύλια και είδη οξυγόνου, οξειδώνουν τα προσροφημένα είδη CH_x προς CO. [12]

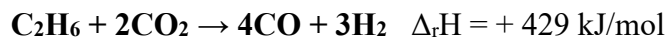
Καθώς η αντίδραση είναι ισχυρά ενδόθερμη, απαιτείται η χρήση αρκετά υψηλών θερμοκρασιών (> 800 °C), ώστε να υπάρχει σημαντική μετατροπή των αντιδρώντων (CH₄ και CO₂) και ικανοποιητική παραγωγή H₂ και CO. Από τους καταλύτες που συνήθως χρησιμοποιούνται (Ni, Co, Cu, Ru, Rh, Pt υποστηριζόμενοι σε διάφορα υποστρώματα όπως Al₂O₃, SiO₂, κ.α.), το νικέλιο (Ni) είναι το πιο δημοφιλές λόγω του χαμηλού κόστους και τις ευρείας διαθεσιμότητας του. Το νικέλιο επίσης μπορεί

εύκολα να χημειοροφά τα αντιδρώντα μόρια (CH₄ και CO₂) στην επιφάνειά του, οδηγώντας σε ικανοποιητικές μετατροπές.

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]



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: [13]



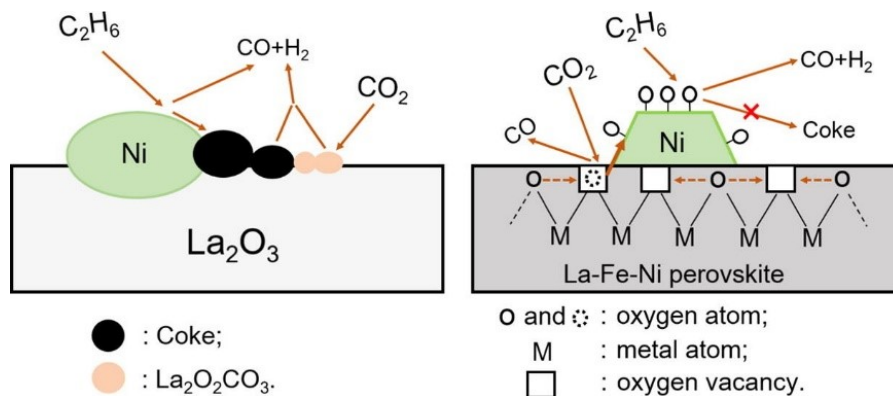
Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την ξηρή αναμόρφωση του αιθανίου (DER) είναι αντίστοιχοι με αυτούς που χρησιμοποιούνται για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου (DMR), δηλαδή καταλύτες που περιέχουν ενεργές φάσεις **μεταβατικών μετάλλων (Ni, Co, Cu) ή ευγενών μετάλλων (Ru, Rh, Pt, Pd)** υποστηριγμένων σε διάφορα είτε αδρανή είτε οξειδοαναγωγικά ενεργά υποστρώματα (Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, CeO₂, μικτά οξείδια με σπινελική ή περοβσκιτική δομή) [14].

Για παράδειγμα, καταλύτες Ni και Co υποστηριζόμενοι σε Al₂O₃ είναι εκλεκτικοί για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης. Η χρήση οξειδοαναγωγικά ενεργών υποστρωμάτων (π.χ. CeO₂) ευνοεί επίσης 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 NiFe (μικρό ποσοστό Fe), NiCo, NiCu καθώς και Ni με ευγενή μέταλλα μπορούν επίσης να οδηγήσουν στην αύξηση της δραστηριότητας και της σταθερότητας. Για παράδειγμα, ο διμεταλλικός καταλύτης **Ni₃Pt/CeO₂** που αποτελείται από υποστηριγμένα νανοσωματίδια κράματος NiPt με μοριακή αναλογία Ni:Pt = 3:1 σε υπόστρωμα CeO₂ εμφανίζει αρκετά καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση DER σε

σχέση με μονομεταλλικό καταλύτη Ni/CeO₂ ή αντιστοιχούς καταλύτες υποστηριγμένους σε αδρανή υποστρώματα (Al₂O₃, SiO₂) [14].

