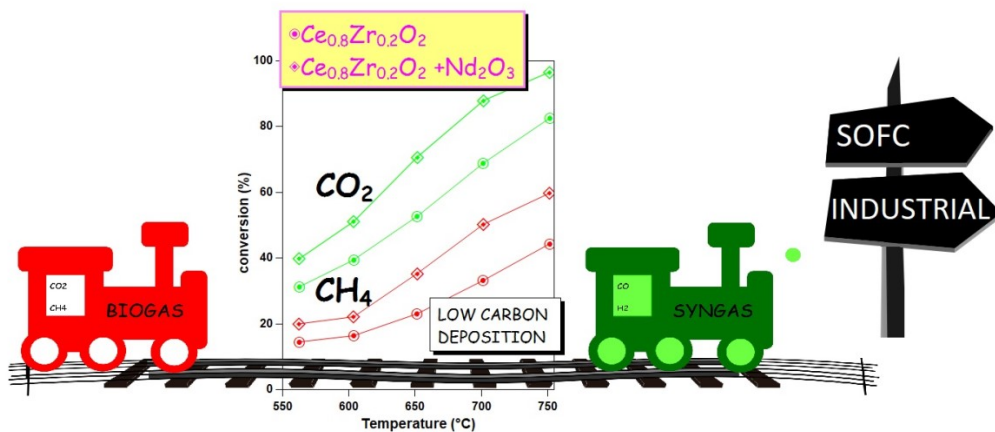


5



ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΞΗΡΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ (Εργαστηριακή Άσκηση 1)

Αντικείμενο Μελέτης: Αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργαστηριακής άσκησης είναι η εμβάθυνση του φοιτητή στην αντίδραση της καταλυτικής ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου προς παραγωγή ανανεώσιμου υδρογόνου ή και αερίου σύνθεσης.

Βασικές Έννοιες: Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, Αξιοποίηση Βιομάζας, Βιοαέριο, Καταλύτες, Ξηρή αναμόρφωση, Ανανεώσιμο υδρογόνο, Αέριο σύνθεσης, Εναπόθεση άνθρακα, Καταλυτική δραστικότητα και απενεργοποίηση.

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



1.1 ΘΕΩΤΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ, ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ορυκτά καύσιμα (άνθρακας, πετρέλαιο, φυσικό αέριο) βοήθησαν στην ανάπτυξη του πολιτισμού, δημιούργησαν 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 διείσδυση 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. Ο όρος «ήπιες» αναφέρεται σε δυο βασικά χαρακτηριστικά τους. Καταρχάς, για την εκμετάλλευσή τους δεν απαιτείται κάποια ενεργητική παρέμβαση, όπως εξόρυξη, άντληση ή καύση, όπως με τις μέχρι τώρα χρησιμοποιούμενες πηγές ενέργειας, αλλά απλώς η εκμετάλλευσή της ήδη υπάρχουσας ροής ενέργειας στη φύση. Δεύτερον, πρόκειται για «καθαρές» μορφές ενέργειας, πολύ «φιλικές» στο περιβάλλον, που δεν αποδεσμεύουν υδρογονάνθρακες, διοξείδιο του άνθρακα ή τοξικά και ραδιενεργά απόβλητα, όπως οι υπόλοιπες πηγές ενέργειας που χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα.

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 προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας με ουδέτερο ισοζύγιο άνθρακα [1-2].

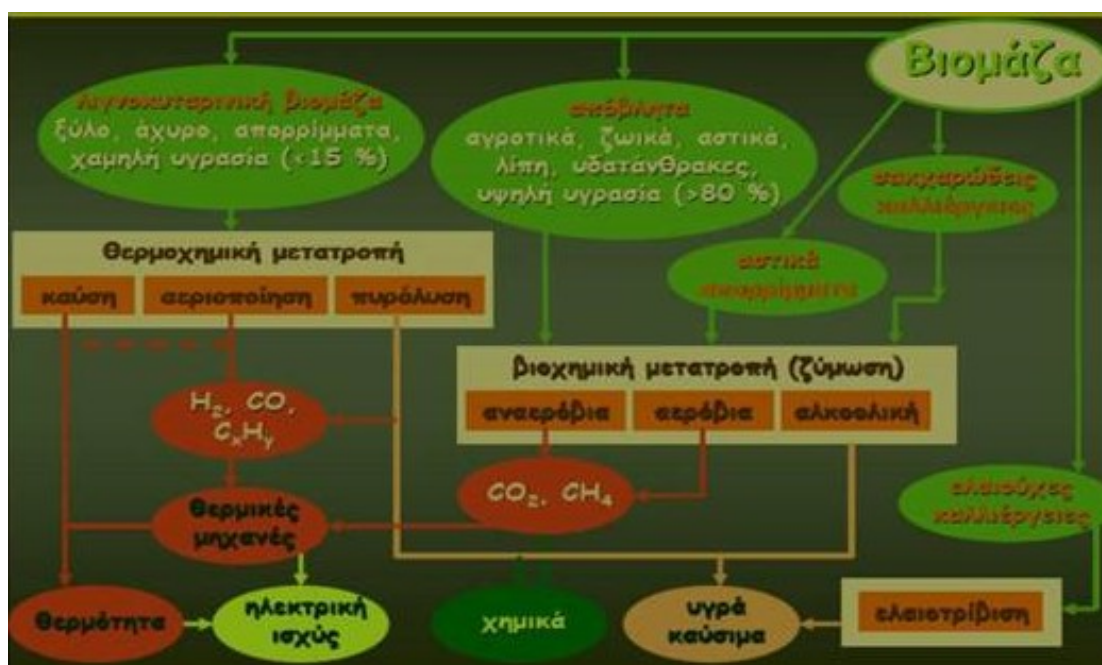
1.1.1 Βιομάζα

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

- 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 CO₂ το οποίο δεν ρυπαίνει την ατμόσφαιρα λόγω 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 με μικρές μεταβολές.
- 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 ότι η στροφή προς τη βιομάζα ενδυναμώνει τις τοπικές κοινωνίες λόγω της απεξάρτησης κατά ένα ποσοστό από τα ορυκτά καύσιμα, δημιουργώντας παράλληλα νέες θέσεις εργασίας.

Επιπρόσθετα, η παραγωγή καθαρής ενέργειας από την αξιοποίηση της βιομάζας προϋποθέτει μεθόδους επεξεργασίας τέτοιες ώστε η πρώτη ύλη να είναι όσο γίνεται πιο αποδοτική.



Σχήμα 1.1. Τεχνολογίες Ενεργειακής Αξιοποίησης Βιομάζας [1]

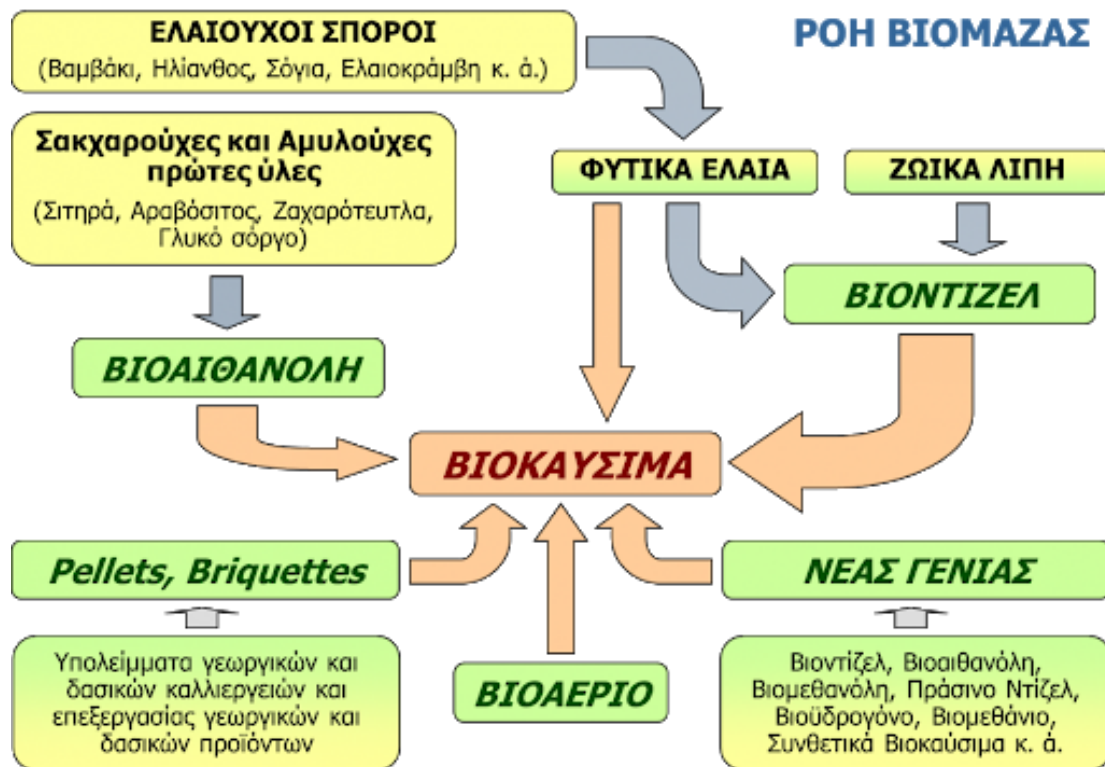
Η μέθοδος της επεξεργασίας περιλαμβάνεται τις πιο κάτω τεχνολογίες.

- **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 βιο-καυσίμων. Αξίζει να αναφερθεί ότι 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.

1.1.2 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 εξαιρετικά φιλικές προς το περιβάλλον. Είναι σημαντικό να τονιστεί εδώ ότι 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 πλεονεκτήματά της.



Σχήμα 1.2. Διάγραμμα ροής χρήσης της βιομάζας [2].

Η μεταφορά τους χαρακτηρίζεται ως σχετικά εύκολη, κάνοντας χρήση του υπάρχοντος δικτύου των συμβατικών καυσίμων. 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 CO₂, 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. Άλλωστε, είναι γνωστό ότι η αιθανόλη χρησιμοποιείται ως καύσιμο σε μείγματα με βενζίνη σε ποσοστά 10 και 85% (E10 και E85 αντίστοιχα).

Βιομεθανόλη: είναι η μεθανόλη που 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. Καταρχάς, η βιομεθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε συμβατικούς κινητήρες εσωτερικής καύσης πραγματοποιώντας μικρές τροποποιήσεις.

Βιοαέριο: Περιγράφεται ως το αέριο καύσιμο που παράγεται από βιομάζα ή από το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων, το οποίο μπορεί να καθαριστεί 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 (CH₄) σε συγκεντρώσεις από 55 έως 70% και το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) σε συγκεντρώσεις από 30 έως 45%. Επίσης περιέχει υπολείμματα ποσοτήτων άλλων αερίων, όπως το άζωτο, το υδρογόνο, η αμμωνία και το υδρόθειο, η δε θερμογόνο δύναμή του κυμαίνεται από 20 έως 25MJm⁻³. 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, H₂S, NH₃, H₂O. Τέλος μπορεί να αναβαθμιστεί σε βιομεθάνιο μέσω της απομάκρυνσης του διοξειδίου του άνθρακα.

Βιοϋδρογόνο: είναι το υδρογόνο που παράγεται από βιομάζα ή από το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων, για χρήση ως βιοκαύσιμο.

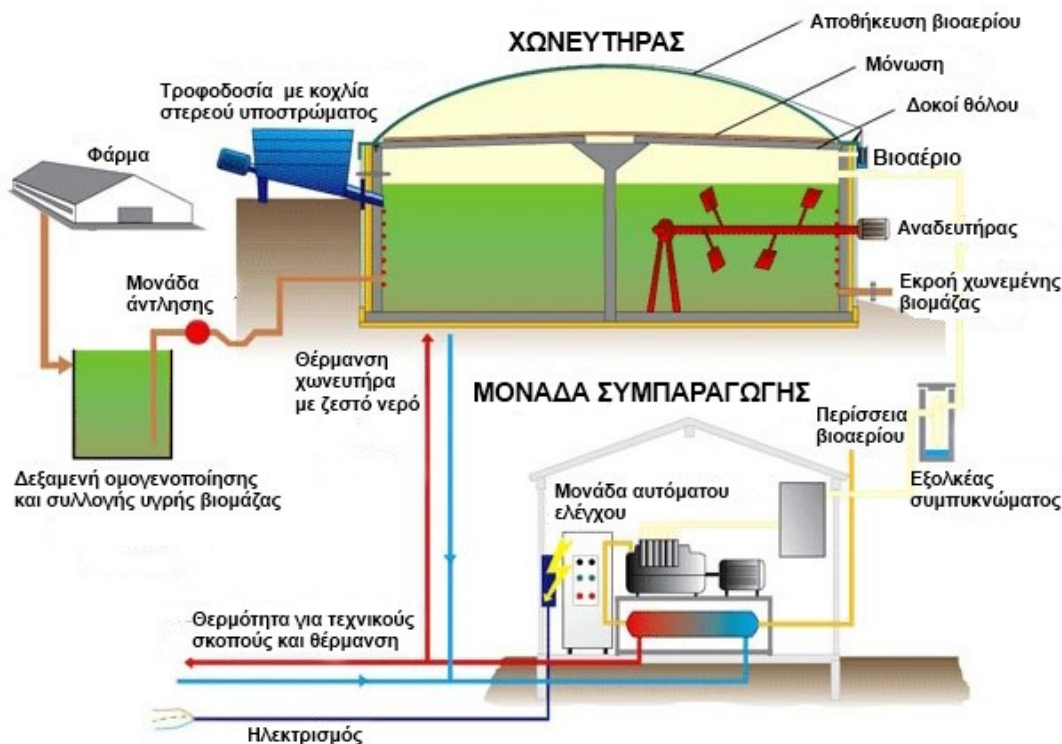
Τα οφέλη της εισαγωγής βιοκαυσίμων στον τομέα των μεταφορών και της παραγωγή ενέργειας εστιάζονται στα εξής [3]:

- Βελτίωση της ποιότητας του αέρα στις αστικές περιοχές, μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και κυρίως του διοξειδίου του άνθρακα.
- Μείωση της εξάρτησης από το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, δηλαδή την εισαγόμενη ενέργεια και τις εξωγενείς ενεργειακές πηγές.

- Δημιουργία νέων ευκαιριών για βιώσιμη αγροτική ανάπτυξη, ενίσχυση της περιφερειακής ανάπτυξης και αναθέρμανση της αγροτικής οικονομίας δημιουργώντας νέες θέσεις εργασίας.
- Δημιουργία μεταποιητικών και βιομηχανικών μονάδων, νέων θέσεων εργασίας και επενδυτικών ευκαιριών στον τομέα της παραγωγής βιοκαυσίμων.
- Αύξηση του ποσοστού διείσδυσης της ελληνικής προστιθέμενης αξίας στο παραγόμενο προϊόν, συναλλαγματικό όφελος και περεταίρω βελτίωση του ισοζυγίου εισαγωγών - εξαγωγών.

