**ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΜΕ
ΑΤΜΟ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Υποβληθείσα στο
Τμήμα Χημικών Μηχανικών
του Πανεπιστημίου Πατρών**

Υπό

ΦΑΤΣΙΚΩΣΤΑ ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ του ΝΙΚΟΛΑΟΥ

**Για την απόκτηση του τίτλου του
Διδάκτορα του Πανεπιστημίου Πατρών**

ΠΑΤΡΑ, 2005

Στους γονείς μου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών. Ευχαριστώ τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ξ. Βερύκιο για την επιστημονική καθοδήγηση που μου παρείχε και την αρμονική μας συνεργασία, παράγοντες που συντέλεσαν στην επιτυχή ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής. Τον ευχαριστώ θερμά.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το λέκτορα κ. Δ. Κονταρίδη για τη συνεχή συνεργασία του και τις χρήσιμες συμβουλές του. Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω τον Δρ. Δ. Λυγούρα για την προθυμία του να προσφέρει πολύτιμες κατευθύνσεις, καθώς και για τη σημαντική συνεισφορά του σε πολλά από τα πειράματά μου.

Ευχαριστώ τον Καθηγητή Κ. Βαγενά, τον Επ. Καθηγητή κ. Σ. Μπεμπέλη, τον Επ. Καθηγητή κ. Χ. Ματραλή, τον Καθηγητή κ. Γ. Ανδρουτσόπουλο και τον Επ. Καθηγητή κ. Π. Τσιακάρα για την ευγένεια και προθυμία που έδειξαν να συμμετάσχουν στην Εξεταστική Επιτροπή.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους μεταπτυχιακούς φοιτητές για τη βοήθεια που μου προσέφεραν όλα αυτά τα χρόνια. Ιδιαίτερα ευγνωμοσύνη νοιώθω για την Αρετή, η οποία μου συμπαραστάθηκε σε περιόδους ιδιαίτερης ψυχολογικής φόρτισης, ενώ και οι παρατηρήσεις της στη μορφοποίηση του συγγράμματος αυτού ήταν καθοριστικές. Τέλος, πρέπει να ευχαριστήσω τους φίλους και την οικογένειά μου για τη συμπαράσταση που μου έδειξαν.

Η χρηματοδότηση της παρούσης διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε από το Υπουργείο Ανάπτυξης στα πλαίσια του προγράμματος ενίσχυσης ερευνητικού δυναμικού ΠΕΝΕΔ 2001.

Α.Ν. Φατσικώστας

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετάται η αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό προς παραγωγή υδρογόνου για την τροφοδοσία στοιχείων καυσίμου. Η παραγωγή υδρογόνου από αιθανόλη, αποτελεί ελκυστική διεργασία τόσο από οικονομική, όσο και από περιβαλλοντική άποψη. Η αιθανόλη, η οποία παράγεται από ανανεώσιμη πρώτη ύλη, εντάσσεται στα βιοκαύσιμα, γεγονός που σημαίνει ότι η χρήση της στην παραγωγή ενέργειας, επιφέρει μείωση των εκπεμπόμενων ατμοσφαιρικών ρύπων, ενώ ευνοείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση με σχετική οδηγία και ταυτόχρονα επιχορηγείται. Το παραγόμενο υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε στοιχεία καυσίμου ως ρεύμα τροφοδοσίας, όπου οξειδώνεται ηλεκτροχημικά παρουσία αέρα αποδίδοντας ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα με μοναδικό προϊόν καύσης το νερό. Τα στοιχεία καυσίμου, ως διατάξεις παραγωγής ενέργειας, παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως αυξημένη απόδοση σε σχέση με συμβατικές διατάξεις παρόμοιας ισχύος, μειωμένους έως μηδενικούς ρύπους και συγχρόνως λειτουργούν σε χαμηλά επίπεδα θορύβου, γεγονός που τα καθιστά ελκυστικά για οικιακή και αστική χρήση.

Η αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό είναι θερμοδυναμικά εφικτή και η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αυξημένη απόδοση σε υδρογόνο. Η συνολική διεργασία παραγωγής υδρογόνου από ατμοαναμόρφωση της αιθανόλης έχει υψηλότερη θεωρητική απόδοση από την ατμοαναμόρφωση του μεθανίου, η οποία είναι η κύρια διεργασία παραγωγής υδρογόνου σήμερα.

Οι μελέτες της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό σε καταλύτες κοβαλτίου, ευγενών μετάλλων και νικελίου, έδειξαν ότι οι βέλτιστοι καταλύτες της διεργασίας είναι οι 2% Rh/Al₂O₃, 5% Ru/Al₂O₃ και 17% Ni/(La₂O₃/Al₂O₃). Ο καταλύτης ροδίου εμφανίζει υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς υδρογόνο, ενώ ο καταλύτης νικελίου παρουσιάζει μοναδικό συνδυασμό ενεργότητας, εκλεκτικότητας σε υδρογόνο και χαμηλού κόστους. Επιπλέον, η υψηλή σταθερότητα του καταλύτη Ni/(La₂O₃/Al₂O₃) στο χρόνο αντίδρασης, αποδίδεται στην παρουσία της λάνθανας στο φορέα, η οποία οδηγεί στη σταθεροποίηση του καταλύτη σε συνθήκες αντίδρασης σε βέλτιστη φόρτιση 10%

κ.β., λόγω του σχηματισμού οξυκαρβονικών ειδών λανθανίου, τα οποία δρουν παρεμποδιστικά στην εναπόθεση άνθρακα.

Οι καταλύτες νικελίου εναποτεθειμένοι σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, La_2O_3 και $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ μελετήθηκαν προκειμένου να διερευνηθεί το δίκτυο των αντιδράσεων της αιθανόλης με τον ατμό με χρήση δυναμικών τεχνικών και τεχνικών μόνιμης κατάστασης. Η αιθανόλη αλληλεπιδρά ισχυρά με την αλούμινα, στην επιφάνεια της οποίας αφυδατώνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ παρουσία λάνθανας υπόκειται σε αφυδάτωση και αφυδρογόνωση. Σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες πραγματοποιούνται αντιδράσεις διάσπασης σε όλους τους φορείς. Παρουσία νικελίου, η ενεργότητα μετατοπίζεται σημαντικά προς χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενώ λαμβάνουν επίσης χώρα αντιδράσεις αναμόρφωσης, μετατόπισης του μονοξειδίου του άνθρακα με ατμό και μεθανοποίησης. Ένα σημαντικό στάδιο του δικτύου αντιδράσεων είναι η εναπόθεση άνθρακα, η οποία αποτελεί ισχυρή συνάρτηση της φύσης του υποστρώματος, του μοριακού λόγου νερού προς αιθανόλη στην τροφοδοσία και της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Η παρουσία της λάνθανας στον καταλύτη, η υψηλή αναλογία ατμού προς αιθανόλη, καθώς επίσης η υψηλή θερμοκρασία αντίδρασης, παρεμποδίζουν σημαντικά την εναπόθεση άνθρακα.

Αναπτύχθηκαν κεραμικοί και μεταλλικοί θερμικά ολοκληρωμένοι αντιδραστήρες αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό. Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση διάφορων λειτουργικών παραμέτρων στην απόδοση της καταλυτικής καύσης σε κεραμικούς αντιδραστήρες, η οποία βρέθηκε ότι επηρεάζεται σημαντικά από την ύπαρξη ποσοτήτων νερού στο ρεύμα τροφοδοσίας της καύσης, ενώ αποδείχτηκε θετική η επίδραση της περισσειας του αέρα. Αντίθετα, η αύξηση της ποσότητας του υδρογόνου δεν επέφερε σημαντική βελτίωση στην κατανομή της θερμοκρασίας κατά μήκος του αντιδραστήρα, πιθανότατα λόγω του γεγονότος ότι το υδρογόνο καταναλώνεται σε σημαντικό βαθμό σε ομογενή καύση πριν τον καταλύτη καύσης. Η πραγματοποίηση των αντιδράσεων αναμόρφωσης και καύσης στον κεραμικό αντιδραστήρα απέδειξε την αποτελεσματικότητα του συστήματος και οδήγησε σε ικανοποιητική απόδοση.

Διεξήχθησαν πειράματα αναμόρφωσης και καύσης της αιθανόλης στο μεταλλικό αντιδραστήρα με χρήση καταλυτικών κλινών. Στο ρεύμα της καύσης δεν εισήχθη υδρογόνο, καθώς αποδείχτηκε ότι υπόκειται σε ομογενή καύση, επιφέροντας μείωση της απόδοσης της διεργασίας και αύξηση της επικινδυνότητας του συστήματος. Τα πειράματα αναμόρφωσης - καύσης απέδειξαν τη λειτουργικότητα

του συστήματος, ενώ η σχετική θέση των καταλυτικών κλινών διαπιστώθηκε ότι αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην απόδοση του αντιδραστήρα.

Τέλος, αναπτύχθηκαν καινοτόμοι μέθοδοι εναπόθεσης καταλυτικών στρωμάτων στις επιφάνειες μεταλλικών σωλήνων. Στην εξωτερική επιφάνεια εναποτέθηκε αλούμινα ως υπόστρωμα για τον καταλύτη αναμόρφωσης με ψεκασμό πλάσματος, ενώ στο εσωτερικό του σωλήνα χρησιμοποιήθηκε μέθοδος εναπόθεσης αλουμινίου για τη δημιουργία του απαιτούμενου συγκολλητικού υποστρώματος. Οι καταλύτες που παρήχθησαν είχαν υψηλή αντοχή σε θερμικούς κύκλους και μεγάλη απόδοση στην αντίδραση αναμόρφωσης.

ABSTRACT

Production of hydrogen from steam reforming of ethanol is examined for application in fuel cells. The production of hydrogen from ethanol is an attractive operation from economical as well as from environmental point of view.

Ethanol produced from renewable sources, is placed between biofuels, resulting in reduced pollutant emissions during the use of it in the production of energy. Due to that fact, European Community favors and subsidizes the use of ethanol according to related directive. The produced hydrogen can be fed to fuel cells, undergoing oxidation and producing electric energy and heat with the only combustion product being water.

Fuel cells present remarkable advantages such as increased efficiency compared to conventional plants of equal capacity, reduced or zero polluting emissions, while at the same time, produce reduced noise during operation, which is favored for residential applications.

Steam reforming of ethanol is thermodynamically feasible and high temperatures result in high efficiency towards hydrogen production. The overall thermal efficiency of the operation is calculated and proven to be higher than the respective value of steam reforming of methane, which is the main commercial hydrogen producing operation.

Steam reforming of ethanol was studied with catalysts based on Co, noble metals and Ni. The most promising materials were found to be the 2% Rh/Al₂O₃, 5% Ru/Al₂O₃ and 17% Ni/(La₂O₃/Al₂O₃) catalysts. Rh catalyst appears to be the most active and selective towards hydrogen, while the Ni catalyst presents the best combination of activity-selectivity towards H₂ and cost. The remarkable stability of Ni/(La₂O₃/Al₂O₃) with time-on-stream, is attributed to the presence of lanthana on the carrier, resulting in stabilization of the catalyst (optimum loading 10%w/v), due to the formation of lanthanum oxycarbonate species which inhibit carbon deposition.

The reaction of steam reforming of ethanol over nickel catalysts supported on γ - Al_2O_3 , La_2O_3 and $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is investigated employing transient and steady state techniques. It is found that ethanol interacts strongly with alumina on the surface of which it is dehydrated at low temperatures, and less strongly with lanthana, on the surface of which it is both dehydrogenated and dehydrated. Cracking reactions are also observed on the carriers at intermediate temperatures. In the presence of Ni, catalytic activity is shifted toward lower temperatures. In addition to the above reactions, reforming, water-gas-shift and methanation contribute significantly to product distribution. Carbon deposition is also a significant route. It is found that the rate of carbon deposition is a strong function of the carrier, the steam- to- ethanol ratio and reaction temperature. The presence of lanthana on the catalyst, high steam -to- ethanol ratio and high temperature offer enhanced resistance toward carbon deposition.

Ceramic and metallic heat integrated reactors were developed for the reaction of steam reforming of ethanol. Initially, the effect of various parameters in the efficiency of catalytic combustion over the ceramic reactor was studied. It was found that addition of steam at the feed of the combustion channel has a very positive effect on the performance of the combustion channel, while, small excess of air in the combustion feed has also a (minor) positive effect. On the contrary, addition of hydrogen in the combustion chamber did not result in the expected improvement of the temperature profile of the reactor, probably due to homogeneous combustion of hydrogen over non-catalytic regions. When both reactions (combustion-reformation) took place in the ceramic reactor, the system was proven to be effective and efficient.

Experiments of coupled combustion – reformation were carried out in a metallic reactor by use of catalytic beds. In the combustion chamber, no hydrogen was inserted as fuel, due to the fact that preliminary experiments showed that hydrogen was burned homogeneously, leading to reduced efficiency as well as reduced safety. The combustion-reformation experiments proved the effectiveness of the reactor, while the relative position of the two catalytic beds plays important role in the efficiency of the reactor.

Finally, novel methods of catalyst deposition over metallic tubes were developed. On the outer surface an intermediate film of aluminum oxide was deposited by means of thermal plasma spraying in order to support the catalyst. Over the inner surface of the tube, aluminum powder was deposited and thermally

processed to produce the necessary intermediate substrate. The materials produced by the above mentioned methods, were rigid and stable under extreme thermal-cycles, additionally the reforming material exhibited high efficiency.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο :	<i>Η διεργασία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα με μηδενικές εκπομπές ρύπων</i>	
1.1	<i>Εισαγωγή</i>	<i>1</i>
1.2	<i>Βιομάζα - Βιοκαύσιμα</i>	<i>6</i>
1.2.1	<i>Η χρήση της βιομάζας για την παραγωγή ενέργειας</i>	<i>6</i>
1.3	<i>Βιοκαύσιμα</i>	<i>7</i>
1.3.1	<i>Περιβαλλοντικά και κοινωνικο-οικονομικά οφέλη των βιοκαυσίμων</i>	<i>8</i>
1.4	<i>Υγρά βιοκαύσιμα</i>	<i>9</i>
1.5	<i>Η διεργασία παραγωγής ενέργειας από βιομάζα</i>	<i>15</i>
1.6	<i>Τα στοιχεία καυσίμου</i>	<i>18</i>
1.6.1	<i>Θερμοδυναμική των στοιχείων καυσίμου</i>	<i>19</i>
1.6.2	<i>Τύποι στοιχείων καυσίμου</i>	<i>22</i>
1.6.3	<i>Πλεονεκτήματα στοιχείων καυσίμου</i>	<i>24</i>
1.6.4	<i>Έρευνα και ανάπτυξη των στοιχείων καυσίμου στην Ελλάδα</i>	<i>26</i>
1.7	<i>Πλεονεκτήματα της διεργασίας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα</i>	<i>27</i>
1.8	<i>Βιβλιογραφία</i>	<i>29</i>
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο :	<i>Η αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό προς παραγωγή υδρογόνου</i>	
2.1	<i>Εισαγωγή</i>	<i>32</i>
2.2	<i>Θερμοδυναμική της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό</i>	<i>34</i>
2.3	<i>Καταλύτες αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό</i>	<i>39</i>
2.4	<i>Θεωρητική απόδοση της διεργασίας αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό</i>	<i>44</i>
2.5	<i>Στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής</i>	<i>47</i>
2.6	<i>Βιβλιογραφία</i>	<i>48</i>
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο :	<i>Πειραματικές διαδικασίες και τεχνικές</i>	
3.1	<i>Εισαγωγή</i>	<i>51</i>
3.2	<i>Παρασκευή καταλυτών</i>	<i>52</i>
3.2.1	<i>Υλικά</i>	<i>52</i>
3.2.2	<i>Εναπόθεση της προδρόμου ένωσης του μετάλλου</i>	<i>53</i>
3.3	<i>Τεχνικές χαρακτηρισμού φορέων και καταλυτών</i>	<i>53</i>

3.3.1 Μέθοδος B.E.T	53
3.3.2 Μέθοδος εκλεκτικής χημορρόφησης	54
3.3.3 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)	56
3.3.3.1 Θεωρητικό υπόβαθρο	56
3.3.3.2 Πειραματικό μέρος	57
3.4 Πειράματα απόδοσης και σταθερότητας των καταλυτών σε μόνιμη κατάσταση	58
3.4.1 Πειραματική συσκευή	58
3.4.2 Πειραματική διαδικασία	60
3.4.3 Μεθοδολογία ανάλυσης	61
3.5 Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση (TPD), οξείδωση (TPO), αντίδραση (TPR), επιφανειακή αντίδραση (TPSR)	63
3.6 Βιβλιογραφία	65
<hr/>	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο :	Ανάπτυξη καταλυτών για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό
<hr/>	
4.1 Εισαγωγή	66
4.2 Χαρακτηρισμός των φορέων και των καταλυτών	67
4.3 Ομογενείς αντιδράσεις	68
4.4 Καταλύτες Co	70
4.4.1 Επίδραση του χρόνου αντίδρασης	71
4.4.2 Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης	72
4.5 Ανάπτυξη καταλυτών ευγενών μετάλλων	73
4.5.1 Επίδραση της φύσης του μετάλλου	73
4.5.2 Καταλύτες Rh	75
4.5.3 Καταλύτες Ru	77
4.5.3.1 Επίδραση της φόρτισης σε Ru	77
4.5.3.2 Επίδραση του φορέα	79
4.5.3.3 Επίδραση του χρόνου αντίδρασης	81
4.6 Καταλύτες Ni	73
4.6.1 Η επίδραση του φορέα	82
4.6.2 Επίδραση της θερμοκρασίας	87
4.6.3 Καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη Ni/(La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃) κάτω από ρεαλιστικές συνθήκες αντίδρασης	90
4.6.3.1 Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης	90
4.6.3.2 Επίδραση του χρόνου επαφής	91
4.6.3.3 Σταθερότητα	92
4.6.3.4 Επίδραση του ποσοστού οξειδίου του λανθανίου στο φορέα	93

4.6.4 Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των καταλυτών Ni/La ₂ O ₃ και Ni/(La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃)	97
4.7 Σύγκριση καταλυτών για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό	102
4.8 Συμπεράσματα	104
4.9 Βιβλιογραφία	105

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο : Δίκτυο αντιδράσεων της αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό σε καταλύτες νικελίου

5.1 Εισαγωγή	107
5.2 Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφιση ροφημένης αιθανόλης (TPD)	108
5.3 Θερμοπρογραμματιζόμενη επιφανειακή αντίδραση (TPSR)	115
5.4 Μελέτη του δικτύου αντιδράσεων σε δυναμικές συνθήκες	119
5.4.1 Κενός αντιδραστήρας	119
5.4.2 Αντιδράσεις στους φορείς	120
5.4.3 Αντιδράσεις στους καταλύτες	123
5.5 Μελέτη του δικτύου αντιδράσεων σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης	129
5.5.1 Ομογενείς αντιδράσεις	129
5.5.2 Καταλυτικές αντιδράσεις	133
5.6 Τιτλοδότηση του εναποτιθέμενου άνθρακα	135
5.6.1 Μελέτη του άνθρακα που εναποτίθεται στους φορείς σε συνθήκες αντίδρασης	136
5.6.2 Μελέτη του άνθρακα που εναποτίθεται στους καταλύτες σε συνθήκες αντίδρασης	138
5.7 Συμπεράσματα	143
5.8 Βιβλιογραφία	145

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο : Ανάπτυξη καινοτόμων αντιδραστήρων για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό

6.1 Εισαγωγή	146
6.2 Ανάπτυξη θερμικά ολοκληρωμένων αντιδραστήρων για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό	151
6.2.1 Ανάπτυξη κεραμικών αντιδραστήρων	155
6.2.1.1 Παρασκευή και εναπόθεση καταλυτών στον αντιδραστήρα	155
6.2.1.2 Προκαταρκτικά πειράματα προσδιορισμού της απόδοσης του κεραμικού αντιδραστήρα	157
6.2.1.3 Η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στην απόδοση της καταλυτικής καύσης	161
6.2.1.4 Απόδοση αντιδραστήρα για την παραγωγή H ₂ από αναμόρφωση της	

αιθανόλης με ατμό	171
6.2.2 Ανάπτυξη μεταλλικών αντιδραστήρων	175
6.2.2.1 Πειραματική διάταξη	176
6.2.2.2 Η επίδραση του υδρογόνου στην καταλυτική καύση με χρήση μεταλλικού αντιδραστήρα	177
6.2.2.3 Μελέτη της λειτουργίας του αντιδραστήρα-εναλλάκτη	180
6.2.2.4 Μεταβολή της σχετικής θέσης των καταλυτών καύσης αναμόρφωσης	182
6.2.2.5 Μείωση της ποσότητας του καταλύτη καύσης	185
6.3 Ανάπτυξη μεθόδων εναπόθεσης καταλυτών με τη μορφή λεπτών υμενίων (φιλμ) στις επιφάνειες μεταλλικών αυλών	188
6.3.1 Καταλύτης αναμόρφωσης	188
6.3.1.1 Απόδοση του καταλύτη αναμόρφωσης	190
6.3.2 Καταλύτης καύσης	194
6.4 Συμπεράσματα	196
6.5 Βιβλιογραφία	197
<hr/>	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο :	Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική μελέτη
<hr/>	
7.1 Περίληψη	200
7.2 Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική μελέτη	201

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Η ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ ΜΕ ΜΗΔΕΝΙΚΕΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΡΥΠΩΝ

1.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία πενήντα χρόνια, η ραγδαία εξέλιξη της τεχνολογίας, σε συνδυασμό με την επακόλουθη άνοδο του βιοτικού επιπέδου, είχε ως αποτέλεσμα τη διαρκώς αυξανόμενη ζήτηση για παροχή ενέργειας. Σήμερα, η κυριότερη πηγή ενέργειας είναι τα ορυκτά καύσιμα, τα οποία κυριαρχούν στους νευραλγικούς τομείς της βιομηχανικής παραγωγής και των μεταφορών. Όπως φαίνεται στο Σχ. 1.1, το 2003 οι παγκόσμιες ενεργειακές ανάγκες καλύφθηκαν κατά 35% από το πετρέλαιο, κατά 24% από τον άνθρακα, κατά 22% από το φυσικό αέριο, ενώ η χρήση της πυρηνικής σχάσης ως πηγή ενέργειας έφτασε το 8% και αναμένεται να ακολουθήσει συνεχή πτώση [1].

Σχήμα 1.1 Ποσοστό % της κατανάλωσης ανά καύσιμο παγκοσμίως το έτος 2003 (Πηγή IEA).

Όσον αφορά τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, η βιομάζα χρησιμοποιήθηκε σε ποσοστό 13% το 2003, κυρίως μέσω της καύσης του ξύλου· κυρίαρχη διεργασία παραγωγής θερμότητας στον υποανάπτυκτο και αναπτυσσόμενο κόσμο. Η υδροηλεκτρική ενέργεια ακολουθεί με συνεισφορά περίπου 3% στην παγκόσμια ενέργεια. Αντίθετα, οι εναλλακτικές μορφές ενέργειας, όπως η ηλιακή, η αιολική και η γεωθερμική, παραμένουν σε νηπιακό στάδιο, καθώς το κόστος τους είναι εξαιρετικά υψηλό και επιπλέον περιορίζονται γεωγραφικά λόγω του χαρακτήρα τους.

Οι συνέπειες από την εκτεταμένη χρήση ορυκτών καυσίμων έχουν υπάρξει αντικείμενο πολλών μελετών [2-7], δεδομένου ότι επηρεάζουν σημαντικούς τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας, όπως το περιβάλλον και η οικονομία. Οι οικονομικές επιπτώσεις οφείλονται στο γεγονός ότι οι πηγές εξόρυξης και εκμετάλλευσης των ορυκτών καυσίμων εντοπίζονται σε συγκεκριμένες γεωγραφικές περιοχές, των οποίων η εκμετάλλευση από συγκεκριμένα καθεστώτα, σε συνδυασμό με την εσωτερική κοινωνική αναταραχή, οδήγησαν πολλές φορές την τιμή του πετρελαίου σε σημαντική αύξηση, διαταράσσοντας τις ευαίσθητες ισορροπίες της

παγκόσμιας οικονομίας. Στο Σχ. 1.2, στο οποίο παρουσιάζεται η καμπύλη της τιμής του πετρελαίου σε συνάρτηση του χρόνου, αποδεικνύεται η αβεβαιότητα που κυριαρχεί στην αγορά του «μαύρου χρυσού».

Σχήμα 1.2 Η διακύμανση της τιμής του πετρελαίου σε δολάρια ΗΠΑ/βαρέλι με το χρόνο.

Η χρήση των συμβατικών ορυκτών καυσίμων έχει επίσης σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε τοπικό και παγκόσμιο επίπεδο. Ένα ιδιαίτερα σοβαρό πρόβλημα που παρουσιάζεται στην πλειοψηφία των αστικών κέντρων με πληθυσμό πάνω από ένα εκατομμύριο κατοίκους, αποτελεί το φωτοχημικό νέφος, οι συνέπειες του οποίου είναι εξαιρετικά επιβλαβείς τόσο για το περιβάλλον, όσο και για τον ανθρώπινο οργανισμό [8]. Ο σχηματισμός του φωτοχημικού νέφους οφείλεται στην παρουσία σημαντικών ποσοτήτων αέριων ρύπων στην ατμόσφαιρα, όπως οξείδια του αζώτου (NO_x) μονοξείδιο του άνθρακα (CO), διοξείδιο του θείου (SO_2), στερεά σωματίδια (PM, Particulate Matter) και ενεργές οργανικές ενώσεις (ROCs, Reactive Organic Compounds), η εκπομπή των οποίων αποτελεί άμεση συνέπεια της αύξησης του πληθυσμού, της έντονης κυκλοφορίας των οχημάτων, των βιομηχανικών διεργασιών και των υπόλοιπων ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Στον Πίνακα 1.1 έχουν καταγραφεί τα χαρακτηριστικά των ρύπων που σχηματίζουν το φωτοχημικό νέφος, οι πηγές τους και οι επιπτώσεις τους στον ανθρώπινο οργανισμό και στο περιβάλλον.

Πίνακας 1.1 Χαρακτηριστικά των ρυπαντών του φωτοχημικού νέφους.

Ένωση	Ανθρωπογενείς πηγές	Βιολογικές πηγές	Επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό	Επίδραση στο περιβάλλον
Οζόν	Δευτερογενής ρύπος παρούσα φωτοχημικού νέφους		Ερεθισμός ματιών και αεροφόρων διοδών, ελαφρά τοξικό, προκαλεί κρίσεις άσθματος	Μείωση του μεγέθους των φυτών, μειωμένη αντοχή σε ζιζάνια, βλάπτει χρώματα και υλικά
NO₂	Αντιστοιχεί στο 10% των NO _x , παράγεται παρούσα φωτός κατά την αντίδραση: NO→NO ₂		Βλάβη στους πνεύμονες, αύξηση πιθανότητας μολύνσεων του αναπνευστικού	Βλάπτει την φυσιολογία των φύλλων, μειώνει την απόδοση των φυτών
NO	Μηχανές εσωτερικής καύσης, παραγωγή ενέργειας	Καύση βιομάζας, βιολογική δραστηριότητα στο χόμω	Σε μεγάλες δόσεις τοξικό, σε μακροχρόνια έκθεση προκαλεί στειρωση	
ROCs	Μηχανές εσωτερικής καύσης, βιομηχανία πετρελαίου, διαλύτες και χρώματα		Τοξικά	
CO	Μηχανές εσωτερικής καύσης	Καύση βιομάζας	Μείωση της ικανότητας οξυγόνωσης του αίματος, μειωμένη αντοχή, αύξηση πιθανοτήτων καρδιακών επεισοδίων	
SO₂	Παραγωγή ενέργειας	Βακτήρια	Μείωση απόδοσης-μόλυνση πνευμόνων, μειωμένη αντοχή σε μολύνσεις	
Αιωρούμενα σωματίδια	Καύση ορυκτών καυσίμων και βιομάζας		Βαρέα πνευμονολογικά προβλήματα, υψηλή θνησιμότητα, έξαρση άσθματος	

Η δημιουργία της όξινης βροχής αποτελεί ένα επιπλέον περιβαλλοντικό πρόβλημα που προκαλείται από την ανεξέλεγκτη χρήση των ορυκτών καυσίμων [9-10]. Σε γενικές γραμμές, διάφορες χημικές ενώσεις, όπως τα οξείδια του αζώτου, οι θειούχες ενώσεις και οι υδρογονάνθρακες, αναμειγνύονται με υδρατμούς στην ατμόσφαιρα δημιουργώντας ένα μίγμα νιτρικού και θειικού οξέος, το οποίο τελικά καταλήγει στην επιφάνεια της γης, είτε μέσω της βροχής, είτε εναποθεθειμένο σε αιωρούμενα σωματίδια. Το φαινόμενο έχει δυσμενείς συνέπειες, τόσο στα ανθρώπινα έργα, λόγω της διάβρωσης των κτιρίων και των ιστορικών μνημείων, όσο και στο φυσικό περιβάλλον με την καταστροφή των δασών και τη διατάραξη των υδάτινων οικοσυστημάτων (ποτάμια, λίμνες).

Σε παγκόσμιο επίπεδο, η χρήση των ορυκτών καυσίμων θεωρείται ότι συμβάλλει στην όξυνση του φαινομένου του θερμοκηπίου, λόγω της εκπομπής του διοξειδίου του άνθρακα κατά τις διεργασίες της καύσης. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου [11-13] είναι καταρχήν ένα εκ προελεύσεως φυσικό φαινόμενο, σύμφωνα με το οποίο η γη εκπέμπει αέριες ενώσεις, τα καλούμενα «αέρια του θερμοκηπίου», οι οποίες σχηματίζουν ένα στρώμα αερίων στην ατμόσφαιρα, που έχει την ικανότητα να συγκρατεί ένα ποσοστό της ηλιακής θερμότητας. Με τον τρόπο αυτό, η θερμότητα κατανέμεται ομοιόμορφα και η μέση θερμοκρασία του πλανήτη διατηρείται σε επίπεδα ικανά για να συντηρηθεί η ζωή. Τα κυριότερα «αέρια θερμοκηπίου» είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο, τα οξείδια του αζώτου και οι υδρατμοί.

Αντίθετα με τις πεποιθήσεις της κοινής γνώμης, η επιστημονική κοινότητα αποδέχεται την αναγκαιότητα του φαινομένου του θερμοκηπίου, χωρίς το οποίο η μέση θερμοκρασία της γης θα ήταν -18°C . Το πρόβλημα έγκειται στο γεγονός ότι οι ανθρώπινες δραστηριότητες προκαλούν σημαντική αύξηση των αερίων του θερμοκηπίου, οδηγώντας σε αποθήκευση επιπλέον θερμότητας, με άμεση συνέπεια την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της γης (Σχ. 1.3). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται κλιματικές διαταραχές στη γήινη ατμόσφαιρα, οι οποίες μπορεί να οδηγήσουν σε παράδοξα καιρικά φαινόμενα, με αντίκτυπο στην ανθρώπινη δραστηριότητα, καθώς επίσης στην ομαλή λειτουργία των διεργασιών του οικοσυστήματος.

Σχήμα 1.3 Διακύμανση της μέσης θερμοκρασίας της Γης για την περίοδο 1860-1998 (Πηγή EPA [14]).