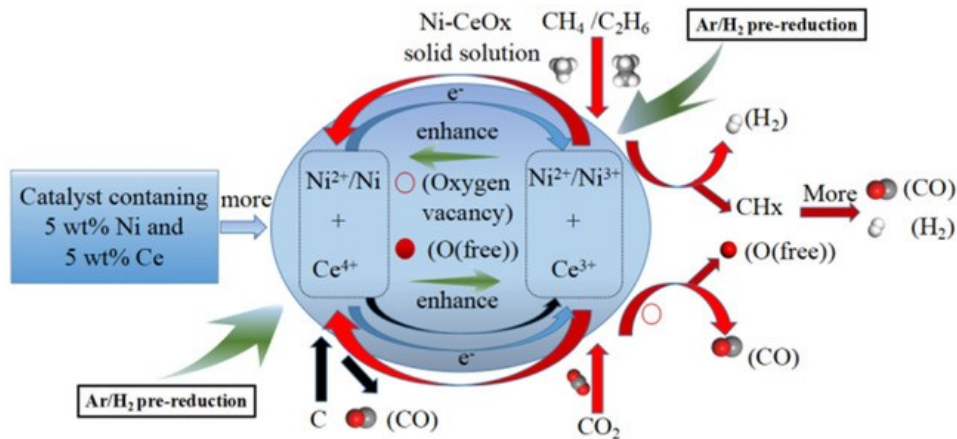
Μία άλλη σημαντική κατηγορία καταλυτών για αντιδράσεις ξηρής αναμόρφωσης αλκανίων είναι αυτοί που **προέρχονται από περοβσκιτικά οξείδια**. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ο περοβσκιτής LaNiO₃. Με αναγωγή αυτού του περοβσκιτή υπό ροή H₂, πραγματοποιείται αναγωγή του Ni³⁺ σε Ni⁰ με ταυτόχρονη απομάκρυνση ατόμων οξυγόνου και καταστροφή της περοβσκιτικής δομής, προς το σχηματισμό καταλύτη Ni/La₂O₃. Οι καταλύτες Ni/La₂O₃ που παρασκευάζονται μέσω αναγωγής του LaNiO₃ υπερτερούν συχνά έναντι αυτών που παρασκευάζονται με απλό εμποτισμό Ni σε La₂O₃, λόγω της **ισχυρότερης αλληλεπίδρασης μετάλλου-υποστρώματος** στην πρώτη περίπτωση. Κατά τη διάρκεια της ξηρής αναμόρφωσης το υπόστρωμα La₂O₃ απορροφά άτομα άνθρακα και μετατρέπεται σε LaO₂CO₃, επιβραδύνοντας την εναπόθεση τους στην καταλυτική επιφάνεια του Ni και την καταλυτική απενεργοποίηση. Συνεπώς, οι καταλύτες που προέρχονται από **το LaNiO₃ (lanthanum nickelate)** είναι αρκετά ελκυστικοί για χρήση σε αντιδράσεις ξηρής αναμόρφωσης αλκανίων (μεθανίου/ αιθανίου)

Καταλύτες που προέρχονται από περοβσκιτές μπορούν επίσης να μη χάσουν την περοβσκιτική τους δομή, μέσω της **in-situ δημιουργίας μεταλλικών νανοσωματιδίων, μια διαδικασία που ονομάζεται και exsolution**. Για παράδειγμα, η εισαγωγή Ni σε ποσοστό 10% στη B-θέση του καταλύτη SrTiO₃ οδηγεί στην παρασκευή περοβσκιτή με στοιχειομετρία SrTi_{0.9}Ni_{0.1}O₃. Με αναγωγή του περοβσκιτή, το νικέλιο μπορεί να αναχθεί και να μεταφερθεί στην επιφάνεια, διατηρώντας ωστόσο την περοβσκιτική δομή ως υπόστρωμα πλέον οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό καταλύτη της μορφής Ni/SrTiO₃ (με την εμφάνιση επίσης οξειδίου SrO σε μικρό ποσοστό). Το υποστηριζόμενο Ni εμφανίζει **πολύ ισχυρή αλληλεπίδραση μετάλλου-υποστρώματος με το εναπομείναν περοβσκιτικό υπόστρωμα**. Αντίστοιχα, καταλύτες Ni/LaFeO₃ που παρασκευάστηκαν μέσω αναγωγής του περοβσκιτή LaFe_{0.9}Ni_{0.1}O₃ είναι αρκετά ενεργοί για την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του αιθανίου (DER) [13].