1.1.3. Παραγωγή βιοαερίου

Όπως έχει αναφερθεί και νωρίτερα, το βιοαέριο είναι προϊόν της αναερόβιας χώνευσης των βιοαποικοδομήσιμων οργανικών υλικών, είτε αυτά προέρχονται από τον κτηνοτροφικό τομέα, το βιομηχανικό τομέα ή τον οικιστικό τομέα. 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. 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 περιβαλλοντικών επιπτώσεων της λειτουργίας των κτηνοτροφικών μονάδων.



Σχήμα 1.3. Μονάδα παραγωγής βιοαερίου [4].

Είναι γνωστό ότι τα τελευταία χρόνια στην Ελλάδα συνεχώς λαμβάνουν χώρα 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. Η ενεργειακή αξιοποίηση του παραγόμενου βιοαερίου συνίσταται κυρίως στην τροφοδοσία του σε λέβητες για παραγωγή θερμότητας ή σε κινητήρες για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. 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.

Η μεγαλύτερη ποσότητα του βιοαερίου χρησιμοποιείται εκεί όπου και παράγεται, δηλαδή στον αντιδραστήρα για την πραγματοποίηση της αναερόβιας χώνευσης της βιομάζας. Ωστόσο, το βιοαέριο συνήθως παράγεται σε όλη τη διάρκεια του έτους, ενώ η ζήτησή του μπορεί να διαφοροποιείται σημαντικά. Για παράδειγμα, η ζήτηση θερμότητας από τα αγροκτήματα μπορεί να ποικίλλει σημαντικά, ανάλογα με τις διαφοροποιήσεις στην εξωτερική θερμοκρασία και στο είδος της καλλιέργειας ανάλογα τις περιοδικές ανάγκες. Η παραγωγή θερμότητας είναι η πιο κοινή και απλή χρήση του βιοαερίου. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε λέβητες θερμότητας που έχουν κατασκευαστεί για το φυσικό αέριο με πολύ λίγες μετατροπές και γενικά χωρίς προεργασία όσον αφορά το αέριο, παρά μόνο την αφαίρεση της περιεχόμενης υγρασίας. Το βιοαέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για περιφερειακή θέρμανση όταν υπάρχει ζήτηση, ή για τη θέρμανση κτιρίων που βρίσκονται κοντά στις εγκαταστάσεις παραγωγής βιοαερίου, για παράδειγμα σε αγροκτήματα. Οποιαδήποτε περίσσεια αερίου πρέπει να καταστρέφεται για να μειώνονται οι εκπομπές μεθανίου. Όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω, οι περισσότεροι χωνευτές θερμαίνονται με την καύση κάποιας ποσότητας βιοαερίου που παράγεται στις εγκαταστάσεις παραγωγής βιοαερίου. Αυτή η διαδικασία συνήθως αφορά περίπου το 10% του βιοαερίου που παράγεται σε μεγάλης κλίμακας μονάδες παραγωγής βιοαερίου και το 30% του βιοαερίου που χρησιμοποιείται σε εγκαταστάσεις αγροκτημάτων.

Το βιοαέριο μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί στην *συνδυασμένη παραγωγή θερμότητας και ενέργειας (CHP)*. Η απόδοση της μετατροπής ενέργειας είναι γενικά υψηλή και ίσως φτάνει περίπου το 30 - 40% σε ηλεκτρική ενέργεια και το 50% σε θερμότητα, κάτι που εξαρτάται από το μέγεθος της εγκατάστασης και την τεχνολογία μετατροπής. Οι απαιτήσεις της προ-επεξεργασίας είναι συχνά υψηλότερες για τη διαδικασία CHP, σε σύγκριση με τη διαδικασία κατά την οποία το αέριο χρησιμοποιείται για την αυτοδύναμη παραγωγή θερμότητας. Εκτός από την αφαίρεση των υδρατμών, η προ-επεξεργασία πρέπει να περιλαμβάνει την αφαίρεση σωματιδίων και διαβρωτικών συστατικών, όπως είναι το H_2S και οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες [5].

1.1.4. Παραγωγή υδρογόνου από βιοαέριο

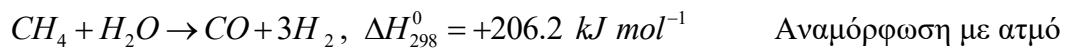
Το ενδιαφέρον για παραγωγή υδρογόνου, ιδιαίτερα μέσω ανανεώσιμων μορφών ενέργειας, όπως το βιοαέριο, έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια κυρίως λόγω της ανάπτυξης των κελιών καυσίμων, τα οποία χρησιμοποιώντας το H_2 μπορούν να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια. Το υδρογόνο, αν και αποτελεί το πιο απλό και κοινό στοιχείο στο σύμπαν και στη γη, εντούτοις δεν βρίσκεται ελεύθερο στη φύση, αλλά σε διάφορες ενώσεις, όπως το νερό και οι υδρογονάνθρακες. Η φθηνότερη διεργασία παραγωγής ενέργειας, αλλά συνάμα «καθαρής» και αποδοτικής, είναι μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης (reforming) που περιγράφεται στη συνέχεια. 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.

Δύο είναι οι βασικές τεχνολογίες για την παραγωγή υδρογόνου από το βιοαέριο μέσω χημικών διεργασιών: (i) από το βιο-μεθάνιο το οποίο ανακτάται από το βιοαέριο και (ii) από το ίδιο το βιοαέριο (CH_4/CO_2). Μετά την αναβάθμιση του βιοαερίου σε βιο-μεθάνιο, η παραγωγή υδρογόνου είναι δυνατή μέσω διαφόρων χημικών διεργασιών καταλυτικών ή μη-καταλυτικών όπως:

1. Αναμόρφωση του μεθανίου με/χωρίς ατμό (steamordrymethanereforming – SMR/DMR)
2. Μερική οξείδωση του μεθανίου (partialoxidation - POX)
3. Αυτο-θερμική αναμόρφωση (autothermal reforming - ATR)

1.1.4.1. Διεργασίες αναμόρφωσης του μεθανίου

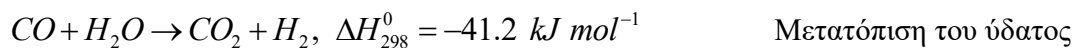
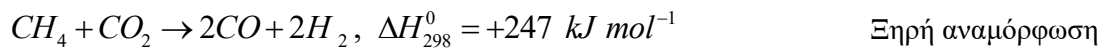
Η αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό (SMR) είναι η πιο διαδεδομένη τεχνολογία παραγωγής υδρογόνου, πραγματοποιείται σε αυλωτούς καταλυτικούς αντιδραστήρες. Η διεργασία περιλαμβάνει την ενδόθερμη μετατροπή του μεθανίου και ατμού σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα, ενώ στη συνέχεια το μονοξείδιο του άνθρακα μέσω της εξώθερμης αντίδρασης μετατόπισης του ύδατος (*watergasshift*) μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Η διεργασία τυπικά πραγματοποιείται σε θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 700 - 850°C και σε πιέσεις μεταξύ 3 - 25atm.



Για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της διεργασίας αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό (SMR) απαιτείται η αναβάθμιση του βιοαερίου σε βιο-μεθάνιο. Η αναβάθμιση του βιοαερίου είναι μια διεργασία μέσω της οποίας απομακρύνεται το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το νερό, το υδρόθειο (H_2S) και άλλες προσμίξεις. Επειδή το υδρόθειο (H_2S) είναι ισχυρά διαβρωτικό και έχει δυσάρεστη οσμή απομακρύνεται πρώτο αν και κάποιες τεχνολογίες επιτρέπουν την ταυτόχρονη απομάκρυνση H_2S και CO_2 [6].

Η απομάκρυνση του νερού (υγρασίας) προηγείται προκειμένου να μην επηρεάσει αρνητικά τις υπόλοιπες διεργασίες απομάκρυνσης του υδροθείου και του CO₂. Η παραγωγή υδρογόνου γίνεται μέσω καταλυτικών χημικών διεργασιών οι οποίες επηρεάζονται σημαντικά από την παρουσία έστω και πολύ μικρών ποσοτήτων H₂S το οποίο δρα ως δηλητήριο για τον καταλύτη με αποτέλεσμα την απενεργοποίησή του.

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:



Με την πραγματοποίηση της αντίδρασης 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 CO₂ από το βιοαέριο, διότι λαμβάνει μέρος στην αντίδραση της συγκεκριμένης διεργασίας.

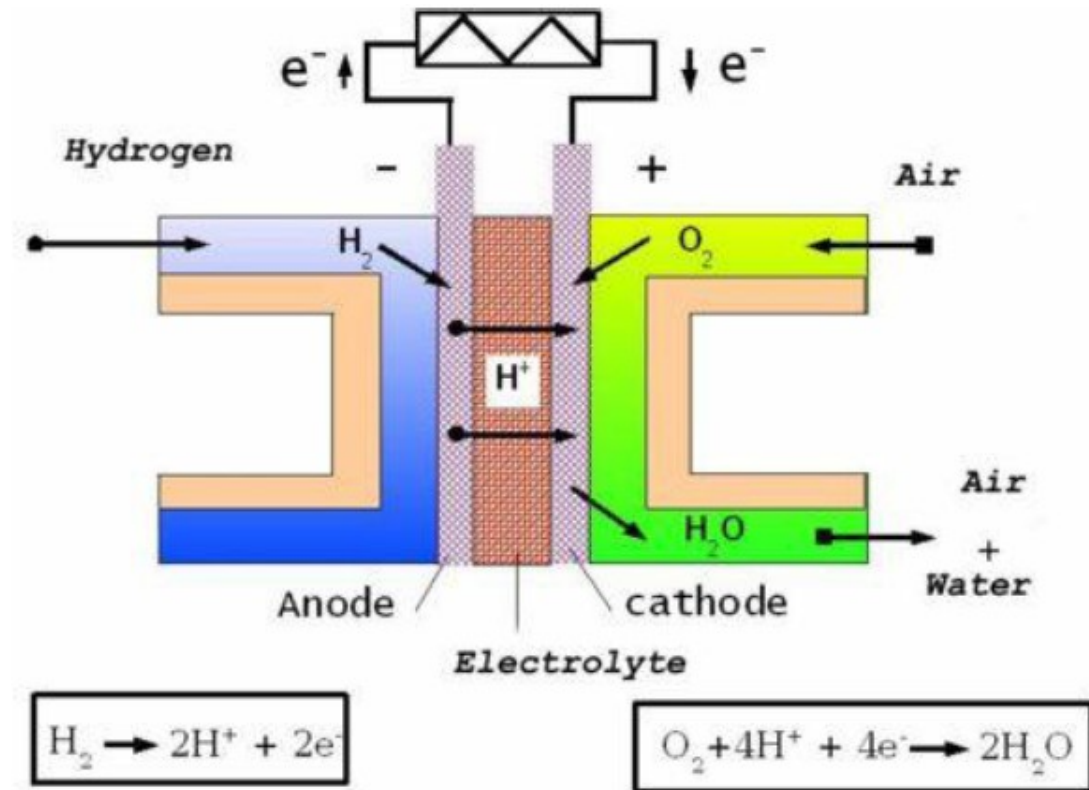
1.1.5. Χρήση του υδρογόνου σε κελιά καυσίμου για παραγωγή ενέργειας

1.1.5.1. Κελιά καυσίμου

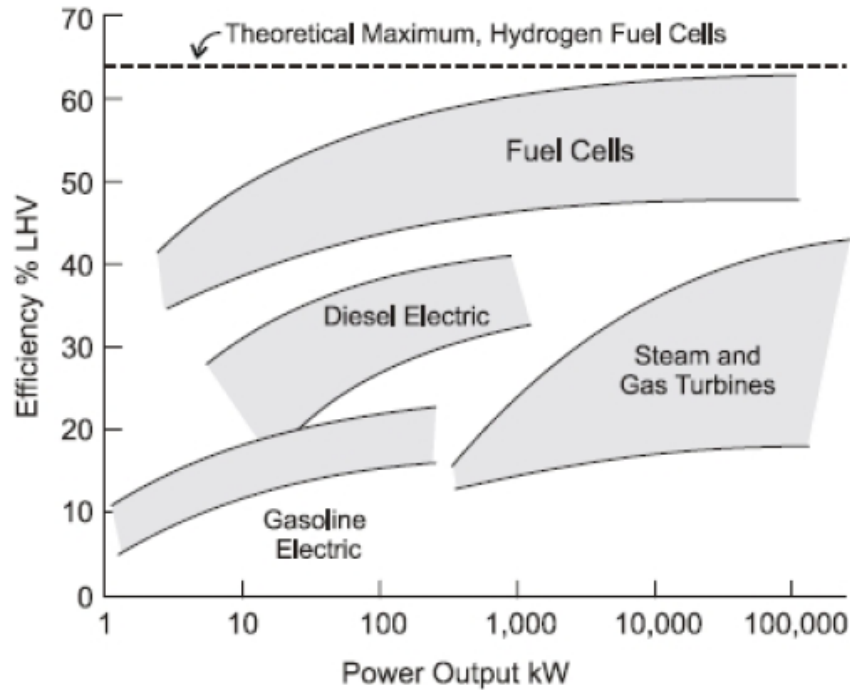
Το υδρογόνο οδηγείται στα κελιά καυσίμου όπου οξειδώνεται ηλεκτροχημικά παρουσία αέρα, με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Η λειτουργία σε ένα κελί καυσίμου περιγράφεται στο Σχήμα 1.4. Συνοπτικά: (α) Το υδρογόνο τροφοδοτεί την άνοδο του κελιού, το αρνητικό ηλεκτρόδιο, το οποίο 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 αγωγικά υλικά.

Τα κελιά καυσίμου, συγκρινόμενα με τα υπόλοιπα συστήματα παραγωγής ενέργειας, συγκεντρώνουν αρκετά πλεονεκτήματα. Καταρχάς, είναι φιλικά προς το περιβάλλον, αφού τα μόνα παραπροϊόντα που προέρχονται από την καύση του H₂ είναι νερό και

θερμότητα. Επίσης η απόδοσή τους είναι αρκετά μεγάλη, αφού η τιμή τους δεν περιορίζεται από τον κύκλο Carnot, όπως συμβαίνει με τις μηχανές εσωτερικής καύσης.



Σχήμα 1.4. Περιγραφή της αρχής λειτουργίας των κελιών καυσίμου [7].



Σχήμα 1.5. Σύγκριση της απόδοσης των διάφορων συστημάτων παραγωγής ενέργειας [8].