1.2 Βιομάζα - Βιοκαύσιμα

1.2.1 Η χρήση της βιομάζας για την παραγωγή ενέργειας

Το σύνολο των προβλημάτων που προαναφέρθηκαν, απασχολούν ολοένα και μεγαλύτερο αριθμό επιστημονικών φορέων και οργανισμών. Οι λύσεις που έχουν προταθεί αφορούν την εφαρμογή εναλλακτικών και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με τα προϊόντα της βιομάζας να αποτελούν μια πολύ ελπιδοφόρα πρόταση. Βιομάζα καλείται το σύνολο των αγροτικών καλλιεργειών και των δασικών εκμεταλλεύσεων, το βιοαποδομήσιμο κλάσμα των αποβλήτων, των υπολοίπων των αγροτικών, δασικών και σχετικών διεργασιών και των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων. Η βιομάζα είναι διαθέσιμη ευρέως και αποτελεί μια καθαρή και ανανεώσιμη πηγή [15], η οποία δε συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, δεδομένου ότι η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που εκλύεται από την καύση της, είναι ίση περίπου με αυτή που προσλαμβάνεται από τα φυτά κατά τις διεργασίες ανάπτυξής της.

Η βιομάζα μπορεί να παίζει σημαντικό ρόλο στη αειφόρο ανάπτυξη των βιομηχανοποιημένων χωρών, επειδή: α) οδηγεί σε κερδοφόρα χρήση των αγρο-βιομηχανικών υπολειμμάτων, αποφεύγοντας το κόστος για τη διάθεσή τους ως

απόβλητα, β) παρέχει νέες δυνατότητες ανάπτυξης σε περιθωριοποιημένες αγροτικές περιοχές, γ) προωθεί την έρευνα και την ανάπτυξη πάνω σε νέες τεχνολογίες μετατροπής και χρήσης της, δ) ευνοεί την παραγωγή ενέργειας σε τοπικό επίπεδο και κατά συνέπεια την οικονομική και πολιτική αυτονομία και ε) δημιουργεί και προωθεί νέες αγορές για τα προϊόντα επεξεργασίας της.

Επιπλέον, ένα ευρύ πεδίο πρώτων υλών της βιομάζας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ενέργειας, το οποίο περιλαμβάνει:

- Ξύλο σε όλες του τις μορφές
- Άχυρο και βγάσση από σακχαροκάλαμο
- Φυτικά υπολείμματα αγροτοκαλλιεργειών
- Αστικά και βιομηχανικά απόβλητα (κατά μέσο όρο το 40% των στερεών αστικών αποβλήτων είναι οργανικά υλικά)
- Ξηρά φυτά και λάσπη από καθαρισμό νερού ή ζωικά υπολείμματα
- Φυτά παραγωγής φυτικών ελαίων (ηλίανθοι, ελαιοκράμβη, φοινικέλαια κτλ.)
- Ενεργειακά φυτά (σακχαροκάλαμο, σακχαρότευτλα, σόργο κτλ.)

Τα ενεργειακά φυτά βρίσκονται σε πρώιμο στάδιο ανάπτυξης σε σύγκριση με τις συμβατικές καλλιέργειες, και κατά συνέπεια η συμβολή τους στην παραγωγή ενέργειας θα πραγματοποιηθεί σε βάθος χρόνου. Η χρήση της βιομάζας αναμένεται να επιφέρει μεγάλα οφέλη στο περιβάλλον, τόσο μέσω της συνεισφοράς της στην εκπλήρωση των στόχων της συνθήκης του Kyoto, όσο με την ενίσχυση των τοπικών οικονομιών.

1.3 Βιοκαύσιμα

Εκτός από την απευθείας χρήση της βιομάζας μέσω της καύσης της σε μικρά κατά κύριο λόγο συστήματα, η πλειονότητά της είναι απαραίτητο να μετατρέπεται σε στερεά, αέρια ή υγρά καύσιμα, προκειμένου να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε καινοτόμα και αποδοτικά συστήματα. Οι βασικοί τρόποι μετατροπής της βιομάζας είναι ο βιοχημικός και ο θερμοχημικός. Ο πρώτος περιλαμβάνει βιοχημικές διεργασίες, όπως η αναερόβια χώνευση ή η αλκοολική ζύμωση, όπου το καύσιμο λαμβάνεται μέσω χημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται παρουσία μαγιάς, ενζύμων, μυκήτων και μικροοργανισμών. Αντίθετα, ο θερμοχημικός τρόπος

περιλαμβάνει τεχνολογίες εναθράκωσης, αεριοποίησης και πυρόλυσης. Σύμφωνα με αυτόν, λαμβάνονται στερεά, υγρά ή αέρια καύσιμα με θερμική κατεργασία και, συνήθως, με χρήση καταλυτών. Τα βιοκαύσιμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για θέρμανση υποκαθιστώντας τα συμβατικά καύσιμα, για συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας, καθώς επίσης στις μεταφορές.

1.3.1 Περιβαλλοντικά και κοινωνικο-οικονομικά οφέλη που απορρέουν από τη χρήση των βιοκαυσίμων

Η παραγωγή βιοαερίου και υγρών βιοκαυσίμων στην Ευρωπαϊκή Ένωση την περίοδο 1990-2002 παρουσιάζεται στο Σχ. 1.4, στο οποίο παριστάνεται η ποσότητα του παραγόμενου βιοαερίου υπό μορφή ενέργειας και των υγρών βιοκαυσίμων σε χιλιάδες τόνους ανά έτος. Όπως φαίνεται, τόσο η παραγωγή βιοαερίου (μίγμα μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα), όσο και σε υγρά βιοκαύσιμα, παρουσιάζουν αυξανόμενη τάση, ενισχυμένη από την αναπροσαρμογή στην κοινοτική νομοθεσία, καθώς επίσης από τα κίνητρα που παρέχει το κάθε κράτος μέλος [15].

Σχήμα 1.4 Παραγωγή βιοαερίου σε TJ και υγρών βιοκαυσίμων σε χιλιάδες τόνους ανά έτος στην ΕΕ την περίοδο 1990-2002 (Πηγή IEA [16]).

Η χρήση των βιοκαυσίμων είναι δυνατό να οδηγήσει σε σημαντική μείωση του ποσοστού των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα, δεδομένου ότι η καύση τους προκαλεί μειωμένες εκπομπές ρύπων. Για παράδειγμα, η χρήση οξυγονούχων καυσίμων, όπως η αιθανόλη και το ETBE σε μίγματα τους με βενζίνη, επιφέρει τη μείωση της ποσότητας του εκπεμπόμενου μονοξειδίου του άνθρακα. Επιπλέον, η προσθήκη αιθανόλης σε κινητήρες ντίζελ ελαττώνει την εκπομπή σωματιδίων, ενώ η αντικατάσταση του ντίζελ με βιοντίζελ μειώνει σημαντικά τις εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα, άκαυστων υδρογονανθράκων και τέφρας.

Η παραγωγή βιοκαυσίμων μπορεί να ενισχύσει σημαντικά την οικονομία σε τοπικό, περιφερειακό και εθνικό επίπεδο. Η καλλιέργεια, η μεταφορά της πρώτης ύλης της βιομάζας, καθώς επίσης η λειτουργία των μονάδων μετατροπής της, θα οδηγήσουν στη δημιουργία θέσεων εργασίας και στην ανάπτυξη των απομακρυσμένων περιοχών των ανεπτυγμένων και αναπτυσσόμενων χωρών. Επιπλέον, η ευρεία χρήση βιοκαυσίμων θα επιφέρει αύξηση της ζήτησης, και συνεπώς, του κόστους της πρώτης ύλης, προκαλώντας την ενίσχυση του εισοδήματος των αγροτών. Τέλος, η παραγωγή τοπικών καυσίμων αναμένεται να μειώσει την εξάρτηση από το πετρέλαιο με ταυτόχρονη αύξηση της ασφάλειας σε παροχή ενέργειας.

1.4 Υγρά βιοκαύσιμα

Η παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα ως προς τη διαχείριση και τη μεταφορά τους. Επιπλέον, οι απαιτούμενες μετατροπές στο υπάρχον δίκτυο διανομής υγρών καυσίμων είναι χαμηλές, γεγονός που τα καθιστά οικονομικά ελκυστικά. Τα κυριότερα υγρά βιοκαύσιμα από άποψη οικονομικού ενδιαφέροντος, είναι: η βιοαιθανόλη, τα φυτικά έλαια, το βιοντίζελ, το βιοέλαιο, η βιομεθανόλη, ο διμεθυλεθαίρας (DME) και το ντίζελ μέσω της διεργασίας Fischer-Tropsch.

α) Βιοντίζελ

Το βιοντίζελ παράγεται μέσω της χημικής αναβάθμισης των φυτικών ελαίων (διεργασία εστεροποίησης), τα οποία εξάγονται μηχανικά ή χημικά με χρήση διαλυτών από φυτά με μεγάλη περιεκτικότητα σε έλαια, κυρίως ελαιοκράμβη, σόγια,

ηλίανθο και καρποί φοίνικα. Μέσω της διεργασίας εστεροποίησης, πραγματοποιείται μετατροπή των μορίων των φυτικών ελαίων σε μόρια παρόμοια με αυτά των υδρογονανθράκων του ντίζελ. Συνήθως, από ένα τόνο φυτικού ελαίου και 110 κιλά μεθανόλης παράγεται ένας τόνος βιοντίζελ και 110 κιλά γλυκερίνης. Το βιοντίζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο του πετρελαίου κίνησης στους υπάρχοντες κινητήρες ντίζελ με ελάχιστα διαφορετικές ιδιότητες από το συμβατικό ντίζελ και μπορεί να αναμιχθεί με το συμβατικό καύσιμο σε οποιαδήποτε αναλογία. Το ενεργειακό του περιεχόμενο είναι χαμηλότερο (περίπου 8%), ωστόσο παρουσιάζει μεγαλύτερη πυκνότητα καυσίμου και καλύτερη δυνατότητα ανάφλεξης, λόγω του υψηλότερου αριθμού κετανίων. Πρέπει να σημειωθεί, ότι το κόστος του βιοντίζελ υπερβαίνει προς το παρόν το αντίστοιχο κόστους του συμβατικού ντίζελ.

Σε χώρες, όπως η Αυστρία, η Σουηδία και η Γερμανία, το καθαρό βιοντίζελ (B100) χρησιμοποιείται σε μη τροποποιημένους κινητήρες, ενώ στη Γαλλία το ντίζελ κίνησης περιέχει μέχρι 5% βιοντίζελ. Στην Ελλάδα το βιοντίζελ βρίσκεται ακόμα σε πρώιμο στάδιο ανάπτυξης. Την περίοδο που γράφεται η παρούσα διδακτορική διατριβή κατασκευάζονται δύο μονάδες παραγωγής, στο Κιλκίς και στο Βόλο δυναμικότητας 40000 τόνων ετησίως, ενώ στο Βόλο βρίσκεται υπό κατασκευή πιλοτική μονάδα παραγωγής βιοντίζελ, με στόχο τη μελλοντική εξέλιξή της σε μονάδα παραγωγής με δυναμικότητα 40000 τόνων ετησίως. Αξιίζει να αναφερθεί ενδεικτικά, ότι η κίνηση ολόκληρου του στόλου των αστικών λεωφορείων στην Αθήνα και στη Θεσσαλονίκη, δεν απαιτεί περισσότερους από 10000 τόνους βιοκαυσίμων ετησίως (πηγή ΚΑΠΕ). Το 1998, το Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του ΕΜΠ με τη συμμετοχή των ΕΛΠΕ και της ιταλικής Florys Spa, ολοκλήρωσε τις πρώτες μελέτες σε οχήματα στα οποία χρησιμοποιήθηκε βιοντίζελ. Σε ένα σύνολο εννέα οχημάτων μετρήθηκαν συγκριτικά οι εκπομπές με χρήση κοινού καυσίμου με μίγμα πετρελαϊκού ντίζελ που περιείχε 10% βιοντίζελ από ελαιόλαδο. Το πρόγραμμα απέδειξε τόσο τη δυνατότητα της αδιάλειπτης χρήσης του βιοντίζελ, όσο και τη μειωμένη εκπομπή ρύπων μέσω της προσθήκης βιοντίζελ.

β) Βιομεθανόλη

Η μεθανόλη (CH_3OH) παράγεται συνήθως με χρήση του αερίου σύνθεσης (μίγμα CO και H_2), το οποίο προκύπτει από την αναμόρφωση του φυσικού αερίου με ατμό. Το αέριο σύνθεσης εισάγεται σε καταλυτικό αντιδραστήρα ($\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$) όπου πραγματοποιείται η αντίδραση με την εξής στοιχειομετρία:

Η μεθανόλη μπορεί να ληφθεί επίσης από κυτταρινούχα πρώτη ύλη, κυρίως από ξύλο, καθώς και από υπολείμματα αγροβιομηχανιών. Η διεργασία παραγωγής ξεκινάει με το στάδιο της αεριοποίησης της βιομάζας με χρήση θερμαινόμενων χωνευτήρων. Το βιοαέριο που προκύπτει ακολουθεί την παραπάνω πορεία παραγωγής μεθανόλης. Η όλη διεργασία έχει ήδη εφαρμοστεί σε βιομηχανικό επίπεδο στις ΗΠΑ (Smithfield Foods Inc, Utah), ενώ στην Ευρώπη δεν έχει αναφερθεί προς το παρόν η ανάπτυξη παρόμοιας βιομηχανικής μονάδας. Η αντίδραση της βιομεθανόλης με ισοβουτυλένιο προς παραγωγή μεθυλ-τερτιαρυ βουτυλαιθέρα (MTBE), το οποίο αποτελεί γνωστό βελτιωτικό της βενζίνης, είναι η κυριότερη εφαρμογή της βιομεθανόλης. Η διεργασία επιφέρει σημαντική βελτίωση στην κατανάλωση καυσίμου, ιδιαίτερα μετά την αντικατάσταση των προηγούμενων βελτιωτικών που περιείχαν μόλυβδο. Ενδεικτικά, η ποσότητα του MTBE στη σύγχρονη βενζίνη αυτοκίνησης κυμαίνεται σε ποσοστό έως και 20%.

γ) Διμεθυλαιθέρας

Η χρήση του διμεθυλαιθέρα (DME) ως καυσίμου (Fleisch, Meurer 1995) αναδείχθηκε πρόσφατα. Το DME αποτελεί πολύ ελκυστικό υποκατάστατο του ντίζελ, αφού περιέχει μεγαλύτερο αριθμό κετανίων, τα απαέρια της καύσης δεν περιέχουν τέφρα, ενώ οι εκπομπές NO_x παρουσιάζουν πολύ σημαντική μείωση σε σχέση με τις αντίστοιχες εκπομπές από το συμβατικό πετρέλαιο κίνησης. Το DME παράγεται μέσω αεριοποίησης της βιομάζας με επακόλουθη σύνθεση παρουσία οξυγόνου.

δ) Fischer-Tropsch ντίζελ

Η σύνθεση Fischer-Tropsch μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοκαυσίμων, όπως συμβαίνει με τα συνθετικά καύσιμα. Ανάλογα με την περίπτωση της βιομεθανόλης και του DME, μετά τη διεργασία της παραγωγής ντίζελ Fischer-Tropsch, λαμβάνει χώρα η αεριοποίηση της βιομάζας προς βιοαέριο και στη συνέχεια τα προϊόντα της αεριοποίησης υπόκεινται στη διεργασία της σύνθεσης.

ε) Βιοέλαιο

Το βιοέλαιο αποτελεί προϊόν θερμικής πυρόλυσης της βιομάζας και είναι μίγμα περισσότερων από τετρακοσίων οξυγονούχων οργανικών ενώσεων, όπως καρβονυλικών, καρβοξυλικών και φαινολικών. Η ακριβής σύσταση του βιοελαίου μεταβάλλεται σε συνάρτηση με την πρώτη ύλη παραγωγής του, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.2.

Πίνακας 1.2 Σύσταση (% κ.β.) διαφόρων τύπων βιοελαίου.

Συγκεντρώσεις (% κ.β.)	Πρώτη ύλη Βιοελαίου		
	Bagasse (κατάλοιπο επεξεργασίας σακχαροκάλαμου)	Πεύκο/Ελατο 53% ξυλεία + 47% φλοιός	Πεύκο/Ελατο 100% ξυλεία
Νερό	20.8	24.3	23.3
Λιγνίνη	23.5	24.9	24.7
Cellobiosan (C ₁₂ H ₂₀ O ₆)	-	1.9	2.3
Γλυοξάλη	2.2	1.9	2.3
Υδροξυακεταλδεύδη	10.2	10.2	9.4
Λεβογλουκοζάνη (C ₅ H ₁₀ O ₂)	3.0	6.3	7.3
Φορμαλδεύδη	3.4	3.0	3.4
Φορμικό οξύ	5.7	3.7	4.6
Οξικό οξύ	6.6	4.2	4.5
Ακετόλη	5.8	4.8	6.6

Οι ιδιότητες των υγρών βιοκαυσίμων που προαναφέρθηκαν, καθώς επίσης της βιοαιθανόλης και του ETBE (αιθυλ-τερτιαρυ-βουτυλαιθέρας) οι οποίες θα αναλυθούν σε ξεχωριστή παράγραφο, παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.3. Για σύγκριση, παρατίθενται οι ιδιότητες των συμβατικών καυσίμων αυτοκίνησης, ντίζελ και βενζίνης.

Πίνακας 1.3 Ιδιότητες διαφόρων υγρών καυσίμων [15]

ΚΑΥΣΙΜΑ	Βιοντίτζελ	Αιθανόλη	ETBE	Μεθανόλη	MTBE	DME	Fisch.-Tr. Ντίτζελ	Ντίτζελ	Βενζίνη
Χημικός Τύπος	Μεθυλ- εστέρες	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₉ - OC ₂ H ₅	CH ₃ OH	C ₄ H ₉ - OCH ₃	CH ₃ O CH ₃	Παραφίνες	C ₁₂ H ₂₆	C ₈ H ₁₈
M.B	296	46	102	32	88	46		185	114
Αριθμός Κετανίων	54	8		5		60	74	>45	8
Πυκνότητα (kg/l)*	0.88	0.8	0.74	0.79	0.74	0.67**	0.78	0.84	0.75
Χαμηλή θερμογόνος τιμή (MJ/kg)*	37.3	26.4	36	19.8	35.2	28.4	44	42.7	41.3
Χαμηλή θερμογόνος τιμή (MJ/l)*	32.8**	21.2	26.7	15.6	26	18.8	34.3	35.7	31
Στοιχ. λόγος (kg αέρα/kg καυσίμου)	12.3	9		6.5		9		14.53	14.7
Πιελεκτικότητα σε οξυγόνο (% κ.β.)	10.1	34	15.7	50	18.2	34.8	0.1	0.3	
Κινηματικό ιξώδες (mm ² /s)**	7.4	1.52		0.737		<1	3.57	4	
Θερμοκρασία ανάφλεξης (°C)	108	8.9		12	-30	-42	72	77	
Θερμοκρασία βρασμού (°C)		78	72	65	55.3	125			100
Θερμοκρασία αυτανάφλεξης (°C)		423		464	425	235		~300	
Αριθμός οκτανίων (Motor ON)		92	105	92	100				86
Τάση ατμών κατά Reid (kPa)*		16.5		31.7	57				75

*στοιχ. 15°C - **στοιχ. 20°C

στ) Βιοαιθανόλη

Ένα από τα βιοκαύσιμα που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι η βιοαιθανόλη [17], η οποία παράγεται από τη βιολογική επεξεργασία της βιομάζας. Αρχικά, η βιομάζα κατεργάζεται προκειμένου να μειωθεί ο όγκος της και να έρθει στην κατάλληλη μορφή για περαιτέρω επεξεργασία. Προστίθενται οξέα ή ένζυμα, έτσι ώστε να διασπαστούν οι κυτταρινικές ή οι ημικυτταρινικές αλυσίδες στα σάκχαρα από τα οποία αποτελούνται. Τα σάκχαρα υπόκεινται σε ζύμωση μέσω της προσθήκης βακτηρίων, μαγιάς ή άλλων μικρο-οργανισμών και η αιθανόλη, η οποία παραλαμβάνεται μετά από τα διάφορα στάδια διαχωρισμού, αποδίδεται προς χρήση.

Η χρήση της βιοαιθανόλης εντείνεται με την πάροδο του χρόνου και έχει ήδη επεκταθεί σε στρατηγικής σημασίας τομείς, όπως είναι ο ενεργειακός. Είναι γνωστό, ότι η αιθανόλη χρησιμοποιείται σε μίγματα με βενζίνη σε ποσοστά 10 και 85% (τα E10 και E85, αντίστοιχα), τα οποία περιέχουν 3.5% κ.β. οξυγόνο. Εναλλακτικά, αντί της άνυδρης αιθανόλης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί το προϊόν της αντίδρασης της αιθανόλης με το ισοβουτυλένιο, το λεγόμενο ETBE (Ethyl Tertiary Butyl Ether). Τα πλεονεκτήματα του τελευταίου είναι ότι διατηρεί τις ενεργειακές ιδιότητες της αιθανόλης, παρουσιάζει μικρότερη τάση ατμών οδηγώντας σε μείωση της αντίστοιχης του τελικού μίγματος και, επιπρόσθετα, χαρακτηρίζεται από παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες με αυτές της βενζίνης. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα του ETBE είναι ότι δεν παρουσιάζει τη δυσκολία της πλήρους απομάκρυνσης του νερού που εμφανίζει η αιθανόλη, η οποία σχηματίζει αζεοτροπικό μίγμα με το νερό σε ποσοστό της ίσο με 95%.

Δεδομένων των βελτιωμένων χαρακτηριστικών της απόδοσης και των εκπομπών του ETBE, η χρήση του ως καύσιμο, εναλλακτικά με το MTBE, θα ήταν προφανής. Ωστόσο, τα οικονομικά πλεονεκτήματα της μεθανόλης καθιστούν την παραγωγή του ETBE οικονομικά ασύμφορη, γεγονός το οποίο οδηγεί στην απαίτηση μείωσης της φορολογίας της αιθανόλης, προκειμένου να γίνουν εκμεταλλεύσιμα τα ανώτερα ποιοτικά χαρακτηριστικά του ETBE. Σε παγκόσμιο επίπεδο, η τάση που κυριαρχεί είναι η αύξηση του ποσοστού της αιθανόλης στην τροφοδοσία των κινητήρων εσωτερικής καύσης, γεγονός που ευνοείται από κατάλληλη νομοθεσία, όπως είναι η Ευρωπαϊκή Κοινοτική Οδηγία, η οποία ορίζει την αντικατάσταση του 5.75% του στόλου των οχημάτων με οχήματα κινούμενα με βάση τα βιοκαύσιμα [15]. Μια επιπρόσθετη χρήση της βιοαιθανόλης αφορά στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με χρήση της αιθανόλης είτε ως καύσιμο στις τουρμπίνες ατμού, είτε ως

καύσιμο σε δευτερεύουσα φάση για τη μείωση των οξειδίων του αζώτου (NO_x) κατά την παραγωγή ενέργειας με ορυκτά καύσιμα.

1.5 Η διεργασία παραγωγής ενέργειας από βιομάζα

Το Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Τμήματος Χημικών Μηχανικών έχει αναπτύξει μια νέα ολοκληρωμένη και αποδοτική διεργασία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα με ουσιαστικά μηδενικές εκπομπές ρύπων [18]. Στο Σχ. 1.5 παρουσιάζεται ένα γενικό σχεδιάγραμμα που περιγράφει την προτεινόμενη διεργασία.

Σχήμα 1.5 Ιδανικό σενάριο συμπαραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας με χρήση βιομάζας ως πρώτη ύλη [19, 20].

Σύμφωνα με αυτό, προβλέπεται η δημιουργία κέντρων εναλλακτικών μορφών ενέργειας (KEME), τα οποία θα τροφοδοτούνται με προϊόντα ενεργειακών καλλιεργειών, κατάλοιπα αγροτικών καλλιεργειών και βιομηχανιών ή ακόμη και τα οργανικά κλάσματα των αστικών αποβλήτων. Οι αστικοί οικισμοί θα εφοδιάζονται με ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα με χρήση των προϊόντων των KEME και παράλληλα το συγκοινωνιακό δίκτυο θα τροφοδοτείται με υδρογόνο και αιθανόλη. Το τελικό στερεό υπόλειμμα του KEME θα διοχετεύεται σαν εδαφοβελτιωτικό για την καλλιέργεια των ενεργειακών φυτών. Η αξιοποίηση της διεργασίας αυτής παρέχει σημαντικά πλεονεκτήματα που άπτονται της εθνικής οικονομίας, της στρατηγικής στον τομέα της ενέργειας οδηγώντας στην αυτοστηριζόμενη ανάπτυξη (sustainable development) και φυσικά του περιβάλλοντος.

Η συνολική διεργασία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα παριστάνεται αναλυτικά στο Σχ. 1.6. Το πρώτο μέρος της διεργασίας αφορά την παραγωγή της αιθανόλης από ζύμωση σακχάρων, τα οποία λαμβάνονται απευθείας από τη βιομάζα ή παράγονται από κυτταρινούχες πρώτες ύλες της βιομάζας ή από κάθε είδους κατάλληλη βιομάζα που να είναι υποπροϊόν ή κατάλοιπο βιομηχανιών μεταποίησης αγροτικών ή δασικών προϊόντων. Η αιθανόλη που παράγεται με ζύμωση εμπεριέχεται σε υδατικό διάλυμα με περιεκτικότητα 8-12%. Το υδατικό διάλυμα κατόπιν αποστάζεται έτσι ώστε η περιεκτικότητα σε αιθανόλη να ανέλθει στο 50-60%. Το μίγμα αυτό ικανοποιεί τη στοιχειομετρία της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό, χωρίς να απαιτείται κόστος επιπλέον εξοπλισμού, καθώς επίσης παροχής θερμότητας για την επίτευξη υψηλότερης καθαρότητας της αιθανόλης. Το υδατικό διάλυμα παρέχεται στη συνέχεια στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης, όπου αντιδρά σύμφωνα με την αντίδραση:

Ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό της αντίδρασης, όπως φαίνεται από τη στοιχειομετρία, είναι ότι το 50% του παραγόμενου υδρογόνου προέρχεται από το νερό, γεγονός το οποίο προσδίδει σημαντικά αυξημένη ενεργειακή απόδοση στη διεργασία, δεδομένου ότι το νερό λειτουργεί ως καύσιμο. Τα στερεά υπολείμματα της σακχαροποίησης-ζύμωσης τροφοδοτούνται σε αντιδραστήρα αναερόβιας χώνευσης για την παραγωγή βιοαερίου, το οποίο, όπως προαναφέρθηκε, είναι μίγμα μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα. Το βιοαέριο που παράγεται από τον αντιδραστήρα

$$\text{CH}_4 + \text{CO} \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO} \quad (12)$$

(στερεό υπόλειμμα) που απομένει από την αναερόβια χώνευση αποτελεί εξαιρετικό εδαφοβελτιωτικό. Οι αποδόσεις καλλιεργειών πατάτας, λαχανικών, φρούτων, ρυζιού καθώς επίσης σακχαροκάλαμου, αντιδρούν θετικά στη λίπανση με ίλη από αναερόβια χώνευση.

Το μίγμα που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα αναμόρφωσης του βιοαερίου, ενώνεται με το μίγμα εξόδου του αντιδραστήρα αναμόρφωσης της αιθανόλης, και το τελικό ρεύμα εισέρχεται στον αντιδραστήρα μετατόπισης του μονοξειδίου του άνθρακα με νερό. Εκεί, το υπολειπόμενο μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με το νερό σύμφωνα με την ακόλουθη στοιχειομετρία:

Η αντίδραση μετατόπισης λαμβάνει χώρα συνήθως σε δυο στάδια, ένα υψηλής και ένα χαμηλής θερμοκρασίας. Το αέριο μίγμα στην έξοδο του αντιδραστήρα μετατόπισης περιέχει κατά κύριο λόγο υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα και πολύ μικρές ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα. Αν το αέριο ρεύμα τροφοδοτεί στοιχείο καυσίμου τύπου PEM (Proton Exchange Membrane), τότε θα πρέπει να είναι απαλλαγμένο από το CO, το οποίο αποτελεί δηλητήριο για τα ηλεκτρόδια Pt. Για το λόγο αυτό, πριν την τελική χρήση των προϊόντων μπορεί να παρεμβάλλεται αντιδραστήρας, είτε εκλεκτικής οξείδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα προς διοξείδιο του άνθρακα:

είτε μεθανοποίησης, όπου πραγματοποιείται η ακόλουθη αντίδραση:

για την πλήρη απομάκρυνση του μονοξειδίου του άνθρακα.

1.6 Τα στοιχεία καυσίμου

Το αέριο ρεύμα που προκύπτει από τις παραπάνω διεργασίες, περιέχει κατά κύριο λόγο H₂ και CO₂. το τελευταίο μπορεί να απομακρυνθεί με χρήση κεραμικών ή

μεταλλικών μεμβρανών, στις οποίες έχει εναποτεθεί Pd [25] ή με χρήση ειδικών διατάξεων (PSA) [26]. Το υδρογόνο που παράγεται παρέχεται σε κατάλληλες διατάξεις, όπου οξειδώνεται ηλεκτροχημικά παρουσία αέρα με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Οι διατάξεις αυτές ονομάζονται κυψελίδες ή στοιχεία ή κελιά καυσίμου (Fuel Cells). Η λειτουργία ενός στοιχείου καυσίμου περιγράφεται σχηματικά στο Σχ. 1.7.

Σχήμα 1.7 Περιγραφή της αρχής λειτουργίας των στοιχείων καυσίμου [27].

1.6.1 Θερμοδυναμική των στοιχείων καυσίμου

Το ωφέλιμο έργο μιας αντίδρασης οξείδωσης ενός στοιχείου καυσίμου είναι περίπου ίσο με την $-\Delta G$, όταν προσεγγίζει την αντιστρεπτή διεργασία. Στην περίπτωση αυτή, το δυναμικό του κελιού πλησιάζει το αντιστρεπτό δυναμικό E_{rev} :

$$E_{rev} = \frac{\Delta G}{nF} \quad (1.7)$$

όπου n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην συνολική αντίδραση οξείδωσης (π.χ. $n = 2$ για την αντίδραση $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$) και

F : η σταθερά Faraday ($= 96485.3415 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Μία πολύ σημαντική παράμετρος της λειτουργίας των στοιχείων καυσίμου αποτελεί η υπέρταση (η), η οποία ορίζεται ως η διαφορά του αντιστρεπτού (ιδανικού) από το πραγματικό δυναμικό λειτουργίας του κελιού [28]:

$$\eta = E_{\text{rev}} - E \quad (1.8)$$

δηλαδή εκφράζει τη δυσκολία προσέγγισης της θερμοδυναμικά μέγιστης ενέργειας που θα μπορούσε να ληφθεί από την οξείδωση του καυσίμου. Η υπέρταση αποτελείται από τρεις συνιστώσες: την υπέρταση ενεργοποίησης ($\eta_{\text{ενερ}}$), την ωμική υπέρταση ($\eta_{\omega\mu}$) και την υπέρταση συγκέντρωσης ($\eta_{\text{συγκ}}$). Το άθροισμα των επιμέρους υπερτάσεων δίνει την ολική του συστήματος (η):

$$\eta = \eta_{\omega\mu} + \eta_{\text{ενερ}} + \eta_{\text{συγκ}} \quad (1.9)$$

Η υπέρταση ενεργοποίησης ($\eta_{\text{ενερ}}$) οφείλεται στην αργή ταχύτητα των ηλεκτροκαταλυτικών αντιδράσεων. Η ωμική υπέρταση εξαρτάται από την ωμική αντίσταση του ηλεκτρολύτη, το ανοδικό και καθοδικό ηλεκτρόδιο, καθώς επίσης την επαφή ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη. Για την ελαχιστοποίηση της ωμικής υπέρτασης απαιτείται η χρήση λεπτών και υψηλά αγωγίμων ηλεκτρολυτών, καθώς και υψηλά αγωγίμων ηλεκτροδίων σε καλή επαφή με τον ηλεκτρολύτη. Σε κάποιο σημείο του στοιχείου είναι δυνατό να παρουσιαστεί ένα έλλειμμα αντιδρώντων στα ηλεκτρόδια, λόγω της αδυναμίας του περιβάλλοντος υλικού να διατηρήσει σταθερή την σύσταση του αρχικού καυσίμου. Δημιουργείται με αυτό τον τρόπο μια διαφορά συγκεντρώσεως, που εκφράζεται ως υπέρταση συγκέντρωσης στο δυναμικό του στοιχείου καυσίμου.

Τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των στοιχείων καυσίμων, καθώς επίσης τα στάδια που κυριαρχούν τα διάφορα είδη υπέρτασης, δίνονται τυπικά υπό τη μορφή καμπύλων υπέρτασης (Σχ. 1.8), στο οποίο παριστάνεται το δυναμικό του στοιχείου σε συνάρτηση της πυκνότητας έντασης ρεύματος.

Σχήμα 1.8 Τυπικές καμπύλες πόλωσης στοιχείων καυσίμων [28].

Τυπικοί παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση του στοιχείου καυσίμου είναι η θερμοκρασία του, καθώς επίσης ο ρυθμός απομάκρυνσης του νερού από το ηλεκτρόδιο καθόδου. Η διαφορά μεταξύ του ιδανικού και του πραγματικού δυναμικού αντιπροσωπεύει τις απώλειες του καυσίμου προς θερμότητα. Το ιδανικό δυναμικό του στοιχείου καυσίμου αντιστοιχεί στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, η τιμή του οποίου είναι σταθερή και ίση με 1.18 Volt, στην περίπτωση όπου το H_2 αντιδρά με το O_2 προς παραγωγή αερίου H_2O . Η αύξηση του ρεύματος στο κύκλωμα οδηγεί σε πτώση του δυναμικού, λόγω της ηλεκτρικής αντίστασης του στοιχείου, της ανεπαρκούς μεταφοράς μάζας των αερίων και του μειωμένου ρυθμού αντίδρασης. Η μείωση του δυναμικού ισοδυναμεί με μειωμένη απόδοση του στοιχείου καυσίμου, με αποτέλεσμα να απαιτείται χαμηλό φορτίο για αύξηση της απόδοσής του. Η λειτουργία υπό χαμηλό φορτίο επιτυγχάνεται με αύξηση της συστοιχίας του στοιχείου καυσίμου, η οποία έχει ωστόσο επιπτώσεις στο συνολικό μέγεθος, στο βάρος και στο κόστος της διεργασίας [28].

1.6.2 Τύποι στοιχείων καυσίμου

α) Αλκαλικά στοιχεία καυσίμου

Υπάρχουν διάφοροι τύποι στοιχείων καυσίμου [29]. Τα πρώτα στοιχεία καυσίμου που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα λεγόμενα αλκαλικά στοιχεία καυσίμου (Alkali Fuel Cells). Η τροφοδοσία τους αποτελείται από καθαρά αέρια H_2 και O_2 υπό πίεση, ενώ γενικά χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα υδροξειδίου (κυρίως KOH) ως ηλεκτρολύτης. Η απόδοση των αλκαλικών στοιχείων είναι 70% περίπου σε θερμοκρασίες λειτουργίας από 150 έως 200°C. Η δυναμικότητά τους κυμαίνεται μεταξύ 300 W και 5 kW.

Τα αλκαλικά στοιχεία χρησιμοποιήθηκαν στις αποστολές των διαστημικών λεωφορείων Apollo για την παροχή ποσίου νερού και ηλεκτρικής ενέργειας. Ωστόσο, το γεγονός ότι απαιτούν καθαρό υδρογόνο υπό πίεση στην τροφοδοσία, καθώς επίσης ηλεκτρόδια Pt, δεν καθιστά ελκυστική την εκτεταμένη χρήση τους. Επιπλέον, ενέχουν μεγαλύτερο κίνδυνο σε σχέση με τα άλλα στοιχεία καυσίμου, λόγω των επικίνδυνων υγρών που περιέχουν.

β) Στοιχεία καυσίμου τηγμένου άλατος

Τα στοιχεία καυσίμου τηγμένου άλατος (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC) χρησιμοποιούν ανθρακικά άλατα (νατρίου ή μαγνησίου) ως ηλεκτρολύτες. Η απόδοσή τους κυμαίνεται μεταξύ 60 και 80%, ενώ η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι περίπου 650°C, η υψηλή τιμή της οποίας ελαχιστοποιεί το φαινόμενο της δηλητηρίασης των ηλεκτροδίων από το CO. Επιπλέον, η θερμότητα που εκλύεται μπορεί να ανακτηθεί προκειμένου να χρησιμοποιηθεί προς παραγωγή επιπλέον ηλεκτρικής ενέργειας. Συνήθως, χρησιμοποιείται Ni στα ηλεκτρόδια του στοιχείου, γεγονός που οδηγεί σε μειωμένο κόστος της διεργασίας σε σχέση με τη χρήση ηλεκτροδίων Pt.

Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας των στοιχείων καυσίμου τηγμένου άλατος συνεπάγεται την αύξηση του κόστους, λόγω των αντίστοιχων υλικών που απαιτούνται. Για τον ίδιο λόγο, συνήθως αποφεύγεται ο σχεδιασμός τους για χρήση σε οικιακά συστήματα παραγωγής ενέργειας για λόγους ασφαλείας. Επιπλέον, η χρήση ανθρακικών ιόντων από τον ηλεκτρολύτη στις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, απαιτεί την εισαγωγή CO_2 για αναπλήρωση των ιόντων αυτών, γεγονός που αυξάνει την πολυπλοκότητα του συστήματος. Σήμερα, έχουν κατασκευαστεί μονάδες

δυναμικότητας έως 2 MW, ενώ έχουν σχεδιαστεί και βρίσκονται υπό κατασκευή μονάδες έως 100 MW.

γ) Στοιχεία καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη

Τα στοιχεία καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη χρησιμοποιούν κεραμικά υλικά, όπως οξείδιο του Zr, του Ca ή YSZ, ως ηλεκτρολύτη. Η απόδοσή τους είναι περίπου 60% και η θερμοκρασία λειτουργίας κυμαίνεται στους 1000°C περίπου. Τα στοιχεία αυτού του τύπου έχουν συνήθως ονομαστική ισχύς 100 kW. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που απαιτείται, μπορεί να αποφευχθεί η χρήση αναμορφωτή στο καύσιμο-φορέα του H₂, ενώ η θερμότητα που εκλύεται μπορεί να ανακτηθεί για περαιτέρω παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και σε αυτή την περίπτωση. Τα κυριότερα μειονεκτήματα των στοιχείων αυτών είναι, αφενός η πολύ υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, η οποία οδηγεί σε αύξηση του κόστους και του μεγέθους των αντίστοιχων συστημάτων και αφετέρου η πιθανότητα θραύσης του κεραμικού ηλεκτρολύτη, με συνέπεια την καταστροφή του στοιχείου.

δ) Στοιχεία καυσίμου φωσφορικού οξέος

Τα στοιχεία αυτού του τύπου χρησιμοποιούν φωσφορικό οξύ ως ηλεκτρολύτη. Η απόδοσή τους κυμαίνεται μεταξύ 40-80% με θερμοκρασίες λειτουργίας στην περιοχή 150-200°C. Τα υπάρχοντα στοιχεία έχουν δυναμικότητα από 200kW έως 11MW. Τα στοιχεία φωσφορικού οξέος μπορούν να λειτουργήσουν μέχρι 1.5% περιεκτικότητα καυσίμου σε CO, γεγονός που αυξάνει το εύρος των καυσίμων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Το κόστος των στοιχείων αυτών έγκειται στη χρήση των ηλεκτροδίων Pt και στα υλικά, τα οποία θα πρέπει να είναι ανθεκτικά στο διαβρωτικό περιβάλλον.

ε) Στοιχεία καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων

Τα τελευταία χρόνια, η έρευνα έχει επικεντρωθεί διεθνώς στα στοιχεία καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Σε αυτού του τύπου τα στοιχεία, τα οποία είναι ευρέως γνωστά ως PEM (Proton Exchange Membrane), πρωτόνια από το καύσιμο διέρχονται μέσω μιας ημιπερατής μεμβράνης πολυμερούς και αντιδρούν με το οξυγόνο. Η απόδοσή τους κυμαίνεται μεταξύ 40 και 50%, ενώ η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι 80°C.

Τα στοιχεία αυτά είναι ιδιαίτερα διαδεδομένα και έχουν ήδη εφαρμοστεί σε αυτοκίνητα, λεωφορεία και οικιακές εφαρμογές, ενώ πολλές εταιρίες παράγουν εμπορικά συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Το κόστος των μονάδων αυτών έγκειται τόσο στα ηλεκτρόδια ευγενών μετάλλων, όσο και στη μεμβράνη πολυμερούς που χρησιμοποιείται κατά κόρον (*Nafion*[®] του οίκου DuPont).

1.6.3 Πλεονεκτήματα στοιχείων καυσίμου

Τα στοιχεία καυσίμων παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα. Καταρχήν, όπως έχει αποδειχθεί, είναι πολύ αξιόπιστα δεδομένου ότι έχουν μεγάλους χρόνους λειτουργίας χωρίς να απαιτείται ιδιαίτερη συντήρηση. Επιπλέον, μπορούν να λειτουργούν συνεχώς και να προσαρμόζονται πολύ γρήγορα στις απαιτήσεις της ζήτησης σε ηλεκτρική ενέργεια, ενώ ταυτόχρονα παράγουν συνεχές ρεύμα μεγάλης σταθερότητας, κάτι που είναι πολύ σημαντικό σε ευαίσθητους τομείς, όπως στη μικροηλεκτρονική. Επίσης, τα στοιχεία καυσίμων είναι απολύτως φιλικά προς το περιβάλλον, καθώς οι εκπομπές τους αποτελούνται από νερό και CO₂, τα οποία, όπως περιγράφεται στη συνέχεια, ανακυκλώνονται μέσω των περιβαλλοντικών διεργασιών που οδηγούν στην παραγωγή βιομάζας.

Σχήμα 1.9 Σύγκριση εκπομπών ρύπων από μια τυπική μονάδα παραγωγής ενέργειας και μια αντίστοιχη μονάδα με χρήση στοιχείου καυσίμου [30].

Στο Σχ. 1.9 παρουσιάζονται συγκριτικά οι εκπομπές από ένα κοινό σταθμό παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας των ΗΠΑ και ένα σταθμό που λειτουργεί με το εμπορικό στοιχείο PC25 (200kW, φωσφορικού οξέος) με τροφοδοσία φυσικού αερίου [30]. Τα αποτελέσματα αφορούν τη λειτουργία για περίοδο ενός χρόνου και φανερώνουν ότι η χρήση των στοιχείων καυσίμου οδηγεί σε δραστική μείωση των εκπεμπόμενων ατμοσφαιρικών ρύπων και του CO₂.

Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό των στοιχείων καυσίμου είναι η αθόρυβη λειτουργία τους, σε τέτοιο βαθμό ώστε να μπορούν να τοποθετούνται σε κοντινές αποστάσεις από οικισμούς (Σχ. 1.10).

Σχήμα 1.10 Συγκριτικό δείγμα εκπομπής θορύβων από στοιχείο καυσίμου [29].

Τέλος, πολύ σημαντική είναι η απόδοση των κελιών καυσίμου όσον αφορά στην εκμετάλλευση των υλικών τροφοδοσίας σε ποσοστό μέχρι και 40%, ενώ η επιπλέον εκμετάλλευση των μεγάλων ποσοτήτων θερμότητας που παράγονται κατά τη διεργασία, μπορεί να οδηγήσει σε συνολική απόδοση ίση με 90% (Σχ. 1.11).

Σχήμα 1.11 Συγκριτικό διάγραμμα της απόδοσης των στοιχείων καυσίμου σε σχέση με άλλες διατάξεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας [30].

Ο βαθμός απόδοσης των στοιχείων καυσίμου προσεγγίζει το 70% της θερμότητας που αντιστοιχεί στην καύση του υδρογόνου· είναι δηλαδή υπερδιπλάσιος του αντίστοιχου βαθμού απόδοσης των θερμικών μηχανών που υπόκεινται σε θερμοδυναμικούς περιορισμούς. Οι πιο κατάλληλες κυψέλες καυσίμου για την παρούσα εφαρμογή είναι αυτές του φωσφορικού οξέος (PAFC) και της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM).

1.6.4 Έρευνα και ανάπτυξη των στοιχείων καυσίμου στην Ελλάδα

Κλείνοντας την παρένθεση σχετικά με τα στοιχεία καυσίμου, είναι απαραίτητο να αναφερθεί κανείς στην έρευνα που βρίσκεται σε εξέλιξη στον ελληνικό χώρο. Τα τελευταία χρόνια, η Ελλάδα, και ειδικά η Πάτρα, έχει αναδειχθεί σε πυρήνα καινοτομιών στην τεχνολογία των στοιχείων καυσίμου. Κέντρα της συνεχούς έρευνας είναι το Πανεπιστήμιο Πατρών, το Ερευνητικό Ινστιτούτο Χημικής Μηχανικής και Χημικών Διεργασιών Υψηλής Θερμοκρασίας (ΕΙΧΗΜΥΘ) και το Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας. Το Εργαστήριο Ηλεκτροχημικών Διεργασιών του Πανεπιστημίου Πατρών [31, 38] είναι πρωτοπόρος στη έρευνα και έχει μεγάλη συνεισφορά, τόσο στην ανάπτυξη των στοιχείων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, όσο και στη μελέτη των φαινομένων που επηρεάζουν τη λειτουργία τους. Η ανάπτυξη

των λεγόμενων τριόδων στοιχείων καυσίμου αποτελεί σημαντική εξέλιξη, δεδομένου ότι επιτυγχάνεται υψηλότερη απόδοση από τα υπάρχοντα στοιχεία [39].

Στο ΕΙΧΗΜΥΘ πραγματοποιείται σημαντική έρευνα όσον αφορά στη βελτίωση των στοιχείων καυσίμου PEM, σε συνεργασία τόσο με το τμήμα Χημικών Μηχανικών του Παν. Πατρών, όσο και με το τμήμα Χημείας του Παν. Πατρών [40-43]. Μελετάται η ανάπτυξη καινοτόμων υλικών στα ηλεκτρόδια των στοιχείων και παράλληλα γίνεται προσπάθεια ανάπτυξης ανθεκτικών και αποτελεσματικών μεμβρανών, με σκοπό την αύξηση της απόδοσης των στοιχείων αυτών σε συνδυασμό με τη μείωση του κόστους.

Το Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας με την ερευνητική ομάδα του καθηγητή κ. Τσιακάρα διεξάγει επίσης συστηματική μελέτη των στοιχείων καυσίμου τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πειραματικό επίπεδο, η οποία έχει επικεντρωθεί στα στοιχεία καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη. Παράλληλα, πραγματοποιείται έρευνα στην ανάπτυξη των στοιχείων καυσίμου αιθανόλης (Direct Ethanol Fuel Cell) προκειμένου να περιοριστεί η διεργασία της παραγωγής υδρογόνου στο ηλεκτροχημικό στοιχείο [44-48].

1.7 Πλεονεκτήματα της διεργασίας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα

Ένα από τα σπουδαιότερα χαρακτηριστικά της διεργασίας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα είναι η δυνατότητα της χρήσης των ενδιάμεσων προϊόντων, βιοαιθανόλης ή/και υδρογόνου, ως καύσιμα σε οχήματα εφοδιασμένα με στοιχεία καυσίμου. Τέτοια οχήματα αναπτύσσονται από όλους τους κατασκευαστές, κυκλοφορούν σήμερα σε πιλοτική κλίμακα και αναμένεται να μουν στο στάδιο της παραγωγής σε βραχυπρόθεσμο ορίζοντα. Η ευρεία χρήση τους θα οδηγήσει σε σημαντική ανάπτυξη της τεχνολογίας και μείωση του κόστους των στοιχείων καυσίμου. Αυτό με τη σειρά του θα καταστήσει περισσότερο συμφέρουσα την προτεινόμενη διεργασία ως προς το πάγιο κόστος εγκατάστασης. Επιπλέον, θα επιτρέψει την εγκατάσταση μεγαλύτερων μονάδων παρέχοντας ευελιξία ως προς το μίγμα των παραγόμενων προϊόντων ανάλογα με τις εκάστοτε ανάγκες της αγοράς.

Από τα παραπάνω, καθίσταται σαφές ότι η διεργασία παραγωγής ενέργειας από βιομάζα παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα, τα οποία είναι τα εξής:

1. Η ενεργειακή απόδοση είναι ιδιαίτερα υψηλή διότι:
 - χρησιμοποιείται μεγάλο ποσοστό της βιομάζας στα στάδια της παραγωγής της βιοαιθανόλης και της βιομάζας
 - η απόδοση των στοιχείων καυσίμου είναι υπερδιπλάσια αυτής των συμβατικών θερμικών συστημάτων ηλεκτροπαραγωγής
 - δεν απαιτείται ο πλήρης διαχωρισμός της αιθανόλης από το υδατικό διάλυμα, παρά μόνο μέχρι το επίπεδο του 55%, ενώ η απαιτούμενη ενέργεια για το διαχωρισμό παρέχεται από άλλα στάδια της διεργασίας.
2. Υπάρχει πλήρως κλειστό ισοζύγιο άνθρακα. Οι επιπλέον εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, αερίου που συνεισφέρει σε πολύ μεγάλο βαθμό στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, είναι μηδενικές.
3. Δεν παράγεται κανένας ρύπος στη διεργασία, όπως CO, NO_x, SO₂ ή πτητικές οργανικές ενώσεις, οι οποίες παράγονται σε όλες τις άλλες διεργασίες ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας.
4. Η διεργασία μπορεί να λειτουργήσει εξίσου αποδοτικά σε μικρές και μεγάλες εφαρμογές, αφού τα στοιχεία καυσίμου έχουν την ίδια απόδοση ανεξάρτητα από την κλίμακα της εφαρμογής.
5. Στα πλαίσια της προτεινόμενης διεργασίας παράγεται καύσιμο (βιοαιθανόλη) που μπορεί εύκολα να μεταφέρεται σε απομακρυσμένες περιοχές (π.χ. νησιά), στις οποίες η παραγωγή ενέργειας ενέχει μεγάλο κόστος. Επιπρόσθετα, η συλλογή και επεξεργασία της βιομάζας είναι δυνατόν να πραγματοποιείται σε πολλά διαφορετικά μέρη και στη συνέχεια να συλλέγεται η βιοαιθανόλη σε κεντρικό σημείο για απόσταξη και αναμόρφωση.
6. Η αναπτυχθείσα τεχνολογία λόγω της μηδενικής εκπομπής ρύπων, είναι ιδιαίτερα πλεονεκτική σε περιβαλλοντικά ευαίσθητες περιοχές, όπως είναι τα αστικά κέντρα.

1.8 Βιβλιογραφία

- [1] International Energy Association, “*World Energy Outlook 2003*”.
- [2] Environmental Protection Agency.
- [3] WTRG: “*Oil Price History and Analysis*” www.wtrg.com/prices.htm.
- [4] British Petrol, “*BP Statistical Review of world Energy 2004*”.
- [5] *Middle East Economic Survey*, 46:16, 2003.
- [6] *The Oil and Gas Journal*, **101**, No. 5 (2003).
- [7] Energy Information Administration, U.S Department of Energy, “*World Oil Market and Oil Price Chronologies: 1970 – 2003*”.
www.eia.doe.gov/emeu/cabs/chron.html.
- [8] Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας: “*Guides for Air Quality*” (Γενεύη 1997)
<http://www.who.int/peh/>.
- [9] DOE “*Discovering the processes of Acid Rain*”
http://www.er.doe.gov/Sub/Accomplishments/Decades_Discovery/97.html.
- [10] National Atmospheric Deposition Program, <http://nadp.sws.uiuc.edu/>.
- [11] National Center for Atmospheric Research, “*The Greenhouse effect*”.
- [12] “*Climate Change: Causes, Effects, and Solutions*” John T. Hardy, John Wiley & Sons Ltd., 2003.
- [13] Environmental Protection Agency, *Global Warming*,
<http://yosemite.epa.gov/oar/globalwarming.nsf/>.
- [14] Environmental Protection Agency, *Global Warming-Climate*
<http://yosemite.epa.gov/oar/globalwarming.nsf/content/ClimateTrendsTemperature.html>.
- [15] Directive 2003/30/EC of the European Parliament and of the council of 8 May 2003 *on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport*.
- [16] “*Stationary applications of liquid biofuels*” Final Report, D. Chiaramonti, EC project BIOENERGY, Contract No NNE5-PTA-2002-006.
- [17] “*Handbook on Bioethanol: Production and Utilization*” ed. C. E. Wyman, Taylor & Francis Pub., 1996.
- [18] “*Process for the production of Hydrogen and electrical energy from reforming of bio-ethanol*” US Patents No: US 6, 605, 376 B2, X. Verykios (2003).

- [19] Ξ.Ε. Βερύκιος, Ι.Κ. Κονταρίδης και Δ.Κ. Λυγούρας, 2^ο Συνέδριο ‘*Η εφαρμογή των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας*’, Αθήνα, 19-21 Μαρτίου **2001**, Πρακτικά συνεδρίου σελ. 403-408.
- [20] Δ.Κ. Λυγούρας και Ξ.Ε. Βερύκιος, Renewable Energy Sources for Islands, Tourism and Desalination, 26-28 May **2003**, Crete, proceedings pp 431-438.
- [21] Z.Zhang and X.E. Verykios, *Appl. Cata. A*, **138** (1996) 109.
- [22] X.E. Verykios, *Int. J. Hydr. En.*, **28** (2003) 1045.
- [23] V.A. Tsipouriari and X.E. Verykios, *Catal. Today*, **64** (2001) 83.
- [24] Z.L. Zhang and X.E. Verykios "*A stable and active nickel catalyst for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas*", European Patent Application 94600005.6-2104/13.07.94.
- [25] Johnson-Matthey, Hydrogen Purification, www.jmgpt.com.
- [26] UOP PSA Systems, www.uop.com.
- [27] A. G. Stefanopoulou “*Mechatronics in Fuel Cell Systems*”, IFAC, 2004.
- [28] “*Fuel Cells Systems Explained*” Larminie J., Dicks A., John Wiley and Sons Ed., 2003.
- [29] “*Overview of fuel cell technology*” <http://fuelcells.si.edu>.
- [30] United Technologies Company- Fuel cells, “*Performance of the P25 Fuel Cell*” www.utcfuelcells.com.
- [31] I.V. Yentekakis and C.G Vayenas, *J. Electr. Soc.*, **136** (1989) 996.
- [32] C.G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis and S. G. Neophytides, *Sol. St. Ionics*, **53-56** (1992) 97.
- [33] C. G. Vayenas and S. Bebelis, *Catal. Today*, **51** (1999) 581.
- [34] C.G. Vayenas, S. Brosda and C. Pliangos, *J. Catal.*, **216** (2002) 481.
- [35] I. Riess and C.G Vayenas, *Sol. St. Ionics*, **159** (2003) 313.
- [36] S. Balomenou (2003).
- [37] C. G. Vayenas, S. Brosda and C. Pliangos, *J. Catal.*, **216** (2003) 487.
- [38] A. Katsaounis, S. Balomenou. D. Tsiplakides, S. Brosda, S. Neophytides and C.G Vayenas, *Appl. Catal. B*, **56** (2005) 251.
- [39] European Patent application, PCT/GR03/00032, “*Triode fuel cell and battery and method for conducting exothermic chemical reactions*”, C.G Vayenas and
- [40] EC Project Apollon “*Development of low-cost high-efficiency PEM fuel cells*”, ENK5-CT-2001-00572.
- [41] S.G. Neophytides and A. Tripakis, *Can. J. Chem. Eng.*, **74** (1996) 719.

- [42] T. Ioannides and S. Neophytides, *J. Power Sources*, **91** (2000) 150.
- [43] S. Bebelis and S. Neophytides, *Sol. St. Ionics*, **152-153** (2002) 447.
- [44] P.H. Hung, P. Tsiakaras and M. Stoukides, *Sol. St. Ionics*, **77** (1995) 305.
- [45] C. Athanasiou, G. Mamelos, P. Tsiakaras and M. Stoukides, *Int. J. Ionics*, **2** (1996) 353.
- [46] W.J. Zhou, S.Q. Song, W.Z. Li, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Kontou, K. Poulitanitis and P. Tsiakaras, *Sol. State. Ionics*, **175** (2004) 797.
- [47] W.J. Zhou, S.Q. Song, W.Z. Li, Z.H. Zhou, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides and P. Tsiakaras, *J. Power Sources*, **140** (2005) 50.
- [48] S. Shong, G. Wang, W. Zhou, X. Zhao, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou and P. Tsiakaras, *J. Power Sources*, **141** (2005) 103.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΜΕ ΑΤΜΟ ΠΡΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

2.1 Εισαγωγή

Η διεργασία αναμόρφωσης της αιθανόλης λαμβάνει χώρα σε υψηλή θερμοκρασία προς παραγωγή αερίου σύνθεσης, δηλαδή μίγματος μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου:

Το CO αντιδρά περαιτέρω με ατμό (αντίδραση μετατόπισης):

και παράγει υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Οι αντιδράσεις αναμόρφωσης της αιθανόλης, καθώς και οι παράπλευρες αντιδράσεις που είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1 Οι πιθανές αντιδράσεις που μπορούν να πραγματοποιηθούν σε αντιδραστήρα αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό.

Αντιδράσεις	ΔH° (101.3 KPa, 298K) KJ/mol
<i>Αναμόρφωση αιθανόλης</i>	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightarrow 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2$	497.5
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{g})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2$	173.3
<i>Αφυδρογόνωση αιθανόλης</i>	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{g})} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}_{(\text{g})} + \text{H}_2$	68.5
<i>Αφυδάτωση αιθανόλης</i>	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{g})} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	45.3
<i>Διάσπαση αιθανόλης</i>	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{g})} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$	49.4
<i>Μετατόπιση</i>	
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41.1
<i>Αναμόρφωση ακεταλδεΐδης</i>	
$\text{CH}_3\text{COH}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightarrow 2 \text{CO} + 3 \text{H}_2$	187.1
<i>Διάσπαση ακεταλδεΐδης</i>	
$\text{CH}_3\text{COH}_{(\text{g})} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$	-19
<i>Εναπόθεση άνθρακα</i>	
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2$	74.9
$2 \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	-172.5
$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{κωκ}$	

Είναι προφανές, ότι η αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό είναι ισχυρά ενδόθερμη, με θερμοτονισμό στις συνθήκες αναφοράς 173.30 KJ/gmol. Αυτό σημαίνει ότι για την αναμόρφωση 1 mol αιθανόλης πρέπει να παρασχεθούν 173.30

KJ στον αντιδραστήρα, ενώ παράγονται 6 mol υδρογόνου. Συνεπώς, η ενέργεια που απαιτείται είναι 28.88 KJ ανά mol παραγόμενου υδρογόνου.

Η αντίδραση μετατόπισης (αντίδραση 2.2) συνήθως λαμβάνει χώρα παράλληλα με την αντίδραση αναμόρφωσης, ενώ οι συγκεντρώσεις του CO και CO₂ καθορίζονται από την ισορροπία της αντίδρασης. Για τη σχεδόν πλήρη μετατροπή του CO, το αέριο σύνθεσης αντιδρά περαιτέρω με ατμό σε χαμηλότερες θερμοκρασίες προκειμένου να μετατραπεί σε CO₂, παράγοντας ταυτόχρονα περισσότερη ποσότητα H₂. Για το λόγο αυτό, η αντίδραση διεξάγεται σε δύο στάδια με διαφορετικούς καταλύτες, στις θερμοκρασιακές περιοχές των 350-420°C και 220-250°C, αντίστοιχα. Για την εφαρμογή στην υψηλή θερμοκρασία συνήθως χρησιμοποιείται καταλύτης βασισμένος στο σίδηρο, ενώ στη χαμηλή θερμοκρασία επιλέγονται τα οξειδία του χαλκού και του ψευδαργύρου.

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αντίδραση της αναμόρφωσης της αιθανόλης, είναι απαραίτητη η παροχή μεγάλης ποσότητας θερμότητας στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης, έτσι ώστε να καλυφθεί η απαίτηση της ισχυρά ενδόθερμης αντίδρασης. Το γεγονός αυτό έχει οδηγήσει ένα μεγάλο μέρος της έρευνας στη μελέτη της μεταφοράς της θερμότητας από τον αντιδραστήρα της καύσης σε αυτόν της αναμόρφωσης. Το ζήτημα αυτό αποτελεί ένα από τα αντικείμενα της παρούσας διατριβής και εξετάζεται αναλυτικά σε επόμενο κεφάλαιο.

2.2 Θερμοδυναμική της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό

Η πιο συνηθισμένη τακτική που ακολουθείται σε διεργασίες αναμόρφωσης είναι η λειτουργία του συστήματος σε κατάλληλες συνθήκες προκειμένου αυτό να πλησιάζει τη θερμοδυναμική ισορροπία, επιτυγχάνοντας ταυτόχρονα τη μέγιστη απόδοση σε H₂. Λόγω της υψηλής ενδοθερμικότητας της αντίδρασης αναμόρφωσης, είναι αναμενόμενο η μέγιστη απόδοση σε υδρογόνο να υφίσταται σε υψηλές θερμοκρασίες. Η θερμοδυναμική διερεύνηση της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό έχει πραγματοποιηθεί στις θεμελιώδεις εργασίες των Garcia et al. [1] και Vasudena et al. [2].

Στη θερμοδυναμική μελέτη των Garcia μελετήθηκε σε πρώτη φάση η ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού των πιθανών προϊόντων ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και βρέθηκε ότι τα πιο πιθανά οξυγονούχα μόρια που κυριαρχούν στην ισορροπία είναι αυτά των CO, CO₂ και H₂O (Σχ. 2.1). Συνεπώς, θεωρήθηκε ότι στην

έξοδο του αντιδραστήρα βρίσκονται σε ισορροπία τα οξυγονούχα είδη που προαναφέρθηκαν, η αιθανόλη και το μεθάνιο, το οποίο παρουσιάζει τη μικρότερη ενέργεια Gibbs ανάμεσα στους υδρογονάνθρακες. Η απόδοση της αντίδρασης σε υδρογόνο γίνεται σημαντική σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 550K και αυξάνεται ραγδαία πάνω από τους 650K. Η αύξηση της απόδοσης του υδρογόνου επιτυγχάνεται επίσης με αύξηση του λόγου H_2O προς αιθανόλη στην τροφοδοσία και μείωση της πίεσης λειτουργίας. Τα αποτελέσματα της μελέτης των Garcia et al. φανερώνουν ότι οι συνθήκες λειτουργίας που απαιτούνται για τη μέγιστη παραγωγή H_2 είναι οι θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 650K και η ατμοσφαιρική πίεση.

Σχήμα 2.1 Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs των πιθανών οξυγονούχων προϊόντων σε συνάρτηση της θερμοκρασίας [1].

Επιπλέον, στην ίδια εργασία, μελετήθηκε η πιθανότητα εναπόθεσης άνθρακα με χρήση της μεθόδου της ελαχιστοποίησης της ενέργειας Gibbs και προέκυψαν τα αποτελέσματα του Σχ 2.2, στο οποίο παρουσιάζονται οι περιοχές σχηματισμού άνθρακα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης και του λόγου H_2O προς αιθανόλη. Όπως μπορεί να διαπιστωθεί, προκειμένου να αποφευχθούν οι αντιδράσεις σχηματισμού άνθρακα, απαιτούνται θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 650K σε συνδυασμό με λόγους τροφοδοσίας H_2O προς αιθανόλη μεγαλύτερους από τρία.