Σχήμα 6.13: Αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του αιθανίου (DER) σε καταλύτες Ni/La₂O₃ και Ni/LaFeO₃. [13]

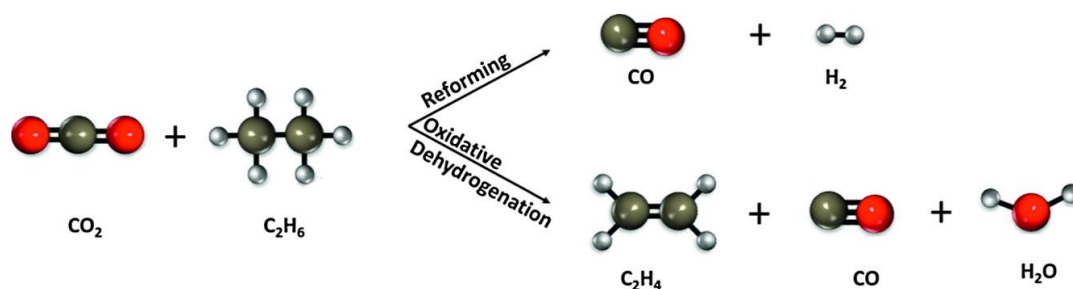
Τέλος, η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μπορεί να εφαρμοστεί απευθείας σε προσομοιωμένο μίγμα αλκανίων με σύσταση ανάλογη αυτή του σχιστολιθικού αερίου. Για παράδειγμα, καταλύτες Ni σε Al_2O_3 τροποποιημένη με CeO_2 εφαρμόστηκαν στην ξηρή αναμόρφωση προσομοιωμένου σχιστολιθικού αερίου με αναλογία $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6 = 4:1$. Η τροποποίηση του αδρανούς υποστρώματος (Al_2O_3) με οξειδία λανθανιδών (CeO_2) οδήγησε στην αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας [15].



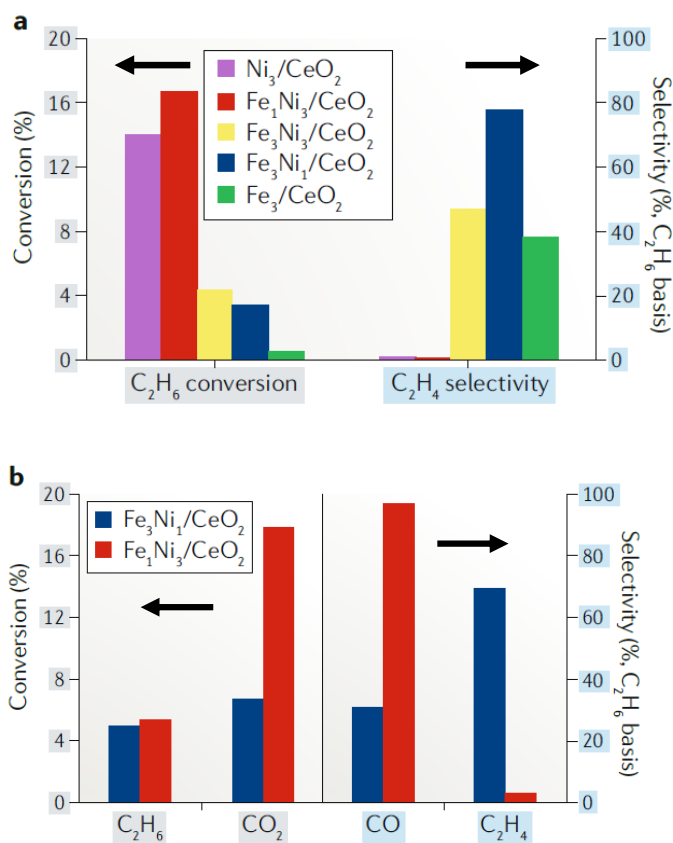
Σχήμα 6.14: Προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης προσομοιωμένου σχιστολιθικού αερίου σε καταλύτες Ni/CeO_x-AlO_x. [15]