Η υπεροχή των κελιών καυσίμων απεικονίζεται στο Σχήμα 1.5, όπου συγκρίνεται η αποδοτικότητά τους με αυτή των υπολοίπων συμβατικών μηχανών που χρησιμοποιούνται σήμερα. Η απόδοσή τους μάλιστα μπορεί να αγγίξει το 90% σε συστήματα συμπαραγωγής με την ταυτόχρονη εκμετάλλευση της παραγόμενης θερμότητας. Τα κελιά καυσίμου μπορούν να λειτουργούν συνεχώς και επιδεικνύουν μεγάλη προσαρμοστικότητα στις ενεργειακές απαιτήσεις, ενώ παράγουν συνεχές ρεύμα μεγάλης σταθερότητας, γεγονός σημαντικό σε ευαίσθητους τομείς όπως η μικροηλεκτρονική. Θεωρούνται αξιόπιστα αφού δεν έχουν κινητά μέρη, ενώ άλλο ένα πλεονέκτημα είναι η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας αρκετών τύπων κελιών. Τέλος, λειτουργούν αθόρυβα, γεγονός που επιτρέπει την εγκατάστασή τους σε κοντινές αποστάσεις από οικισμούς.

1.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΞΗΡΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ

1.2.1. Γενικά

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

Από την άλλη πλευρά, 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 οξειδωσης (καταλυτική ή μη) που συνοδεύεται από αντιδράσεις αναμόρφωσης ατμού και αντιδράσεις μετατροπής νερού - αερίου.

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 παράλληλη αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα. 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. Παράλληλα ο φορέας ή υπόστρωμα όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενα κεφάλαια των σημειώσεων θα πρέπει να μην προωθεί διάφορες παράπλευρες αντιδράσεις, και ειδικά αυτές που οδηγούν στην εναπόθεση άνθρακα και στην απενεργοποίηση του καταλύτη. Γενικά, οι φορείς που χρησιμοποιούνται συχνότερα στην διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης, είναι τα οξειδία του αργιλίου (Al_2O_3), του μαγνησίου (MgO) και του ζirkονίου (ZrO_2), καθώς και το οξείδιο του λανθανίου (La_2O_3). Είναι σημαντικό να αναφερθεί εδώ ότι συχνά χρησιμοποιείται ο φορέας της γ -αλούμινα ($\gamma-Al_2O_3$) ντοπαρισμένος με διάφορα μέταλλα, όπως La, Ca, Sr και K, ή οξειδία αυτών [9].

Όπως έχει αναφερθεί και νωρίτερα η αντίδραση της αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό αποτελεί την πλέον διαδεδομένη διεργασία αναμόρφωσης με μεγάλες εφαρμογές. Ωστόσο, το ενδιαφέρον των ερευνητών εστιάζεται στη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου ως εναλλακτική μέθοδο παραγωγής μείγματος

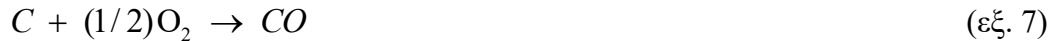
υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα, γνωστό ως αέριο σύνθεσης (H_2/CO). Η μέθοδος αναμόρφωσης του μεθανίου πρωτοεμφανίστηκε το 1920 με τη μέθοδο *Fischer-Tropsch*, τα τελευταία όμως χρόνια στο επίκεντρο του ερευνητικού ενδιαφέροντος βρίσκεται η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου, ως βασική διεργασία μείωσης 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. Επιπρόσθετα, η μετατροπή δύο φθηνών και σε αφθονία υλικών (μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα) σε χρήσιμα προϊόντα αποτελεί βασικό τμήμα της έρευνας στον τομέα της περιβαλλοντικής κατάλυσης [10].

Στα πλεονεκτήματα της διεργασίας αξίζει να αναφερθεί και η αναλογία H_2/CO στα προϊόντα της αντίδρασης, η οποία προσεγγίζει το λόγο 1/1 για λόγο τροφοδοσίας $CH_4/CO_2 = 1/1$, ενώ η απαίτηση σε καύσιμο (μεθάνιο) είναι μειωμένη, αφού το διοξείδιο του άνθρακα στην τροφοδοσία μπορεί να λειτουργήσει και ως πηγή άνθρακα. Ωστόσο, 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 [11,12]. Η επιλογή του βέλτιστου καταλυτικού συστήματος διαδραματίζει τον πιο σημαντικό ρόλο στη μεγιστοποίηση της απόδοσης σε παραγόμενο αέριο σύνθεσης με πλήρη μετατροπή του μεθανίου σε συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης. Κύριος στόχος είναι η βελτιστοποίηση του καταλύτη ώστε να παρεμποδίζεται η εναπόθεση άνθρακα και να μεγιστοποιείται η απόδοση και η εκλεκτικότητα σε παραγόμενο υδρογόνο.

1.2.2. Η χημεία της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου

Όπως έχει αναφερθεί, η ξηρή αναμόρφωση (Εξ.1) είναι μια εξαιρετικά ενδόθερμη αντίδραση ($\Delta H^\circ_{298} = + 247 \text{ kJ / mol}$) 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 σχηματισμός άνθρακα (Εξ.4), η αντίδραση Boudouard (Εξ.5), η αεριοποίηση του άνθρακα (Εξ.6), οι αντιδράσεις οξειδωσης (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 [13,14].





Ωστόσο, η απενεργοποίηση του καταλύτη είναι ένα μείζον πρόβλημα που μπορεί να προκληθεί από την εναπόθεση του άνθρακα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης, από την οξείδωση των ενεργών μεταλλικών θέσεων ή/και από το φράξιμο των πόρων του καταλύτη που λαμβάνει χώρα κατά την διάρκεια της καταστροφής της μικρο- και μέσο-πορώδους δομής (συσσωμάτωση) του φορέα λόγω των υψηλών θερμοκρασιών της αντίδρασης [15,16]. Σαν αποτέλεσμα, οι ερευνητικές προσπάθειες έχουν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη ιδιαίτερα δραστικών καταλυτών και ανθεκτικών στον σχηματισμό άνθρακα και τη συσσωμάτωση των ενεργών κέντρων [17,18]. Γενικά, οι καταλύτες με βάση τα ευγενή μέταλλα (Ru, Pt, Ph και Ir) είναι πιο δραστικοί και πιο σταθεροί κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης, αλλά το υψηλό κόστος τους κρίνει απαγορευτική τη χρήση τους σε βιομηχανική κλίμακα [19,20]. Έτσι, λαμβάνουν χώρα συνεχώς προσπάθειες για την ανάπτυξη νέων καινοτόμων καταλυτών με βάση μέταλλα μετάπτωσης (Ni, Co, Cu), με το Ni να προσελκύει ιδιαίτερα έντονο ενδιαφέρον. Είναι γνωστό ότι οι καταλύτες Ni που παρουσιάζουν μεγάλη διασπορά της ενεργής φάσης προσφέρουν εξαιρετική δραστηριότητα και εκλεκτικότητα. [21-23].

Τα καταλυτικά συστήματα Ni απενεργοποιούνται λόγω: (α) του σχηματισμού άνθρακα στην επιφάνεια τους καθώς ο άνθρακας τείνει να καταλαμβάνει τις ενεργές θέσεις και (β) της πτώση της ειδικής επιφάνειας μέσω της συσσωμάτωσης λόγω της χαμηλής θερμικής σταθερότητας [24-27]. Εκτός από την ενεργή φάση του καταλύτη, το υλικό υποστήριξης-φορέας, διαδραματίζει εξίσου σημαντικό ρόλο ως προς τη καταλυτική δραστηριότητα, σταθερότητα αλλά και την αναγέννηση [18,28]. Διάφορες ερευνητικές ομάδες έχουν παρασκευάσει και μελετήσει καταλύτες Ni στηριζόμενους σε διάφορα οξειδία υποστρώματα όπως MgO [29,30], Al₂O₃ [31,32], SiO₂ [33], La₂O₃ [34], CeO₂ [35,36], ZrO₂ [37,38]. Για παράδειγμα, το στερεό μεικτό οξείδιο Ce_{1-x}Zr_xO₂ θεωρείται ως πολλά υποσχόμενος φορέας για τους καταλύτες της διεργασίας της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου, δεδομένου ότι η υψηλή διαθεσιμότητα του ασταθούς οξυγόνου του πλέγματος (δηλαδή η υψηλή ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου έχει βρεθεί ότι δρα ευεργετικά ως προς τη διασπορά των ενεργών κέντρων, τη θερμική σταθερότητα του καταλύτη και τα σωματίδια της ενεργού φάσης αυξάνοντας τη δραστηριότητα και τον χρόνο ζωής του καταλύτη [18,38,39].

1.2.3. Αιτίες απενεργοποίησης της καταλυτικής επιφάνειας

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι στηριζόμενοι καταλύτες νικελίου σε διαφορετικά υποστρώματα (γ-Al₂O₃, MgO, La₂O₃, ZrO₂) παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης και χρησιμοποιούνται ευρέως λόγω του χαμηλού κόστους του νικελίου. Ωστόσο, απενεργοποιούνται λόγω της εναπόθεσης

άνθρακα, μια από τις πιο συνήθεις αιτίες απενεργοποίησης των στερεών καταλυτών. Όπως έχει αναφερθεί και στο κεφάλαιο «Κατάλυση», ο βασικότερος μηχανισμός απενεργοποίησης των στερεών καταλυτών είναι η δηλητηρίαση. Συγκεκριμένα έχει περιγραφεί ως η εναπόθεση στην επιφάνειά των καταλυτών διαφόρων υλικών, που είτε δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης (κωκ), είτε υπάρχουν ως προσμίξεις στο ρεύμα τροφοδοσίας του αντιδραστήρα είτε προέρχονται από φθορά άλλων μηχανικών μερών της διεργασίας. Συγκεκριμένα, κατά την μη εκλεκτική δηλητηρίαση διάφορα υλικά εναποτίθενται στην εξωτερική επιφάνεια ή μέσα στους πόρους των στερεών καταλυτών καλύπτοντας, αρχικά, κάποιες δραστικές θέσεις και στη συνέχεια περισσότερες, καθώς κάποιοι πόροι αρχίζουν να φράζουν. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της δραστικότητας των καταλυτών, επειδή παρεμποδίζεται η πρόσβαση των αντιδρώντων μορίων στις δραστικές θέσεις.

Η επίδραση της εναπόθεσης άνθρακα στη καταλυτική δραστικότητα δεν εξαρτάται αποκλειστικά από την ποσότητά του, αλλά και από τη θέση της εναπόθεσης. Με στόχο την ελαχιστοποίηση της εναπόθεσης άνθρακα, έχουν αναπτυχθεί καταλύτες ιδιαίτερα ανθεκτικοί στην εναπόθεση. Συγκεκριμένα, η προσθήκη ευγενών μετάλλων ή σπάνιων γαιών όπως το La^{3+} , Pr^{3+} και Sm^{3+} είναι δυνατό να μειώσει σημαντικά την εναπόθεση άνθρακα. Επιπρόσθετα, προτείνεται η λειτουργία του αντιδραστήρα σε πειραματικές συνθήκες που ελαχιστοποιούν το παραπάνω φαινόμενο. Επομένως, οι βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης (θερμοκρασία, πίεση κ.α) θα πρέπει να επιλεγούν έτσι ώστε να ελαχιστοποιήσουν τη συσσώρευση άνθρακα και να ενισχύσουν τις αντιδράσεις αεριοποίησης ή/και καύσης του άνθρακα από την επιφάνεια του καταλύτη.

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

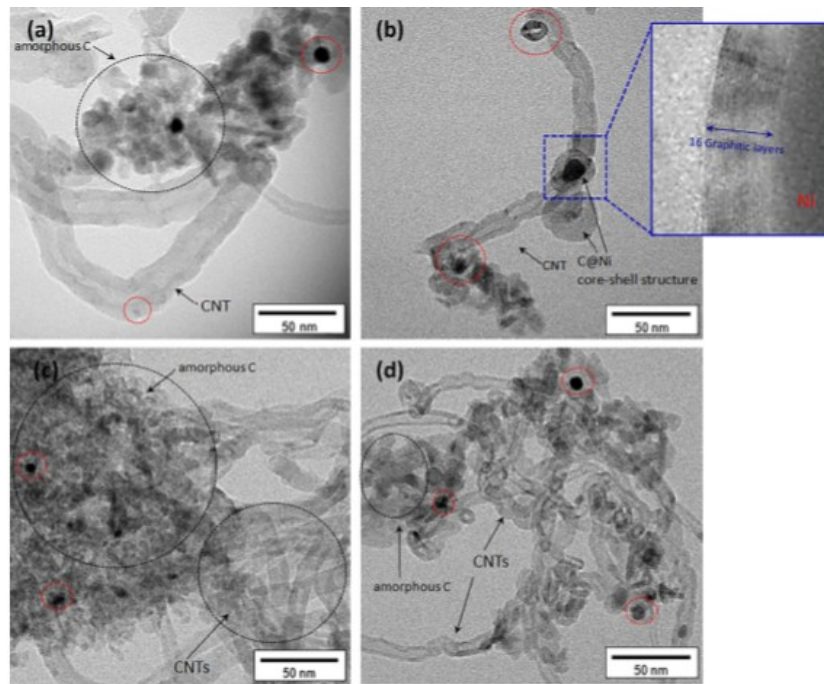
Σύμφωνα με πειραματικές μελέτες έχει βρεθεί ότι ο άνθρακας μπορεί να σχηματιστεί στην επιφάνεια του καταλύτη με τους εξής τρόπους [40]:

- a) Αντίδραση των υδρογονανθράκων και CO προς σχηματισμό άνθρακα υπό μορφή νημάτων (filamentous carbon), η οποία ευνοείται σε θερμοκρασίες άνω των 450°C .
- b) Αντίδραση των ενδιάμεσων προσροφημένων ειδών «άνθρακα» προς σχηματισμό μη δραστικών ειδών τα οποία καλύπτουν ενεργά κέντρα και οδηγούν στην απενεργοποίηση του καταλύτη. Αυτή η διαδικασία ευνοείται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 500°C .