Η εργασία των Vasudena et al. [2] παρουσιάζει δύο καινοτομίες, εκ των οποίων η πρώτη συνίσταται στη μελέτη εννέα ενώσεων, σε σχέση με τις έξι που

εξετάστηκαν στην εργασία των Garcia et al, δεδομένου ότι προστέθηκε η ακεταλδεύδη (CH_3CHO) και το αιθυλένιο (C_2H_4), τα οποία αποτελούν προϊόντα των αντιδράσεων της αφυδρογόνωσης και της αφυδάτωσης της αιθανόλης, αντίστοιχα. Η δεύτερη καινοτομία αφορά τον υπολογισμό της θεωρητικής συγκέντρωσης του γραφιτικού άνθρακα που σχηματίζεται στην αντίδραση. Ο άνθρακας αυτός δεν επηρεάζει την ελεύθερη ενέργεια Gibbs του συστήματος επειδή είναι στοιχειακός και βρίσκεται σε στερεή κατάσταση, ενώ μπορεί να συμπεριληφθεί στον υπολογισμό της συνολικής ποσότητας άνθρακα του συστήματος. Ένα σημαντικό μειονέκτημα της εργασίας αυτής αποτελεί το γεγονός ότι οι λόγοι H_2O προς αιθανόλη στην τροφοδοσία που χρησιμοποιήθηκαν κυμαίνονταν μεταξύ 10 και 80.

Σχήμα 2.2 Περιοχή συνθηκών κάτω από τις οποίες μπορεί να εμφανιστεί στερεός άνθρακας στο σύστημα [1].

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν όσον αφορά τη δημιουργία του γραφιτικού άνθρακα ως συνάρτηση του λόγου H_2O προς αιθανόλη της τροφοδοσίας σε διάφορες θερμοκρασίες, παρουσιάζονται στο Σχ. 2.3. Παρατηρείται ότι σε χαμηλούς λόγους ατμού προς αιθανόλη, η εναπόθεση του άνθρακα πλησιάζει το ένα γραμμομόριο άνθρακα ανά γραμμομόριο αιθανόλης, σε αντίθεση με τη μικρή ποσότητα του άνθρακα που παρουσιάζουν οι Garcia, οι οποίοι αποδίδουν την παρουσία του στην

αντίδραση της διάσπασης του μονοξειδίου του άνθρακα σύμφωνα με τη στοιχειομετρία:

Από τις παραπάνω εργασίες, μπορεί να επισημανθεί ότι ο άνθρακας που δημιουργείται σε χαμηλούς μοριακούς λόγους ατμού προς αιθανόλη είναι κυρίως γραφιτικός, ενώ σε υψηλότερες αναλογίες, ο άνθρακας είναι πιθανό να προέρχεται από διαφορετικές αντιδράσεις.

Σχήμα 2.3 Mol άνθρακα ανά mol τροφοδοτούμενης αιθανόλης σε συνάρτηση του λόγου H_2O -αιθανόλης στην τροφοδοσία για διαφορετικές θερμοκρασίες [2].

Η εργασία των Fishtik et al. [3] παρουσιάζει μία πιο λεπτομερή παραμετρική θερμοδυναμική ανάλυση στις συνθήκες ισορροπίας του συστήματος, σύμφωνα με την οποία χρησιμοποιήθηκαν ομάδες στοιχειομετρικά ανεξάρτητων αντιδράσεων. Η

μέθοδος, παρά το γεγονός ότι έχει τη δυνατότητα να μελετούνται πολύπλοκα συστήματα, είναι πιθανό να οδηγήσει σε λανθασμένα συμπεράσματα λόγω του αυθαιρέτου της επιλογής των στοιχειωδών αντιδράσεων. Η αδυναμία αυτή μπορεί να ξεπεραστεί με χρήση των βασικών εξισώσεων της θερμοδυναμικής, τροποποιημένων κατάλληλα έτσι ώστε να οδηγούν με ασφάλεια στην επιλογή της κατάλληλης ομάδας των στοιχειομετρικά ανεξάρτητων αντιδράσεων, οι οποίες θα πληρούν βασικά θερμοδυναμικά κριτήρια. Η περαιτέρω επεξεργασία του συστήματος μέσω ανάλυσης ευαισθησίας οδηγεί στην εύρεση του κύριου αντιδρώντος του συστήματος σε κάθε περίπτωση. Η εφαρμογή της παραπάνω μεθόδου στη διεργασία αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό οδήγησε στην κατανομή προϊόντων που απεικονίζεται στο Σχ. 2.4 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Σχήμα 2.4 Σύσταση του μίγματος ισορροπίας στην αντίδραση της αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό σε συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης, όπου: $P = 1 \text{ bar}$, $\text{EtOH} = 1 \text{ mol}$, $\text{H}_2\text{O} = 3 \text{ mol}$ με ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs [3].

Παρατηρείται ότι η παραγωγή του υδρογόνου ξεκινά σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 450K, αυξάνεται απότομα πάνω από τους 650K και μεγιστοποιείται στους 1000K. Το κύριο προϊόν σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι το μόριο του CH_4 , η

παραγωγή του οποίου λαμβάνει χώρα ανταγωνιστικά ως προς το H_2 και μειώνεται σημαντικά με αύξηση της θερμοκρασίας φτάνοντας το 20% στους 1000K. Όσον αφορά τα οξυγονούχα μόρια, το CO εμφανίζεται πάνω από τους 700K και παρουσιάζει τάση προς αύξηση στους 1000K, ενώ η συγκέντρωση του CO_2 είναι περίπου σταθερή και παρουσιάζει ασθενές μέγιστο στους 750K. Αντίθετα, η ποσότητα του νερού μειώνεται συνεχώς με αύξηση της θερμοκρασίας και τείνει να μηδενιστεί στους 1000K.

Οι θερμοδυναμικές αναλύσεις που παρουσιάστηκαν μέχρι τώρα δεν περιλαμβάνουν το στάδιο της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στα στοιχεία καυσίμου, καθώς και τον τρόπο με τον οποίο αυτά επηρεάζονται από τις λειτουργικές παραμέτρους της αντίδρασης της αναμόρφωσης της αιθανόλης. Η πρώτη ολοκληρωμένη θερμοδυναμική ανάλυση, στην οποία εξετάστηκε η παράμετρος των στοιχείων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, δημοσιεύτηκε από τους Ioannides et al. [4]. Η θεωρούμενη διεργασία περιελάμβανε τα εξής στάδια σε σειρά: αντιδραστήρα αναμόρφωσης, αντιδραστήρα μετατόπισης του CO, αντιδραστήρα εκλεκτικής οξείδωσης του εναπομείναντος CO και τέλος, το στοιχείο καυσίμου. Μελετήθηκε η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στην απόδοση του υδρογόνου, και επιπλέον εξετάστηκε η περίπτωση της ανακύκλωσης της ποσότητας του υδρογόνου που εξέρχεται από το στοιχείο καυσίμου και η επίδρασή της στην παραγωγή θερμότητας από τον αντιδραστήρα αναμόρφωσης.

Οι Ioannides et al. [4] παρατήρησαν ότι η πιο σημαντική λειτουργική παράμετρος είναι ο μοριακός λόγος νερού προς αιθανόλη στην τροφοδοσία. Η αύξηση του λόγου πάνω από το στοιχειομετρικό, οδηγεί σε μείωση της απόδοσης ως προς υδρογόνο, λόγω της αυξημένης ενέργειας που απαιτείται για την εξάτμιση του νερού. Η χρήση του ρεύματος εξόδου του στοιχείου καυσίμου στην παραγωγή θερμότητας του αντιδραστήρα αναμόρφωσης προσδίδει ελαστικότητα στο παράθυρο των λειτουργικών συνθηκών της διεργασίας.

2.3 Καταλύτες αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό

Η αντίδραση της αναμόρφωσης της αιθανόλης παρουσιάζει ολοένα και μεγαλύτερο ενδιαφέρον, όπως αποδεικνύεται από τον αυξανόμενο αριθμό των ερευνητικών ομάδων που ασχολούνται με τη μελέτη της σε όλο τον κόσμο.

Ενδεικτική είναι η τάση που παρουσιάζει ο αριθμός των δημοσιεύσεων σε επιστημονικά περιοδικά, η οποία παρουσιάζεται στο Σχ. 2.5.

Σχήμα 2.5 Δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά με αντικείμενο την αναμόρφωση της αιθανόλης με ατμό για την παραγωγή υδρογόνου (εκδόσεις Elsevier B.V).

Οι πειραματικές μελέτες της αντίδρασης που μέχρι τώρα έχουν διεξαχθεί, συνίστανται στη χρήση υποστηριγμένων καταλυτών μετάλλων μεταπτώσεως. Τα κυριότερα μέταλλα που έχουν μελετηθεί είναι το Co, το Rh, το Pd και το Ni, τα οποία περιγράφονται αναλυτικά στη συνέχεια.

α) Καταλύτες κοβαλτίου (Co)

Οι καταλυτικές ιδιότητες του κοβαλτίου μελετήθηκαν από τους Haga et al. [5, 6]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματά τους, η δραστηριότητα των διαφόρων μεταλλικών φάσεων που μελετήθηκαν, ακολουθεί τη σειρά $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Rh} > \text{Pt}$, Ru, Cu, ενώ το μέγεθος των κρυσταλλιτών κοβαλτίου βρέθηκε ότι επηρεάζει δραστικά την εκλεκτικότητα ως προς την αναμόρφωση της αιθανόλης. Οι Kaddouri et al. [7] μελετώντας περαιτέρω τους καταλύτες κοβαλτίου, διαπίστωσαν ότι η εκλεκτικότητα των καταλυτών εξαρτάται τόσο από τη φύση του υποστρώματος, όσο και τη μέθοδο

παρασκευής τους (πρόδρομες ενώσεις, διαδικασία παρασκευής). Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι οι καταλύτες Co/SiO₂ και Co/Al₂O₃ που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel και υγρού εμποτισμού, αντίστοιχα, παρουσίασαν τη βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά.

Τα παραπάνω καταλυτικά συστήματα, καθώς επίσης ο καταλύτης Co/MgO, αποτέλεσαν αντικείμενο πρόσφατων μελετών από τους Batista et al. [8, 9]. Τα συμπεράσματά τους έδειξαν ότι οι συγκεκριμένοι καταλύτες αντιμετωπίζουν σημαντικό πρόβλημα απενεργοποίησης, δεδομένου ότι παρουσίασαν αυξημένη εναπόθεση άνθρακα έπειτα από εννέα ώρες έκθεσης στο ρεύμα της αντίδρασης. Μάλιστα, το φαινόμενο παρατηρήθηκε να είναι εντονότερο στην περίπτωση του καταλύτη που ήταν υποστηριγμένος σε Al₂O₃. Η χρήση του καταλύτη Co/ZnO μελετήθηκε από τους Llorca et al. [10-12], οι οποίοι κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι καταλύτες Co παρουσιάζουν οξύ πρόβλημα εναπόθεσης άνθρακα ανεξάρτητα από τη μέθοδο παρασκευής του καταλύτη. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης νατρίου στην καταλυτική επιφάνεια στο ποσοστό ενανθράκωσης και παρατηρήθηκε μείωση της δημιουργίας άνθρακα, χωρίς ωστόσο να περιγράφεται ο μηχανισμός της δράσης του νατρίου στην εξασθένηση των ανθρακικών ειδών.

β) Καταλύτες ροδίου (Rh)

Ένα από τα μέταλλα που έχει μελετηθεί εκτενώς στη διεργασία της αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό είναι το Rh. Οι Cavallaro et al. [13] πραγματοποίησαν διεξοδικές μελέτες της αντίδρασης παρουσία και απουσία οξυγόνου με χρήση καταλυτών Rh υποστηριγμένων σε Al₂O₃. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το Rh μπορεί να αποτελέσει ένα ιδιαίτερα ενεργό καταλύτη στις μονάδες αναμόρφωσης της αιθανόλης, σε υψηλές ωστόσο μεταλλικές φορτίσεις (πάνω από 5%). Επιπλέον, διαπιστώθηκε βελτίωση της ενεργότητας των καταλυτών Rh, η οποία επιτεύχθηκε με προσθήκη O₂ στα αντιδρώντα της διεργασίας. Οι συγγραφείς απέδωσαν τη συμπεριφορά αυτή στην καύση ενός ποσοστού του εναποτιθέμενου άνθρακα και στην παράλληλη οξείδωση του παραγόμενου CO προς CO₂. Η τελευταία αντίδραση λαμβάνει χώρα ανταγωνιστικά ως προς την Boudouard:

Η ίδια ερευνητική ομάδα μελέτησε επίσης τη χρήση βασικού υποστρώματος, όπως είναι το οξείδιο του μαγνησίου (MgO), στην ενεργότητα των καταλυτών Rh στην αντίδραση και παρατήρησε ότι οδηγεί αφ' ενός σε μείωση του ποσοστού ενανθράκωσης του καταλύτη, αλλά προκαλεί μειωμένη εκλεκτικότητα ως προς H_2 . Οι Aupretre et al. [14] παρουσιάζουν τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από πειράματα σε καταλύτες Rh υποστηριγμένους σε διαφορετικούς φορείς σε πρόσφατη δημοσίευση, στην οποία φαίνεται ότι η παραγωγή υδρογόνου στα προϊόντα της αντίδρασης ακολουθεί τη σειρά: $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2 > \text{CeO}_2\text{-ZrO}_2 > \text{ZrO}_2$. Στην περίπτωση του φορέα ZrO_2 , ο καταλύτης εμφανίζει εξαιρετικά χαμηλή απόδοση και σημαντική απενεργοποίηση σε σύντομο χρονικό διάστημα μετά την έκθεσή του στο μίγμα της αντίδρασης.

Παρόμοια καταλυτικά συστήματα μελέτησαν οι Breen et al. [15], οι οποίοι προκειμένου να συγκρίνουν την ενεργότητα των καταλυτών, χρησιμοποίησαν μέθοδο ανάλυσης στην οποία διαχωρίστηκε η μετατροπή της αιθανόλης σε χρήσιμη και σε ολική. Χρήσιμη μετατροπή είναι η μετατροπή της αιθανόλης που οδηγεί προς προϊόντα αναμόρφωσης, ενώ η ολική αναφέρεται στο σύνολο της αιθανόλης που έχει μετατραπεί. Όπως διαπιστώθηκε, οι καταλύτες Rh παρουσιάζουν την καλύτερη συμπεριφορά στις πειραματικές συνθήκες που μελετήθηκαν, ενώ τόσο ο καταλύτης $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$ όσο και ο $\text{Rh/CeO}_2\text{/ZrO}_2$ παρουσιάζονται ιδιαίτερα ενεργοί. Η συμπεριφορά του καταλύτη υποστηριγμένου στο Al_2O_3 αποδόθηκε στην υψηλή ενεργότητά του στην αντίδραση της αναμόρφωσης του αιθυλενίου, το οποίο αποτελεί κύριο παραπροϊόν της αναμόρφωσης της αιθανόλης. Στην περίπτωση του καταλύτη $\text{Rh/CeO}_2\text{/ZrO}_2$, τόσο ο ρυθμός αφυδάτωσης της αιθανόλης όσο και ο ρυθμός αναμόρφωσής της, κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα, με συνέπεια να αναμένεται ο σχηματισμός επιπλέον αιθυλενίου, το οποίο ροφάται στη μεταλλική επιφάνεια προκαλώντας τη δηλητηρίασή της.

Οι Diagne et al. [16, 17] ασχολήθηκαν με τη μελέτη καταλυτών Rh υποστηριγμένων σε $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Εξετάζοντας την επίδραση της αναλογίας $\text{CeO}_2\text{/ZrO}_2$ του φορέα στην καταλυτική ενεργότητα, οι συγγραφείς παρατήρησαν ότι η βέλτιστη τιμή της παραμέτρου αυτής είναι η μονάδα. Επίσης, βρέθηκε ότι ο λόγος CO/CO_2 στα προϊόντα της αντίδρασης επηρεάζεται από την αναλογία των δύο οξειδίων στο υπόστρωμα.

Η επίδραση του ατμού στο σχηματισμό και στη σταθερότητα επιφανειακών ειδών κατά τη ρόφηση αιθανόλης στο φορέα TiO_2 , καθώς και στον καταλύτη

Rh/TiO₂ μελετήθηκε από τους Rasko et al. [18] μέσω φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR). Διαπιστώθηκε ότι η παρουσία του νερού ενισχύει τη σταθεροποίηση των ισχυρά ροφημένων ειδών αιθανόλης στον καταλύτη, ενώ οδηγεί σε εξασθένηση των δεσμών των αιθοξικών ειδών που προκύπτουν από τη διάσπαση των ασθενώς ροφημένων ειδών στην καταλυτική επιφάνεια. Επιπλέον, σύμφωνα με το Rasko και τους συνεργάτες του, το υδρογόνο που παράγεται κάτω από τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, προέρχεται κατά κύριο λόγο από αφυδρογόνωση της αιθανόλης. Οι Wanat et al. [19] χρησιμοποίησαν καταλύτες Rh σε αντιδραστήρα καταλυτικού τοιχώματος σε πλακοειδή μορφή. Τα αποτελέσματα της εργασίας παρουσιάζονται ενθαρρυντικά όσον αφορά τη λειτουργία του αντιδραστήρα τοιχώματος, ωστόσο ο καταλύτης Rh παρουσίασε απενεργοποίηση έπειτα από εκατό ώρες αντίδρασης λόγω ενανθράκωσης, χωρίς να ήταν εφικτή η αναγέννησή του.

γ) Καταλύτες παλλαδίου (Pd)

Το παλλάδιο έχει επίσης μελετηθεί ως μεταλλική φάση για την κατάλυση της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό. Οι Goula et al. [20] μελέτησαν την επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία, ο χρόνος έκθεσης, η ταχύτητα χώρου και ο μοριακός λόγος των αντιδρώντων στην ενεργότητα ενός εμπορικού καταλύτη, του 5% Pd/Al₂O₃ στην αντίδραση. Παρατηρήθηκε ότι ο καταλύτης παρουσιάζει υψηλή ενεργότητα και σταθερότητα στις θερμοκρασίες των 650°C περίπου. Όσον αφορά την εναπόθεση άνθρακα, ο καταλύτης παρουσίασε σχετικά μικρή απενεργοποίηση σε λόγο ατμού προς αιθανόλη μικρότερο του στοιχειομετρικού (≈ 2.5).

δ) Καταλύτες νικελίου (Ni)

Οι καταλύτες νικελίου έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα στις διεργασίες αναμόρφωσης λόγω της υψηλής ενεργότητας που παρουσιάζουν και του κόστους του νικελίου, το οποίο είναι μερικές τάξεις μεγέθους χαμηλότερο συγκρινόμενο με αυτό των ευγενών μετάλλων. Συνήθως, το νικέλιο εναποτίθεται σε ένα φορέα μεγάλης επιφάνειας (τυπικά γ-Al₂O₃) και χρησιμοποιείται σε αντιδραστήρες στερεάς κλίνης υψηλής θερμοκρασίας. Η επιλογή αυτού του υλικού υποστήριξης έχει αναφερθεί και στην περίπτωση της αναμόρφωσης της αιθανόλης [21]. Το μειονέκτημα του καταλύτη είναι ότι προωθεί τις αντιδράσεις σχηματισμού άνθρακα στην επιφάνεια, κυρίως λόγω της οξύτητας της αλούμινας, η οποία καταλύει την αντίδραση της

αφυδάτωσης της αιθανόλης προς το αιθυλένιο· πρόδρομης ένωσης ανθρακικών πολυμερών. Για την αποφυγή του φαινομένου, οι Frusteri et al. [22-24] εναπόθεσαν το νικέλιο στο βασικό υπόστρωμα MgO, με αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού ενανθράκωσης.

Ένας διαφορετικός τρόπος βελτίωσης της συμπεριφοράς των καταλυτών νικελίου αποτελεί η προσθήκη ενός δεύτερου μετάλλου, όπως είναι ο χαλκός. Στην μελέτη αυτών των καταλυτικών συστημάτων πρωτοστάτησαν οι Marino et al. [25-27], οι οποίοι ανέπτυξαν καταλύτες τύπου Cu/Ni/K/γ-Al₂O₃ και παρατήρησαν ότι παρουσιάζουν σχετικά υψηλή ενεργότητα, σταθερότητα και εκλεκτικότητα ως προς υδρογόνο ότι στις θερμοκρασίες των 300°C και πίεση ίση με την ατμοσφαιρική. Ο χαλκός είναι η καταλυτικά ενεργή φάση, η δράση του νικελίου προκαλεί τη διάσπαση του δεσμού C-C, ενώ ο ρόλος του K είναι η εξουδετέρωση των όξινων κέντρων της αλούμινας, η οποία οδηγεί σε βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς. Οι Mirodatos et al. [28, 29] έχουν προτείνει ένα ιδιαίτερα αναλυτικό κινητικό μηχανισμό για την διεργασία, βασισμένοι στα πειραματικά αποτελέσματα που έλαβαν με χρήση καταλυτών Ni/Cu/γ-Al₂O₃. Μεγάλη έμφαση δόθηκε στην επίδραση της προσθήκης οξυγόνου στα αντιδρώντα και στις επιπτώσεις της στην εκλεκτικότητα του συστήματος και στην εναπόθεση άνθρακα. Οι συγγραφείς παρατήρησαν ότι το οξυγόνο εξουδετερώνει το μεθάνιο σε υψηλές θερμοκρασίες, αυξάνοντας τις αποδόσεις σε CO και CO₂, καθώς επίσης την εκλεκτικότητα ως προς H₂. Η τελευταία βρέθηκε ότι αυξάνεται με λόγο οξυγόνου προς αιθανόλη στην τροφοδοσία ίσο περίπου με 0.5, στα ίδιο επίπεδο με διπλασιασμό του λόγου. Ωστόσο, στην περίπτωση της προσθήκης επιπλέον νερού αυξάνεται σημαντικά η απαίτηση σε θερμότητα του συστήματος και παράλληλα μεγαλώνει ο όγκος του αντιδραστήρα.

2.4 Θεωρητική απόδοση της διεργασίας αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για την πραγματοποίηση της αντίδρασης της αιθανόλης με ατμό, είναι απαραίτητη η παροχή ποσότητας θερμότητας στον αντιδραστήρα. Η πιο σημαντική παράμετρος των συστημάτων παραγωγής υδρογόνου είναι η θερμική απόδοση, η οποία ορίζεται ως το πηλίκο της ενέργειας που παράγεται ως προς την ενέργεια που δαπανάται. Η απαιτούμενη θερμότητα προέρχεται από ένα μέρος της αιθανόλης το οποίο καίγεται και προσδίδει την απαιτούμενη ενέργεια

προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Ας θεωρήσουμε την διεργασία αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό, όπως παρουσιάζεται στο Σχ. 2.6.

Σχήμα 2.6 Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της διεργασίας αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό [30].

Ας υποθέσουμε ότι κλάσμα y του καυσίμου διοχετεύεται στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης και το υπόλοιπο $(1-y)$ εισέρχεται στον καυστήρα, όπου καιγόμενο δίνει τη θερμότητα της αντίδρασης. Η συνολική αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης έχει τη στοιχειομετρία του αθροίσματος των αντιδράσεων (2.5) και (2.6), δηλαδή είναι:

ενώ η αντίδραση καύσης της αιθανόλης παρουσιάζεται με την εξής στοιχειομετρία:

Η απόδοση της διεργασίας ως προς την παραγωγή υδρογόνου ορίζεται ως εξής:

$$\text{Απόδοση, } \eta(\%) = \frac{\text{Θερμότητα καύσης παραγόμενου υδρογόνου}}{\text{Θερμότητα καύσης καταναλωθέντος καυσίμου}} \times 100 \quad (2.7)$$

Είναι προφανές, ότι η απόδοση της διεργασίας γίνεται βέλτιστη όταν μεγιστοποιείται η ποσότητα του παραγόμενου υδρογόνου. Αυτό συμβαίνει όταν επιτυγχάνεται

θερμική ουδετερότητα, όταν δηλαδή η θερμότητα που παράγεται από την καύση του καυσίμου είναι ίση με τη θερμότητα που καταναλώνεται από την ενδόθερμη αντίδραση αναμόρφωσης.

Ο θερμοτονισμός της αντίδρασης αναμόρφωσης $\Delta H_{r,αναμ}$ σε πρότυπες συνθήκες (298K, 1bar) δίνεται συναρτήσει των θερμοτονισμών σχηματισμού (ΔH_f) των ενώσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση, ως εξής:

$$\Delta H_{r,αναμ} = 6 \Delta H_{f,H_2} + 2 \Delta H_{f,CO_2} - \Delta H_{f,EtOH(l)} - 3 \Delta H_{f,H_2O(l)} \quad (2.8)$$

όπου ο δείκτης “l” αναφέρεται στην υγρή κατάσταση του νερού και της αιθανόλης στις πρότυπες συνθήκες. Η χρήση του νερού στην υγρή φάση πραγματοποιήθηκε για το συνυπολογισμό της ενθαλπίας που απαιτείται για την αύξηση της θερμοκρασίας των αντιδρώντων μέχρι τη θερμοκρασία όπου πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις αναμόρφωσης. Αντίθετα, το νερό που λαμβάνεται ως προϊόν θεωρείται ότι βρίσκεται στην αέρια κατάσταση. Με άλλα λόγια, πρέπει να δαπανηθεί θερμότητα προκειμένου να παραχθεί ατμός, χωρίς αυτή να ανακυκλώνεται από συμπύκνωση επιπλέον ατμού [31]. Με χρήση κατάλληλων θερμοδυναμικών πινάκων [32] βρίσκονται οι θερμότητες σχηματισμού των ενώσεων και υπολογίζεται ο θερμοτονισμός της αντίδρασης αναμόρφωσης

$$\Delta H_{r,αναμ} = 83.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2.9)$$

Στη συνέχεια, υπολογίζεται ο θερμοτονισμός της καύσης της αιθανόλης στις πρότυπες συνθήκες ($\Delta H_{r,καύση}$), ως εξής:

$$\Delta H_{r,καύση} = 2 \Delta H_{f,CO_2} - \Delta H_{f,EtOH(l)} - 3 \Delta H_{f,H_2O(g)} \quad (2.10)$$

Ο θερμοτονισμός της αντίδρασης καύσης της αιθανόλης είναι:

$$\Delta H_{r,καύσης} = -293.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2.11)$$

Σύμφωνα με τις υποθέσεις που προαναφέρθηκαν για τον υπολογισμό της μέγιστης απόδοσης ως προς υδρογόνο, θα πρέπει να ισχύει η συνθήκη:

$$y \Delta H_{r, \text{αναμ}} = (1-y) \Delta H_{r, \text{καύσης}} \quad (2.12)$$

η οποία με τις τιμές (2.9) και (2.11) δίνει την ακόλουθη τιμή για το κλάσμα y :

$$y = 0.78 \quad (2.13)$$

Η θερμότητα καύσης του H_2 , είναι η εξής:

$$\Delta H_{\text{καύσης } H_2} = \Delta H_{f, H_2O (g)} = -57.8 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad (2.14)$$

Άρα, το παραγόμενο υδρογόνο, όπως προκύπτει από την στοιχειομετρία της αντίδρασης (2.5) και τις τιμές (2.13) και (2.14), απελευθερώνει κατά την καύση του την ακόλουθη θερμότητα:

$$6 y \Delta H_{\text{καύσης } H_2} = 270.5 \text{ kcal} \quad (2.15)$$

Κατά συνέπεια, η μέγιστη απόδοση της αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό, όπως ορίστηκε από την εξίσωση (2.7), σε συνδυασμό με τις τιμές (2.10) και (2.15), είναι:

$$\text{Απόδοση, } \eta (\%) = 92.26 \% \quad (2.16)$$

Η πιο διαδεδομένη βιομηχανική μέθοδος παραγωγής υδρογόνου βασίζεται στην διεργασία αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό, της οποίας η θεωρητική απόδοση είναι 91.7% [30]. Συγκρίνοντας της τιμή αυτή με την τιμή (2.16) παρατηρείται ότι η απόδοση της διεργασίας αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό είναι ελαφρά υψηλότερη, γεγονός που υποδεικνύει ότι η διεργασία αυτή αποτελεί ιδιαίτερα υποσχόμενη λύση για την παραγωγή υδρογόνου και ενέργειας από ανανεώσιμες πρώτες ύλες.

2.5 Στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής

Από τα στοιχεία που αναλύθηκαν στο κεφάλαιο αυτό, γίνονται αντιληπτά τα ακόλουθα:

1. Η αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό είναι θερμοδυναμικά εφικτή από σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες ($> 650\text{K}$). Η θεωρητική απόδοση της διεργασίας την καθιστά ιδιαίτερα ελκυστική για χρήση της σε μονάδες παραγωγής υδρογόνου.
2. Η μεταφορά θερμότητας στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης αναμένεται να παίζει κυρίαρχο ρόλο στη διεργασία, όπως στην περίπτωση της αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό.
3. Στη βιβλιογραφία δεν έχει αναφερθεί προς το παρόν ένα καταλυτικό σχήμα που να επιτυγχάνει το συνδυασμό απόδοσης-κόστους και να παρουσιάζει την απαιτούμενη σταθερότητα με το χρόνο χρήσης.

Ο στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η ανάπτυξη καταλυτικά ενεργών υλικών, υψηλής εκλεκτικότητας και σταθερότητας με αντοχή σε συνθήκες εναπόθεσης άνθρακα. Επιπλέον, μελετάται ο σχεδιασμός αντιδραστήρων με μέγιστη εκμετάλλευση της θερμότητας της καύσης, έτσι ώστε να προσεγγίζεται η θεωρητική απόδοση της διεργασίας.

2.6 Βιβλιογραφία

- [1] E.Y. Garcia and M. A. Laborde, *Int. J. Hydr. Energy*, **16** (1991) 307.
- [2] K. Vasudena, N. Mitra, P. Umasankar and S.C. Dhingra, *Int. J. Hydr. Energy*, **21** (1996) 13.
- [3] I. Fishtik, A. Alexander, R. Datta and D. Geana, *Int. J. Hydr. Energy*, **25** (2000) 31.
- [4] T. Ioannides, *J. Power Sources*, **92** (2001) 17.
- [5] F. Haga, T. Nakajima, H. Miya and S. Mishima, *Catal. Lett.*, **48** (1997) 223.
- [6] F. Haga, T. Nakajima, K. Yamashita and S. Mishima, *Nipp. Kag. Kaishi*, **11** (1997) 758.
- [7] A. Kaddouri and C. Mazzocchia, *Catal. Comm.*, **5** (2004) 339.
- [8] M. S. Batista, R.K.S. Santos, E. M. Assaf, J.M. Assafn and E.A. Ticianelli, *J. Power Sources*, **124** (2003) 99.