6.1.7 Εκλεκτικότητα προς τις δύο αντιδράσεις

Οι δύο αντιδράσεις που έχουμε συζητήσει μέχρι στιγμής, αυτή της ξηρής αναμόρφωσης του αιθανίου (DER) και της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης με τη χρήση CO_2 ($\text{CO}_2\text{-ODH}$) χρησιμοποιούν και οι δύο **τα ίδια αντιδρώντα και πραγματοποιούνται σε παρόμοιες συνθήκες**. Η διαφορά στο αν θα έχουμε παραγωγή αερίου σύνθεσης (CO και H_2), ή αιθυλενίου (C_2H_4) έγκειται στη χρήση διαφορετικών καταλυτικών συστημάτων και πιο συγκεκριμένα στη χρήση διαφορετικών ενεργών φάσεων. **Υποστηριζόμενοι καταλύτες που περιέχουν Ni, Co, Pt, Ru και PtNi είναι ενεργοί για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης, ενώ αντίστοιχοι καταλύτες που περιέχουν Cr, Ga, Fe 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. 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** [16,17].



Σχήμα 6.15: Οι δύο πιθανοί οδοί για την αντίδραση αιθανίου και διοξειδίου του άνθρακα. Ξηρή αναμόρφωση προς παραγωγή αερίου σύνθεσης και οξειδωτική αφυδρογόνωση προς παραγωγή αιθυλενίου και CO. Παράλληλα, η παράπλευρη αντίδραση πυρόλυσης (cracking) μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή σημαντικής ποσότητας μεθανίου ως παραπροϊόν. [16]



Σχήμα 6.16: Πειραματικά αποτελέσματα σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής για την αντίδραση αιθανίου και CO₂ σε καταλύτες NiFe (διαφορετικού λόγου Ni/Fe στο κράμα) υποστηριζόμενους σε CeO₂. (a) Μετατροπή του αιθανίου και εκλεκτικότητα προς αιθυλένιο για τους καταλύτες με αναλογία Ni:Fe ίση με 3:0 (Ni₃/CeO₂), 3:1 (Ni₃Fe₁/CeO₂), 3:3 (Ni₃Fe₃/CeO₂), 1:3 (Ni₁Fe₃/CeO₂) και 0:3 (Fe₃/CeO₂). Συνθήκες αντίδρασης: 600 °C, 100 mg καταλύτη, 10 ml/min C₂H₆, 10 ml/min CO₂, 20 ml/min Ar. (b) Εκλεκτικότητα προς αιθυλένιο, CO και μετατροπή CO₂ για τους καταλύτες Ni₃Fe₁/CeO₂ και Ni₁Fe₃/CeO₂ για παρόμοιες μετατροπές αιθυλενίου στους 600 °C με χρήση διαφορετικών ποσοτήτων καταλύτη [17].