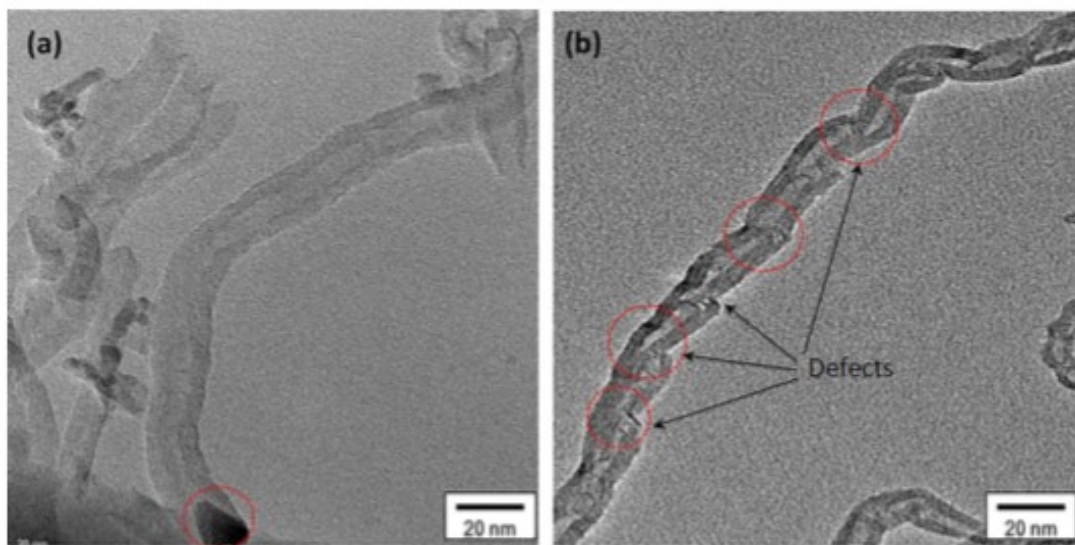
Οι παραπάνω τύποι διαφέρουν ως προς τη δομή, τη μορφολογία και την δραστικότητά τους, ανάλογα με τις συνθήκες αντίδρασης και την δομή του καταλύτη. Μπορεί να προέρχονται από τη θερμική διάσπαση των υδρογονανθράκων ή να σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη. Ο άνθρακας σε μορφή νημάτων

(filamentous) είναι και ο πιο συνήθης τύπος σε καταλύτες νικελίου κατά την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου [9]. Επιπλέον, αρκετοί παράγοντες όπως η θερμοκρασία αντίδρασης, ο λόγος CH_4/CO_2 στην τροφοδοσία, το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη και η δομή φορέα-καταλυτών επηρεάζουν σημαντικά το μηχανισμό της εναπόθεσης άνθρακα και την πιθανή απενεργοποίηση του καταλύτη [15-17]. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, κατά τη διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης, η εναπόθεση άνθρακα λαμβάνει χώρα μέσω των αντιδράσεων Boudouard και διάσπασης του μεθανίου. Η αντίδραση Boudouard ευνοείται κυρίως σε θερμοκρασίες 700 - 800°C, ενώ η αντίδραση διάσπασης του μεθανίου σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες της τάξης 800 - 1000°C. Στην δημοσιευμένη εργασία [41], τα δείγματα των χρησιμοποιημένων καταλυτών Ni/Al και Ni/LaAl χαρακτηρίστηκαν με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπερατότητας (TEM).

Στο Σχήμα 1.6 παρουσιάζονται οι εικόνες TEM των χρησιμοποιημένων καταλυτών Ni/Al (Σχήμα 1.6a,b) και Ni/LaAl (Σχήμα 1.6c,d) σε θερμοκρασίες αντίδρασης 600 και 800°C, αντίστοιχα. Στους 600°C (Σχήμα 1.6a,c) και τα δύο δείγματα παρουσιάζουν τάση σχηματισμού κρυσταλλικών δομών αλλοτροπικού άνθρακα υπό μορφή νανοσωλήνων άνθρακα ενώ συγχρόνως υπάρχει και άμορφος άνθρακας (υποδεικνύεται από βέλη και διακεκομμένους κύκλους). Και στις δύο περιπτώσεις τα ενθυλακωμένα σωματίδια Ni απεικονίζονται με κόκκινους διακεκομμένους κύκλους. Στους 800°C, για τον καταλύτη Ni/Al, δεν υπάρχει ο άμορφος άνθρακας (Σχήμα 1.6b) και παρατηρούνται ενθυλακωμένα καταλυτικά μεταλλικά νανοσωματίδια. Αντιθέτως, για το τροποποιημένο σύστημα παρατηρείται άμορφος άνθρακας ακόμη και σε θερμοκρασία αντίδρασης 800°C (Σχήμα 1.6d), που όπως προαναφέρθηκε μπορεί να απομακρυνθεί ευκολότερα κατά την διάρκεια της καταλυτικής αντίδρασης, μέσω καύσης [42,43]. Επιπλέον κατά την διάρκεια της αντίδρασης στους 800°C στον καταλύτη Ni/Al δημιουργήθηκαν δομές άνθρακα που επικάλυψαν τα σωματίδια του νικελίου. Όπως φάνηκε από την τεχνική χαρακτηρισμού, ο άνθρακας αποτελούνταν από 16 φύλλα γραφίτημαζί με τα πολύ γραφίτικά CNTs.



Σχήμα 1.6. Εικόνες TEM των χρησιμοποιημένων καταλυτών Ni/Al (a,b) και Ni/LaAl (c,d).



Σχήμα 1.7. Εικόνες HR-TEM για τους χρησιμοποιημένους καταλύτες Ni/Al (a) και Ni/LaAl (b).

Στο Σχήμα 1.7 παρουσιάζονται οι εικόνες HR-TEM υψηλής ανάλυσης από τα δείγματα των χρησιμοποιημένων καταλυτών Ni/Al (Σχήμα 1.7a) και Ni/LaAl (Σχήμα 1.7b) σε θερμοκρασία αντίδρασης 800°C. Η μορφολογία των εναποθέσεων του άνθρακα που φαίνεται από τις εικόνες HR-TEM δείχνει σαφώς ένα πλήθος ελαττωμάτων επί των CNTs που σχηματίστηκαν στο σύστημα Ni/LaAl. Αυτά τα

ελαττώματα μπορούν να αποδοθούν στο οξυγόνο που μεταφέρεται και εισάγεται στο γραφитικό σύστημα κατά την ανάπτυξη του CNT, το οποίο εμποδίζει τον σχηματισμό των CNTs με συνεχής μονοκόμματος τοίχους [44] και είναι σημαντικό καθώς είναι οι περιοχές αυτές ευνοούν της προσβολή του άνθρακα από οξειδωτικά αέρια [45,46].

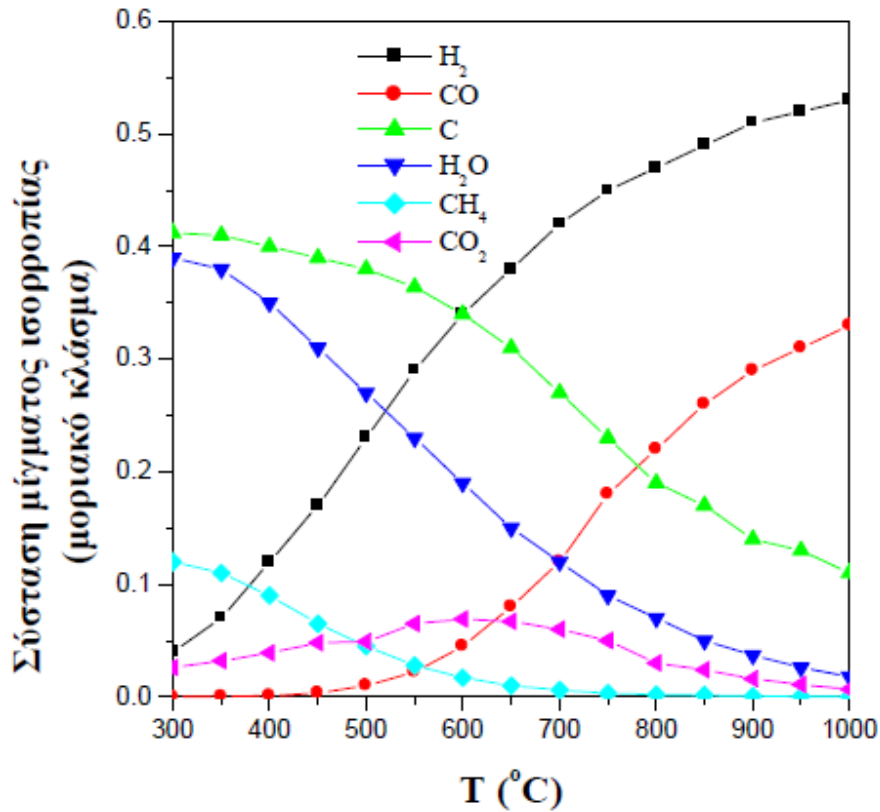
Εξαιτίας της περίπλοκης φύσης του, ο χαρακτηρισμός του εναποτιθέμενου άνθρακα, αποτελεί μια από τις σημαντικότερες προκλήσεις στον τομέα της έρευνας ανάπτυξης καταλυτών έχοντας ως στόχο την ελαχιστοποίηση της ποσότητάς του. Οι μελέτες αποδεικνύουν ότι η ποσότητα, η ποιότητα, η θέση και τα χαρακτηριστικά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

1.2.4. Θερμοδυναμική ανάλυση της αντίδρασης αναμόρφωσης του βιοαερίου- υπολογισμός της σύστασης του μείγματος ισορροπίας με τη μέθοδο ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs

Η θερμοδυναμική ανάλυση μιας αντίδρασης αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για την μελέτη της, και αποσκοπεί στην επιλογή κατάλληλων συνθηκών ώστε να είναι δυνατή η βέλτιστη συμπεριφορά. 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 (CO_2) και το υδρογόνο (H_2), και άλλα προϊόντα όπως το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το μεθάνιο (CH_4) κ.ά. Για την εύρεση λοιπόν της σύστασης του μείγματος ισορροπίας η πιο συνηθισμένη μέθοδος που ακολουθείται είναι αυτή της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs.

Στο Σχήμα 1.8 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% CH_4 και 40% CO_2). Τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης είναι το υδρογόνο (H_2), το μεθάνιο (CH_4), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), ο στοιχειακός άνθρακας (C) και το νερό (H_2O). Η παραγωγή υδρογόνου φαίνεται να ξεκινάει ήδη από τους 300°C , αυξάνεται συνεχώς με την αύξηση της θερμοκρασίας και μεγιστοποιείται στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 700 και 900°C λόγω των αντιδράσεων αναμόρφωσης και διάσπασης του μεθανίου. Το μονοξείδιο του άνθρακα εμφανίζεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 500°C και η συγκέντρωσή του αυξάνεται συνεχώς με τη θερμοκρασία. Το μονοξείδιο του άνθρακα παράγεται από την κύρια αντίδραση αναμόρφωσης, την RWGS και την αεριοποίηση του άνθρακα, ενώ η παραγωγή του περιορίζεται από την αντίδραση Boudouard. Η συγκέντρωση του μεθανίου μηδενίζεται πάνω από τους 700°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).



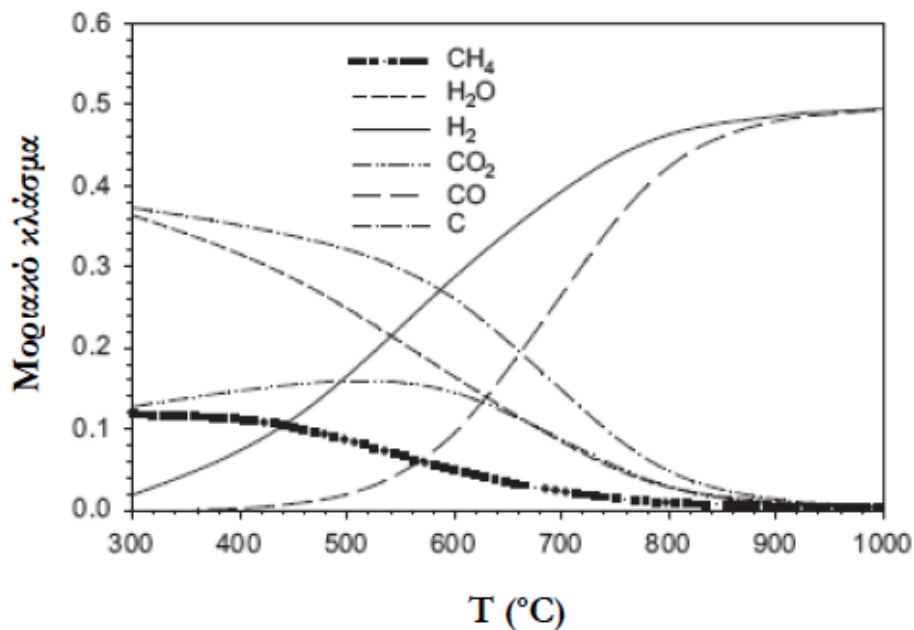
Σχήμα 1.8. Σύσταση του μίγματος ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για μοριακό λόγο $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1.5$.

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. Τέλος, σημαντική ποσότητα στοιχειακού άνθρακα φαίνεται να παράγεται και να παραμένει στο μείγμα των προϊόντων σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών (ο άνθρακας παράγεται κατά τις αντιδράσεις Boudouard και διάσπασης του μεθανίου, παράλληλα καταναλώνεται από την αντίδραση αεριοποίησης του άνθρακα, σε θερμοκρασίες όπου λαμβάνει χώρα και η αντίδραση αναμόρφωσης).

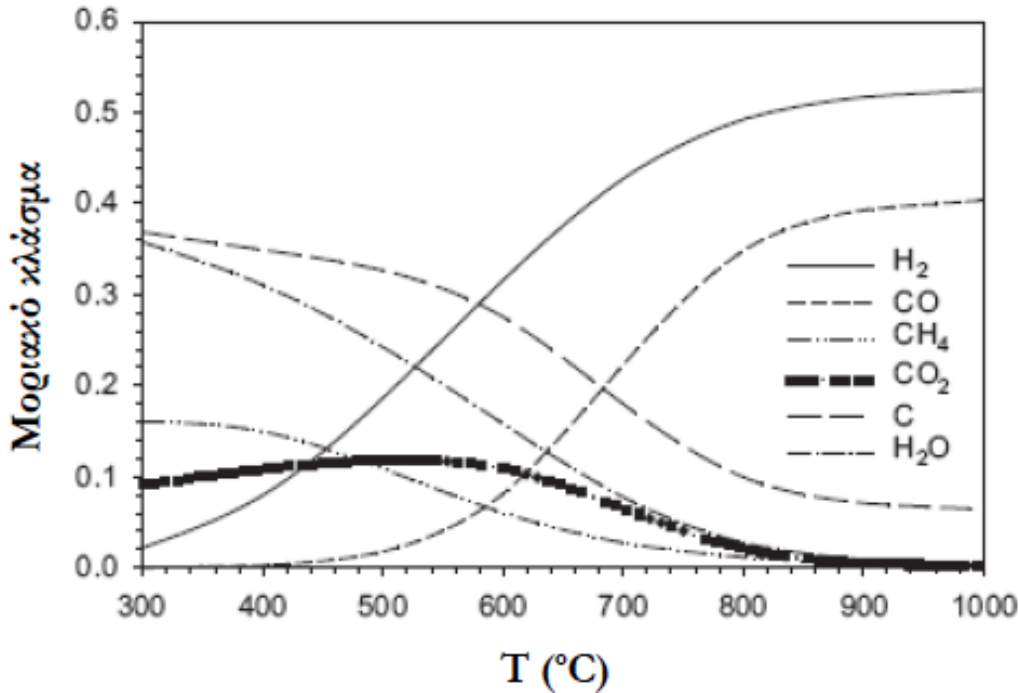
Στη βιβλιογραφία έχουν επίσης δημοσιευτεί αποτελέσματα θερμοδυναμικής ανάλυσης της αντίδρασης αναμόρφωσης βιοαερίου. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν για την επίδρασή τους στη σύσταση του μίγματος ισορροπίας ήταν η θερμοκρασία και η πίεση εισόδου, η θερμοκρασία και η πίεση στον αντιδραστήρα, η σύσταση του

μείγματος τροφοδοσίας και η παροχή. Πλούσιο σε μεθάνιο μείγμα βιοαερίου με μοριακό λόγο $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1.3$ μελετήθηκε παράλληλα με ισομοριακό μείγμα μεθανίου-διοξειδίου του άνθρακα $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1.0$ σε θερμοκρασιακό εύρος $300 - 1000^\circ\text{C}$ και ατμοσφαιρική πίεση. Παρατηρήθηκε ότι σημαντικές ποσότητες στοιχειακού άνθρακα σχηματίζονται και στα δύο παραπάνω μείγματα $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.