- [9] M. S. Batista, R.K.S. Santos, E. M. Assaf, J.M. Assaf and E.A. Ticianelli, *J. Power Sources*, **134** (2004) 27.
- [10] J. Liorca, J. Dalmon, P.R de la Piscina and N. Homs, *Appl. Catal. A*, **243** (2003) 261.
- [11] J. Liorca, J. Dalmon, P.R de la Piscina, J. Sales and N. Homs, *Appl. Catal. B*, **43** (2003) 355.
- [12] J. Liorca, N. Homs, J. Sales, J.G. Fierro and P.R de la Piscina, *J. Catal.*, **222** (2004) 470.
- [13] S. Cavallaro, S. Freni, N. Mondello and F. Frusteri, *Appl. Catal. A*, **249** (2003) 119.
- [14] F. Aupretre, C. Descormea and D. Duprez, *Catal. Comm.*, **3** (2002) 263–267.
- [15] J. P. Breen, R. Burch and H.M. Coleman, *Appl. Catal. B*, **39** (2002) 65.
- [16] C.Diagne, H. Idriss and A. Kiennemann, *Catal. Comm.*, **3** (2002) 565.
- [17] C. Diagne, H. Idriss, K. Pearson, M.A Gomez-Garcia and A. Kiennemann, *C. R. Chimie*, **7** (2004) 617.
- [18] J. Rasko, A. Hancz and A. Erdohelyi, *Appl. Catal. A*, **269** (2004) 13.
- [19] E.C. Wanat, K. Venkataraman and L.D. Schmidt, *Appl. Catal. A*, **276** (2004) 155.
- [20] M.A. Goula, S. K Kontou and P. E. Tsiakaras, *Appl. Catal. B*, **49** (2004) 135.
- [21] J. Comas, F. Marino, M. Laborde and N. Amadeo, *Chem. Eng. J.*, **98** (2004) 61.
- [22] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, L. Spadaro, G. Bonura and S. Cavallaro, *J. Power Sources*, **132** (2004) 139.
- [23] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, L. Spadaro, O. Di Blasi, G. Bonura and S. Cavallaro, *Appl. Catal. A*, **270** (2004) 1.
- [24] S. Freni, S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro and F. Frusteri, *J. Power Sources*, **108** (2002) 53.
- [25] F. Marino, E.G. Cerrella, S. Duhalde, M. Jobbagy and M.A. Laborde, *Int. J Hydr. Energy*, **23** (1998) 1095.
- [26] F. Marino, M. Boveri, G. Baronetti and M. Laborde, *Int. J. Hydr. Energy*, **26** (2001) 665.
- [27] F. Marino, G. Baronetti, M. Jobbagy and M. Laborde, *Appl. Catal. A*, **6043** (2002) 1.

- [28] V.Klouz, V. Fierro, P. Denton, H. Katz, J.P. Lisse, S. Bouvoit-Mauduit and C. Mirodatos, *J. Power Sources*, **105** (2002) 26.
- [29] V. Fierro, V.Klouz, O. Akhdim and C. Mirodatos, *Catal. Today*, **75** (2002) 141.
- [30] S. Ahmed and M. Krumpelt, *Int. J. Hydr. Energy*, **26** (2001) 291.
- [31] A.E. Lutz, R.W. Bradshaw, J.O. Keller and D.E. Witmer, *Int. J. Hydr. Energy*, **28** (2003) 159.
- [32] *The Properties of Liquids and Gases*, R.C. Reid, J. M. Prausnitz and T.K. Sherwood, 3rd Ed. McGraw-Hill, Inc.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

3.1 Εισαγωγή

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό με καταλύτες Ni, Co, Rh, Ru, Pt και Pd, για την παρασκευή των οποίων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του υγρού εμποτισμού. Στο παρόν Κεφάλαιο αναφέρονται τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό και περιγράφονται οι διαδικασίες παρασκευής που ακολουθήθηκαν. Επιπλέον, παρουσιάζονται οι τεχνικές που εφαρμόστηκαν για το χαρακτηρισμό των φορέων και των καταλυτών, καθώς και οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της κινητικής συμπεριφοράς των εξεταζόμενων καταλυτών.

3.2 Παρασκευή καταλυτών

3.2.1 Υλικά

Οι φορείς που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των καταλυτών ήταν:

- MgO (Alfa Products)
- γ -Al₂O₃ (Alfa Products, S_{BET}=90 m²/g, ή Engelhard, S_{BET}= 180 m²/g)
- TiO₂ (P-25, Degussa 80% Anatase-20% Rutile, S_{BET}= 50 m²/g)
- La₂O₃ (Alfa Products)
- YSZ (Tosoh 8Y-SZ)

Για την παρασκευή του φορέα La₂O₃/Al₂O₃, χρησιμοποιήθηκε η πρόδρομη ένωση: La₂(NO₃)₃·6H₂O (Alfa Products), ενώ ο φορέας Al₂O₃ ήταν Engelhard (S_{BET}=180 m²/g). Οι πελέτες Al₂O₃ εμποτίστηκαν με υδατικό διάλυμα νιτρικού λανθανίου με ανάδευση υπό κενό σε συσκευή Rotavapor. Οι εμποτισμένες πελέτες τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα και διατηρήθηκαν για 24 ώρες σε θερμοκρασία 120°C. Ακολούθησε πύρωση του υλικού σε θερμοκρασία 900°C για 30 ώρες. Οι πρόδρομες ενώσεις των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1 Πρόδρομες ενώσεις μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των καταλυτών.

Μέταλλο	Πρόδρομη ένωση
Ni	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
Rh	Rh(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O
Co	Co(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Rh	Rh(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O
Ru	Ru(NO)(NO ₃) ₃
Pt	(NH ₃) ₂ Pt(NO ₂) ₂
Pd	(NH ₃) ₂ Pd(NO ₂) ₂

3.2.2 Εναπόθεση της προδρόμου ένωσης του μετάλλου

Για την παρασκευή των υποστηριγμένων καταλυτών ακολουθήθηκε η μέθοδος του υγρού εμποτισμού, της οποίας ο κυρίαρχος μηχανισμός εναπόθεσης του δραστικού στοιχείου στην επιφάνεια του υλικού υποστήριξης είναι η μη ελεγχόμενη καθίζηση μέσα στους πόρους του υλικού υποστήριξης κατά την ξήρανση. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

- α) προσθήκη κατάλληλης ποσότητας φορέα σε συγκεκριμένες αναλογίες των υδατικών διαλυμάτων των πρόδρομων ενώσεων των μετάλλων, προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή σύσταση του μετάλλου στο τελικό προϊόν, με συνεχή ανάδευση,
- β) απομάκρυνση του νερού με θέρμανση στους 70°C υπό συνεχή ανάδευση,
- γ) ξήρανση του υλικού στους 110°C για 24 ώρες,
- δ) άλεσμα του προκύπτοντος ξηρού υλικού.

Για την αναγωγή των καταλυτών χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας quartz με εσωτερική διάμετρο 12 mm. Η θέρμανση του δείγματος πραγματοποιείται με ρυθμό περίπου 10°C·min⁻¹ μέχρι τους 300°C (500°C στην περίπτωση των καταλυτών νικελίου) υπό ροή αζώτου (50-60 cc·min⁻¹). Το δείγμα παραμένει στην θερμοκρασία αυτή για 30 λεπτά και κατόπιν η τροφοδοσία αλλάζει σταδιακά σε 100% H₂ (50 cc·min⁻¹). Η διάρκεια αναγωγής του καταλύτη είναι 2-5 ώρες, και στη συνέχεια η τροφοδοσία αλλάζει σε καθαρό άζωτο και το δείγμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου.

Κατά τη διάρκεια της αναγωγής λαμβάνεται ο μεταλλικός καταλύτης. Η διεργασία αυτή μπορεί να παρασταθεί ποιοτικά ως εξής:

3.3 Τεχνικές χαρακτηρισμού φορέων και καταλυτών

3.3.1 Μέθοδος B.E.T

Ο προσδιορισμός της ολικής ειδικής επιφάνειας των φορέων έγινε με φυσική ρόφηση N₂ σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (-196°C) με χρήση της μεθόδου B.E.T. (Brunauer, Emmet, Teller). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Gemini

III 2375, η οποία συνδέεται απευθείας με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Η διαδικασία που ακολουθείται περιγράφεται παρακάτω:

Το προς ανάλυση στερεό ζυγίζεται και τοποθετείται στο ένα από τα δύο γυάλινα φιαλίδια που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν. Ακολουθεί η ξήρανση του δείγματος στους 120°C στο πυριαντήριο για 1 ώρα περίπου. Στη συνέχεια, τα δύο γυάλινα φιαλίδια, το ένα κενό και το δεύτερο που περιέχει το δείγμα, αφού συνδεθούν με τις αντίστοιχες θύρες, βυθίζονται σε λουτρό υγρού αζώτου και το αέριο ανάλυσης (αζώτο) εισέρχεται στο εσωτερικό τους με ελεγχόμενη ροή. Η διαφορά πίεσης μεταξύ των δύο δοχείων οφείλεται στη ρόφηση του αζώτου στο δείγμα. Οι ληφθείσες μετρήσεις περιλαμβάνουν τις τιμές της σχετικής πίεσης έναντι του όγκου του αερίου που ροφάται.

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με χρήση της εξίσωσης των τελείων αερίων και ενός διορθωτικού παράγοντα, λόγω απόκλισης από την ιδανική συμπεριφορά. Ο ροφημένος όγκος αζώτου, V , χρησιμοποιείται στην εξίσωση B.E.T.:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_o} \quad (3.2)$$

P : η πίεση ισορροπίας του N_2 ,

P_o : η πίεση κορεσμού του N_2 στη θερμοκρασία του πειράματος,

V : ο όγκος του ροφημένου αερίου στην πίεση P ,

V_m : ο ροφημένος όγκος του αερίου που αντιστοιχεί σε μονοστιβαδική κάλυψη και

C : σταθερά που εξαρτάται από τις θερμοότητες ρόφησης, Q_1 , και υγροποίησης, Q_2 , του αερίου ($C = \exp(Q_1 - Q_2)/RT$)

Το διάγραμμα του $P/V(P_o - P)$ συναρτήσει του P/P_o παρέχει ευθεία γραμμή. Από την κλίση $A = (C-1)/V_m C$ και την αποτέμνουσα $B = 1/V_m C$ της ευθείας, υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια του δείγματος [1].

3.3.2 Μέθοδος εκλεκτικής χημορρόφησης

Η γνώση της διασποράς της ενεργού φάσης, δηλαδή του ποσοστού του μετάλλου που εκτίθεται στην αέρια φάση και όχι η ολική επιφάνεια του καταλύτη, παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον. Μία μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον έμμεσο προσδιορισμό της μεταλλικής επιφάνειας είναι η εκλεκτική χημική ρόφηση κάποιου αερίου, όπως H_2 , O_2 ή CO . Μετρώντας την ποσότητα του αερίου που

ροφήθηκε και με την υπόθεση της διασπαστικής χημικής ρόφησης (εκτός από το CO) και της μονομοριακής κάλυψης, μπορεί να γίνει ο υπολογισμός της διασποράς των καταλυτών, καθώς επίσης και εκτίμηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου [2].

Για τις μετρήσεις της χημικής ρόφησης αερίων χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Sorptomatic 1900 (Fisons), τα κύρια μέρη της οποίας παρουσιάζονται στο Σχ. 3.1. Τα βασικά μέρη της συσκευής είναι:

- Σύστημα κενού. Αποτελείται από μία μηχανική αντλία, και μία αντλία διάχυσης. Με το σύστημα των αντλιών επιτυγχάνεται θεωρητικά πίεση 10^{-8} mbar.
- Σύστημα μέτρησης της πίεσης. Αποτελείται από δύο διαφορετικούς μετρητές πίεσης (0-10 Torr και 0-1000 Torr), ηλεκτρονικό κύκλωμα και ψηφιακή ένδειξη.
- Σύστημα ελέγχου. Αποτελείται από έναν προσωπικό υπολογιστή, ο οποίος επιτρέπει την πλήρη αυτοματοποίηση των μετρήσεων.
- Σύστημα ρύθμισης θερμοκρασιών. Παρέχει τη δυνατότητα προ-κατεργασίας σε υψηλές θερμοκρασίες (έως 450°C).

Ένα τυπικό πείραμα μέτρησης της ενεργού επιφάνειας αποτελείται από τα ακόλουθα στάδια:

- α) ζύγιση και τοποθέτηση του δείγματος σε καθαρό γυάλινο φιαλίδιο,
- β) θέρμανση υπό κενό με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 250°C για εκρόφηση όλων των ροφημένων ειδών,
- γ) αναγωγή στους 250°C για 1 ώρα με στατική πίεση H₂ (1bar),
- δ) εκκένωση στους 250°C για 30 λεπτά,
- ε) ψύξη υπό κενό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος,
- στ) τοποθέτηση του δείγματος στο χώρο μετρήσεων και
- ζ) εκκένωση για 15 min και έναρξη των μετρήσεων. Οι μετρήσεις συνίστανται στην καταγραφή της αρχικής πίεσης του H₂ καθώς και της πίεσης ισορροπίας μετά την εκτόνωση και τη ρόφηση του H₂.

Σχήμα 3.1 Σχηματικό διάγραμμα της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις χημικής ρόφησης.

3.3.3 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

3.3.3.1 Θεωρητικό υπόβαθρο

Οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά είναι της ίδια τάξης μεγέθους με τα μήκη κύματος των ακτίνων-X, με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι να δρουν σα φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες-X. Δεδομένου ότι τα άτομα είναι διατεταγμένα περιοδικά στο πλέγμα, οι σκεδαζόμενες ακτίνες έχουν μία ορισμένη συσχέτιση φάσης μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται απόσβεση στις περισσότερες διευθύνσεις σκέδασης, εκτός από αυτές που εμφανίζεται ενίσχυση λόγω συμβολής. Η συνθήκη για την ενισχυτική συμβολή εκφράστηκε από τον W.L. Bragg [3]:

$$n_B \lambda = 2d \sin \theta_B \quad (3.3)$$

n_B : ένας ακέραιος που καθορίζει την τάξη της περιθλώμενης ακτινοβολίας,

λ : το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας,

d : η απόσταση των επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλογραφική διεύθυνση και

θ_B : η γωνία ανάμεσα στην προσπίπτουσα δέσμη και στο αντανakλαστικό κρυσταλλικό επίπεδο (γωνία περίθλασης ή Bragg)

Από τη συνθήκη του Bragg είναι φανερό ότι η γωνία περίθλασης εξαρτάται από την απόσταση των πλεγματικών επιπέδων για την αντίστοιχη κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Διαφορετικές ομάδες επιπέδων σε ένα πλέγμα έχουν διαφορετικές τιμές της μεταξύ τους απόστασης. Η απόσταση d_{hkl} μεταξύ δύο επιπέδων, μετρημένη σε ορθή γωνία με τα επίπεδα, εξαρτάται από τους δείκτες Miller (h k l) για κάθε επίπεδο και τις σταθερές πλέγματος (a,b,c).

3.3.3.2 Πειραματικό μέρος

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων-X (*X-ray Diffraction*, XRD) χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό της επιφάνειας των καταλυτών Ni και Ru που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο. Τα φάσματα XRD ελήφθησαν με χρήση του περιθλασιόμετρου Philips PW 1830/40 εξοπλισμένου με λυχνία Cu και φίλτρο Ni. Η λυχνία λειτουργούσε στα 40 kV και 30 mA και χρησιμοποιήθηκε η ακτινοβολία K_α του Cu με $\lambda=1.54$ Å. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη λήψη των φασμάτων XRD είναι η ακόλουθη:

Το δείγμα σε μορφή σκόνης τοποθετείται σε ειδικό υποδοχέα από αλουμίνιο και πιέζεται με γυάλινη πλάκα για τη δημιουργία επίπεδης επιφάνειας. Στη συνέχεια, ο υποδοχέας με το δείγμα τοποθετείται με κατάλληλο προσανατολισμό στην υποδοχή ενός ειδικού θαλάμου που κλείνει ερμητικά. Με τη χρήση υπολογιστή ρυθμίζεται η επιθυμητή περιοχή των γωνιών σάρωσης ($2\theta= 20-80^\circ$), καθώς και η ταχύτητα σάρωσης ($0.010^\circ/\text{sec}$). Μία θυρίδα μέσα στο θάλαμο επιτρέπει την πρόσπτωση της ευθυγραμμισμένης ακτινοβολίας στο δείγμα. Το δείγμα περιστρέφεται με τη βοήθεια γωνιομέτρου δημιουργώντας κάθε φορά διαφορετική γωνία πρόσπτωσης. Η περιθλώμενη ακτινοβολία περνά από ένα διάφραγμα διάχυσης, από τη δευτερεύουσα διάταξη ευθυγράμμισης, και καταλήγει σε ένα ανιχνευτή. Τα δεδομένα συλλέγονται με το κατάλληλο λογισμικό και δίνουν το φάσμα του υπό εξέταση δείγματος που περιέχει κορυφές σε γωνίες 2θ .

3.4 Πειράματα απόδοσης και σταθερότητας των καταλυτών σε μόνιμη κατάσταση

3.4.1 Πειραματική συσκευή

Η πειραματική συσκευή στην οποία πραγματοποιήθηκε η κινητική μελέτη των καταλυτών σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης απεικονίζεται στο Σχ. 3.2. Αποτελείται από το σύστημα ροής, τον αντιδραστήρα σταθεράς κλίνης, καθώς και το σύστημα ανάλυσης. Η παροχή των υγρών αντιδρώντων γίνεται με τη βοήθεια αντλιών τύπου HPLC (Rigas Labs) υψηλής ακρίβειας. Τα υγρά αντιδρώντα αναμειγνύονται και εισέρχονται στον εξατμιστή όπου τους παρέχεται η απαιτούμενη θερμότητα ώστε να περάσουν στην αέρια φάση.

Σχήμα 3.2 Σχηματικό διάγραμμα της συσκευής όπου πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα σε μόνιμη κατάσταση.

Παράλληλα με την τροφοδοσία υγρών αντιδρώντων υπάρχει σύστημα ροής αερίων αποτελούμενο από τέσσερις ρυθμιστές ροής μάζας (MKS Instruments 247C), οι οποίοι προσφέρουν ακριβή και σταθερή ρύθμιση της ροής. Τα αέρια αυτά αναμειγνύονται με τα υγρά αντιδρώντα στον εξατμιστή και το παραγόμενο ρεύμα από

τον εξατμιστή εισέρχεται στον αντιδραστήρα. Η συσκευή είναι εφοδιασμένη με ενδεικτικό πίεσης για τον έλεγχο της πτώσης πίεσης στην κλίνη. Η τροφοδοτούμενη αιθανόλη ήταν υψηλής καθαρότητας (Merck), ενώ το νερό ήταν απιονισμένο. Τα αέρια (He , H_2 , αέρας, O_2) τροφοδοτούνταν από κυλίνδρους υψηλής πίεσης (Air Liquide).

Ο αντιδραστήρας, ο οποίος παρουσιάζεται στο Σχ. 3.3, είναι σωλήνας quartz με εξωτερική διάμετρο 6 mm. Στο κεντρικό τμήμα του σωλήνα υπάρχει διεύρυνση 8 mm. Η δημιουργία στένωσης από την αλλαγή της διαμέτρου του αντιδραστήρα, από 8 σε 6 mm, επιτρέπει την καλύτερη τοποθέτηση του υαλοβάμβακα, πάνω στον οποίο στηρίζεται η καταλυτική κλίνη. Η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας ήταν 0.1g και το μέσο μέγεθος των καταλυτικών σωματιδίων κυμαινόταν στην περιοχή 0.25-0.5 mm.

Σχήμα 3.3 Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης.

Ο αντιδραστήρας είναι τοποθετημένος σε κατακόρυφο κεραμικό φούρνο (Thermcraft) μήκους 20 cm, που ελέγχεται από ρυθμιστή θερμοκρασίας τύπου Jumo-

PID. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας του φούρνου γίνεται με τη χρήση ενός θερμοστοιχείου τύπου K, το οποίο βρίσκεται τοποθετημένο μεταξύ του αντιδραστήρα και του φούρνου. Για τη μέτρηση της θερμοκρασίας στο χώρο της καταλυτικής κλίνης, υπάρχει θερμοστοιχείο τύπου K, το οποίο τοποθετείται σε σωλήνα από quartz διαμέτρου 3mm και βυθίζεται μέσα στην καταλυτική κλίνη.

Οι γραμμές τροφοδοσίας από τον εξατμιστή έως το σύστημα ανάλυσης είναι θερμαινόμενες σε θερμοκρασίες 150°C περίπου για την αποφυγή συμπυκνώσεων. Το σύστημα ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των προϊόντων της αντίδρασης αποτελούνταν από δύο χρωματογράφους συνδεδεμένους σε σειρά. Ο πρώτος (7, Σχ. 3.2) είναι Shimadzu GC-14A, χρησιμοποιεί σαν φέρον αέριο He (30 cc·min⁻¹) και είναι εξοπλισμένος με 2 στήλες (Porapak Q, Carbosieve) και δύο ανιχνευτές, έναν θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και έναν ιονισμού φλόγας (FID). Η στήλη Porapak χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των CH₃CH₂OH, H₂O, CH₃CHO, CH₄, C₂H₄ και C₂H₆ και η ανάλυση πραγματοποιείται ισοθερμοκρασιακά στους 100°C. Η στήλη Carbosieve χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των CO, CO₂, CH₄, O₂ και η ανάλυση πραγματοποιείται στους 160°C. Επειδή η παρουσία μεγάλης ποσότητας νερού παρεμποδίζει την ανάλυση στη στήλη Carbosieve, ένας συμπυκνωτής παρεμβάλλεται πριν την είσοδο της στήλης ώστε να συμπυκνώνεται το νερό από την αέρια φάση και να απομακρύνεται από τα προϊόντα. Εκτός από το νερό συμπυκνώνονται και άλλες ενώσεις όπως η αιθανόλη και η ακεταλδεΐδη που σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση είναι υγρές. Ο δεύτερος χρωματογράφος (8, Σχ. 3.2) είναι ένας Hewlett Packard HP 5890, χρησιμοποιεί σα φέρον αέριο N₂ και εξοπλισμένος με στήλη Carbosieve και ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD). Χρησιμοποιήθηκε για τον διαχωρισμό του H₂ και του He (στις περιπτώσεις που αυτό υπάρχει στα αντιδρώντα του συστήματος). Η καταγραφή των αποτελεσμάτων των αναλύσεων γίνεται με χρήση ολοκληρωτών Hewlett Packard HP-3394A και HP-3390A.

3.4.2 Πειραματική διαδικασία

Ένα τυπικό πείραμα σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια: ποσότητα 0.1 g από το καταλυτικό δείγμα τοποθετείται στον αντιδραστήρα και η θερμοκρασία αυξάνεται στους 750°C υπό ροή He (100 cc·min⁻¹). Ο καταλύτης παραμένει στη θερμοκρασία αυτή για 1 ώρα για σταθεροποίησή του και στη συνέχεια ψύχεται σε θερμοκρασία T_i όπου πραγματοποιείται αναγωγή in situ υπό

ροή $30 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1} \text{ H}_2$. Η θερμοκρασία T_i κυμαίνεται από 550 έως 750°C ανάλογα με τον καταλύτη και η αναγωγή διαρκεί για 1-2 ώρες. Στη συνέχεια, ρυθμίζεται η θερμοκρασία στη θερμοκρασία αντίδρασης, ενώ ο καταλύτης και οι γραμμές τροφοδοσίας καθαρίζονται με ροή He. Ακολουθεί αλλαγή της τροφοδοσίας από He στο μίγμα της αντίδρασης. Για τη μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς χρησιμοποιήθηκαν μίγματα, τόσο αραιωμένα με He, όσο και μη αραιωμένα με λόγο νερού προς αιθανόλη στην τροφοδοσία ίσο με το στοιχειομετρικό ($= 3$). Σε πειράματα σταθερότητας χρησιμοποιήθηκε επιπλέον λόγος μικρότερος του στοιχειομετρικού, έτσι ώστε να μελετηθεί η σταθερότητα των καταλυτικών συστημάτων κάτω από επιβαρυνμένες συνθήκες.

3.4.3 Μεθοδολογία ανάλυσης

Η μεθοδολογία ανάλυσης του συστήματος, το οποίο περιλαμβάνει δύο αέριους χρωματογράφους, διαφορετικές στήλες και ανιχνευτές και ενδιάμεσο στάδιο συμπύκνωσης, είναι μια σύνθετη διαδικασία που απαιτεί τη μέγιστη υπολογιστική ακρίβεια. Η ανάλυση αποτελείται από διάφορα στάδια τα οποία περιγράφονται στη συνέχεια.

Βαθμονόμηση

Η βαθμονόμηση της απόκρισης των ανιχνευτών για κάθε ένωση (συντελεστές απόκρισης, ΣA) πραγματοποιήθηκε με χρήση μιγμάτων γνωστής σύστασης (π.χ. με χρήση προτύπων μιγμάτων Scotty). Χρησιμοποιώντας αυτούς τους συντελεστές απόκρισης για κάθε ουσία i (ΣA_i) καταγράφεται η επιφάνεια της ληφθείσας κορυφής έκλουσης και υπολογίζεται η συγκέντρωση κάθε ουσίας i , ως εξής:

$$[i] = (\text{εμβαδόν κορυφής έκλουσης της ένωσης } i) \times \Sigma A_i \quad (3.4)$$

Διόρθωση για αλλαγή όγκου λόγω συμπύκνωσης

Όπως αναφέρθηκε, πολλές ενώσεις (CO , CO_2 , O_2 , H_2 , He) αναλύονται μόνο μετά από συμπύκνωση του νερού του ρεύματος εξόδου του αντιδραστήρα. Κατά συνέπεια, οι υπολογιζόμενες συγκεντρώσεις θα πρέπει να διορθωθούν ώστε να περιλαμβάνουν τη μεταβολή του όγκου από την συμπύκνωση του νερού στον υπολογισμό. Η διόρθωση αυτή γίνεται μέσω ενός συντελεστή διόρθωσης ($\Sigma \Delta$), ο οποίος υπολογίζεται με έναν από τους ακόλουθους τρόπους:

$$\Sigma\Delta = \frac{[C]_{\text{συνολ}} - [C]_{\text{συμπ}}}{[C]_{\text{συνολ}}} = 1 - ([C_2H_6O] + [H_2O] + [C_2H_4O])^* \quad (3.5)$$

* Η σχέση αυτή ισχύει με την υπόθεση ότι όλος ο αέριος όγκος των ενώσεων που αναφέρονται συμπυκνώνεται.

Εναλλακτικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η συγκέντρωση ενώσεων που μετρούνται με ακρίβεια πριν και μετά τον συμπυκνωτή (π.χ CH_4), οπότε ο $\Sigma\Delta$ μπορεί να προκύψει ως εξής:

$$\Sigma\Delta = \frac{[CH_4]_{\text{πριν}}}{[CH_4]_{\text{μετά}}} \quad (3.6)$$

Η δεύτερη μέθοδος του (εσωτερικού προτύπου) είναι πολύ πιο ακριβής και χρησιμοποιήθηκε εκτεταμένα σε αυτή τη διατριβή για τον υπολογισμό των διορθωμένων συγκεντρώσεων των CO , CO_2 , O_2 , H_2 , He , ως εξής:

$$[i]_{\text{διορθ}} = [i] \times \Sigma\Delta \quad (3.7)$$

Αν οι υπολογισμοί είναι σωστοί τότε θα πρέπει να ισχύει η ακόλουθη εξίσωση:

$$[C_2H_5OH] + [CH_3CHO] + [H_2O] + [CO] + [CO_2] + [CH_4] + [C_2H_4] + [C_2H_6] + [H_2] + [He] = 100\% \quad (3.8)$$

Αν το σφάλμα στην παραπάνω σχέση είναι μεγαλύτερο από $\pm 2\%$, τότε αυτό μπορεί να αποδίδεται στους ακόλουθους λόγους:

- ο καταλύτης δεν έχει φτάσει σε μόνιμη κατάσταση
- παράγεται κάποιο προϊόν που δεν λαμβάνεται υπ' όψη
- η ροή των υγρών στην τροφοδοσία δεν είναι σταθερή
- οι συντελεστές ΣA_i έχουν μεταβληθεί

Για τον υπολογισμό της μετατροπής της αιθανόλης δεν εφαρμόστηκε ο κλαστικός ορισμός της μετατροπής, ο οποίος είναι:

$$X_{EtOH} = \frac{[CH_3CH_2OH]_{\text{αρχ}} - [CH_3CH_2OH]_{\text{τελ}}}{[CH_3CH_2OH]_{\text{αρχ}}} \quad (3.9)$$

αλλά η ακόλουθη σχέση, λόγω της αύξησης της όγκου των προϊόντων ιδιαίτερα σε υψηλές μετατροπές:

$$X_{EtOH} = \frac{[CH_3CH_2OH]_{κατ}}{[CH_3CH_2OH]_{κατ} + [CH_3CH_2OH]_{τελ}} \quad (3.10)$$

όπου

$[CH_3CH_2OH]_{αρχ}$ η αιθανόλη που εισέρχεται στον αντιδραστήρα,

$[CH_3CH_2OH]_{τελ}$ η αιθανόλη που απομένει στην έξοδο του αντιδραστήρα,

$[CH_3CH_2OH]_{κατ}$ η αιθανόλη που μετατρέπεται στον αντιδραστήρα, η οποία υπολογίζεται ως εξής:

$$[CH_3CH_2OH]_{κατ} = [CH_3CHO] + [C_2H_4] + [C_2H_6] + \frac{[CO]}{2} + \frac{[CO_2]}{2} + \frac{[CH_4]}{2} \quad (3.11)$$

3.5 Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση (TPD), οξείδωση (TPO), αντίδραση (TPR), επιφανειακή αντίδραση (TPSR)

Η τεχνική της εκρόφησης με προγραμματισμό θερμοκρασίας χρησιμοποιείται ευρύτατα στη μελέτη και το χαρακτηρισμό καταλυτικών επιφανειών [5, 6]. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, ένα καταλυτικό δείγμα στο οποίο έχει ροφηθεί κάποιο αέριο θερμαίνεται υπό ροή αδρανούς αερίου, ενώ ταυτόχρονα μετράται συνεχώς η συγκέντρωση του αερίου στην έξοδο του δείγματος. Η μέτρηση του εκροφούμενου αερίου δίνει ένα φάσμα TPD. Το φάσμα αυτό αποτελείται από τις κορυφές εκρόφησης κάποιου προσροφημένου αερίου σε συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου (αφού τα δύο μεγέθη συνδέονται με τη σχέση $T = T_0 + at$ όπου a είναι ο ρυθμός θέρμανσης σε $^{\circ}C \cdot min^{-1}$), και δίνει πληροφορίες για τον τρόπο και την ισχύ της συγκεκριμένης ρόφησης/εκρόφησης. Ανάλογη είναι η τεχνική της αντίδρασης με θερμοπρογραμματισμό (TPR), όπου το αντιδρών μίγμα αντιδρά με συνεχή αύξηση της θερμοκρασίας με γνωστό ρυθμό, ενώ το ρεύμα στην έξοδο του αντιδραστήρα καταγράφεται και λαμβάνεται το φάσμα TPR. Στην τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης (TPSR), η θέρμανση γίνεται υπό ροή κάποιου ενεργού αερίου που μπορεί να αντιδράσει με τα είδη της επιφάνειας. Στην κατηγορία αυτή ανήκει η θερμοπρογραμματιζόμενη οξείδωση (TPO), η οποία

παρέχει πληροφορίες για τα είδη άνθρακα που επικάθονται στην καταλυτική επιφάνεια μετά από αντίδραση.

Για τη διεξαγωγή των θερμοπρογραμματιζόμενων πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε κατάλληλα σχεδιασμένη συσκευή, τα βασικά τμήματα της οποίας παρουσιάζονται στο Σχ. 3.10. Η πειραματική συσκευή διεξαγωγής των κινητικών πειραμάτων σε μη-μόνιμη κατάσταση περιλαμβάνει ένα σύστημα ροής αερίων εφοδιασμένο με ρυθμιστές πίεσης, ροόμετρα και βαλβίδες για τη ρύθμιση, τη μέτρηση και τον έλεγχο της ροής.

Σχήμα 3.10 Σχηματικό διάγραμμα της συσκευής όπου πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα σε μη-μόνιμη κατάσταση

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα, καθώς επίσης ο τρόπος τοποθέτησης του καταλύτη και η μέτρηση της θερμοκρασίας στο χώρο της καταλυτικής κλίνης είναι παρόμοια με την προηγούμενη ενότητα. Ο αντιδραστήρας τοποθετείται σε κάθετο κυλινδρικό φούρνο που ελέγχεται από προγραμματιζόμενο ρυθμιστή θερμοκρασίας (Omega CN 2010), με δυνατότητα γραμμικής ανύψωσης της θερμοκρασίας. Η συσκευή είναι εφοδιασμένη με κατάλληλες βαλβίδες (electric

actuators) για την απότομη αλλαγή της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα από ένα μίγμα σε ένα άλλο. Η αποφυγή της πτώσης πίεσης στον αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια μιας τέτοιας αλλαγής, επιτυγχάνεται με την κατάλληλη ρύθμιση των βαλβίδων [4].