6.2 Πειραματικό μέρος

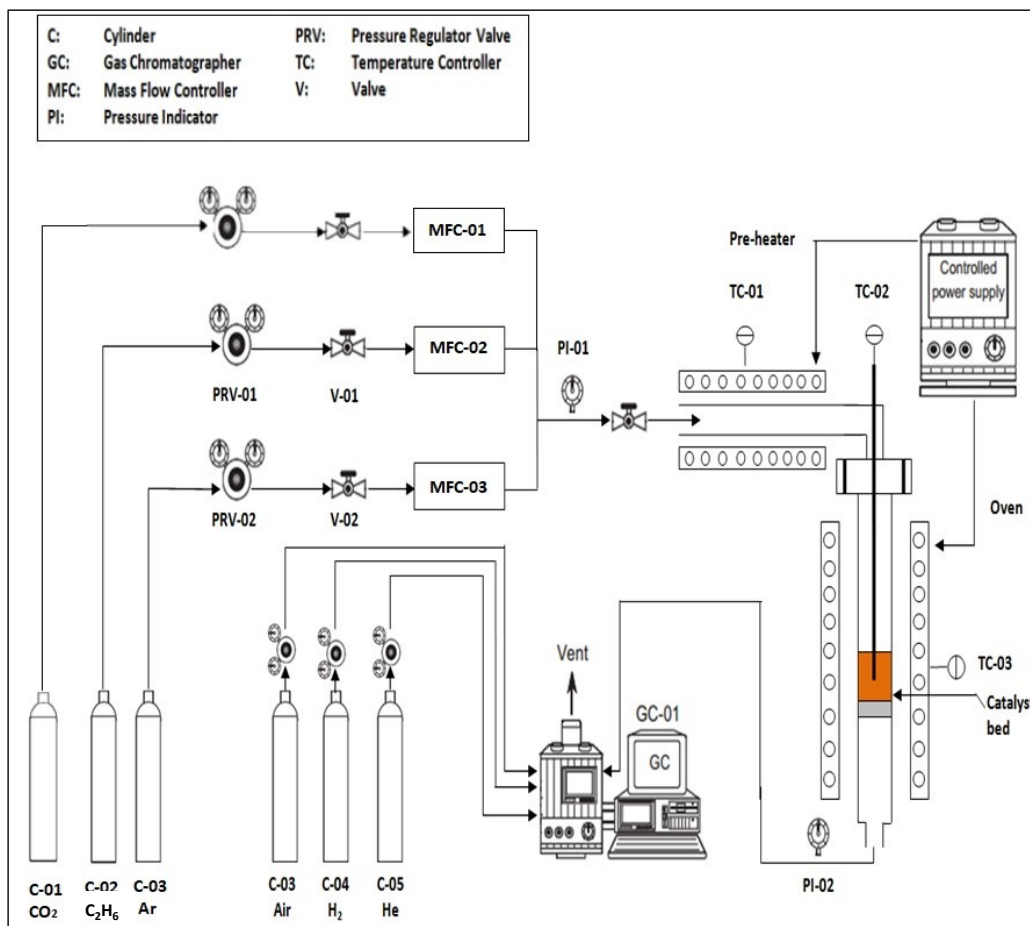
6.2.1 Πειραματική Διάταξη

Τα πειράματα αντίδρασης αιθανίου και διοξειδίου του άνθρακα μπορούν να πραγματοποιηθούν σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης είτε γυάλινο (quartz), είτε από ανοξείδωτο ατσάλι (stainless steel). Μία σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.

Για την αντίδραση χρησιμοποιούνται 3 αέρια τροφοδοσίας, το αιθάνιο (C_2H_6), το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και ένα φέρον αέριο που στην περίπτωση μας είναι το αργό (Ar). Οι ροές των αερίων ελέγχονται μέσω ανοξείδωτων βαλβίδων μέτρησης (mass flow controllers – MFC) και μετρούνται σχολαστικά με τη χρήση φουσαλιδομέτρου πριν από την έναρξη κάθε πειράματος. Η σύσταση του αερίου μίγματος τροφοδοσίας διαφέρει ανάλογα με την επιθυμητή αντίδραση (ξηρή αναμόρφωση και οξειδωτική αφυδρογόνωση). Για την ξηρή αναμόρφωση χρησιμοποιείται λόγος $C_2H_6:CO_2 = 1:2$, ενώ για την οξειδωτική αφυδρογόνωση είναι $C_2H_6:CO_2 = 1:1$, σε αναλογία με τη στοιχειομετρία της κάθε αντίδρασης. Ο λόγος $C_2H_6 + CO_2$ ως προς το φέρον αέριο είναι 1:1.

Στην κλίνη του αντιδραστήρα στερεώνεται μαλλί χαλαζία και στη συνέχεια τοποθετείται ο καταλύτης σε συγκεκριμένη ποσότητα. Ανάλογα με το πείραμα μπορεί να γίνει αραίωση του καταλύτη με μία ορισμένη ποσότητα σκόνης χαλαζία, ώστε να αυξηθεί ο όγκος της κλίνης. Η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα μετριέται με ένα θερμοστοιχείο τύπου K, το οποίο έχει τοποθετηθεί στο κέντρο του. Η θερμοκρασία του φούρνου ελέγχεται επίσης με θερμοστοιχείο τύπου K και κατά τη διάρκεια του πειράματος μεταβάλλεται μεταξύ 400 και 750 °C.