Στην περίπτωση του ισομοριακού μείγματος $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1.0$ ο άνθρακας πρακτικά εξαφανίζεται από το μείγμα των προϊόντων σε θερμοκρασίες άνω των 850°C , ενώ το H_2 και το CO αποτελούν τα κυρίαρχα προϊόντα με το μοριακό τους λόγο να έχει φτάσει σε σταθερή τιμή. Αντιθέτως, το μείγμα $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1.3$ παράγει σημαντική ποσότητα άνθρακα, η οποία παραμένει στο μείγμα των προϊόντων σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών $300 - 1000^\circ\text{C}$. Είναι επίσης αξιοσημείωτο, ότι στις υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης, το τελευταίο παράγει αέριο σύνθεσης με λόγο $\text{H}_2/\text{CO}=1.3$, συγκρινόμενο με το ισομοριακό μείγμα, το οποίο παράγει λόγο $\text{H}_2/\text{CO}=1.0$. Η παρουσία του άνθρακα και η αυξανόμενη τιμή του λόγου H_2/CO στο μείγμα $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1.3$, αποδίδονται κυρίως στην αντίδραση διάσπασης του μεθανίου, η οποία οδηγεί σε παραγωγή άνθρακα και υδρογόνου σε συνθήκες αναμόρφωσης. Επιπρόσθετα, για αναλογία $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1.5$ είναι φανερό ότι σημαντική ποσότητα άνθρακα παραμένει στο μείγμα προϊόντων σε όλο το εύρος της αντίδρασης, ενώ ο λόγος H_2/CO λαμβάνει ακόμη υψηλότερη τιμή, λόγω της περίσσειας του μεθανίου στο αντιδρών μείγμα και της αντίδρασης διάσπασης του μεθανίου.



Σχήμα 1.9. Θερμοδυναμική σύσταση του μείγματος ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για μοριακό λόγο $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1.0$ σε ατμοσφαιρική πίεση.



Σχήμα 1.10. Θερμοδυναμική σύσταση του μείγματος ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για μοριακό λόγο $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1.3$ σε ατμοσφαιρική πίεση.

1.2.5. Καταλύτες ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου

Τα τελευταία χρόνια οι επιστημονικές έρευνες έχουν εστιάσει σε μεγάλο βαθμό το ενδιαφέρον τους στην ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τον μεγάλο αριθμό των αναφορών στην βιβλιογραφία για τη συγκεκριμένη αντίδραση. Καταλύτες που βασίζονται κυρίως στο νικέλιο (Ni) αλλά και σε ευγενή μέταλλα όπως π.χ. στο λευκόχρυσο (Pt) ή στο ρόδιο (Rh) έχουν μελετηθεί αρκετά. Το βασικό εμπόδιο που έχουν να υπερβούν οι καταλύτες κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης όπως προαναφέρθηκε και πιο πάνω στην ενότητα της απενεργοποίησης είναι η εναπόθεση του άνθρακα. Έτσι οι ερευνητές επικεντρώνονται στην ανάπτυξη νέων καταλυτών οι οποίοι θα παρουσιάζουν υψηλή ενεργότητα και σταθερότητα για την παραπάνω αντίδραση. Αναφορικά με την μετατροπή/απόδοση της αντίδρασης καθώς επίσης και την εκλεκτικότητα προς το επιθυμητό προϊόν, την βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά παρουσιάζουν οι στηριζόμενοι καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (νικέλιο, κοβάλτιο) και ευγενών μετάλλων (ρόδιο, ρουθίνιο). Το μειονέκτημα όμως των ευγενών μετάλλων είναι πως παρότι δεν είναι ευαίσθητα στην εναπόθεση άνθρακα το υψηλό τους κόστος είναι αποτρεπτικός παράγοντας. Οι καταλύτες των στοιχείων μετάπτωσης αντιθέτως αποδεικνύονται πιο ευαίσθητοι στην εναπόθεση άνθρακα αλλά κατά πολύ οικονομικότεροι στη βιομηχανική χρήση. Όπως έχει τονιστεί και παραπάνω, ανάμεσα στα διαδεδομένα μέταλλα για χρήση ως ενεργός φάση στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου είναι το νικέλιο (Ni). Παρακάτω θα παρουσιαστούν αποτελέσματα από κάποιες μελέτες σχετικά με την χρήση διαφορετικών καταλυτών κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου [47].

1.2.5.1. Καταλύτες νικελίου (Ni)

Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου μελετήθηκε σε καταλύτες νικελίου στηριζόμενους σε διαφορετικούς φορείς [47]. Σε σχέση με άλλους καταλύτες νικελίου που εμφανίζουν συνεχή απενεργοποίηση με το χρόνο αποδείχθηκε ότι ο ρυθμός της αντίδρασης σε καταλύτη Ni/La₂O₃ αυξάνεται κατά τις 2-3 ώρες αντίδρασης και εν συνεχεία παραμένει σχεδόν αμετάβλητος εμφανίζοντας μεγάλη σταθερότητα. Συγκριτικά με τους περισσότερους καταλύτες νικελίου οι καταλύτες Ni/La₂O₃ παρουσιάζουν εξαιρετικά σταθερή απόδοση ακόμη και σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Ο μηχανισμός της αντίδρασης κατόπιν μελέτης οδήγησε στο συμπέρασμα πως η επιφάνεια του νικελίου μερικώς καλύπτεται από La₂O₂CO₃ το οποίο προέρχεται από την αντίδραση μεταξύ La₂O₃ και CO₂. Από την συγκεκριμένη μελέτη προκύπτει ότι το μεθάνιο διασπάται στους κρυσταλλίτες του νικελίου, το CO₂ προσροφάται στον φορέα La₂O₃ και η αντίδραση μεταξύ των ειδών άνθρακα που σχηματίζονται κατά τη διάσπαση του μεθανίου, λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια Ni- La₂O₃. Αυτό προσδίδει στον καταλύτη υψηλότερη ενεργότητα και σταθερότητα για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου προς αέριο σύνθεσης. Σε πρόσφατη μελέτη [48] περοβσκίτες τύπου La₂NiO₄ χρησιμοποιήθηκαν ως καταλυτικά συστήματα στην αντίδραση της αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα στην θερμοκρασία των 700°C. Η μελέτη έδειξε ότι η αναγωγή του καταλύτη οδήγησε στο σχηματισμό μικρών κρυσταλλιτών νικελίου με μέση διάμετρο 7nm, που πιθανόν να εξηγεί και την υψηλή ενεργότητα του καταλυτικού συστήματος. Επίσης παρατηρήθηκαν υψηλές μετατροπές μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα συγκεκριμένα 85 και 93% αντίστοιχα, χωρίς εναπόθεση άνθρακα για 160 ώρες αντίδρασης. Την εξήγηση στην απουσία του άνθρακα δίνει η αντίδραση μεταξύ του La₂O₂CO₃ και των N - CH_x ειδών για παραγωγή CO και H₂. Η χρήση του La₂NiO₄ χωρίς αναγωγή πριν την αντίδραση αντιθέτως, οδηγεί σε σημαντική εναπόθεση άνθρακα, η οποία προέρχεται κυρίως από την αντίδραση διάσπασης του μεθανίου [49].

Μελέτη σχετικά με την επίδραση, της μεθόδου παρασκευής, στις ιδιότητες και την συμπεριφορά των καταλυτών έγινε για καταλύτη 5% κ.β. Ni στηριζόμενο σε υπόστρωμα CaO/Al₂O₃:1/2 στην αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου [50]. Ο ξηρός εμποτισμός και η μηχανική ανάμιξη ήταν οι μέθοδοι παρασκευής που χρησιμοποιήθηκαν. Παρατηρήθηκε πως ανάλογα με την μέθοδο παρασκευής ο καταλύτης είχε διαφορετική αναλογία NiO με NiAl₂O₄ στην επιφάνεια. Συγκεκριμένα εκείνος που παρασκευάστηκε με την μέθοδο του ξηρού εμποτισμού οδήγησε σε μεγαλύτερη αναλογία από εκείνους που παρασκευάστηκαν με την μηχανική ανάμιξη. Ακόμη μια διαφορά παρουσιάστηκε στην αναγωγή όπου οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με μηχανική ανάμιξη παρουσίασαν μεγαλύτερη δυσκολία στο να αναχθούν λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασης μετάλλου-φορέα. Καταλύτες που προετοιμάστηκαν με ανάμιξη του νικελίου με ασβέστιο (Ca) και αργίλιο (Al) παρουσίασαν μικρότερη ενεργότητα και εναπόθεση άνθρακα λόγω της χαμηλής διασποράς του νικελίου στην καταλυτική επιφάνεια [49].

Επίσης μελέτη της αντίδρασης της αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα έγινε στους 750°C σε καταλύτη 5% κ.β. Ni σε υπόστρωμα CaO/Al₂O₃. Η μελέτη επικεντρώθηκε στην επίδραση της σύστασης του φορέα (αναλογία CaO/Al₂O₃) στην καταλυτική σταθερότητα, αλλά και το σχηματισμό των ειδών άνθρακα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης [51]. Βάση των αναλύσεων XPS η μορφολογία του καταλύτη νικελίου και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων, επηρεάζονται από τη σύσταση του υποστρώματος, το οποίο με τη σειρά του ελέγχει την προέλευση, την κινητική και την δραστικότητα της εναπόθεσης άνθρακα υπό συνθήκες αναμόρφωσης. Σε μια άλλη μελέτη διερευνήθηκε η επίδραση της πύρωσης και της αναγωγής στις καταλυτικές ιδιότητες για τον καταλύτη Ni/Al₂O₃ [52]. Μελετήθηκαν οι εξής περιπτώσεις: (i) πύρωση καταλύτη και αναγωγή με υδρογόνο, (ii) απευθείας αναγωγή με υδρογόνο και (iii) προθέρμανση του καταλύτη στη θερμοκρασία αντίδρασης. Η παρούσα μελέτη οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η πύρωση και η αναγωγή ως μέθοδοι προεπεξεργασίας του καταλύτη δεν τροποποιούν, στις εξεταζόμενες συνθήκες, την ενεργότητα του καταλύτη στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Όμως η μέθοδος προεπεξεργασίας που χρησιμοποιείται επηρεάζει ισχυρά το ποσοστό του εναποτιθέμενου άνθρακα. Η ενεργοποίηση του καταλύτη λαμβάνει χώρα με αναγωγή του NiO σε θερμοκρασίες άνω των 873K. Κάτω από αυτή την θερμοκρασία ο καταλύτης θα πρέπει πρωτίστως να αναχθεί. Το μέγεθος και η δομή των σωματιδίων του νικελίου επηρεάζονται από την προεπεξεργασία σε μεγάλο βαθμό, γνωρίζοντας πως όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων τόσο υψηλότερη είναι και η εναπόθεση του άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη [49].

Η αντίδραση της αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα μελετήθηκε επίσης για καταλύτες νικελίου στηριζόμενους σε γ-Al₂O₃ υψηλής ειδικής επιφάνειας και α-Al₂O₃ χαμηλής ειδικής επιφάνειας [53]. Για την παρασκευή των καταλυτών έγινε η χρήση της μεθόδου του υγρού εμποτισμού. Το συμπέρασμα ήταν πως ανεξάρτητα από τον τύπο του καταλύτη, η εναπόθεση άνθρακα ευνοείται από τις χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης. Επίσης οι υψηλής ειδικής επιφάνειας καταλύτες παρουσίασαν καλύτερη αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα σε σχέση με τους καταλύτες χαμηλής ειδικής επιφάνειας. Παρόλα αυτά το μειωμένο ποσοστό σε νικέλιο στους καταλύτες χαμηλής ειδικής επιφάνειας οδήγησε σε μείωση της εναπόθεσης άνθρακα. Από την άλλη δεν παρατηρήθηκε εναπόθεση άνθρακα για τους καταλύτες νικελίου υψηλής ειδικής επιφάνειας με χαμηλή φόρτιση σε νικέλιο. Ο καταλύτης με χαμηλή ειδική επιφάνεια παρουσίασε ελάχιστη εναπόθεση άνθρακα σε θερμοκρασία αντίδρασης των 800°C και για τροφοδοσία CO₂/CH₄=1.3/1.0 καθώς επίσης και πολύ καλή συμπεριφορά σε πειράματα μακροχρόνιας σταθερότητας. Παρόμοια μελέτη έγινε με σκοπό την διερεύνηση της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης σε τροποποιημένους με κάλιο (K), κασσίτερο (Sn), μαγγάνιο (Mn) και ασβέστιο (Ca) καταλύτες Ni/Al₂O₃ [54]. Ο καταλύτης αναφοράς Ni/Al₂O₃ παρουσίασε πολύ καλή συμπεριφορά στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Η εναπόθεση άνθρακα που παρατηρήθηκε ήταν μικρή μετά από 30 ώρες αντίδρασης σε θερμοκρασία 750°C. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την

παρασκευή του καταλύτη ήταν η μέθοδος γαλακτώματος-πηκτώματος (sol-gel), γεγονός που οδήγησε στο σχηματισμό μικρού μεγέθους και ομογενών σωματιδίων νικελίου (5-7nm) χωρίς το φαινόμενο της πυροσυσσωμάτωσης. Λόγω των ισχυρών συνθηκών προκατεργασίας (θέρμανση για 22 ώρες στους 850°C) υπήρξε ισχυρή αλληλεπίδραση μετάλλου-αλουμίνας αποτρέποντας τελικά το σχηματισμό άνθρακα. Η προσθήκη 05% κ.β. K, Sn, Mn, και Ca στον καταλύτη αναφοράς ερευνήθηκε εκτενώς. Η μείωση στην ενεργότητα που παρατηρήθηκε για την περίπτωση του τροποποιημένου καταλύτη με Sn, Mn, και Ca ήταν δραματική καθώς επίσης υπήρξε και σημαντική αύξηση στην εναπόθεση άνθρακα. Απεναντίας στην περίπτωση του τροποποιημένου με κάλιο καταλύτη παρατηρήθηκε χαμηλός σχηματισμός άνθρακα και ακόμη, σταθερότητα του καταλύτη σε 30 ώρες αντίδρασης. Αναφορικά με την ενεργότητα του καταλύτη παρέμεινε πρακτικά σταθερή για τον τροποποιημένο με κάλιο καταλύτη και τον μη τροποποιημένο καταλύτη, αποδεικνύοντας ότι οι εναποθέσεις άνθρακα είναι κυρίως ινώδους μορφής [49].