Το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από τετραπολικό φασματογράφο μάζας (Fisons, SPX Elite 300H). Η καταγραφή και ανάλυση των αποτελεσμάτων γίνεται σε προσωπικό υπολογιστή που είναι απευθείας συνδεδεμένος με το φασματογράφο μάζας. Η βαθμονόμηση των σημάτων (ώστε να είναι δυνατή η ποσοτική ανάλυση) πραγματοποιήθηκε με χρήση αερίων μιγμάτων γνωστής σύστασης των εξεταζόμενων ενώσεων. Επιπλέον, μια μικρή ποσότητα Ag προστέθηκε στην τροφοδοσία, το οποίο αποτελεί ένα μέτρο του χρόνου παραμονής των αντιδρώντων και προϊόντων στον αντιδραστήρα και τις σωληνώσεις του συστήματος ροής, δεδομένου ότι δεν αλληλεπιδρά με τον καταλύτη.

3.6 Βιβλιογραφία

- [1] Ξ.Ε. Βερύκιος, “*Ετερογενείς Καταλυτικές Αντιδράσεις και Αντιδραστήρες*”, Εκδ. Κωσταράτη, 2004.
- [2] J.R. Anderson and K.C. Pratt, “*Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*”, Academic Press, Australia, 1985.
- [3] D.M. Moore and R.C. Reynolds, “*X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*”, 2nd Edition, Oxford University Press, New York, 1997.
- [4] J.R. Anderson and K.C. Pratt, “*Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*”, Academic Press Australia, Australia, 1985.
- [5] A.M. Efstathiou and X.E. Verykios, *Appl. Catal.*, **151** (1997) 109.
- [6] J.L. Falconer and J.A. Schwarz, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **25(2)**, (1983) 141.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΜΕ ΑΤΜΟ

4.1 Εισαγωγή

Η ανάπτυξη καταλυτικών συστημάτων ενεργών ως προς τη μετατροπή της αιθανόλης και παράλληλα εκλεκτικών ως προς την παραγωγή υδρογόνου είναι επιτακτική για την αντίδραση της αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό. Η απαραίτητη προϋπόθεση για την εμπορική εκμετάλλευση της διεργασίας είναι οι καταλύτες να παρουσιάζουν σταθερότητα με το χρόνο αντίδρασης και αντοχή στις συνθήκες ενανθράκωσης, ενώ ένας παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπ' όψη είναι το κόστος του καταλυτικού υλικού που θα επιλεγεί προκειμένου η διεργασία να καθίσταται οικονομικά συμφέρουσα.

Ένα μεγάλο μέρος της εργασίας που παρουσιάζεται στο κεφάλαιο αυτό επικεντρώνεται στη μελέτη καταλυτών ευγενών μετάλλων και νικελίου, οι οποίοι είναι τα πιο διαδεδομένα υλικά που χρησιμοποιούνται στις διεργασίες αναμόρφωσης λόγω της υψηλής ενεργότητας, καθώς και της αυξημένης εκλεκτικότητας που παρουσιάζουν. Ερευνάται η επίδραση του υλικού υποστήριξης στην καταλυτική συμπεριφορά, η σταθερότητα του καταλύτη κάτω από διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης και παράλληλα γίνεται προσπάθεια βελτιστοποίησης και χαρακτηρισμού των καταλυτών νικελίου. Επιπλέον, εξετάζεται η καταλυτική συμπεριφορά του Co στην αντίδραση. Γίνεται σύγκριση των πιο ενεργών καταλυτικών φάσεων και μελετάται η επίδραση παραμέτρων όπως η μεταλλική φόρτιση, η φύση του φορέα και η σταθερότητα του υλικού σε αντίξοες συνθήκες αντίδρασης. Τέλος, αξιολογούνται οι βέλτιστοι καταλύτες τόσο ως προς την απόδοση τους, όσο και ως προς το κόστος παρασκευής τους στη διεργασία της αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό.

4.2 Χαρακτηρισμός των φορέων και των καταλυτών

Οι κλασσικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των υλικών τα οποία μελετήθηκαν (Κεφ. 3), αφορούν τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας και της διασποράς των μετάλλου στα υποστηριζόμενα καταλυτικά συστήματα, μέσω φυσικής ρόφησης N₂ και χημικής ρόφησης H₂ σε θερμοκρασία υγρού αζώτου και περιβάλλοντος, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ειδικής επιφάνειας των φορέων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1 Αποτελέσματα πειραμάτων ρόφησης N₂ στους φορείς.

Φορέας	Ειδική επιφάνεια (m ² ·g ⁻¹)
La ₂ O ₃	4
Al ₂ O ₃	83
La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	17
TiO ₂	8
MgO	21

Επιπλέον, στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται οι τιμές της μεταλλικής φόρτισης, της διασποράς του μετάλλου στο φορέα και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των μεταλλικών φάσεων.

Πίνακας 4.2 Αποτελέσματα πειραμάτων ρόφησης H_2 σε φρέσκα καταλυτικά δείγματα.

Καταλύτης	Μεταλλική φόρτιση (% κ.β.)	Διασπορά μετάλλου (%)	Μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)
Ni/La ₂ O ₃	17.0	1.1	91.9
Ni/Al ₂ O ₃	17.0	3.1	32.6
Ni/La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	17.0	3.6	28.1
Pt/Al ₂ O ₃	1.0	98.0	1.1
Pd/Al ₂ O ₃	1.0	39.0	2.5
Rh/Al ₂ O ₃	0.5	62.0	1.8
	1.0	50.0	2.2
	2.0	45.0	2.4
Ru/Al ₂ O ₃	1.0	14.0	6.8
	3.0	22.0	4.4
	5.0	21.0	4.7
Ru/TiO ₂	5.0	7.0	14.5
Ru/MgO	5.0	2.0	46.4

4.3 Ομογενείς αντιδράσεις

Η αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες, προκαλώντας την αυξημένη ταχύτητα των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με τη θερμοδυναμική της αντίδρασης (Κεφ. 2), κάνουν επιτακτική την ανάγκη της μελέτης του αντιδραστήρα απουσία καταλυτικού υλικού, προκειμένου να προσδιοριστεί ο βαθμός της συνεισφοράς των ομογενών αντιδράσεων.

Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκαν πειράματα στα οποία ο αντιδραστήρας περιείχε κλίνη σωματιδίων χαλαζία, σε συνθήκες παρόμοιες με αυτές που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα καταλυτικής συμπεριφοράς. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν κατά τη διεξαγωγή της αντίδρασης με μεταβαλλόμενη θερμοκρασία, παρουσιάζονται στο Σχ. 4.1, στο οποίο παριστάνονται οι τιμές της μετατροπής της αιθανόλης και των εκλεκτικοτήτων των παραγόμενων προϊόντων ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Παρατηρείται ότι η αιθανόλη καταναλώνεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 500°C, αυξάνεται έντονα με άνοδο της θερμοκρασίας πάνω από τους 730°C και αγγίζει το 50% στους 805°C. Το κυριότερο προϊόν είναι η ακεταλδεΐδη, η οποία προέρχεται από την αφυδρογόνωση της αιθανόλης κατά τη στοιχειομετρία της αντίδρασης:

Σχ. 4.1 Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στη μετατροπή της αιθανόλης (X_{EtOH}) και στις εκλεκτικότητες των προϊόντων (S_i) σε αντιδραστήρα με κλίνη από σωματίδια χαλαζία με μέγεθος 0.25-0.5 mm. Πειραματικές συνθήκες: $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH} = 3:1$ και ογκομετρική παροχή: $350 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$ (αιθανόλη: $87 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$, H_2O : $263 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$).

Η εκλεκτικότητα ως προς υδρογόνο ακολουθεί επίσης τη στοιχειομετρία της αφυδρογόνωσης και παραμένει σταθερή στο επίπεδο του 45%. Οι εκλεκτικότητες ως προς το μονοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο παρουσιάζουν παρόμοιες διακυμάνσεις και αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας φτάνοντας το 20% στους 805°C. Συνδυάζοντας τις εκλεκτικότητες των προϊόντων και της ακεταλδεΐδης, συμπεραίνεται ότι τα CO και CH₄ ακολουθούν τη στοιχειομετρία της αντίδρασης διάσπασης της ακεταλδεΐδης:

Επιπλέον, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού αφυδάτωσης της αιθανόλης, όπως διαπιστώνεται από τη μεταβολή της εκλεκτικότητας ως προς το αιθυλένιο, η οποία φτάνει το 18% στους 805°C.

Είναι φανερό, ότι η αιθανόλη παρουσιάζει υπολογίσιμη ενεργότητα απουσία καταλυτικού υλικού, η οποία δεν μπορεί ωστόσο να αποδοθεί στις αντιδράσεις αναμόρφωσης ή μετατόπισης του CO, αφού κάτι τέτοιο δεν αποδεικνύεται από τις συγκεντρώσεις τόσο του H₂, όσο και του CO₂ στα προϊόντα. Παράλληλα, γίνεται σαφές ότι προκειμένου να εκτιμηθεί η καταλυτική συμπεριφορά ενός υλικού, πρέπει να ληφθεί υπ' όψη η επίδραση των ομογενών δράσεων, οι οποίες είναι δυνατό να πραγματοποιηθούν.

4.4 Καταλύτες Co

Οι καταλύτες κοβαλτίου είναι πολύ δραστικοί και εκλεκτικοί ως προς το υδρογόνο, ιδιαίτερα όταν είναι υποστηριγμένοι στην αλούμινα, όπως αποδεικνύεται στις εργασίες των Haga et al. [1, 2], Kaddouri et al. [3], Batista et al. [4, 5] και Liorca et al. [6-8]. Βέβαια, αυτή η παρατήρηση προκύπτει από πειράματα στα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί μεγάλες τιμές του χρόνου επαφής του καταλύτη, σε τροφοδοσίες αιθανόλης που είναι αραιωμένες με αδρανή αέρια σε πολύ μεγάλο ποσοστό. Προκειμένου να εξαχθούν σαφή συμπεράσματα όσον αφορά στη χρήση των καταλυτών

κοβαλτίου σε πραγματικές συνθήκες, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε καταλύτες οι οποίοι είχαν παρασκευαστεί με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, ενώ η φόρτιση του Co ήταν 8 και 20%.

4.4.1 Επίδραση του χρόνου αντίδρασης

Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου παραμονής στο ρεύμα αντίδρασης στην ενεργότητα του καταλύτη 8% Co/Al₂O₃. Τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού παρουσιάζονται στο Σχ. 4.2, στο οποίο η μετατροπή της αιθανόλης, καθώς επίσης οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης, παριστάνονται ως συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης.

Σχήμα 4.2 Μεταβολή της μετατροπής της αιθανόλης (X_{EtOH}) και των εκλεκτικοτήτων των προϊόντων σε συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης στον καταλύτη 8% Co/Al₂O₃. Πειραματικές συνθήκες: μάζα καταλύτη: 100 mg, μέγεθος σωματιδίων: 0.25-0.5 mm, μοριακός λόγος ατμού:αιθανόλη= 2:1, ογκομετρική παροχή: 46 cc·min⁻¹ και $T_R=750^\circ C$.

Παρατηρείται ότι η μετατροπή της αιθανόλης είναι 60% αρχικά, μειώνεται όμως γρήγορα και σταθεροποιείται σε τιμές στο επίπεδο του 55% έπειτα από 10 ώρες αντίδρασης. Η έκθεση του καταλύτη στο ρεύμα τροφοδοσίας για 100 ώρες, δεν επιφέρει περαιτέρω απενεργοποίησή του. Η εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα αναμόρφωσης δεν είναι ικανοποιητική, δεδομένου ότι η εκλεκτικότητα ως προς H_2 σταθεροποιείται στο 30% έπειτα από 20 ώρες αντίδρασης, ενώ ως προς το CO σταθεροποιείται κοντά στο 20%. Η κύρια αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε αυτές τις συνθήκες είναι η αφυδρογόνωση της αιθανόλης, όπως μαρτυρά η σταθερή και ελαφρά αυξανόμενη τιμή της εκλεκτικότητας ως προς την ακεταλδεΐδη, η οποία φτάνει το 40% μετά από 100 ώρες αντίδρασης, σε σχέση με το ποσοστό του 35% στην αρχή του πειράματος. Οι εκλεκτικότητες ως προς τα παραπροϊόντα CH_4 και C_2H_4 είναι επίσης υψηλές και σταθεροποιούνται σε τιμές 25 και 17%, αντίστοιχα.

4.4.2 Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης

Η ακαταλληλότητα του καταλύτη Co/Al_2O_3 για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό, επιβεβαιώνεται με πείραμα καταλυτικής ενεργότητας σε δείγμα το οποίο περιείχε 20% κ.β. Co , μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία αντίδρασης υπό σταθερή παροχή μίγματος αιθανόλης-νερού με μοριακή αναλογία 1 προς 3. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν παρουσιάζονται στο Σχ. 4.3. Η συμπεριφορά του καταλύτη κρίνεται πολύ αρνητική, δεδομένου ότι η μετατροπή της αιθανόλης δεν ξεπέρασε το 90%, ακόμα και στην υψηλότερη θερμοκρασία που μελετήθηκε ($850^\circ C$), ενώ η μείωση της θερμοκρασίας κατά $50^\circ C$ οδήγησε σε ραγδαία μείωση της μετατροπής στο 50%. Στους $750^\circ C$, ο καταλύτης έδειξε σημάδια πλήρους απενεργοποίησης, η πίεση του συστήματος ανέβηκε με γρήγορο ρυθμό και το πείραμα τερματίστηκε. Εξετάζοντας το καταλυτικό δείγμα μετά το τέλος του πειράματος οπτικά, παρατηρήθηκε πολύ σημαντική εναπόθεση άνθρακα, η οποία διαπιστώνεται επίσης από την αυξητική τάση που ακολουθεί η εκλεκτικότητα του αιθυλενίου με αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία φτάνει το 13% στους $850^\circ C$. Η ακεταλδεΐδη είναι το κυρίαρχο προϊόν του συστήματος, ενώ οι εκλεκτικότητες ως προς το μεθάνιο και το μονοξείδιο του άνθρακα αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας και φτάνουν τις τιμές 20% και 40%, αντίστοιχα.

Σχήμα 4.3 Μεταβολή της μετατροπής της αιθανόλης (X_{EtOH}) και των εκλεκτικοτήτων των προϊόντων σε συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης στον καταλύτη 20% Co/Al₂O₃. Πειραματικές συνθήκες: μάζα καταλύτη: 100 mg, μέγεθος σωματιδίων: 0.25-0.5 mm, H₂O:EtOH= 3:1 και ογκομετρική παροχή: 350 cc·min⁻¹ (αιθανόλη: 87 cc·min⁻¹, H₂O: 263 cc·min⁻¹).

4.5 Ανάπτυξη καταλυτών ευγενών μετάλλων

Στη βιβλιογραφία έχει διερευνηθεί η αναμόρφωση της αιθανόλης με ατμό με χρήση καταλυτών ευγενών μετάλλων, όπως το ρόδιο (Rh), το παλλάδιο (Pd) και ο λευκόχρυσος (Pt) [9-17]. Στις παραγράφους που ακολουθούν γίνεται σύγκριση της καταλυτικής συμπεριφοράς των διαφόρων καταλυτών ευγενών μετάλλων και μελετάται η επίδραση σημαντικών λειτουργικών παραμέτρων στην απόδοσή τους.

4.5.1 Επίδραση της φύσης του μετάλλου

Για τη σύγκριση των καταλυτών ευγενών μετάλλων παρασκευάστηκαν δείγματα καταλυτών Rh, Pt, Pd και Ru υποστηριγμένα σε γ-Al₂O₃ με φόρτιση σε μεταλλική φάση ίση με 1% κ.β.. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών παρουσιάζονται στο Σχ. 4.4,

Σχήμα 4.4 Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στη μετατροπή της αιθανόλης (X_{EtOH}) και στις εκλεκτικότητες των προϊόντων σε καταλύτες 1% Me/ γ - Al_2O_3 (Me = Rh, Ru, Pt, Pd). Πειραματικές συνθήκες όπως Σχ. 4.3.

όπου παριστάνονται η μετατροπή της αιθανόλης και οι εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.

Παρατηρείται ότι το Rh είναι το πιο ενεργό μέταλλο για την αντίδραση, ενώ η ενεργότητα των μετάλλων ακολουθεί τη σειρά: Rh>> Pt> Pd> Ru. Η μειωμένη ενεργότητα του καταλύτη 1% Ru/Al₂O₃, μπορεί εν μέρει να αιτιολογηθεί από τη μικρή διασπορά που παρουσιάζει (Πίνακας 4.2) η οποία κυμαίνεται στο 14% σε σύγκριση με την αντίστοιχη τιμή του Pt (98%), του Pd (39%) και του Rh (50%).

Οι εκλεκτικότητες ως προς H₂ και CO του Rh είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές των υπολοίπων καταλυτών και ακολουθούν τη σειρά Rh>> Pt> Ru= Pd. Τα αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι μόνο το Rh είναι ενεργός καταλύτης ανάμεσα στα μέταλλα που εξετάστηκαν στις παρούσες πειραματικές συνθήκες. Αντίθετα, η εκλεκτικότητα ως προς το CO₂ είναι περίπου σταθερή σε όλα τα δείγματα, φανερώνοντας την ικανότητά τους να προωθούν την αντίδραση μετατόπισης του CO:

Επιπλέον, παρατηρείται ότι το Rh και ο Pt είναι οι πιο δραστικοί καταλύτες όσον αφορά την εκλεκτικότητά τους ως προς το CO₂. Στην περίπτωση της ακεταλδεΐδης, όλα τα μέταλλα είναι ιδιαίτερα ενεργά για την αναμόρφωσή της σε μεγάλες ωστόσο θερμοκρασίες (> 800°C). Αντίθετα, η αναμόρφωση του αιθυλενίου φαίνεται να ευνοείται περισσότερο από το Rh και λιγότερο από τα Pt και Ru. Τέλος, όλα τα εξεταζόμενα μέταλλα παρουσιάζουν αδυναμία αναμόρφωσης του μεθανίου, με το Rh να είναι ο μοναδικός καταλύτης που παρουσιάζει μικρή ικανότητα αναμόρφωσης σε υψηλές θερμοκρασίες (> 780°C).

4.5.2 Καταλύτες Rh

Όπως αποδείχθηκε, οι καταλύτες ροδίου παρουσιάζουν πολύ καλή καταλυτική συμπεριφορά δεδομένου ότι είναι ιδιαίτερα ενεργοί και εκλεκτικοί ως προς το υδρογόνο, γεγονός το οποίο διαπιστώνεται επίσης στη βιβλιογραφία [9-17]. Σε επόμενο στάδιο, εξετάστηκε η επίδραση της φόρτισης σε Rh από 0.5 έως 2% στην καταλυτική συμπεριφορά δειγμάτων καταλυτών Rh/γ-Al₂O₃.

Σχήμα 4.5 Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στη μετατροπή της αιθανόλης (X_{EtOH}) και στις εκλεκτικότητες των προϊόντων (S_i) στους καταλύτες $X\% \text{ Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($X = 0.5, 1, 2$ %). Πειραματικές συνθήκες όπως Σχ. 4.3.

Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκαν πειράματα καταλυτικής συμπεριφοράς, των οποίων τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχ. 4.5. Παρατηρείται ότι η αύξηση της φόρτισης σε Rh από 0.5 σε 2%, οδηγεί σε μείωση της θερμοκρασίας της μέγιστης μετατροπής της αιθανόλης κατά 50°C, ενώ η καμπύλη μετατροπής της αιθανόλης είναι μετατοπισμένη προς μικρότερες θερμοκρασίες (Σχ. 4.5 Α). Οι εκλεκτικότητες ως προς το H₂ και το CO₂ αυξάνονται σημαντικά με αύξηση της φόρτισης σε Rh, ενώ η εκλεκτικότητα ως προς το CO δε φαίνεται να επηρεάζεται. Αξιοσημείωτη είναι η μείωση της παραγωγής των παραπροϊόντων, δηλαδή της ακεταλδεϋδης και του αιθυλενίου· η παραγωγή του τελευταίου παρεμποδίζεται ισχυρά με την αύξηση της ενεργού φάσης.

Όπως μπορεί επίσης να διαπιστωθεί, το μέγιστο της εκλεκτικότητας τόσο του αιθυλενίου, όσο και της ακεταλδεϋδης, μειώνεται με αύξηση της μεταλλικής φόρτισης και παράλληλα μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τα παραπάνω έχουν ως συνέπεια την ελαχιστοποίηση της συγκέντρωσης των παραπροϊόντων σε μηδενικές περίπου τιμές όταν η φόρτιση σε Rh είναι μεγαλύτερη από 2% και οι θερμοκρασίες πλησιάζουν τους 800°C.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι η διασπορά του μετάλλου στο φρέσκο καταλύτη Rh/Al₂O₃ δε μεταβάλλεται σημαντικά με αύξηση της φόρτισης από 0.5 σε 2% και κυμαίνεται μεταξύ 62 και 45%, αντίστοιχα (Πίνακας 4.2). Ως συνέπεια, η βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς αποδίδεται στην αύξηση των καταλυτικά ενεργών κέντρων και δεν επηρεάζεται από την αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών Rh, το οποίο μεταβάλλεται από 1.8 και 2.4 nm.

4.5.3 Καταλύτες Ru

4.5.3.1 Επίδραση της φόρτισης σε Ru

Λαμβάνοντας υπ' όψη το σημαντικό κόστος του Rh, έγινε προσπάθεια ανάπτυξης καταλυτών χρησιμοποιώντας Ru ως ενεργή φάση για την αναμόρφωση της αιθανόλης με ατμό. Για το σκοπό αυτό, παρασκευάστηκαν καταλύτες Ru υποστηριγμένοι σε γ-Al₂O₃ με φορτίσεις σε μεταλλική φάση ίσες με 1, 3 και 5%. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας που ελήφθησαν από τα παραπάνω δείγματα παρουσιάζονται στο Σχ. 4.6.

Σχήμα 4.6 Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στη μετατροπή της αιθανόλης (X_{EtOH}) και στις εκλεκτικότητες των προϊόντων (S_i) στους καταλύτες $X\%$ $Ru/\gamma-Al_2O_3$ ($X = 1, 3, 5 \%$). Πειραματικές συνθήκες όπως Σχ. 4.3.

Στην περίπτωση που η φόρτιση σε ρουθίνιο είναι 1%, ο καταλύτης παρουσιάζει μικρή ενεργότητα και η μετατροπή της αιθανόλης γίνεται πλήρης σε θερμοκρασίες αντίδρασης μεγαλύτερες από 800°C, ενώ και η εκλεκτικότητα ως προς το H₂ είναι ιδιαίτερα χαμηλή. Είναι συνεπώς φανερό, ότι τα ενεργά κέντρα του καταλύτη δεν είναι αρκετά προκειμένου να οδηγήσουν σε ικανοποιητική παραγωγή των προϊόντων αναμόρφωσης.

Η αύξηση της φόρτισης σε Ru οδηγεί σε βελτίωση της απόδοσης, όπως φαίνεται στο Σχ. 4.6. Ιδιαίτερα, για φόρτιση σε μεταλλική φάση ίση με 5%, η μετατροπή της αιθανόλης γίνεται πλήρης στους 750°C και η εκλεκτικότητα ως προς το υδρογόνο φτάνει το 97% σε θερμοκρασίες πάνω από τους 800°C. Ωστόσο, η εκλεκτικότητα ως προς υδρογόνο παρουσιάζει πτωτική τάση με μείωση της θερμοκρασίας αντίδρασης, λόγω της αύξησης της παραγωγής του CH₄. Η περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας προκαλεί τη μείωση της εκλεκτικότητας του μεθανίου και την αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς τα παραπροϊόντα CH₃CHO και C₂H₄.

4.5.3.2 Επίδραση του φορέα

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η χρήση της Al₂O₃ ως υλικού υποστήριξης συνδέεται άμεσα με την παραγωγή αιθυλενίου λόγω της οξύτητάς της, οδηγώντας στην εναπόθεση ανθρακικών ειδών, τα οποία δρουν ως δηλητήρια στις καταλυτικές επιφάνειες. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να παρεμποδιστεί, είτε με προσθήκη ιόντων K⁺ ή Na⁺ στο φορέα [18], είτε με χρήση βασικών φορέων, όπως η μαγνησία (MgO) [19]. Η επίδραση του φορέα στην καταλυτική συμπεριφορά μελετήθηκε με χρήση καταλυτών Ru (φόρτισης 5%) υποστηριγμένων στους φορείς γ-Al₂O₃, MgO και TiO₂. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας παρουσιάζονται στο Σχ. 4.7.

Παρατηρείται ότι η χρήση της Al₂O₃ οδηγεί σε υψηλότερη ενεργότητα σε σχέση με τους φορείς MgO και TiO₂. Επίσης, ο καταλύτης Ru/Al₂O₃ παρουσιάζει υψηλότερη εκλεκτικότητα ως προς τα προϊόντα αναμόρφωσης και σημαντικά χαμηλότερη ως προς τα παραπροϊόντα σε όλο το εύρος θερμοκρασιών, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα εξεταζόμενα δείγματα. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται τόσο στην επίδραση του φορέα, όσο και στη σημαντική διαφορά των τιμών της διασποράς της μεταλλικής φάσης στις καταλυτικές επιφάνειες. Όπως διαπιστώνεται στον Πίνακα 4.2, η διασπορά του

Σχήμα 4.7 Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στη μετατροπή της αιθανόλης (X_{EtOH}) και στις εκλεκτικότητες των προϊόντων (S_i) στους καταλύτες 5% Ru/ X ($X = \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO, TiO_2). Πειραματικές συνθήκες όπως Σχ. 4.3.

καταλύτη που είναι υποστηριγμένος σε Al_2O_3 είναι ίση με 21%, ενώ στην περίπτωση των MgO και TiO_2 είναι 2% και 7%, αντίστοιχα.

Επιπλέον, θα αναμενόταν ο καταλύτης υποστηριγμένος στην αλούμινα (όξινο υπόστρωμα) να ευνοεί το σχηματισμό του αιθυλενίου, ενώ η χρήση της μαγνησίας (βασικό υπόστρωμα) να παρεμποδίζει την παραγωγή του. Εντούτοις, η συγκέντρωση του αιθυλενίου στο $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ έχει περίπου την ίδια τιμή με αυτή στο Ru/MgO σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 750°C , ενώ σε χαμηλότερες η συγκέντρωση του αιθυλενίου είναι μικρότερη στον πρώτο καταλύτη (Σχ. 4.7). Το φαινόμενο αυτό έχει επίσης παρατηρηθεί στη βιβλιογραφία από τους Cavallaro et al. [19] και έχει αποδοθεί στη δράση του Ru, το οποίο είναι πολύ ενεργό στις αντιδράσεις αναμόρφωσης, ενώ δρα παρεμποδιστικά στις αντιδράσεις ενανθράκωσης του φορέα. Κάτι τέτοιο δεν παρατηρείται, για παράδειγμα, στους καταλύτες Co, στους οποίους η ενεργότητα και η εκλεκτικότητα των προϊόντων αναμόρφωσης είναι υψηλότερη όταν χρησιμοποιείται φορέας MgO σε σύγκριση με τη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.5.3.3 Επίδραση του χρόνου αντίδρασης

Όσον αφορά τη σταθερότητα του καταλύτη $5\%\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου αντίδρασης στην καταλυτική συμπεριφορά σε μίγμα με μειωμένο μοριακό λόγο ατμού προς αιθανόλη (= 2). Τα αποτελέσματα της μελέτης παρουσιάζονται στο Σχ. 4.8, στο οποίο παριστάνονται η μετατροπή της αιθανόλης και οι εκλεκτικότητες των προϊόντων ως συνάρτηση του χρόνου έκθεσης στο μίγμα αντίδρασης.

Παρατηρείται ότι η μετατροπή της αιθανόλης κυμαίνεται στο 68% αρχικά, ενώ η ενεργότητα του καταλύτη μειώνεται συνεχώς με το πέρασμα του χρόνου χωρίς να σταθεροποιείται έπειτα από 100 ώρες αντίδρασης. Ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι η εκλεκτικότητα ως προς το H_2 παραμένει σταθερή σε όλη τη διάρκεια του πειράματος και κυμαίνεται στο 86% περίπου. Αντίθετα, η εκλεκτικότητα του CO μειώνεται με το χρόνο αντίδρασης, ενώ του CO_2 αυξάνεται, και φτάνουν τα ποσοστά των 41 και 50%, αντίστοιχα μετά από 100 ώρες αντίδρασης. Οι εκλεκτικότητες των CH_4 και CH_3CHO είναι σχετικά σταθερές στα επίπεδα των 12 και 3.5%, αντίστοιχα.

Σχήμα 4.8 Πείραμα μακροχρόνιας σταθερότητας του καταλύτη 5% Ru/γ-Al₂O₃. Πειραματικές συνθήκες: T= 700°C, μάζα καταλύτη: 100 mg, μέγεθος σωματιδίων: 0.25 < d_p < 0.50 mm, μοριακός λόγος H₂O:EtOH= 2 και ογκομετρική παροχή: 150 cm³·min⁻¹.

4.6 Καταλύτες Ni

4.6.1 Η επίδραση του φορέα

Η φύση του υποστρώματος είναι γνωστό ότι επηρεάζει την καταλυτική συμπεριφορά των υποστηριγμένων μεταλλικών καταλυτών. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικά πειράματα καταλυτικής συμπεριφοράς και σταθερότητας καταλυτών Ni υποστηριγμένων σε La₂O₃, Al₂O₃, YSZ και MgO σε διάφορες λειτουργικές παραμέτρους, προκειμένου να επιλεγεί ο καταλύτης με τη βέλτιστη απόδοση και την υψηλότερη σταθερότητα στην αντίδραση της αναμόρφωσης της αιθανόλης. Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων το μίγμα τροφοδοσίας αιθανόλη-νερό ήταν αραιωμένο με He.

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν στη θερμοκρασία των 750°C με μοριακή αναλογία αντιδρώντων H₂O:αιθανόλη ίση με 3:1, παρουσιάζονται στο Σχ. 4.9 Α-Δ, στο οποίο παριστάνεται η εκλεκτικότητα (S) ως προς τα προϊόντα αναμόρφωσης H₂, CO και CO₂, σε συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης για κάθε καταλύτη. Σε κάθε περίπτωση, η μετατροπή της αιθανόλης ήταν πλήρης. Παρατηρείται ότι ο καταλύτης Ni/La₂O₃ είναι πολύ εκλεκτικός ως προς H₂ (S_{H₂}> 90%) και πολύ σταθερός για σχεδόν 100 ώρες αντίδρασης κάτω από τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες (Σχ. 4.9 Α). Οι εκλεκτικότητες των CO και CO₂ παραμένουν επίσης σταθερές σε ποσοστά 60 και 35%, αντίστοιχα. Ο σχηματισμός των H₂, CO και CO₂ οφείλεται στις αντιδράσεις αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό και μετατόπισης του μονοξειδίου του άνθρακα που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα στον αντιδραστήρα:

Όπως αναφέρθηκε στη θερμοδυναμική ανάλυση της αντίδρασης (Κεφ. 2), το μεθάνιο είναι το μοναδικό παραπροϊόν στην αέρια φάση κάτω από τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, ο σχηματισμός του οποίου μπορεί να αποδοθεί, είτε στη διάσπαση της αιθανόλης σύμφωνα με την αντίδραση:

είτε στην αντίδραση της υδρογόνωσης του CO ή του CO₂ με τις ακόλουθες στοιχειομετρίες:

Σχήμα 4.9 Μεταβολή της εκλεκτικότητας των H₂, CO και CO₂ συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για τους καταλύτες Ni (17% κ.β.) υποστηριγμένους σε: (Α) La₂O₃, (Β) Al₂O₃, (Γ) YSZ και (Δ) MgO. Πειραματικές συνθήκες: T= 750°C, μάζα καταλύτη: 100 mg, μέγεθος σωματιδίων: 0.09-0.18 mm, μοριακός λόγος νερό:αιθανόλη= 3:1, ογκομετρική παροχή: 160 cc/min (C₂H₅OH: 15 cc·min⁻¹, H₂O: 45 cc·min⁻¹, He: 100 cc·min⁻¹) και X_{EtOH}= 100%.