Η σύσταση του αερίου μίγματος στην έξοδο του αντιδραστήρα μετριέται με αέριο χρωματογράφο (GC) συζευγμένο με δύο ανιχνευτές, έναν ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) και έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD). Η ποιοτική ανάλυση του αερίου μίγματος γίνεται βάσει των χρόνων κατακράτησης των διαφορετικών αερίων στη χρωματογραφική στήλη, ενώ η ποσοτική ανάλυση γίνεται βάσει της έντασης του αντίστοιχου σήματος στον ανιχνευτή TCD.



Σχήμα 6.17: Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης αντίδρασης αιθανίου και διοξειδίου του άνθρακα.



Σχήμα 6.18: Φωτογραφίες της καταλυτικής μονάδας και του χρωματογράφου, όπου γίνεται ανάλυση του αερίου μίγματος.

6.2.2 Μεθοδολογία

Οι παράμετροι που υπολογίζονται στα πειράματα ξηρής αναμόρφωσης και οξειδωτικής αφυδρογόνωσης είναι οι μετατροπές των αντιδρώντων, καθώς και οι εκλεκτικότητες και αποδόσεις ως προς τα διάφορα πιθανά προϊόντα της αντίδρασης. Η μετατροπή του αιθανίου (C_2H_6) και του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) (όπως και για κάθε αντιδρών σε καταλυτικά πειράματα), υπολογίζονται με τους εξής τύπους:

$$X_{C_2H_6} (\%) = \frac{F_{C_2H_6, in} - F_{C_2H_6, out}}{F_{C_2H_6, in}} \times 100$$

$$X_{CO_2} (\%) = \frac{F_{CO_2, in} - F_{CO_2, out}}{F_{CO_2, in}} \times 100$$

Όπου με F συμβολίζονται οι **ροές (flows)** ως ποσοστά επί τις συνολικής ροής βάσει των ποσοτικών αποτελεσμάτων του αναλυτή GC-TCD. Με $F_{C_2H_6, in}$ και $F_{CO_2, in}$ συμβολίζονται οι ροές των C_2H_6 και CO_2 στην είσοδο του αντιδραστήρα. Υπολογίζονται στην αρχή του κάθε πειράματος μέσω λήψης μέτρησης bypass, δηλαδή μέσω παράκαμψης της ροής της τροφοδοσίας του αερίου μίγματος εκτός του αντιδραστήρα και κατευθείαν στον αναλυτή GC-TCD. Ιδανικά το bypass θα μας δώσει την αναλογία αερίων που θα προκύψει μετά από μέτρηση των ροών με τη χρήση φουσαλιδομέτρου. Η μέτρηση bypass λαμβάνεται στην αρχή και τα μεγέθη $C_{C_2H_6, in}$ και $C_{CO_2, in}$ θεωρούνται ως σταθερά καθόλη τη διάρκεια του πειράματος. Με $F_{C_2H_6, out}$ και $F_{CO_2, out}$ συμβολίζονται οι ροές των C_2H_6 και CO_2 στην έξοδο του αντιδραστήρα. Για τη διόρθωση λόγω μεταβολών του όγκου πρέπει να γίνει διόρθωση με βάση το Ag ως εσωτερικό πρότυπο.

Οι αποδόσεις Y ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης, δηλαδή ως προς CO , H_2 , C_2H_4 και CH_4 υπολογίζονται ως το πηλίκο της ροής του συγκεκριμένου προϊόντος στην έξοδο του αντιδραστήρα ως προς το συνολικό άθροισμα των ροών των αντιδρώντων από τα οποία προέρχονται, πολλαπλασιαζόμενες με τους κατάλληλους στοιχειομετρικούς συντελεστές:

$$Y_{C_2H_4} (\%) = \frac{F_{C_2H_4, out}}{F_{C_2H_6, in}} \times 100$$

$$Y_{CO} (\%) = \frac{F_{CO, out}}{2 * F_{C_2H_6, in} + F_{CO_2, in}} \times 100$$

$$Y_{H_2} (\%) = \frac{F_{H_2, out}}{3 * F_{C_2H_6, in}} \times 100$$

$$Y_{CH_4} (\%) = \frac{F_{CH_4, out}}{2 * F_{C_2H_6, in}} \times 100$$

Όπου με F συμβολίζονται **οι ροές** των αντιδρώντων και των προϊόντων στην έξοδο του αντιδραστήρα. Για τη διόρθωση λόγω μεταβολών του όγκου πρέπει να γίνει **διόρθωση με βάση το Ar ως εσωτερικό πρότυπο**.