Σε μια ακόμη σχετική εργασία [55] έχει μελετηθεί η βελτίωση της σταθερότητας των καταλυτών Ni/Al₂O₃ με την προσθήκη ZrO₂ για την παραγωγή υδρογόνου μέσω αναμόρφωσης του μεθανίου. Βάση των πειραματικών αποτελεσμάτων αποδεικνύεται ότι η ενδόθερη αντίδραση αναμόρφωσης ευνοείται σε θερμοκρασίες άνω των 700°C. Η απενεργοποίηση του καταλύτη σε αυτή την θερμοκρασία οφείλεται κυρίως στην εναπόθεση άνθρακα. Με την προσθήκη ZrO₂ παρεμποδίζεται αισθητά αυτή η εναπόθεση. Ο ενισχυτής ZrO₂ επιταχύνει την αποσύνθεση του μεθανίου για σχηματισμό ενδιάμεσων οξυγόνου κοντά στην επαφή ZrO₂ και νικελίου, όπου στην συνέχεια τα είδη ανθρακούχων αποθέσεων εξαερώνονται. Η αποσύνθεση του μεθανίου για σχηματισμό ενδιάμεσων οξυγόνου επιταχύνεται από τον ενισχυτή ZrO₂ κοντά στην επαφή ZrO₂ και νικελίου, όπου στη συνέχεια τα είδη ανθρακούχων αποθέσεων εξαερώνονται. Σε παρόμοια μελέτη [56], έγινε χρήση, μεσοπορώδης κρυσταλλική ζirkονία υψηλής ειδικής επιφάνειας και τετραγωνικής κρυσταλλικής φάσης, ως υπόστρωμα καταλυτών νικελίου στην αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Οι συγκεκριμένοι καταλύτες όπως παρατηρήθηκε παρουσίασαν μεσοπορώδη δομή και πολύ υψηλή ειδική επιφάνεια. Οι καταλυτικές δοκιμές οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι οι καταλύτες νικελίου παρουσίασαν σταθερή ενεργότητα για παραγωγή αερίου σύνθεσης με μικρή μείωση της τάξης του 4% στη μετατροπή μεθανίου μετά από 50 ώρες αντίδρασης. Η ενεργότητα καθώς επίσης και η σταθερότητα του καταλύτη νικελίου βελτιώθηκε σημαντικά με την προσθήκη ενισχυτών όπως οξείδιο του δημητρίου (CeO), οξείδιο του λανθανίου (La₂O₃) και οξείδιο του καλίου (K₂O) στον καταλύτη, χωρίς καμία μεταβολή στη μετατροπή του μεθανίου μετά από 50 ώρες αντίδρασης [49].

Σε μια ακόμη πρόσφατη μελέτη [55], φάνηκε ότι η προσθήκη MgO στον φορέα ζirkονία με την τεχνική της συγκαταβύθισης (5% κ.β. σε MgO) παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα όπως σταθεροποίηση της φάσης ζirkονία αυξάνοντας τη θερμική της σταθερότητα, επίσης αύξηση της βασικότητας του φορέα και μείωση της αναγωγησιμότητας του Ni²⁺. Η παρουσία του Mg²⁺ μετατοπίζει την αναγωγή του Ni²⁺ σε πιο ψηλές θερμοκρασίες για τον καταλύτη Ni/ZrO₂-MgO. Με τον συνδυασμό των

βασικών ιδιοτήτων της επιφάνειας του φορέα και της ισχυρής αλληλεπίδρασης μετάλλου-φορέα από την προσθήκη του MgO στο Ni/ZrO₂ αποτρέπεται η απενεργοποίηση του καταλύτη. Καταλύτες νικελίου στηριζόμενοι σε αλουμίνα παρασκευάστηκαν πυρώνοντας τους πρόδρομους καταλύτες σε διαφορετικές θερμοκρασίες ώστε να μελετηθεί η αλληλεπίδραση μετάλλου-φορέα στην αντίδραση της αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα [57]. Η αύξηση της έντασης της αλληλεπίδρασης Ni-Al₂O₃ με την θερμοκρασία όπως παρατηρήθηκε δεν ευνόησε την αναγωγή του καταλύτη. Παρόλα αυτά οι καταλύτες με ισχυρή αλληλεπίδραση Ni-Al₂O₃ μείωσαν σημαντικά την εναπόθεση άνθρακα κάτι που αποδίδεται στο σχηματισμό σπινελίου, NiAl₂O₃, μετά την πύρωση. Επίσης όλοι οι καταλύτες σε θερμοκρασίες αντίδρασης μεγαλύτερες των 973K παρουσίασαν ενεργότητα ισορροπίας [49].

Επίσης, σε καταλύτες νικελίου μελετήθηκε η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου, στηριζόμενους σε υπόστρωμα καρβίδιο του πυριτίου SiC διαμέτρου 9mm και μήκους 20 mm [58]. Σειρά καταλυτών Ni/SiC με διαφορετικά ποσοστά σε νικέλιο (1,3,5,7,9, και 11% κ.β.) μελετήθηκαν ως προς την ενεργότητα τους σε θερμοκρασία 750°C. Από τις καταλυτικές δοκιμές προέκυψε ότι το ποσοστό 7% κ.β. σε νικέλιο είναι το ιδανικό για φόρτιση μετάλλου στον τελικό καταλύτη. Οι εν λόγω καταλύτες παρουσίασαν υψηλή καταλυτική ενεργότητα και εξαιρετική σταθερότητα για 100 ώρες σε συνθήκες αντίδρασης. Σχετική έρευνα [59] έδειξε ότι η καταλυτική ενεργότητα στην αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου επηρεάζεται από την δομή των πόρων του φορέα και την τεχνική σύνθεσης του καταλύτη. Για την ακρίβεια χρησιμοποιήθηκαν καταλύτες νικελίου στηριζόμενοι σε silicagel (Ni/SiO₂ (g)), σε καταβυθισμένη σκόνη οξειδίου του πυριτίου (Ni/SiO₂ (P)), α-αλουμίνα, γ-αλουμίνα και βιομηχανικό οξείδιο του μαγνησίου (MgO). Βέλτιστοι καταλύτες ως προς την μετατροπή του μεθανίου και την καταλυτική σταθερότητα αποδείχθηκαν οι καταλύτες Ni/γ-Al₂O₃, Ni/SiO₂ (g) και Ni/MgO. Σημαντικό ρόλο σχετικά με την εναπόθεση άνθρακα και την απενεργοποίηση των καταλυτών έπαιξαν οι ιδιότητες του φορέα.

Ανάλογα με την φύση του φορέα βρέθηκαν δύο είδη άνθρακα που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια του καταλύτη. Επίσης ανάμεσα στους καταλύτες που μελετήθηκαν οι καταλύτες Ni/γ-Al₂O₃ και Ni/MgO οδήγησαν σε υψηλή μετατροπή και μακροχρόνια σταθερότητα λόγοι που τους κατέστησαν και πολλά υποσχόμενους για βιομηχανικές εφαρμογές. Ακόμη μελετήθηκε η προσθήκη μικρών ποσοτήτων ασβεστίου (Ca) σε καταλύτες νικελίου στηριζόμενους σε SiO₂, α-Al₂O₃, γ- για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου [60]. Οι μέθοδος παρασκευής που χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτή του διαδοχικού ξηρού εμποτισμού. Από ότι παρατηρήθηκε η επίδραση του ασβεστίου στους στηριζόμενους καταλύτες νικελίου βασίζεται στις ιδιότητες του φορέα και στο προστιθέμενο ποσοστό του ασβεστίου. Μικρές ποσότητες ασβεστίου οδήγησαν σε αύξηση της ενεργότητας και της σταθερότητας του καταλύτη Ni/α-Al₂O₃. Αν και ο λόγος Ca/Ni=0.2 θεωρείται κρίσιμος, αύξηση της ποσότητας του ασβεστίου θα οδηγούσε σε κάλυψη της επιφάνειας της α-Al₂O₃ (9 m²/g) και παρεμπόδιση της αλληλεπίδρασης του νικελίου με το υπόστρωμα. Επιπροσθέτως η

αντίδραση διάσπασης του μεθανίου ευνοείται από την προσθήκη του ασβεστίου. Για τον καταλύτη Ni/ α -Al₂O₃ λοιπόν η εναπόθεση άνθρακα είναι αυξανόμενη με παράλληλη αύξηση του ποσοστού του ασβεστίου, αποτελεί και το βασικό λόγο απενεργοποίησης του στην παραπάνω διεργασία [49].

Επίσης η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου έχει μελετηθεί για δύο καταλύτες παρασκευασμένους με την μέθοδο της συν-καταβύθισης n(NixMgy)Al, NixMgy και NixAl_y και τη μέθοδο του εμποτισμού (Ni/MgO) [61]. Έπειτα από πύρωση στους 750°C και καταλυτική αξιολόγηση στους 800°C ο διμεταλλικός καταλύτης Ni_{0.05}Mg_{0.95} παρουσιάζει την χαμηλότερη ενεργότητα. Αντιθέτως ο καταλύτης 5% κ.β. Ni/MgO, με την ίδια σύνθεση, αλλά με διαφορετική μέθοδο παρασκευής παρουσιάζει υψηλή ενεργότητα για τις ίδιες συνθήκες πύρωσης και αντίδρασης. Οι καταλύτες NiMg/Al και οι καταλύτες Ni/MgO οδηγούν σε υψηλές μετατροπές μεθανίου και καλή απόδοση ως προς την παραγωγή αερίου σύνθεσης. Εξαιρετικά δραστικοί ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης παρουσιάζονται αυτοί οι καταλύτες και παρουσιάζουν χαμηλή εναπόθεση άνθρακα σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών αντίδρασης. Σχετικά με την βελτιωμένη αυτή συμπεριφορά των καταλυτών αυτή μπορεί να αποδοθεί τόσο στην αναγωγή καθώς επίσης και στην καλή διασπορά των ατόμων Ni λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασης μεταξύ Ni και Mg-Al.

Πίνακας 1.1. Ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου παρουσία στηριζόμενων καταλυτών νικελίου [49].

Καταλύτης	Υπόστρωμα	Θερμοκρασία αντίδρασης (°C)	Μετατροπή μεθανίου (%)	Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα (%)	Λόγος H ₂ /C O	Ενεργός άνθρακας (mgC/mgcat)
Ni (17%κ.β.)	La ₂ O ₃	750	70	74	-	-
Ni (5 %κ.β.)	CaO/Al ₂ O ₃ (1/2)	700	51.32	57.11	0.85	0.2
Ni (5 %κ.β.)	CaO/Al ₂ O ₃ (1/2)	750	73	78	-	0.0392
Ni (2 %κ.β.)	α -Al ₂ O ₃	700	77.3	57.20	1.40	-
Ni (14%κ.β.)-K (0.5%κ.β.)	γ -Al ₂ O ₃	750	81.3	86.6	0.4	-

Ni (13.5%κ.β.) - K (2%κ.β.)	10%CeO ₂ -Al ₂ O ₃	750	89	90	-	0.02-0.04
Ni (x %κ.β.)	ZrO ₂ -0.4%MgO	600	27	32	-	0.26
Ni (15%κ.β.)	20%CeO ₂ -ZrO ₂	800	55	60	0.7	-
Ni (8%κ.β.) - Ca (Ca/Ni=0.04)	α-Al ₂ O ₃	800	4.6	84.8	0.966	-
Ni (8%κ.β.)	18.8%CeO ₂ -ZrO ₂	750	~43	~65	~0.85	-
Ni (8%κ.β.)	10%CeO ₂ -4%LaO ₂ -γ-Al ₂ O ₃	750	~70	~90	~1	-
Ni (7%κ.β.)	5.68%MgO-γ-Al ₂ O ₃	800	~55	~70	~0.9	-

Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται ορισμένες δημοσιεύσεις για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου παρουσία στηριζόμενων καταλυτών νικελίου. Από τα στοιχεία φαίνεται πως οι καταλύτες νικελίου παρουσιάζονται ιδιαίτερα ενεργοί στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, στηριζόμενοι σε ποικίλα υποστρώματα όπως για παράδειγμα Al₂O₃, La₂O₃, ZrO₂, CeO₂ κ.α. Προσθήκη CaO και ZrO₂ στο υπόστρωμα αλουμίνα φαίνεται να έχει θετική επιρροή μειώνοντας σημαντικά την εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη ενώ η προσθήκη μικρών ποσοστών K ή Ca σαν ενισχυτές αυξάνουν σημαντικά την ενεργότητα των στηριζόμενων σε αλουμίνα καταλυτών νικελίου [62].

1.2.5.2. Καταλύτες ευγενών μετάλλων

Παρακάτω θα αναφερθούμε σε μελέτες που έγιναν πάνω σε καταλύτες ευγενών μετάλλων. Οι ιδιότητες του φορέα και το μέγεθος των σωματιδίων του μετάλλου στην καταλυτική συμπεριφορά μελετήθηκαν σε καταλύτες ροδίου (Rh) στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου [63]. Βρέθηκε ότι η ενεργότητα των καταλυτών ροδίου εξαρτάται ισχυρά από τον φορέα στον οποίο διασπείρεται το μέταλλο, κάτι που έχει άμεση σχέση με την οξυζυττητα του φορέα, όπως φαίνεται και από την παρακάτω φθίνουσα σειρά κατάταξης τους YSZ>Al₂O₃>TiO₂>SiO₂>La₂O₃>MgO. Σημαντικός είναι ο ρόλος που διαδραματίζει ο

φορέας σχετικά με τον ρυθμό απενεργοποίησης του καταλύτη. Οι ρυθμοί απενεργοποίησης που παρατηρούνται είναι υψηλοί αναφορικά με τους καταλύτες Rh/TiO₂ και Rh/MgO, ενώ για τους καταλύτες Rh/YSZ, γ-Al₂O₃, La₂O₃ και SiO₂ οι ρυθμοί απενεργοποίησης είναι χαμηλοί. Σχετικά τώρα με την ενεργότητα και την σταθερότητα οι καταλύτες Rh/YSZ, Rh/SiO₂ και Rh/γ-Al₂O₃ είναι αυτοί που παρουσιάζουν την καλύτερη συμπεριφορά. Πιο συγκεκριμένα για τους καταλύτες Rh/YSZ και Rh/SiO₂, δεν παρατηρείται απενεργοποίηση του καταλύτη για χρόνο αντίδρασης 50 ωρών σε δεδομένες συνθήκες αντίδρασης. Σε μια άλλη μελέτη [64] καταλύτες ευγενών μετάλλων (Ru, Rh, Pt&Ir) έδειξαν εξαιρετική αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα στην αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα. Βάση πειραμάτων εκρόφησης CO αποδείχθηκε πως η διασπορά των ευγενών μετάλλων (όπως το ρόδιο) εξαρτάται από το ποσοστό φόρτισης του μετάλλου και την ειδική επιφάνεια του φορέα. Το ρόδιο (Rh) για την ακρίβεια παρουσιάζει υψηλή διασπορά σε μεσοπορώδη αλουμίνα υψηλής ειδικής επιφάνειας και εμφανίζει υψηλή αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα καθώς επίσης και υψηλή καταλυτική ενεργότητα [49].