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με χρήση του καταλύτη Ni/Al₂O₃ (Σχ. 4.9 Β) είναι αρχικά ποιοτικά όμοια με τα αντίστοιχα του Ni/La₂O₃, ωστόσο παρατηρείται σταδιακή μείωση της εκλεκτικότητας των προϊόντων αναμόρφωσης με αύξηση του χρόνου έκθεσης στο ρεύμα αντίδρασης. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην εναπόθεση άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια, γεγονός που οδηγεί στην απενεργοποίηση του καταλύτη. Όπως έχει ήδη προαναφερθεί, η εναπόθεση άνθρακα λαμβάνει χώρα μέσω διαφόρων χημικών βημάτων, τα οποία καθορίζονται από τις εκάστοτε πειραματικές συνθήκες. Η ελάχιστη τιμή της ενέργειας Gibbs αντιστοιχεί στην αντίδραση Boudouard [20]:

Ένας άλλος τρόπος εναπόθεσης άνθρακα είναι μέσω του πολυμερισμού του αιθυλενίου, το οποίο αποτελεί προϊόν της αφυδάτωσης της αιθανόλης, ενώ ο σχηματισμός του ευνοείται σημαντικά σε όξινα υλικά, όπως είναι η Al₂O₃ [21]:

Στην περίπτωση του καταλύτη Ni/YSZ (Σχ. 4.9 Γ), η εκλεκτικότητα ως προς H₂ παραμένει σταθερή σε ποσοστό περίπου 92%, ενώ οι εκλεκτικότητες των CO και CO₂ μεταβάλλονται με το χρόνο αντίδρασης και σταθεροποιούνται μετά από 20 ώρες πειράματος. Τέλος, ο καταλύτης Ni/MgO παραμένει πολύ σταθερός κάτω από τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, με σημαντικά μειωμένη όμως εκλεκτικότητα ως προς H₂ σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες (Σχ. 4.9 Δ).

Η μείωση της θερμοκρασίας αντίδρασης στους 600°C επιφέρει σημαντική μεταβολή στην καταλυτική συμπεριφορά των παραπάνω υλικών. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με χρήση του καταλύτη Ni/La₂O₃, παρουσιάζονται στο Σχ 4.10 Α. Παρατηρείται ότι οι εκλεκτικότητες ως προς H₂, CO και CO₂ μεταβάλλονται αρχικά και σταθεροποιούνται μετά από περίπου 20 ώρες σε ποσοστά 77, 50 και 35%, αντίστοιχα. Η εκλεκτικότητα του υδρογόνου είναι μειωμένη σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή της στους 750°C (Σχ. 4.9 Α). Η συμπεριφορά του Ni/Al₂O₃ εμφανίζεται χειρότερη σε σχέση με

αυτή του Ni/La₂O₃ ως προς την παραγωγή H₂ ($S_{H_2} \approx 68\%$), ενώ όσον αφορά τον καταλύτη Ni/YSZ παρατηρείται ότι απενεργοποιείται με γρήγορο ρυθμό, πιθανότατα λόγω σχηματισμού επιφανειακού άνθρακα στην επιφάνειά του (Σχ. 4.10 B). Από τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι η χρήση του οξειδίου του λανθανίου οδηγεί σε βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς.

Σχήμα 4.10 Απόδοση των καταλυτών: (A) Ni/La₂O₃ και (B) Ni/Al₂O₃ και Ni/YSZ στους 600°C. Υπόλοιπες πειραματικές συνθήκες όπως Σχ. 4.9.

Η επίδραση της μεταβολής της μοριακής αναλογίας νερό:αιθανόλη στην τροφοδοσία μελετήθηκε στους ίδιους καταλύτες. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για τον καταλύτη Ni/La₂O₃ με χρήση μοριακού λόγου νερό:αιθανόλη ίσο με 2:1 στην τροφοδοσία στους 600°C παρουσιάζονται στο Σχ 4.11 A. Η μείωση του παραπάνω μοριακού λόγου έχει ως συνέπεια τη γρήγορη απενεργοποίηση του καταλύτη, η οποία συνεχίζεται έπειτα από 100 ώρες έκθεσής του στο μίγμα αντίδρασης. Όταν η θερμοκρασία της αντίδρασης είναι ίση με 700°C (Σχ 4.11 B), η απενεργοποίηση του καταλύτη είναι σαφέστερα πιο αργή.

Σχήμα 4.11 Μεταβολή των εκλεκτικοτήτων των H₂, CO και CO₂ συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης στον καταλύτη Ni/La₂O₃ στους: (A) 600°C και (B) 700°C. Πειραματικές συνθήκες: μοριακός λόγος H₂O:αιθανόλη= 1:2, μάζα καταλύτη: 100 mg, μέγεθος σωματιδίων: 0.09-0.18 mm, ογκομετρική παροχή C₂H₅OH: 15 cc·min⁻¹ και X_{EtOH}= 100%.

4.6.2 Επίδραση της θερμοκρασίας

Ο καταλύτης Ni/La₂O₃ μελετήθηκε περαιτέρω προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στην καταλυτική ενεργότητα και στην εκλεκτικότητα. Τυπικά αποτελέσματα που ελήφθησαν από πείραμα καταλυτικής ενεργότητας παρουσιάζονται στο Σχ. 4.12, όπου η μετατροπή της αιθανόλης, καθώς επίσης οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα, παρουσιάζονται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.

Παρατηρείται ότι η μετατροπή της αιθανόλης είναι χαμηλή κάτω από τους 300°C. Σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή, η αντίδραση είναι εξαιρετικά εκλεκτική ως προς την παραγωγή ακεταλδεΐδης, η οποία αποτελεί προϊόν της αφυδρογόνωσης της αιθανόλης:

Σχήμα 4.12 Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στη μετατροπή της αιθανόλης (X_{EtOH}) και στις εκλεκτικότητες (S) των προϊόντων για τον καταλύτη Ni/La_2O_3 . Πειραματικές συνθήκες: μάζα καταλύτη: 100 mg, μέγεθος σωματιδίων: 0.09-0.18 mm, μοριακός λόγος H_2O :αιθανόλη= 3:1 και ογκομετρική παροχή: 160 cc·min⁻¹ (C_2H_5OH : 15 cc·min⁻¹, H_2O : 45 cc·min⁻¹, He : 100 cc·min⁻¹).

Η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης οδηγεί σε σταδιακή μείωση της εκλεκτικότητας ως προς την ακεταλδεΐδη, η οποία μηδενίζεται σε θερμοκρασίες πάνω από τους 550°C. Η αναμόρφωση της αιθανόλης και της ακεταλδεΐδης με ατμό λαμβάνουν χώρα πάνω από τους 400°C, όπως αποδεικνύεται από τη σημαντική αύξηση της μετατροπής της αιθανόλης, η οποία συνοδεύεται από αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς H_2 και CO . Τα παραπροϊόντα της αντίδρασης είναι το CO_2 και το CH_4 που προέρχονται από τις αντιδράσεις του CO με το H_2 (αντίδραση 4.6) και το H_2O (αντίδραση 4.3), καθώς επίσης από τη διάσπαση της αιθανόλης (αντίδραση 4.5). Ενδιαφέρον παρουσιάζει η απουσία αιθυλενίου από τα προϊόντα της αντίδρασης, η οποία μπορεί να αποδοθεί αφενός στην παρεμπόδιση της αντίδρασης αφυδάτωσης λόγω έλλειψης όξινων κέντρων στην επιφάνεια του καταλύτη, και αφετέρου στην γρήγορη αναμόρφωσή του. Οι εκλεκτικότητες των CO_2 και CH_4 αυξάνονται με αύξηση της

θερμοκρασίας αντίδρασης, παρουσιάζουν μέγιστο στους 550°C και μειώνονται με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στις αντιδράσεις αναμόρφωσης του CH₄, είτε με H₂O, είτε με CO₂, σύμφωνα με τη στοιχειομετρία αντιδράσεων (4.10) και (4.11), αντίστοιχα:

οι οποίες προβλέπονται από τη θερμοδυναμική σε αυτές τις θερμοκρασίες.

Στο συμπέρασμα αυτό συνηγορούν επίσης παλαιότερες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης, οι οποίες έχουν δείξει ότι ο καταλύτης Ni/La₂O₃ λειτουργεί άριστα κατά την εφαρμογή του σε συστήματα αναμόρφωσης του μεθανίου. Επιπλέον, έχουν διερευνηθεί τα μηχανιστικά βήματα που διέπουν την αντίδραση της αναμόρφωσης του μεθανίου, ενώ έχει εξηγηθεί η ασυνήθιστη σταθερότητα του Ni/La₂O₃ σε σχέση με τους άλλους καταλύτες Ni που έχουν αναπτυχθεί [22-26]. Η αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 600°C, οδηγεί στην πλήρη μετατροπή της αιθανόλης, ενώ η εκλεκτικότητα ως προς το υδρογόνο ξεπερνάει το 95% (Σχ. 4.12).

Κάτω από τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, το μεθάνιο είναι το μοναδικό ανεπιθύμητο προϊόν. Από πρακτική άποψη, η παρουσία μικρών ποσοτήτων μεθανίου στα προϊόντα της αντίδρασης είναι ανεκτή, ίσως και επιθυμητή, δεδομένου ότι τα απαέρια του στοιχείου καυσίμου μπορούν να καούν και να προσδώσουν θερμότητα απαραίτητη για το σύστημα. Σε κάθε περίπτωση, το μεθάνιο υφίσταται αναμόρφωση σε υψηλές θερμοκρασίες μέσω των αντιδράσεων (4.10) και (4.11) οδηγώντας σε αύξηση της απόδοσης ως προς H₂.

4.6.3 Καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη $\text{Ni}/(\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3)$ κάτω από ρεαλιστικές συνθήκες αντίδρασης

4.6.3.1 Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης

Το οξείδιο του λανθανίου είναι ιδιαίτερα υγροσκοπικό υλικό, με αποτέλεσμα οι καταλύτες υποστηριγμένοι σε αυτό να μην έχουν την απαιτούμενη μηχανική αντοχή σε υψηλές συγκεντρώσεις ατμού και κυρίως σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το πρόβλημα θα μπορούσε να αντιμετωπιστεί μέσω της διασποράς της λάνθανας σε υλικά που παρουσιάζουν μηχανική σταθερότητα, όπως είναι η $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Για να εξετασθεί το ενδεχόμενο αυτό, πραγματοποιήθηκαν πειράματα στα οποία η ενεργή φάση ($\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$) εναποτέθηκε σε σωματίδια $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Στα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκε τροφοδοσία αιθανόλης-νερού χωρίς αραιωτικό He . Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από πείραμα καταλυτικής συμπεριφοράς του καταλύτη $\text{Ni}/(\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3)$ παρουσιάζονται στο Σχ. 4.13, στο οποίο η μετατροπή της αιθανόλης, καθώς επίσης οι εκλεκτικότητες των προϊόντων, παριστάνονται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.

Σχήμα 4.13 Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στη μετατροπή της αιθανόλης (X_{EtOH}) και στις εκλεκτικότητες των προϊόντων στον καταλύτη $\text{Ni}/(\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3)$. Πειραματικές συνθήκες: όπως Σχ.4.3.

Παρατηρείται ότι τόσο η μετατροπή της αιθανόλης, όσο και οι εκλεκτικότητες των προϊόντων, ακολουθούν ποιοτικά όμοια συμπεριφορά με αυτή που παρατηρήθηκε στην περίπτωση του καταλύτη Ni/La₂O₃ (Σχ. 4.12). Ωστόσο, η μετατροπή της αιθανόλης γίνεται 100% σε υψηλότερες θερμοκρασίες (> 800°C) κάτω από τις παρούσες πειραματικές συνθήκες. Η εκλεκτικότητα ως προς το υδρογόνο μειώνεται σημαντικά σε θερμοκρασίες κάτω από τους 600°C, λόγω του σχηματισμού του αιθυλενίου, ο οποίος ευνοείται από την παρουσία της αλούμινας στο φορέα. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η εκλεκτικότητα ως προς H₂ ξεπερνά το 95%, ενώ στους 840°C ανιχνεύονται μόνο ίχνη των παραπροϊόντων συμπεριλαμβανομένου του CH₄.

4.6.3.2 Επίδραση του χρόνου επαφής

Η επίδραση του χρόνου επαφής στην καταλυτική συμπεριφορά μελετήθηκε στη θερμοκρασία των 750°C. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν παρουσιάζονται στο Σχ. 4.14, στο οποίο η μετατροπή της αιθανόλης και οι εκλεκτικότητες των προϊόντων παριστάνονται ως συνάρτηση του λόγου της μάζας του καταλύτη προς την ογκομετρική παροχή (W/F).

Παρατηρείται ότι σε χρόνους επαφής μεγαλύτερους από 0.1 g·s·cm⁻³ περίπου, η μετατροπή της αιθανόλης γίνεται πλήρης, η εκλεκτικότητα ως προς H₂ είναι πολύ υψηλή (95% περίπου) και το μεθάνιο είναι το μόνο παραπροϊόν (λιγότερο από 5%). Η μείωση του χρόνου επαφής οδηγεί σε σταδιακή μείωση της μετατροπής της αιθανόλης, η οποία συνοδεύεται με μείωση των εκλεκτικοτήτων των προϊόντων αναμόρφωσης (CO και H₂) και αύξηση των εκλεκτικοτήτων ως προς το CO₂ και τα παραπροϊόντα CH₃CHO, C₂H₄ και C₂H₆. Σε χαμηλούς χρόνους, όπου η μετατροπή της αιθανόλης είναι μικρή, παρατηρείται ο σχηματισμός ενός σημαντικού ποσοστού αιθυλενίου που προέρχεται προφανώς από την αντίδραση αφυδάτωσης της αιθανόλης στην όξινη αλούμινα.

Σχήμα 4.14 Επίδραση της ταχύτητας χώρου (W/F) στη μετατροπή της αιθανόλης και στις εκλεκτικότητες των προϊόντων στον καταλύτη $Ni/(La_2O_3/Al_2O_3)$. Πειραματικές συνθήκες: $T = 750^\circ C$, τα υπόλοιπα όπως Σχ. 4.3.

4.6.3.3 Σταθερότητα

Η σταθερότητα του καταλύτη $Ni/(La_2O_3/Al_2O_3)$ μελετήθηκε στη θερμοκρασία των $750^\circ C$ με χρήση μη αραιωμένου μίγματος τροφοδοσίας σε στοιχειομετρική αναλογία ατμού προς αιθανόλη και ίση με 3:1 για συνολικό χρόνο μεγαλύτερο από 150 ώρες (Σχ. 4.15). Η περαιτέρω έκθεση του καταλύτη στο ρεύμα αντίδρασης δεν επιφέρει επιπλέον απενεργοποίηση. Η εκλεκτικότητα του υδρογόνου δεν μεταβάλλεται σημαντικά με το χρόνο αντίδρασης, ενώ όσον αφορά στις εκλεκτικότητες ως προς τα CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 και C_2H_6 , παρατηρείται ότι σταθεροποιούνται μετά από 100 ώρες λειτουργίας του καταλύτη.

Σχήμα 4.15 Επίδραση της χρόνου αντίδρασης στη μετατροπή της αιθανόλης (X_{EtOH}) και στις εκλεκτικότητες (S) των προϊόντων στον καταλύτη $\text{Ni}/(\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3)$. Πειραματικές συνθήκες: μάζα καταλύτη: 100 mg, μέγεθος σωματιδίων: 0.25-0.5 mm, $T = 750^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}:\text{αιθανόλη} = 3:1$ και ογκομετρική παροχή: $87 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.6.3.4 Επίδραση του ποσοστού οξειδίου του λανθανίου στο φορέα

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του ποσοστού του La_2O_3 στην καταλυτική ενεργότητα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα καταλυτικής συμπεριφοράς σε καταλύτες Ni υποστηριγμένων σε $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ με μεταβλητή περιεκτικότητα σε La_2O_3 , η οποία ήταν 0, 10 και 25%. Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που ελήφθησαν από τα τρία δείγματα στη θερμοκρασία των 790°C .

Παρατηρείται ότι η ενεργότητα των καταλυτών ακολουθεί τη σειρά $10\% \text{La}_2\text{O}_3 > 25\% \text{La}_2\text{O}_3 > 0\% \text{La}_2\text{O}_3$. Ο καταλύτης που περιέχει La_2O_3 σε ποσοστό 10% στο φορέα παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή μετατροπής της αιθανόλης, η οποία κυμαίνεται στο 96%. Οι καταλύτες παρουσιάζουν σταθερές εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αναμόρφωσης, ενώ διαφοροποιούνται όσον αφορά τα παραπροϊόντα CH_4 , CH_3CHO και

C₂H₄. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι το άθροισμα των εκλεκτικοτήτων ως προς τα παραπροϊόντα ακολουθεί την αντίστροφη σειρά από αυτή που ακολουθεί η μετατροπή της αιθανόλης, ενώ ο φορέας που περιέχει 10% La₂O₃ παρουσιάζει τη μικρότερη αθροιστική εκλεκτικότητα.

Πίνακας 4.3 Μετατροπή της αιθανόλης και εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης σε συνάρτηση του ποσοστού της λάνθανας στο φορέα στους 790°C. Υπόλοιπες πειραματικές συνθήκες όπως στο Σχ. 4.3.

Καταλυτική συμπεριφορά (%)	Ποσοστό La ₂ O ₃ στο φορέα (% κ.β.)		
	25	10	0
X _{EtOH}	89	96	82
S _{H₂}	87	91	87
S _{CO}	52	55	55
S _{CO₂}	33	35	33
S _{CH₄}	7	5	4
S _{CH₃CHO}	5	2	7
S _{C₂H₄}	2	2	2

Η μείωση της θερμοκρασίας αντίδρασης στους 700°C οδηγεί σε σημαντική μεταβολή της ενεργότητας των καταλυτών, καθώς επίσης της κατανομής των προϊόντων (Πίνακας 4.4). Ο καταλύτης με φόρτιση 10% σε La₂O₃ παρουσιάζει την υψηλότερη μετατροπή, με διαφορά 10% από το δείγμα χωρίς λάνθανα και 19% από εκείνο που περιέχει 25% οξειδίου του λανθανίου στο υπόστρωμα. Επιπλέον, ο καταλύτης εμφανίζει την υψηλότερη εκλεκτικότητα σε H₂ και CO και αντίθετα τη χαμηλότερη προς τα παραπροϊόντα. Με βάση την κατανομή των προϊόντων του Πίνακα 4.4, εξάγεται το

συμπέρασμα ότι η αύξηση του οξειδίου του λανθανίου ευνοεί την αφυδρογόνωση της αιθανόλης προς τη δημιουργία ακεταλδεΐδης, ενώ η μείωση του οξειδίου του λανθανίου ευνοεί την αντίδραση αφυδάτωσης της αιθανόλης προς το σχηματισμό αιθυλενίου.

Πίνακας 4.4 Μετατροπή της αιθανόλης και εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης σε συνάρτηση του ποσοστού της λάνθανας στο φορέα στους 700°C. Υπόλοιπες πειραματικές συνθήκες όπως Σχ. 4.3

Καταλυτική συμπεριφορά (%)	Ποσοστό La ₂ O ₃ στο φορέα (% κ.β.)		
	25	10	0
X _{EtOH}	39	58	48
S _{H₂}	75.5	85	80
S _{CO}	33	36.5	28.5
S _{CO₂}	42	41	42
S _{CH₄}	6	6.5	3
S _{CH₃CHO}	17.5	11.5	6.5
S _{C₂H₄}	1	4	20

Προκειμένου να μελετηθεί περαιτέρω η επίδραση του ποσοστού του οξειδίου του λανθανίου στο φορέα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σταθερότητας σε συνθήκες έντονης απενεργοποίησης, με μίγμα τροφοδοσίας που περιείχε αναλογία ατμού προς αιθανόλη (= 2) μικρότερη από τη στοιχειομετρική στη θερμοκρασία των 700°C. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν παρουσιάζονται στο Σχ. 4.16, στο οποίο παριστάνεται η μετατροπή της αιθανόλης, καθώς επίσης οι εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης, ως συνάρτηση του χρόνου έκθεσης στο μίγμα ατμού-αιθανόλης.

Σχήμα 4.16 Σταθερότητα με το χρόνο αντίδρασης των καταλυτών 17% Ni/(x% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) όπου: (A) $x = 25\%$, (B) $x = 10\%$ και (Γ) $x = 0\%$. Πειραματικές συνθήκες: μάζα καταλύτη: 100 mg, μέγεθος σωματιδίων: 0.25-0.5 mm, $T = 750^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}:\text{αιθανόλη} = 2:1$, ογκομετρική παροχή: $150 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$.

Στην περίπτωση του καταλύτη με 25% La_2O_3 (Σχ. 4.16 Α), παρατηρείται ότι η μετατροπή της αιθανόλης μειώνεται συνεχώς φτάνοντας το ποσοστό του 44% μετά από 10 ώρες αντίδρασης. Οι εκλεκτικότητες ως προς τα H_2 , CO και CO_2 παραμένουν σταθερές στα 83, 45 και 38%, αντίστοιχα σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το μεθάνιο σταθεροποιείται στο επίπεδο του 7%, η ακεταλδεΐδη φαίνεται να αυξάνεται συνεχώς κατά τη διάρκεια του πειράματος με την εκλεκτικότητά της να αγγίζει το 9% μετά από 10 ώρες αντίδρασης, ενώ το αιθυλένιο παρουσιάζεται σταθερό στο 1%.

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τον καταλύτη που περιέχει οξειδίου του λανθανίου σε ποσοστό 10% είναι βελτιωμένα, δεδομένου ότι η απόδοσή του σταθεροποιείται μετά από 7 ώρες αντίδρασης, η μετατροπή της αιθανόλης διατηρείται στο 49% και η εκλεκτικότητα ως προς το υδρογόνο στο 84%. Οι εκλεκτικότητες των υπολοίπων προϊόντων είναι παρόμοιες με αυτές του φορέα 25% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Σχ. 4.16 Α), ενώ σταθεροποιούνται μετά από 7 ώρες αντίδρασης. Ο καταλύτης $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Σχ. 4.16 Γ), παρουσιάζει τη χειρότερη απόδοση καθώς η μετατροπή της αιθανόλης αποκτά τιμή 37% μετά το πέρας των 10 ωρών αντίδρασης, η εκλεκτικότητα του H_2 κυμαίνεται σε ποσοστό κάτω του 80%, ενώ η εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης ακολουθεί ανοδική τάση φτάνοντας το 16% μετά από 10 ώρες έκθεσης στο μίγμα της αντίδρασης.

Τα παραπάνω αποτελέσματα φανερώνουν ότι η παρουσία της λάνθανας επιφέρει βελτίωση της ενεργότητας και της σταθερότητας των καταλυτών νικελίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αύξηση του ποσοστού του οξειδίου του λανθανίου στο φορέα στο 25% δε βελτιώνει την καταλυτική συμπεριφορά, ενώ οδηγεί σε μείωση της απόδοσης της αντίδρασης. Παρόμοιες μελέτες της βιβλιογραφίας [27, 28] καταλήγουν σε παρόμοιο συμπέρασμα, ενώ αποδίδουν το φαινόμενο σε μείωση της διασποράς του νικελίου στην επιφάνεια του καταλύτη σε αυξημένες φορτίσεις οξειδίου του λανθανίου.

4.6.4 Μελέτη της κρυσταλλικής δομής των καταλυτών $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ και $\text{Ni}/(\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3)$

Η μελέτη της κρυσταλλικής δομής του καταλύτη $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ πραγματοποιήθηκε με χρήση δειγμάτων του καταλύτη 17% $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ πριν και μετά την έκθεσή του σε μίγμα αναμόρφωσης. Συγκεκριμένα, ελήφθησαν φάσματα XRD από το δείγμα $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ μετά τον εμποτισμό στο διάλυμα του νικελίου και την αναγωγή του προκύπτοντος υλικού για

5 h στους 500°C. Παράλληλα, ελήφθη φάσμα από δείγμα που είχε εκτεθεί σε μίγμα αντίδρασης με μοριακό λόγο ατμού προς αιθανόλη ίσο με 4:1 για 15 h στη θερμοκρασιακή περιοχή μεταξύ 730 και 770°C. Τέλος, μελετήθηκε η επιφάνεια του καθαρού οξειδίου του λανθανίου La_2O_3 με χρήση της τεχνικής XRD. Τα φάσματα που καταγράφηκαν παρουσιάζονται στο Σχ. 4.17.

Σχήμα 4.17 Φάσματα XRD που ελήφθησαν από δείγματα: (A) καθαρό La_2O_3 , (B) καταλύτη $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ μετά από αναγωγή και (Γ) καταλύτη $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ μετά από αντίδραση αναμόρφωσης αιθανόλης με ατμό.

Στο φρέσκο καταλύτη ανιχνεύθηκαν μόνο οι φάσεις Ni και οξειδίου La_2O_3 (φάσμα B). Αντίθετα, παρατηρείται πληθώρα κορυφών με κυρίαρχες αυτές που αποδίδονται σε οξυκαρβονικά είδη $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ στο δείγμα που ελήφθη μετά από αντίδραση (φάσμα Γ). Η δημιουργία αυτών των ειδών έχει σχετιστεί με την εξαιρετική

συμπεριφορά του καταλύτη Ni/La₂O₃ στην αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με CO₂, βάση ενός μηχανιστικού μοντέλου που περιγράφεται στο Σχ. 4.18 [22].

Σχήμα 4.18 Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου που περιγράφει την σταθερότητα του καταλύτη Ni/La₂O₃ κάτω από συνθήκες αναμόρφωσης. (Α) Τα σωματίδια του νικελίου περιβάλλονται από είδη οξειδίου του λανθανίου προερχόμενα από το φορέα. (Β) Η αναγέννηση του καταλύτη λαμβάνει χώρα στη περιβάλλουσα περιοχή των οξειδίων του λανθανίου πράγμα οδηγώντας στη δημιουργία ενδιάμεσων προϊόντων La₂O₂CO₃.

Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η έκθεση του καταλύτη σε υψηλές θερμοκρασίες προκαλεί το σχηματισμό ενός λεπτού στρώματος λάνθανας στην επιφάνεια των σωματιδίων του νικελίου. Σε αυτό συνηγορούν τόσο τα παραπάνω φάσματα XRD, όσο και έρευνες με διάφορες τεχνικές, όπως ρόφηση H₂ και CO, καθώς επίσης TEM/EDX που έχουν δημοσιευτεί παλαιότερα [23-26]. Κάτω από συνθήκες αναμόρφωσης, τα είδη οξειδίου του λανθανίου, τα οποία βρίσκονται στην επιφάνεια των σωματιδίων νικελίου, αντιδρούν με διοξείδιο του άνθρακα προς σχηματισμό La₂O₂CO₃:

Τα οξυκαρβονικά είδη του λανθανίου αντιδρούν στη συνέχεια με τον σχηματιζόμενο άνθρακα, προκαλώντας την απομάκρυνσή του από την επιφάνεια του νικελίου:

Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό, η επιφάνεια του καταλύτη παραμένει ελεύθερη από ανθρακικά είδη και κατά συνέπεια ενεργή για την αντίδραση αναμόρφωσης.

Στο φάσμα XRD του καταλύτη που είχε υποβληθεί σε συνθήκες αντίδρασης, παρατηρείται μικρή συνεισφορά από φάσεις Ni-C (Σχ. 4.17, φάσμα Γ). Η μόνη κορυφή που αναγνωρίζεται, αντιστοιχεί στη φάση Ni₃C και παρουσιάζει μικρή συνεισφορά. Η σημασία της ύπαρξης τέτοιων φάσεων ανάγεται στο γεγονός ότι οι φάσεις αυτού του είδους αποτελούν ενδιάμεσα είδη της διάχυσης του άνθρακα στο εσωτερικό του καταλύτη με αποτέλεσμα την αναντίστροφη απενεργοποίησή του [29]. Η χαμηλή συνεισφορά αυτής της φάσης σε σχέση με τη σημαντική παρουσία των οξυκαρβονικών ειδών στο φάσμα XRD του καταλύτη, φανερώνει ότι ο άνθρακας που σχηματίζεται κατά την αντίδραση της αιθανόλης με τον ατμό στις δεδομένες συνθήκες, οφείλεται κατά κύριο λόγο στη γρήγορη διάσπαση του παραγόμενου αιθυλενίου:

η οποία οδηγεί στο σχηματισμό κυρίως επιφανειακών νησίδων άνθρακα [30] και λιγότερο σε αντιδράσεις, όπως:

από τις οποίες σχηματίζεται άνθρακας, ο οποίος διαχέεται στο εσωτερικό του καταλύτη.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι οι φάσεις Ni και La_2O_3 εξακολουθούν να εμφανίζονται μετά από συνθήκες αντίδρασης, οδηγώντας στην αξιοσημείωτη ενεργότητα του καταλύτη. Όσον αφορά το μέγεθος των κρυσταλλιτών Ni, παρατηρείται μικρή αύξηση του μεγέθους τους από 15.3 nm στο φρέσκο καταλύτη σε 22.8 nm στο χρησιμοποιημένο δείγμα, γεγονός που φανερώνει την ευεργετική επίδραση που έχει ο φορέας La_2O_3 , ο οποίος είναι γνωστό ότι παρουσιάζει αυξημένη ικανότητα διασποράς των μεταλλικών κρυσταλλιτών [31].

Η τιμή του μεγέθους των κρυσταλλιτών του καταλύτη Ni/ La_2O_3 , όπως προσδιορίστηκε από τα φάσματα XRD (15.3 nm), διαφέρει σημαντικά σε σχέση με την αντίστοιχη που προκύπτει από τη χημορρόφηση H_2 , η οποία κυμαίνεται στα 99.1 nm. Η διαφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στη μερική κάλυψη των κέντρων του Ni από είδη LaO_x , τα οποία δεν επηρεάζουν το φάσμα του XRD λόγω του μικρού μεγέθους τους. Αντίθετα, η παρουσία των ειδών LaO_x φαίνεται να δρα παρεμποδιστικά στα πειράματα χημορρόφησης H_2 , προκαλώντας τη μεγάλη τιμή του μεγέθους των σωματιδίων. Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί επανειλημμένα στη βιβλιογραφία σε καταλύτες Ni [32] και Pd [33-35].