Οι εκλεκτικότητες για το κάθε προϊόν με βάση το αιθάνιο (ethane basis) υπολογίζονται ως το πηλίκο της απόδοσης του συγκεκριμένου προϊόντος ως προς τη μετατροπή του αιθανίου. Καθώς το υδρογόνο δεν περιέχει άτομο άνθρακα η εκλεκτικότητά του με βάση το αιθάνιο δεν έχει νόημα να συμπεριληφθεί. Συνεπώς, έχουμε:

$$S_{C_2H_4} (\%) = \frac{Y_{C_2H_4}}{X_{C_2H_6}} \times 100$$

$$S_{CH_4} (\%) = \frac{Y_{CH_4}}{X_{C_2H_6}} \times 100$$

Ωστόσο, καθώς το μονοξείδιο του άνθρακα μπορεί να προκύψει τόσο από το αιθάνιο, όσο και από το διοξείδιο του άνθρακα, η εκλεκτικότητά του μπορεί να υπολογιστεί πιο σωστά από τη διαφορά μεταξύ των άλλων εκλεκτικότητων.

$$S_{CO} (\%) = 100 - S_{C_2H_4} - S_{CH_4}$$

Στην περίπτωση που υπερτερεί η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης ένα επίσης σημαντικό μέγεθος είναι ο λόγος του παραγόμενου υδρογόνου ως προς το λόγο του παραγόμενου μονοξειδίου του άνθρακα.

$$H_2 / CO = \frac{F_{H_2, out}}{F_{CO, out}}$$

6.2.3 Πρωτόκολλο μετρήσεων

Οι καταλυτικές δοκιμές (testing) πραγματοποιούνται σε αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης. Η καταλυτική κλίνη αποτελείται από μια βάση quartz wool και την ποσότητα του καταλύτη. Αρχικά πραγματοποιείται αναγωγή (ενεργοποίηση) του καταλύτη υπό ροή υδρογόνου ή μίγματος υδρογόνου αργού, ανάλογα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες και απαιτήσεις του συγκεκριμένου καταλύτη. Η συνολική ροή της τροφοδοσίας που χρησιμοποιείται αποτελείται από αέριο μείγμα $C_2H_6 / CO_2 / Ar$. Μετά την ενεργοποίηση, η θερμοκρασία μειώνεται στους $400^\circ C$ υπό ροή Ar. Στη συνέχεια το μείγμα της αντίδρασης ($C_2H_6 / CO_2 / Ar$) εισάγεται στον αντιδραστήρα και η θερμοκρασία του αντιδραστήρα αυξάνεται σταδιακά μέχρι τους $600 - 750^\circ C$, παραμένοντας για 30 λεπτά σε κάθε θερμοκρασία για να εξασφαλιστεί η σταθερή κατάσταση (steady state) της αντίδρασης. Η συγκεκριμένη πειραματική διάταξη αναφέρεται ως πρωτόκολλο #1. Για τα πειράματα σταθερότητας ακολουθείται αρχικά παρόμοια διαδικασία με το πρωτόκολλο #1, η μόνη διαφορά είναι η σταθερή θερμοκρασία αντίδρασης (π.χ. $600^\circ C$) έως και 8-20 ώρες (πρωτόκολλο #2). Οι μετρήσεις στον αέριο χρωματογράφο πραγματοποιούνταν κάθε μία (1) ώρα.

6.2.4 Πειραματική Διαδικασία

Στην παρούσα εργαστηριακή άσκηση θα μελετηθεί η παραγωγή CO, H₂ ή και C₂H₄ μέσω της ξηρής αναμόρφωσης ή της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του αιθανίου χρησιμοποιώντας καταλύτες οι οποίοι παρασκευάστηκαν με διάφορες τεχνικές, όπως υγρός και ξηρός εμποτισμός, citrate sol-gel και Pechini.