Σε ακόμη μια παρόμοια μελέτη, καταλύτες λευκόχρυσου (Pt) στηριζόμενοι σε διαφορετικούς τύπους γ-αλουμίνας μελετήθηκαν στην ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου. Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του ξηρού εμποτισμού [65]. Οι μορφολογικές διαφορές μεταξύ των καταλυτικών φορέων όπως παρατηρήθηκε επηρεάζουν σε γενικές γραμμές την καταλυτική συμπεριφορά για δεδομένες συνθήκες αντίδρασης. Πιο συγκεκριμένα ο καταλύτης λευκόχρυσου (Pt) στηριζόμενος σε νανοπορώδη αλουμίνα παρουσιάζει καταλυτική ενεργότητα καλύτερη από ότι ο αντίστοιχος καταλύτης στηριζόμενος σε βιομηχανική αλουμίνα. Για την διερεύνηση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου έγινε εκτεταμένη μελέτη στην καταλυτική συμπεριφορά Ru, Rh, Ir, Pt και Pd στηριζόμενων σε αλουμίνα σταθεροποιημένη με μαγνησία (σπινέλαιο) σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης και διαφορετική φόρτιση μετάλλου [66]. Βάση των πειραματικών αποτελεσμάτων αποδείχθηκε πως οι καταλύτες με ενεργό φάση το Ru, Rh και Pt παρουσιάζουν υψηλή ενεργότητα και σταθερότητα. Διαφορετικοί τύποι εναποτιθέμενου άνθρακα για διαφορετικούς καταλύτες παρουσιάζονται από τις αναλύσεις θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης (Temperature Programmed Oxidation, TPO). Σχετικά με την υψηλή ενεργότητα και σταθερότητα των καταλυτών ρουθηνίου (Ru) και ροδίου (Rh) οφείλεται στο σχηματισμό ενεργού άνθρακα σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες, όσο για τους καταλύτες παλλαδίου (Pd) ο κύριος λόγος της χαμηλής σταθερότητας τους είναι ο σχηματισμός μικρότερου ποσοστού ενεργού άνθρακα συγκριτικά με τους άλλους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν. Ακόμη μελέτες για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου σε καταλύτες ευγενών μετάλλων (Rh, Ru, Ir, Pd και Pt) [64,65] δείχνουν ξεκάθαρα ότι τα ευγενή μέταλλα έχουν εξαιρετική συμπεριφορά σχετικά με την μετατροπή του μεθανίου και την εκλεκτικότητα προς αέριο σύνθεσης, παρόλα αυτά το υψηλό τους κόστος στέκεται εμπόδιο και περιοριστικός παράγοντας για την χρήση τους.

Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται επιλεγμένες δημοσιεύσεις σχετικά με την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου παρουσία στηριζόμενων καταλυτών ευγενών μετάλλων [49].

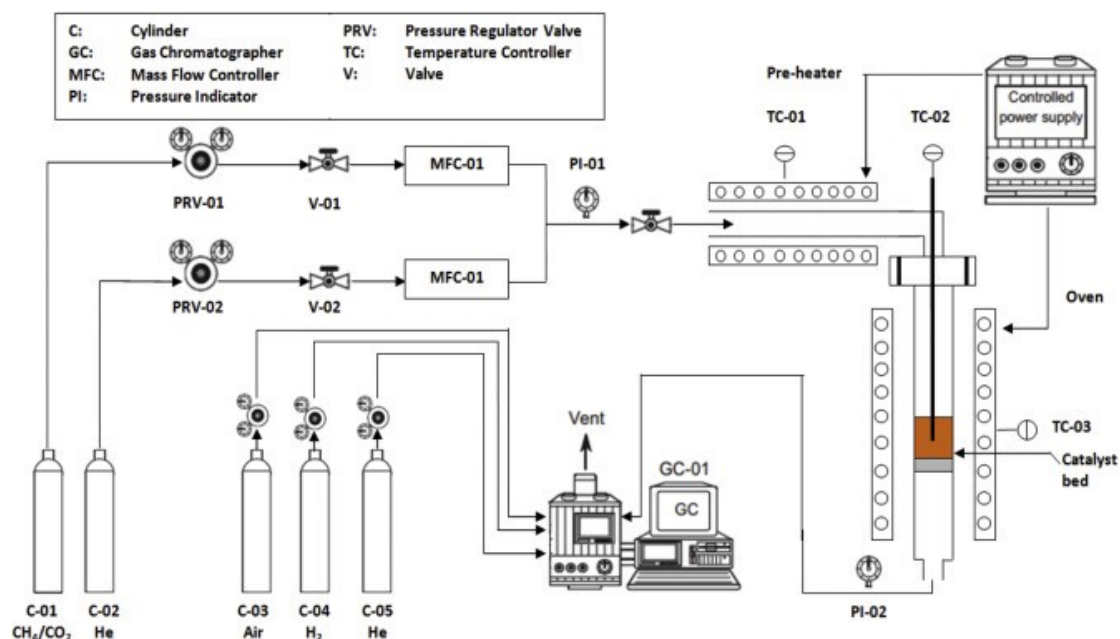
Πίνακας 1.2. Ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου παρουσία στηριζόμενων καταλυτών ευγενών μετάλλων [49].

Καταλύτης	Υπόστρωμα	Θερμοκρασία αντίδρασης (°C)	Μετατροπή μεθανίου (%)	Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα (%)	Λόγος H ₂ /CO
Rh (0.5% κ.β.)	YSZ	750	90	94	-
Rh (0.5 %κ.β.)	Mesoporous alumina	800	84.4	85.2	-
Pt (0.4 at/nm² υποστρώματος)	Nanofibrous alumina	700	65.5	76.1	0.68
Ru (2 % κ.β.)	MgAlO _x	800	95	98	-
Ru (2 % κ.β.)	MgAlO _x	850	95	-	1.91
Rh (1% κ.β.)	spinel	700	68	70	0.97

1.5 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.5.1 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή των πειραμάτων της καταλυτικής δραστηριότητας περιλαμβάνει το σύστημα τροφοδοσίας των αερίων, το σύστημα καταλυτικού αντιδραστήρα και το σύστημα ανάλυσης των προϊόντων στην έξοδο του αντιδραστήρα (Σχήμα 1.11). Συγκεκριμένα, η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου πραγματοποιείται σε ένα σύστημα αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης συνεχούς ροής που χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή καταλυτικών διεργασιών εργαστηριακής, ημι-πilotικής κλίμακας και pilotικής κλίμακας. Πρόκειται για ένα σύστημα ισόθερμης ροής με πληρωτικό υλικό (καταλύτης), τοποθετημένο μέσα σε ένα ηλεκτρικό φούρνο, η θερμοκρασία του οποίου ελέγχεται με τη χρήση θερμοστοιχείου τύπου K. Επίσης, πρόκειται για ένα σύστημα (Σχήμα 1.12) υψηλής θερμοκρασίας (έως 900°C) και πίεσης (έως 4 bar) που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πληθώρα καταλυτικών διεργασιών, καθώς χαρακτηρίζεται από την ικανότητα του να συνυπάρχουν τρεις φάσεις ταυτόχρονα: η υγρή (νερό) σε περίπτωση ατμο-αναμόρφωσης, η αέρια (π.χ.: CH₄/CO₂) και η στερεή (καταλύτης).



Σχήμα 1.11. Σύστημα καταλυτικού αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου.



Σχήμα 1.12. Σύστημα καταλυτικού αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης.

1.5.2 Σύστημα ανάλυσης αέριων

Το σύστημα ανάλυσης των αέριων προϊόντων περιλαμβάνει αέριο χρωματογράφο (Agilent 7890A) εξοπλισμένο με δύο στήλες (HP-plot Q και HP-molesieve) και δύο ανιχνευτές (Σχήμα 1.13), ήτοι ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (FID), που λειτουργεί χρησιμοποιώντας σαν φέρον αέριο το He. Ο αέριος χρωματογράφος χρησιμοποιείται, κατά κύριο λόγο, για τον διαχωρισμό των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης, ήτοι: CO, CO₂, CH₄, και H₂.



Σχήμα 1.13. Συστήματα ανάλυσης αέριων και υγρών προϊόντων: (α) Αέριος χρωματογράφος 7890A και (β) Τριχοειδή στήλης αέριου χρωματογράφου.

1.5.3 Υπολογισμοί καταλυτικής δραστηρότητας

Η ικανότητα ενός καταλύτη να αυξάνει το ρυθμό μιας αντίδρασης ονομάζεται καταλυτική δραστηρότητα (catalytic activity). Το πιο συχνό μέτρο καταλυτικής δραστηρότητας είναι η μετατροπή (conversion, %) της αντιδρώσας ουσίας. Ωστόσο, το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό ενός καταλύτη είναι η εκλεκτικότητα (selectivity, %) του και η απόδοση (yield, %) ως προς μια ορισμένη κατεύθυνση, δηλαδή ως προς την παραγωγή ενός προϊόντος. Συγκεκριμένα, οι μετατροπές CH_4 ή CO_2 , η παραγωγή H_2 ή CO και η μοριακή αναλογία H_2/CO προσδιορίζονται σύμφωνα με τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$X_{\text{CH}_4} (\%) = \frac{F_{\text{CH}_4, \text{in}} - F_{\text{CH}_4, \text{out}}}{F_{\text{CH}_4, \text{in}}} \times 100 \quad (\text{εξ. 10})$$

$$X_{\text{CO}_2} (\%) = \frac{F_{\text{CO}_2, \text{in}} - F_{\text{CO}_2, \text{out}}}{F_{\text{CO}_2, \text{in}}} \times 100 \quad (\text{εξ. 11})$$

$$Y_{\text{H}_2} (\%) = \frac{F_{\text{H}_2}}{2F_{\text{CH}_4, \text{in}}} \times 100 \quad (\text{εξ. 12})$$

$$Y_{\text{CO}} (\%) = \frac{F_{\text{CO}}}{F_{\text{CH}_4, \text{in}} + F_{\text{CO}_2, \text{in}}} \times 100 \quad (\text{εξ. 13})$$

$$\text{Molar ratio} = \frac{F_{\text{H}_2, \text{out}}}{F_{\text{CO}, \text{out}}} \quad (\text{εξ. 14})$$

1.5.4 Πρωτόκολλο μετρήσεων

Οι καταλυτικές δοκιμές (testing) πραγματοποιούνται σε αυλωτό αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης (0.312 I.D. x 0.562 O.D. x 6"). Η καταλυτική κλίνη αποτελείται από μια βάση quartzwool και την ποσότητα του καταλύτη. Αρχικά

πραγματοποιείται αναγωγή (ενεργοποίηση) του καταλύτη υπό ροή υδρογόνου για 1hr στους 800°C και παροχή 70 mLmin⁻¹ (H₂ καθαρότητας 5.0). Η συνολική ροή της τροφοδοσίας που χρησιμοποιείται είναι 100 mLmin⁻¹, αποτελούμενη από αέριο μείγμα 30% CH₄ / 20% CO₂ / 50% He, που αντιστοιχεί σε ταχύτητα χώρου (WHSV) ίση με 120.000 mLg⁻¹h⁻¹. Η συγκεκριμένη σύσταση αντικατοπτρίζει ένα αραιωμένο προσομοιωμένο μείγμα βιοαερίου, με γραμμομοριακή αναλογία CH₄ / CO₂ ίση με 1.5. Μετά την ενεργοποίηση, η θερμοκρασία μειώνεται στους 500°C υπό ροή He (100 mLmin⁻¹ για 1 ώρα). Στη συνέχεια το μείγμα της αντίδρασης (CH₄ / CO₂ / He) εισάγεται στον αντιδραστήρα και η θερμοκρασία του αντιδραστήρα αυξάνεται σταδιακά μέχρι τους 800°C, παραμένοντας για 45 λεπτά σε κάθε θερμοκρασία για να εξασφαλιστεί η σταθερή κατάσταση (steadystate) 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 θερμοκρασία αντίδρασης των 750°C έως και 28 ώρες (πρωτόκολλο #2). Οι μετρήσεις στον αέριο χρωματογράφο πραγματοποιούνταν κάθε μία (1) ώρα.

1.5.5 Πειραματική Διαδικασία

Στην παρούσα εργαστηριακή άσκηση θα μελετηθεί η παραγωγή H₂ και CO μέσω της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου χρησιμοποιώντας καταλύτες οι οποίοι παρασκευάστηκαν με διάφορες τεχνικές, όπως υγρός και ξηρός εμποτισμός, ισορροπία-εναπόθεση-διήθηση και συγκαταβύθιση.

- Βήμα 1: Ζυγίζουμε 0.05 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 αναγωγή του καταλύτη υπό ροή H₂ 70 mLmin⁻¹ για 1 h σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία 800°C.
- Βήμα 3: Μετά το τέλος της αναγωγής, ρυθμίζουμε τις ροές των αερίων τροφοδοσίας (50 mL min⁻¹ He και 50 mL min⁻¹ CH₄/CO₂) χρησιμοποιώντας bubble flow meter. Αφού έχουμε βάλει σε λειτουργία τον αέριο χρωματογράφο παίρνουμε bypass, για να ελέγξουμε ότι οι ροές των αερίων είναι οι επιθυμητές.
- Βήμα 4: Κατεβάζουμε τη θερμοκρασία στους 500°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 κάθε είκοσι (20) λεπτά έως τους 800°C.

Βήμα 5: Τέλος, αφού έχουμε πάρει και την τελευταία μέτρηση στους 800°C, σταματάμε την αέρια τροφοδοσία. Συνεχίζουμε με καθαρισμό της μονάδας για 20 λεπτά υπό ροή Ar.