- Βήμα 1: Ζυγίζουμε 0.1 – 0.25 g καταλύτη στον εργαστηριακό ζυγό, χρησιμοποιώντας ένα ποτήρι ζέσεως 50 mL, αφού πρώτα βρήκαμε το απόβάρό του. Τοποθετούμε quartz wool στον αντιδραστήρα και τον καταλύτη που έχουμε ζυγίσει με τη βοήθεια κωνικού χωνιού.
- Βήμα 2: Τοποθετούμε τον αντιδραστήρα στη μονάδα. Ελέγχουμε τη μονάδα για διαρροές και συνεχίζουμε με προκατεργασία του καταλύτη για 1 h σε ατμοσφαιρική πίεση.
- Βήμα 3: Μετά το τέλος της προκατεργασίας, ρυθμίζουμε τις ροές των αερίων τροφοδοσίας χρησιμοποιώντας bubble flowmeter. Αφού έχουμε βάλει σε λειτουργία τον αέριο χρωματογράφο παίρνουμε by pass, για να ελέγξουμε ότι οι ροές των αερίων εισόδου (F_{in}) είναι οι επιθυμητές.
- Βήμα 4: Κατεβάζουμε τη θερμοκρασία στους $400^\circ C$. Τροφοδοτούμε τα αέρια στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και περιμένουμε 20 λεπτά ώστε να επέλθουν μόνιμες συνθήκες. Οι μετρήσεις των αερίων προϊόντων

πραγματοποιούνται στον αέριο χρωματογράφο έως τους 600 – 750 °C, ανάλογα με τον καταλύτη.

Βήμα 5: Τέλος, αφού έχουμε πάρει και την τελευταία μέτρηση στους, σταματάμε την αέρια τροφοδοσία. Συνεχίζουμε με καθαρισμό της μονάδας για 20 λεπτά υπό ροή Ar.

Βιβλιογραφία

- [1] <https://geology.com/energy/shale-gas/>
- [2] <https://www.liberal.gr/world/to-mustiko-tis-energeiakis-epanastasis-ton-inomenon-politeion/161178>
- [3] <https://www.livescience.com/34464-what-is-fracking.html>
- [4] https://mke.aegean.gr/files/2014/09/10-Meleti_Roumeliotis.pdf
- [5] <https://www.everycrsreport.com/reports/R45398.html>
- [6] <https://www.icis.com/explore/resources/news/2007/11/05/9075777/ethylene-uses-and-market-data>
- [7] ZIMMERMANN, Heinz; WALZL, Roland. Ethylene. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000.
- [8] GÄRTNER, Christian A.; VAN VEEN, André C.; LERCHER, Johannes A. Oxidative dehydrogenation of ethane: common principles and mechanistic aspects. *ChemCatChem*, 2013, 5.11: 3196-3217.
- [9] GOMEZ, Elaine, et al. Carbon dioxide reduction in tandem with light-alkane dehydrogenation. *Nature Reviews Chemistry*, 2019, 1-12.
- [10] LI, Xinyi, et al. Improved Catalytic Performance of Ethane Dehydrogenation in the Presence of CO₂ over Zr-Promoted Cr/SiO₂. *ACS omega*, 2019, 4.27: 22562-22573.
- [11] EL-NAGAR, Raghda Ahmed; GHANEM, Alaa Ali. Syngas Production, Properties, and Its Importance. In: *Sustainable Alternative Syngas Fuel*. IntechOpen, 2019.
- [12] ARAMOUNI, Nicolas Abdel Karim, et al. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 2570-2585.
- [13] ZHAO, Baohuai, et al. LaFeO₃. 9NiO₃. 10O₃ perovskite catalyst with enhanced activity and coke-resistance for dry reforming of ethane. *Journal of catalysis*, 2018, 358: 168-178.
- [14] XIE, Zhenhua, et al. Effects of oxide supports on the CO₂ reforming of ethane over Pt-Ni bimetallic catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 245: 376-388.
- [15] LIU, Yan, et al. Dry Reforming of Shale Gas and Carbon Dioxide with Ni-Ce-Al₂O₃ Catalyst: Syngas Production Enhanced over Ni-CeO_x Formation. *ChemCatChem*, 2018, 10.20: 4689-4698.
- [16] MYINT, MyatNoeZin, et al. Reforming and oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ as a soft oxidant over bimetallic catalysts. *Journal of Catalysis*, 2016, 343: 168-177.
- [17] YAN, Binhang, et al. Active sites for tandem reactions of CO₂ reduction and ethane dehydrogenation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2018, 115.33: 8278-8283.