ΕΠΙΛΥΣΗ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

Άσκηση 1: Στον πίνακα 1.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αέριων προϊόντων και αντιδρώντων όπως ελήφθησαν από τον αέριο χρωματογράφο για τον καταλύτη Ni/CeO₂-ZrO₂ στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου στο πειραματικό πρωτόκολλο #1. Το θερμοκρασιακό εύρος της αντίδρασης ήταν 500-800°C. Επιπλέον, σας δίδεται η αρχική σύσταση της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα.

- i. Να υπολογίσετε την μετατροπή του CH₄ και CO₂, την απόδοση σε CO και H₂ και τον μοριακό λόγο H₂/CO σε κάθε θερμοκρασία αντίδρασης σύμφωνα με τις εξισώσεις που σας έχουν δοθεί και τον πίνακα 1.3.

Πίνακας 1.3. Σύσταση του βιοαερίου στην είσοδο του αντιδραστήρα.

A/A	Συστατικό	%κ.ο.
1	CO ₂	19.5
2	CH ₄	29.5
3	He	51
11	Total:	100.00

Πίνακας 1.4. Σύσταση αέριων προϊόντων στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Temp.	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO (%)	H ₂ (%)	Total (%)
500	16.42	28.02	3.29	2.56	50.29
550	15.10	26.35	5.41	3.84	50.70
590	13.15	24.33	8.10	5.66	51.24
630	10.75	21.67	11.45	8.46	52.33
670	8.29	18.72	14.93	11.90	53.84
710	5.89	15.86	18.53	15.48	55.76
730	5.00	14.83	19.90	16.76	56.49
750	4.07	13.57	21.34	18.56	57.54
770	3.19	12.24	22.67	20.34	58.44
800	2.07	10.43	24.40	22.19	59.09

- ii. Χρησιμοποιώντας το ισοζύγιο άνθρακα (carbon balance, εξ.15) να εκτιμήσετε την εναπόθεση του άνθρακα σε κάθε θερμοκρασία της αντίδρασης.

$$\text{Carbon balance (\%)} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{out}} + [\text{CH}_4]_{\text{out}} + [\text{CO}]_{\text{out}}}{[\text{CO}_2]_{\text{in}} + [\text{CH}_4]_{\text{in}}} \cdot 100 \quad (\text{εξ. 15})$$

Άσκηση 2: Στον παρακάτω πίνακα 1.5 παρουσιάζονται οι μετατροπές του CO₂ και του CH₄ σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης για τον καταλύτη Ni/CeO₂-ZrO₂ στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου. Με βάση την μετατροπή του CO₂, να υπολογίσετε την καταλυτική δραστηριότητα ανά ενεργό κέντρο του καταλύτη (TOF_{CO2}) σε κάθε θερμοκρασία αντίδρασης. Δίνονται: μάζα καταλύτη=0.06 g, ογκομετρική παροχή CO₂=20 mLmin⁻¹, διασπορά μετάλλου = 9.8%, περιεκτικότητα σε μέταλλο = 8%.

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{(C_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - C_{\text{CO}_2}^{\text{out}}) \cdot F_{\text{in}}}{W} \quad (\text{εξ. 16})$$

Όπου r_{CO_2} είναι ο ρυθμός μετατροπής του CO₂ (mols⁻¹gcat⁻¹), F_{in} είναι ο μοριακός ρυθμός ροής στην είσοδο του αντιδραστήρα (mols⁻¹), W είναι η μάζα του καταλύτη και $C_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$, $C_{\text{CO}_2}^{\text{out}}$ είναι η συγκέντρωση του CO₂ (v/v) στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα, αντίστοιχα.

$$\text{TOF (s}^{-1}\text{)} = \frac{r_{\text{CO}_2} \cdot AW_{\text{ME}}}{D \cdot X_{\text{ME}}} \quad (\text{εξ. 17})$$

Όπου r_{CO_2} είναι ο ρυθμός μετατροπής του CO₂ (mols⁻¹gcat⁻¹), AW_{ME} είναι το μοριακό βάρος του Ni ως ενεργός φάση του καταλύτη, D είναι η διασπορά του μετάλλου και X_{ME} είναι η περιεκτικότητα του καταλύτη σε μέταλλο (gNi/gcat).

Πίνακας 1.5. Σύσταση αέριων προϊόντων στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Temp.	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)
400	5	10
420	7	14
460	10	20
480	12	24
500	15	30
520	17	34

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. N.D. Charisiou, G. Siakavelas, L. Tzounis, V. Sebastian, A. Monzon, M.A. Baker, S.J. Hinder, K. Polychronopoulou, I.V. Yentekakis, M.A. Goula, *Int. J. Hydrogen Energ.* 43 (2018)18955-18976.
2. <http://www.agroenergy.gr>
3. Οφέλη της εισαγωγής βιοκαυσίμων στον τομέα των μεταφορών, διαθέσιμο στο διαδίκτυο στη διεύθυνση:
www.ypeka.gr/LinkClick.aspx?fileticket=j%2FiE9lwY4Rk%3D&tabid=292
4. <http://www.envima.gr>
5. Μ. Γούλα, Η. Λάτσιος, Ο. Μπερεκετίδου, Κ. Οικονομόπουλος, Ν. Χαρισίου, «Τεχνοοικονομική αναφορά τεχνολογιών παραγωγής και αξιοποίησης βιοαερίου», Κοζάνη, Φεβρουάριος 2008
6. A.G. Georgiadis, N.D. Charisiou, I.V. Yentekakis, M.A. Goula, *Materials* 13 (2020) 3640
7. https://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Fuell_cell.jpg
8. “Hydrogen fuel cells engines and related technologies”, Rev 0, December 2001, College of the Desert, California USA.
9. Α. Μπασαγιάννης. «Αναμόρφωση βιοκαυσίμων για την παραγωγή υδρογόνου», Διδακτορική Διατριβή, Πάτρα, 2007
10. A.H. Fakeeha, A.S.Al-Fatish, A.A. Ibrahim. *Hydrogen Hypothesis VIII*, Lisbon, Portugal, April 1-3, (2009)
11. M. V. Iyer, L. P. Norcio, A. Punnoose, E. L. Kugler and M. S. Seehra, *Top. Catal.* (2004) 197
12. N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, *Appl. Catal. B – Environ.* 60 (2005) 107–116
13. M.A. Goula, N.D. Charisiou, K.N. Papageridis, A. Delimitis, E. Pachatouridou, E.F. Iliopoulou, *Int. J. Hydrogen Energ.* 40 (2015) 9183-9200.
14. M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, E. Ruckenstein, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41 (1999) 1-42.
15. J.A. Lercher, J.H. Bitter, W. Hally, W. Niessen, K. Seshan, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 463-472.
16. N.D. Charisiou, G. Siakavelas, L. Tzounis, B. Dou, V. Sebastian, S.J. Hinder, M.A. Baker, K. Polychronopoulou, M.A. Goula, *Int. J. of Hydrogen Energ.* 45 (2020) 10442-10460.
17. J.M. Ginsburg, J. Pina, T.E.I. Solh, H.I. de Lasa, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 4846-4854.
18. N.D. Charisiou, G. Siakavelas, K.N. Papageridis, A. Baklavaridis, L. Tzounis, D.G. Avraam, M.A. Goula, *J. Nat. Gas. Sci. Eng.* 31 (2016) 164-183.
19. I.V. Yentekakis, G. Goula, P. Panagiotopoulou, A. Katsoni, E. Diamadopoulos, D. Matzavinos, A. Delimitis, *Top. Catal.* 58 (2015) 1228-1241.
20. J. Wei, E. Iglesia, *J. Phys. Chem., B* 108 (2004) 4094-4103.
21. F. Pompeo, N.N. Nichio, M.M.V.M. Souza, D.V. Cesar, O.A. Ferretti, M. Schmal, *Appl. Catal. A* 316 (2007) 175-183.

22. L. Xu, H. Song, L. Chou, *Int. J. Hydrogen Energ.* 37 (2012) 18001-18020.
23. T. Sukonket, A. Khan, B. Saha, H. Ibrahim, S. Tantayanon, P. Kumar, R. Idem, *Energ. Fuels* 25 (2011) 864-77.
24. M.A. Goula, N.D. Charisiou, G. Siakavelas, L. Tzounis, I. Tsiaoussis, P. Panagiotopoulou, G. Goula, I.V. Yentekakis, *Int. J. Hydrogen Energ.* 42 (2017) 13724-13740.
25. M.A. Goula, A.A. Lemonidou, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 161 (1996) 626-640.
26. M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *Appl. Catal., A* 142 (1996) 73-96
27. C. Italiano, R. Balzarotti, A. Vita, S. Latorrata, C. Fabiano, L. Pino, C. Cristiani, *Catal. Today* 273 (2016) 3-11.
28. C.A. Schwengber, F.A. da Silva, R.A. Schaffner, N.R.C. Fernandes-Machado, R.J. Ferracin, V.R. Bach, H.J. Alves, *Chem. Eng.* 4 (2016) 3688-3695.
29. P. Kumar, Y. Sun, R.O. Idem, *Energ Fuel* 21 (2007) 3113-3123.
30. Y.H. Wang, H.M. Liu, B.Q. Xu, *J. Mol. Catal. A Chem.* 299 (2009) 44-52.
31. N.D. Charisiou, A. Baklavaridis, V.G. Papadakis, M.A. Goula, *Waste Biomass Valori.* 7 (2016) 725-736.
32. N.D. Charisiou, G. Siakavelas, K.N. Papageridis, A. Baklavaridis, L. Tzounis, K. Polychronopoulou, M.A. Goula, *Int. J. Hydrogen Energ.* 42 (2017) 13039-13060.
33. Juan-Juan, M.C. Román-Martínez, M.J. Illán-Gómez, *Appl. Catal. A* 355 (2009) 27-32.
34. R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, S. Tomiyama, *Appl. Catal. A* 286 (2005) 142-147.
35. X.E. Verykios, *Int. J. Hydrogen Energ.* 28 (2003) 1045-1063.
36. V.M. Gonzalez-DelaCruz, J.P. Holgado, R. Pereniguez, A. Caballero, *J. Catal.* 257 (2008) 307-314.
37. O.A. Bereketidou, M.A. Goula, *Catal. Today*, 195 (2012) 93-100.
38. J.M. Wei, B.Q. Xu, J.L. Li, Z.X. Cheng, Q.M. Zhu, *Appl. Catal. A* 196 (2020) L167-L72.
39. M.A. Ebiad, E.H.D.R. Abd, R.A. Elsalamony, L.S. Mohamed, *RSC Adv.* 2 (2012) 8145-8156.
40. E. Fiolitakis, Hofmann. *Journal of Catalysis* 80 (1983) 275
41. N.D. Charisiou, L. Tzounis, V. Sebastian, S. Hinder, M.A. Baker., K. Polychronopoulou, M.A Goula, *Appl. Surf. Sci.* 474 (2019) 42-56.
42. M.A. Goula, A.A. Lemonidou, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 161 (1996) 626-640.
43. K. Sutthiumporn, S. Kawi, *Int. J. Hydrogen Energ.* 36 (2011) 14435-14446.
44. E.F. Antunes, A.O. Lobo, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, A.A. Martin, C. Veríssimo, *Carbon* 44 (2006) 2202-2211.
45. J.H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K.E. Hurst, V. Meunier, *Carbon* 49 (2011) 2581-2602.
46. R. Saito, A. Gruneis, G.S. Ge, V.W. Brar, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, A. Jorio, L.G. Cancado, C. Fantini, M.A. Pimenta, *New Journal of Physics* 5 (2003) 157.1-157.15.

47. Σ. Σταύρου, Σύνθεση, χαρακτηρισμός και αξιολόγηση καινοτόμων στερεών καταλυτικών συστημάτων για την παραγωγή ανανεώσιμου αερίου σύνθεσης μέσω της ξηρής αναμόρφωσης του βιοαερίου, Διπλωματική εργασία, Κοζάνη, 2018.
48. G.S. Gallego, F. Mondrago, J. Tatiboue't, J. Barrault, C. Batiot-Dupeyrat, *Catal. Today*, 133- 135 (2008) 200-209.
49. Ο. Μπερεκετίδου, “Ανάπτυξη, χαρακτηρισμός και αξιολόγηση καινοτόμων καταλυτικών συστημάτων για την παραγωγή υδρογόνου από βιοκαύσιμα”, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη 2011.
50. A.E. Castro-Luna, M.E. Iriarte, *Appl. Catal. A-Gen.* 343 (2008) 10-15.
51. M.A. Goula, A.A. Lemonidou, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 161 (1996) 626-640.
52. J. Juan-Juan, M.C. Roma' n-Marti'nez, M.J. Illa'n-Go'mez, *Appl. Catal. A-Gen.* 355 (2009) 27-32.
53. A.S.A. Al-Fatish, A.A. Ibrahim, A.H. Fakeeha, M.A. Soliman, M.R.H. Siddiqui, A.E. Abasaeed, *Appl. Catal. A-Gen.* 364 (2009) 150-155.
54. A.E. Castro-Luna, M.E. Iriarte, *Appl. Catal. A-Gen.* 343 (2008) 10-15.
55. V. Garcva, J.J. Fernandez, W. Ruiz, F. Mondragon, A. Moreno, *Catal. Commun.* 11 (2009) 240-246.
56. M. Rezaei, S.M. Alavi, S. Sahebdehfar, P. Bai, X. Liu, Zi. F. Yan, *Appl. Catal. B- Environ.* 77 (2007) 346-354.
57. A. Becerra, M. Dimitrijewits, C. Arciprete, A. Castro Luna, *Granular Matter* 3 (2001) 79-81.
58. H. Liu, S. Li, S. Zhang, J. Wang, G. Zhou, L. Chen, X. Wang, *Catal. Commun.* 9 (2008) 51-54.
59. S.Wang, G.Q.M. Lu, *Appl. Catal. B-Environ.* 16 (1998) 269.
60. Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima, *Appl. Catal. A- Gen.* 253 (2003) 381-387.
61. J.A. Lercher, J.H. Bitter, W. Hally, W. Niessen and K. Seshan, *Studies in Surface Science and catalysis* 101 (1996) 463-472.
62. G.S. Gallego, F. Mondrago, J. Tatiboue't, J. Barrault, C. Batiot-Dupeyrat, *Catal. Today* 133- 135 (2008) 200-209.
63. Z.L. Zhang, V.A. Tsipouriari, A.M. Efstathiou, X.E. Verykios, *J. Catal.* 158 (1996) 51-63.
64. Z. Hou, P. Chen, H. Fang, X. Zheng, T. Yashima, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 31(2006) 555-561.
65. M. Garcí'a-Die' guez, I.S. Pieta, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, I. Malpartida, L.J. Alemany, *Catal. Today* 149 (2010) 380-387.
66. M. Rezaei, S. M. Alavil, S. Sahebdehfar, Zi-Feng Yan, *J. Nat. Gas Chem.* 15 (2006) 327-334.