Η ευεργετική επίδραση του οξειδίου του λανθανίου στη σταθεροποίηση των καταλυτών νικελίου παρατηρείται επίσης στο Σχ. 4.19, στο οποίο παρατίθενται τα φάσματα XRD που ελήφθησαν από το οξείδιο Al_2O_3 , το φορέα $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ και τον καταλύτη Ni/($\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) μετά από αναγωγή. Το φάσμα XRD του φορέα $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (φάσμα Β) δεν περιέχει κορυφή $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, παρά το γεγονός ότι κατά την παρασκευή του φορέα πραγματοποιήθηκε ψήσιμο του υλικού για 30 h στη θερμοκρασία των 900°C. Αντίθετα, παρατηρήθηκαν κορυφές που αντιστοιχούν στη φάση LaAlO_3 , η οποία έχει αποδειχθεί ότι σχηματίζει λεπτό επιφανειακό στρώμα στην αλούμινα προσδίδοντάς της δομική συνάφεια [36, 37]. Ο σχηματισμός της LaAlO_3 στην επιφάνεια του καταλύτη Ni/($\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$), πιθανότατα παρεμποδίζει τον πλήρη μετασχηματισμό του Ni^0 σε NiAl_2O_4 (φάσμα Γ). Η φάση NiAl_2O_4 σχηματίζεται κατά την εναπόθεση του Ni στην Al_2O_3 [27] και εκτός από το γεγονός ότι επιφέρει μείωση της μεταλλικής φάσης Ni^0 , είναι ανενεργή για τη ρόφηση των CO και H_2 και κατά συνέπεια για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι η ύπαρξη της μεταλλικής φάσης του νικελίου, όπως εκφράζεται στο φάσμα XRD με τις κορυφές σε

γωνίες (2θ): 44.8 (111), 51.8 (200) και 76.4 (220). Η παρουσία μεταλλικού νικελίου εξασφαλίζει την υψηλή ενεργότητα και τη σταθερότητα του καταλύτη στην αντίδραση.

Σχήμα 4.19 Φάσματα XRD που ελήφθησαν από δείγματα: (A) καθαρή Al_2O_3 , (B) φορέα $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ και (Γ) καταλύτη $\text{Ni}/(\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3)$ μετά από αναγωγή.

4.7 Σύγκριση καταλυτών για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα καταλυτικά συστήματα τα οποία παρουσιάζουν τη βέλτιστη απόδοση στην αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό είναι τα 2% Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5% Ru/ Al_2O_3 και 17% Ni/(10% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$). Οι μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας και εκλεκτικότητας ως προς H_2 που ελήφθησαν από τους καταλύτες αυτούς πάνω από τους 600°C, παρουσιάζονται στο Σχ. 4.20.

Παρατηρείται και οι τρεις καταλύτες είναι εξαιρετικά ενεργοί και εκλεκτικοί ως προς το υδρογόνο σε θερμοκρασίες γύρω στους 800°C. Η μείωση της θερμοκρασίας

επηρεάζει πιο έντονα τη συμπεριφορά του καταλύτη Ru, όπως μαρτυρά η μεταβολή τόσο της μετατροπής της αιθανόλης, όσο και της εκλεκτικότητας του υδρογόνου. Οι καταλύτες Ni και Rh παρουσιάζουν παρόμοια ενεργότητα σε όλο το φάσμα των θερμοκρασιών μέχρι τους 600°C, ενώ διαφέρουν ως προς την εκλεκτικότητά τους σε H₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 750 έως 600°C, η οποία διατηρείται σταθερή σε ποσοστό 92% περίπου παρουσία ροδίου, ενώ σταθεροποιείται στο επίπεδο του 86% παρουσία νικελίου. Συνεπώς, ο βέλτιστος καταλύτης όσον αφορά την παραγωγή του υδρογόνου είναι ο καταλύτης 2% Rh/Al₂O₃, ενώ ο καταλύτης νικελίου παρουσιάζει σημαντική απόδοση και σταθερότητα με το χρόνο αντίδρασης (Σχ. 4.15). Αξίζει να σημειωθεί ότι λόγω του υψηλού κόστους του ροδίου, η χρήση του σε εμπορικές εφαρμογές πραγματοποιείται σε φορτίσεις μετάλλου που είναι μικρότερες από 1%, οι οποίες ωστόσο δεν οδηγούν σε αποδοτική αναμόρφωση της αιθανόλης, όπως αναλύθηκε στο παρόν Κεφάλαιο (Σχ. 4.5).

Σχήμα 4.20 Σύγκριση της καταλυτικής συμπεριφοράς των βέλτιστων καταλυτικών συστημάτων. Πειραματικές συνθήκες όπως Σχ. 4.3.

4.8 Συμπεράσματα

Από τη μελέτη των διαφόρων καταλυτών για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό, προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Οι καταλύτες κοβαλτίου παρουσιάζουν χαμηλή ενεργότητα στις συνθήκες αντίδρασης που εξετάστηκαν και αντιμετωπίζουν οξύ πρόβλημα απενεργοποίησης.
- Το Rh και το Ru παρουσίασαν την απαιτούμενη ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς το H_2 ανάμεσα στους καταλύτες ευγενών μετάλλων που μελετήθηκαν. Ωστόσο, η φόρτιση πρέπει να υπερβεί το 2% σε Rh και το 5% σε Ru, προκειμένου η απόδοση να είναι ικανοποιητική.
- Η επίδραση του υποστρώματος είναι σημαντική στην καταλυτική συμπεριφορά του Ru, με τον καταλύτη Ru/Al_2O_3 να παρουσιάζει τη βέλτιστη. Οι καταλύτες βασισμένοι στο νικέλιο παρουσιάζουν υψηλή ενεργότητα ως προς τη μετατροπή της αιθανόλης.
- Η χημική φύση του υποστρώματος επηρεάζει σημαντικά τις καταλυτικές ιδιότητες των καταλυτών νικελίου, ενώ το υπόστρωμα του οξειδίου του λανθανίου παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα και εκλεκτικότητα ως προς υδρογόνο.
- Η εναπόθεση La_2O_3 σε σωματίδια Al_2O_3 παρέχει μηχανική αντοχή στον καταλύτη Ni σε μίγματα τροφοδοσίας απουσία αραιωτικού υλικού και παράλληλα εξασφαλίζει την αδιάλειπτη λειτουργία του καταλύτη σε συνθήκες ενανθράκωσης.
- Η σταθερότητα του καταλύτη Ni/La_2O_3 αποδίδεται στη δημιουργία των οξυκαρβονικών ειδών λανθανίου στο φορέα ($La_2O_2CO_3$), καθώς επίσης στη διατήρηση του Ni στη μεταλλική του μορφή ακόμα και μετά από αντίδραση 15 ωρών.
- Τα βέλτιστα καταλυτικά συστήματα είναι τα 5% Ru/Al_2O_3 , 17% $Ni/(10\% La_2O_3/Al_2O_3)$ και 2% $Rh/\gamma-Al_2O_3$, με το τελευταίο να παρουσιάζει την καλύτερη συμπεριφορά, ενώ ο καταλύτης Ni επιτυγχάνει το βέλτιστο συνδυασμό κόστους-απόδοσης-σταθερότητας.

4.9 Βιβλιογραφία

- [1] F. Haga, T. Nakajima, H. Miya and S. Mishima, *Catal. Lett.*, **48** (1997) 223.
- [2] F. Haga, T. Nakajima, K. Yamashita and S. Mishima, *Nipp. Kag. Kaishi*, **11** (1997) 758.
- [3] A. Kaddouri and C. Mazzocchia, *Catal. Comm.*, **5** (2004) 339.
- [4] M.S. Batista, R.K.S. Santos, E.M. Assaf, J.M. Assaf and E.A. Ticianelli, *J. Power Sources*, **124** (2003) 99.
- [5] M.S. Batista, R.K.S. Santos, E.M. Assaf, J.M. Assaf and E.A. Ticianelli, *J. Power Sources*, **134** (2004) 27.
- [6] J. Liorca, J. Dalmon, P.R de la Piscina and N. Homs, *Appl. Catal. A*, **243** (2003) 261.
- [7] J. Liorca, J. Dalmon, P.R de la Piscina, J. Sales and N. Homs, *Appl. Catal. B*, **43** (2003) 355.
- [8] J. Liorca, N. Homs, J. Sales, J.G. Fierro and P.R de la Piscina, *J. Catal.*, **222** (2004) 470.
- [9] S. Cavallaro, S. Freni, N. Mondello and F. Frusteri, *Appl. Catal. A*, **249** (2003) 119.
- [10] F. Aupretre, C. Descorme and D. Duprez, *Catal. Comm.*, **3** (2002) 263–267.
- [11] J. P. Breen, R. Burch and H.M. Coleman, *Appl. Catal. B*, **39** (2002) 65.
- [12] C. Diagne, H. Idriss and A. Kiennemann, *Catal. Comm.*, **3** (2002) 565.
- [13] C. Diagne, H. Idriss, K. Pearson, M.A Gomez-Garcia and A. Kiennemann, *C. R. Chimie*, **7** (2004) 617.
- [14] J. Rasko, A. Hancz, and A. Erdohelyi, *Appl. Catal. A*, **269** (2004) 13.
- [15] E.C. Wanat, K. Venkataraman and L.D. Schmidt, *Appl. Catal. A*, **276** (2004) 155.
- [16] M.A. Goula, S. K Kontou and P. E. Tsiakaras, *Appl. Catal. B*, **49** (2004) 135.
- [17] S. Freni, *J. Power Sources*, **94** (2001) 14.

- [18] F.J. Marino, E.G. Cerrela, S. Duhalde, M. Jobbagy and M.A. Laborde, *Int. J. Hydr. Energy*, **23** (1998) 1095.
- [19] S. Cavallaro, N. Mondello and S. Freni, *J. Power Sources*, **102** (2001) 198.
- [20] E.Y. Garcia and M.A. Laborde, *Int. J Hydr. Energy*, **16** (1991) 307.
- [21] I. Dybkjaer, *Fuel Proc. Tech.*, **42** (1995) 85.
- [22] Z.L. Zhang and X.E. Verykios, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1995) 71.
- [23] Z.L. Zhang, X.E. Verykios, S.M. MacDonald and S. Affrossman, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 744.
- [24] V.A. Tsipouriari and X.E. Verykios, *J. Catal.*, **179** (1998) 292.
- [25] A. Slagtern, Y. Schuurman, C. Leclercq, X. Verykios and C. Mirodatos, *J. Catal.*, **172** (1997) 118.
- [26] Z.L. Zhang and X.E. Verykios, *Catal. Lett.*, **38** (1996) 175.
- [27] R. Martinez, E. Romero, C. Guimon and R. Bilbao, *Appl. Catal. A*, **274** (2004) 139.
- [28] H.G.J. Lansink Rotgerink, R.P.A.M. Paalman, J.G. van Ommen and J.R.H. Ross, *Appl. Catal.*, **45** (1988) 257.
- [29] D.I. Trimm, *Catal. Today*, **37** (1997) 233.
- [30] H. Nakano, J. Ogawa and J. Nakamura, *Surf. Sci.*, **514** (2002) 256.
- [31] S. Wang and G.Q. Lu, *Energy & Fuels*, **12** (1998) 248.
- [32] Z. Zhang and X.E. Verykios, *Appl. Catal. A*, **138** (1996) 109.
- [33] T.H. Fleisch, R.F. Hicks and A.T. Bell, *J. Catal.*, **87** (1984) 398.
- [34] R.F. Hicks and A.T. Bell, *J. Catal.*, **90** (1984) 205.
- [35] R.F. Hicks, Q.J. Yen and A.T. Bell, *J. Catal.*, **89** (1984) 498.
- [36] M. Ozawa, H. Toda and S. Suzuki, *Appl. Catal. B*, **8** (1996) 141.
- [37] F.O. Oudet, P. Courtine and A. Vejux, *J. Catal.*, **114** (1988) 112.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΔΙΚΤΥΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΤΗΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΜΕ ΑΤΜΟ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

5.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε στα Κεφάλαια 2 και 4, διάφορες μεταλλικές φάσεις έχουν αποδειχθεί ότι παρουσιάζουν υψηλή ενεργότητα για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό. Το νικέλιο αποτελεί ένα πολύ ελκυστικό καταλυτικό υλικό για εφαρμογή στην αντίδραση, λόγω της υψηλής ενεργότητας και σταθερότητάς του, σε συνδυασμό με το χαμηλό του κόστος. Όταν είναι διεσπαρμένο σε υπόστρωμα La_2O_3 έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί ένα καταλυτικό σύστημα ιδιαίτερα ενεργό και εκλεκτικό ως προς την παραγωγή υδρογόνου και ταυτόχρονα σταθερό με το χρόνο αντίδρασης κάτω από συνθήκες που ευνοούν την εναπόθεση άνθρακα.

Στη συνέχεια του Κεφαλαίου περιγράφεται η αλληλεπίδραση της αιθανόλης με την επιφάνεια των υποστρωμάτων (γ - Al_2O_3 , La_2O_3 και $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma$ - Al_2O_3) και με τους υποστηριγμένους καταλύτες Ni με χρήση δυναμικών τεχνικών. Από τα αποτελέσματα των δυναμικών πειραμάτων, καθώς επίσης από πειράματα σε μόνιμη κατάσταση, εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με το δίκτυο των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα απουσία καταλύτη, στην επιφάνεια των φορέων και στην επιφάνεια των αντίστοιχων καταλυτών Ni σε διάφορες λειτουργικές παραμέτρους.

Η ικανότητα αναπαραγωγής των πειραμάτων σε μη-μόνιμη κατάσταση εξετάστηκε διεξάγοντας πανομοιότυπα πειράματα στα ίδια, καθώς και σε διαφορετικά δείγματα των καταλυτών. Σε όλες τις περιπτώσεις, παρατηρήθηκαν όμοια αποτελέσματα.

5.2 Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση ροφημένης αιθανόλης (TPD)

Προκειμένου να διερευνηθεί η δυναμική συμπεριφορά των αντιδρώντων και των προϊόντων στην αέρια φάση, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της φασματομετρίας μάζας. Πριν από κάθε πείραμα, προηγείται αναγωγή του καταλύτη στους 700°C με ροή H_2 ($40 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$) για 1 ώρα περίπου, η οποία ακολουθείται από καθαρισμό του δείγματος για 15 λεπτά και ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου (22°C) υπό ροή He. Στο σημείο αυτό, ο καταλύτης εκτίθεται σε μίγμα 1% $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ σε He με ροή $40 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$ για 20 λεπτά, έτσι ώστε να επιτευχθεί κορεσμός της επιφάνειας με αιθανόλη. Μετά το πείραμα της ρόφησης, ακολουθείται εκκένωση με He για 15 λεπτά για τον καθαρισμό των γραμμών μεταφοράς. Στο τέλος της διαδικασίας αυτής, ξεκινά το πείραμα της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD), σύμφωνα με το οποίο η θερμοκρασία αυξάνεται με ρυθμό $\beta = 15 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, ενώ το δείγμα παραμένει υπό ροή He (περίπου $50 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$)

Η αλληλεπίδραση της αιθανόλης με την επιφάνεια των φορέων (γ - Al_2O_3 , La_2O_3 και $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) και τον καταλύτη (Ni διεσπαρμένο στους προαναφερθέντες φορείς) μελετήθηκε με πείραμα ρόφησης αιθανόλης στα υλικά αυτά, η οποία συνοδεύτηκε από θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση. Το φάσμα TPD που ελήφθη από το φορέα La_2O_3 ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω, παρουσιάζεται στο Σχ. 5.1. Όπως μπορεί να διαπιστωθεί, τα προκύπτοντα σήματα είναι ιδιαίτερα ασθενή και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η επιφάνεια του La_2O_3

ροφά μόνο μικρές ποσότητες αιθανόλης, πιθανότατα λόγω της χαμηλής ειδικής επιφάνειας του φορέα.

Σχήμα 5.1 Φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) μετά από ρόφηση μίγματος 1% CH₃CH₂OH/He σε φορέα La₂O₃. Πειραματικές συνθήκες: ογκομετρική παροχή μίγματος, $F_T = 40 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$, μάζα: 100 mg, $\beta = 15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ και $P = 1 \text{ atm}$.

Η αιθανόλη εκροφάται μοριακά σε θερμοκρασίες μέχρι τους 450°C με πολύ χαμηλό ρυθμό. Μέσα στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος, είναι ευδιάκριτες μικρές ποσότητες ακεταλδεΐδης, υδρογόνου και CO, ενώ η κορυφή του αιθυλενίου παρατηρείται στους 320°C περίπου. Τα είδη αυτά προέρχονται από τις αντιδράσεις αφυδρογόνωσης, αφυδάτωσης και διάσπασης. Πάνω από τους 500°C, το CO₂ φαίνεται να είναι το μόνο είδος που εκροφάται. Το CO₂ πιθανότατα προέρχεται από την διάσπαση των ανθρακικών ειδών τα οποία σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της ρόφησης της αιθανόλης [1], ή από άλλα είδη που είναι ροφημένα στην επιφάνεια του φορέα [2-4].

Η προσθήκη Ni στο φορέα La₂O₃ οδηγεί σε ένα τελείως διαφορετικό φάσμα TPD (Σχ. 5.2). Το νικέλιο προκαλεί τη γρήγορη διάσπαση της ροφημένης αιθανόλης, όπως μπορεί να επιβεβαιωθεί από την εμφάνιση των κορυφών του H₂, του CH₄ και, σε μεγαλύτερο βαθμό, του CO σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τους 100°C, σύμφωνα με την αντίδραση:

Σχήμα 5.2 Φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) μετά από ρόφηση μίγματος 1% CH₃CH₂OH/He στον καταλύτη 17% Ni/La₂O₃. Πειραματικές συνθήκες: όπως Σχ. 5.1.

Το υδρογόνο σχηματίζει κορυφή στους 150°C περίπου, ενώ ένα νέο μονοπάτι της αντίδρασης διαφαίνεται στους 200°C περίπου. Το μόνο προϊόν που ανιχνεύεται είναι το υδρογόνο, γεγονός που υποδεικνύει ότι λαμβάνει χώρα είτε αφυδρογόνωση της αιθανόλης με επακόλουθη ρόφηση, είτε γρήγορη διάσπαση της ακεταλδεΐδης, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

Τα CO και CO₂ εμφανίζονται στους 300°C περίπου και σχηματίζουν κορυφές στους 450°C. Η μικρή παραγωγή υδρογόνου στη θερμοκρασία της μέγιστης παραγωγής CO-CO₂ μπορεί να σημαίνει ότι τα CO και CO₂ σχηματίζονται από

εναπόθεση ανθρακούχων ειδών πάνω στην επιφάνεια του Ni και οξυγονούχων ειδών που προέρχονται, είτε από το φορέα, είτε από ροφημένα είδη. Είναι επίσης ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι δεν παρατηρείται διάσπαση των ανθρακικών ειδών ($T > 600^{\circ}\text{C}$), γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στον ανταγωνισμό μεταξύ των επιφανειών Ni και La_2O_3 για διαφορετικές αντιδράσεις. Ο ανταγωνισμός αυτός μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ανθρακικών ειδών λανθανίου.

Το φάσμα TPD που ελήφθη από το φορέα Al_2O_3 ακολουθώντας τη διαδικασία της ρόφησης που περιγράφηκε προηγουμένως, παρουσιάζεται στο Σχ. 5.3. Μία πολύ μεγάλη κορυφή εκρόφησης της αιθανόλης στους 100°C κυριαρχεί στο φάσμα. Η κορυφή αυτή οφείλεται στη μεγάλη ικανότητα ρόφησης του Al_2O_3 . Η αφυδάτωση της αιθανόλης (αντίδραση 5.4) και η αντίδραση διάσπασης (αντίδραση 5.1) λαμβάνουν χώρα ανταγωνιστικά με την εκρόφηση της αιθανόλης σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Σχήμα 5.3 Φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) μετά από ρόφηση μίγματος 1% $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{He}$ σε φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Πειραματικές συνθήκες: όπως Σχ. 5.1.

Το ίδιο πείραμα TPD που διεξήχθη στον καταλύτη 17% Ni/Al₂O₃ οδηγεί στην παραγωγή ενός εντελώς διαφορετικού φάσματος (Σχ. 5.4). Όπως στην περίπτωση των φορέων, το φάσμα του καταλύτη παρουσιάζει σημαντικές διαφορές με αυτό που ελήφθη από τον καταλύτη 17% Ni/La₂O₃ (Σχ. 5.2), καθώς η κλίμακα του κάθετου άξονα διαφέρει κατά περίπου μία τάξη μεγέθους. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (T < 100°C), τρεις διεργασίες φαίνεται να ανταγωνίζονται, η εκρόφηση της ροφημένης αιθανόλης, η διάσπασή της προς CH₄, CO και H₂ (αντίδραση 5.1) και, σε πολύ μικρό βαθμό, η αφυδρογόνωση, η οποία προκαλεί την παραγωγή ακεταλδεΐδης (αντίδραση 5.2).

Σχήμα 5.4 Φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) μετά από ρόφηση μίγματος 1% CH₃CH₂OH/He στον καταλύτη 17% Ni/Al₂O₃. Πειραματικές συνθήκες: όπως Σχ. 5.1.

Το CO δε σχηματίζεται στην αέρια φάση στη θερμοκρασία αυτή πιθανότατα λόγω του ότι αλληλεπιδρά ισχυρά με το μέταλλο, όπως παρατηρήθηκε νωρίτερα στα φάσματα TPD που ελήφθησαν από τους ίδιους καταλύτες [2]. Με βάση το Σχ. 5.3, θα ήταν επίσης αναμενόμενο να σχηματίζεται C₂H₄ σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος, προερχόμενο από την αφυδάτωση της αιθανόλης πάνω στο Al₂O₃. Η απουσία του

υποδηλώνει ότι το αιθυλένιο αντιδρά γρήγορα πάνω στη μεταλλική επιφάνεια ή ότι επικάθεται με τη μορφή πολυμερικών ειδών πάνω στην επιφάνεια του φορέα.

Μεταξύ των 200 και 300°C λαμβάνει χώρα παρόμοια, αλλά πιο έντονη, ενεργότητα. Στη θερμοκρασιακή αυτή περιοχή, η εκρόφιση της αιθανόλης μειώνεται, ενώ κυριαρχούν οι αντιδράσεις αφυδρογόνωσης και διάσπασης (αντιδράσεις 5.1 και 5.3, αντίστοιχα). Η κορυφή του CO είναι πολύ ισχυρή, επειδή περιέχει CO που παρήχθη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, συγκρατείται στην καταλυτική επιφάνεια και εκροφάται σε υψηλές θερμοκρασίες. Η αντίδραση μετατόπισης με ατμό (WGS) γίνεται σημαντική σε θερμοκρασίες πάνω από τους 250°C, παράγοντας CO₂:

Επίσης, η αντίδραση Boudouard:

μπορεί να συντελεί στο παρατηρούμενο CO₂ στο θερμοκρασιακό αυτό εύρος, ενώ οι αντιδράσεις παραγωγής μεθανίου:

συνεισφέρουν στο παρατηρούμενο σήμα του CH₄. Το μεγαλύτερο μέρος της ενεργότητας φαίνεται να σταματά πάνω από τους 500°C. Οι ποσότητες H₂ και CO που περισσεύουν, εκροφούνται από την επιφάνεια, ή μπορεί να παράγονται από τη διάσπαση των ισχυρά ροφημένων επιφανειακών ειδών.

Το φάσμα TPD που προέκυψε από τον καταλύτη 17% Ni/(La₂O₃/Al₂O₃) παρουσιάζεται στο Σχ. 5.5. Παρατηρείται ότι, σε χαμηλές θερμοκρασίες, η παρουσία της λάνθανας στο φορέα παρεμποδίζει την αφυδάτωση της αιθανόλης, ενώ προωθεί την αφυδρογόνωση, από την οποία παράγονται μεγάλες ποσότητες υδρογόνου και CO. Το τελευταίο σχηματίζεται κατά τη γρήγορη διάσπαση της ακεταλδεΐδης στο Ni, πράγμα το οποίο πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι η La₂O₃, ένα βασικό μόριο, έχει ροφηθεί στα όξινα κέντρα του Al₂O₃, τα οποία είναι κυρίως υπεύθυνα για την

αφυδάτωση. Όπως θα συζητηθεί σε επόμενη ενότητα, ένας σημαντικός ρόλος της λάνθανας είναι να ενισχύει τη σταθερότητα του καταλύτη με το χρόνο αντίδρασης.

Σχήμα 5.5 Φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) μετά από ρόφηση μίγματος 1% $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{He}$ στον καταλύτη 17% $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$. Πειραματικές συνθήκες: όπως Σχ. 5.1.

Το συνολικό ισοζύγιο του άνθρακα στα πειράματα TPD παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1. Το ισοζύγιο άνθρακα παρουσιάζει απόκλιση από το 100%, υποδεικνύοντας ότι σημαντικές ποσότητες άνθρακα εναποτίθενται στους καταλύτες κατά τη διάρκεια του πειράματος TPD. Αυτό είναι αναμενόμενο, κυρίως στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή, στην οποία ευνοείται θερμοδυναμικά η εναπόθεση άνθρακα. Στους φορείς (Al_2O_3 και La_2O_3), το ισοζύγιο του άνθρακα είναι πιο ικανοποιητικό, πιθανώς λόγω της χαμηλής ολικής ενεργότητας των υλικών αυτών.

Πίνακας 5.1 Απόκλιση (%) ισοζυγίου του άνθρακα στα δυναμικά πειράματα.

Καταλύτης	TPD ροφημένης αιθανόλης	TPSR		TP Reaction
		Προ-ροφημένη αιθανόλη	Προ-ροφημένο νερό	
(Ομογενώς)	-	-	-	4
La ₂ O ₃	10	-	-	27
Al ₂ O ₃	16	-	-	36.5
La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	-	-	-	40
Ni/La ₂ O ₃	48.5	-	-	6
Ni/Al ₂ O ₃	40.7	-	-	-
Ni/(La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃)	24.1	14.4	18.8	11.4

5.3 Θερμοπρογραμματιζόμενη επιφανειακή αντίδραση (TPSR)

Το πείραμα TPSR είναι ουσιαστικά ένα TPD πείραμα, το οποίο διεξάγεται σε συνθήκες αντίδρασης. Η διαδικασία της προκατεργασίας που ακολουθείται είναι όμοια με αυτή του πειράματος TPD. Μετά την προκατεργασία του δείγματος, λαμβάνει χώρα η ρόφηση του ενός από τα αντιδρώντα σε θερμοκρασία δωματίου για 20 λεπτά. Στη συνέχεια, ακολουθεί καθαρισμός της επιφάνειας με He για 15 λεπτά και τότε το δεύτερο αντιδρών (1% σε He) εισάγεται πάνω από την κορεσμένη επιφάνεια με προγραμματισμένη μεταβολή της θερμοκρασίας, χρησιμοποιώντας ρυθμό θέρμανσης ($\beta = 15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$). Η αντίδραση της αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό μελετήθηκε με πείραμα TPSR της προσροφημένης αιθανόλης ή νερού, πάνω στον καταλύτη Ni/(La₂O₃/Al₂O₃).

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων, η αιθανόλη προσροφάται στην καταλυτική επιφάνεια σε θερμοκρασία δωματίου υπό ροή μίγματος 1% EtOH σε He και ακολουθεί καθαρισμός με He για 3 λεπτά και στη συνέχεια εναλλαγή της

τροφοδοσίας σε μίγμα 1% H₂O/He, με ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό 15 K·min⁻¹. Το προκύπτον φάσμα TPSR, το οποίο φαίνεται στο Σχ. 5.6, είναι ποιοτικά παρόμοιο με το φάσμα TPD (Σχ. 5.5), με μικρές μόνο διαφορές. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, η παρουσία του ατμού στην αέρια φάση φαίνεται να προωθεί την εκρόφηση της ροφημένης αιθανόλης, παρεμποδίζοντας, με τον τρόπο αυτό, τη διάσπασή της πάνω στην επιφάνεια. Αυτό πιθανώς οφείλεται στην εκτόπιση της αιθανόλης από την επιφάνεια, με τη ρόφηση του νερού να προχωρά ανταγωνιστικά, υποδεικνύοντας ότι τα δύο μόρια συναγωνίζονται για τις ίδιες θέσεις ρόφησης του φορέα.

Σχήμα 5.6 Φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης (TPSR) μίγματος 1% H₂O/He στον καταλύτη 17% Ni/(La₂O₃/Al₂O₃) έπειτα από ρόφηση μίγματος 1% CH₃CH₂OH/He. Πειραματικές συνθήκες: όπως Σχ. 5.1.

Το φάσμα χαρακτηρίζεται από δύο μεγάλες κορυφές υδρογόνου στους 180 και 300°C, η πρώτη συνοδεύεται από σχηματισμό CO, ενώ η δεύτερη από CO₂. Επιπλέον, το CH₄ εμφανίζεται στην αέρια φάση στους 250°C περίπου, ενώ μικρές ποσότητες ακεταλδεΐδης αναπτύσσονται σε μια ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή. Η

πρώτη κορυφή H_2 οφείλεται σε αφυδρογόνωση της αιθανόλης. Προφανώς, η μεγαλύτερη ποσότητα της ακεταλδεΐδης παραμένει σε ροφημένη κατάσταση, ενώ ένα ποσοστό διασπάται σύμφωνα με την αντίδραση 5.3, παράγοντας CO και CH_4 , τα οποία εμφανίζονται μεταξύ των 120 και 220°C.

Η διάσπαση της ροφημένης αιθανόλης και της ακεταλδεΐδης σε υψηλότερες θερμοκρασίες (> 220°C), οδηγεί στο σχηματισμό H_2 και CH_4 . Το CO_2 πιθανώς προέρχεται από το CO, το οποίο παράγεται από τη διάσπαση της αιθανόλης (αντίδραση 5.1) και τη διάσπαση της ακεταλδεΐδης (αντίδραση 5.3) ή την αναμόρφωσή της με ατμό,

η οποία ακολουθείται από την αντίδραση WGS (αντίδραση 5.5).

Οι αντιδράσεις που οδηγούν στην εναπόθεση άνθρακα πάνω στην καταλυτική επιφάνεια: (αντίδραση 5.6) και

μπορεί επίσης να λαμβάνουν χώρα κάτω από τις παρούσες πειραματικές συνθήκες.

Η αντίθετη διαδικασία TPSR πραγματοποιήθηκε προκειμένου να εξεταστεί η συμπεριφορά του συστήματος όταν το H_2O είναι προσροφημένο στην καταλυτική επιφάνεια και ακολουθεί εισαγωγή μίγματος 1% EtOH/He και γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας. Το προκύπτον φάσμα παρουσιάζεται στο Σχ. 5.7. Η παρουσία προσροφημένου ατμού στην καταλυτική επιφάνεια φαίνεται να ενισχύει τη χημεία του συστήματος (να σημειωθεί ότι η κλίμακα του Σχ. 5.7 είναι περίπου πέντε φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το Σχ. 5.6). Η αιθανόλη ροφάται πάνω στην επιφάνεια σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τους 70°C με ταυτόχρονη διάσπαση προς σχηματισμό H_2 , CO και CH_4 (αντίδραση 5.1). Πάνω από τη θερμοκρασία αυτή, η αιθανόλη εκροφάται στην αέρια φάση, ενώ συνεχίζει να διασπάται και να αφυδρογονώνεται παράγοντας ακεταλδεΐδη. Η αυξημένη συγκέντρωση του CO σε σχέση με το CO_2 σε όλο το εύρος θερμοκρασιών, πιθανώς οφείλεται στην αντίστροφη αντίδραση WGS (αντίδραση 5.5), η οποία προχωρά λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης σε νερό, ιδιαίτερα σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300°C, όλη η

ποσότητα της αιθανόλης που εισέρχεται στον αντιδραστήρα διασπάται. Το μεθάνιο επίσης διασπάται σύμφωνα με την αντίδραση:

Είναι ενδιαφέρον να παρατηρηθεί, ότι μερικές από τις αντιδράσεις αυτές συνεχίζουν να προχωρούν ισοθερμοκρασιακά στους 750°C για διάστημα μεγαλύτερο από 15 λεπτά.

Σχήμα 5.7 Φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης (TPSR) μίγματος 1% $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{He}$ στον καταλύτη 17% $\text{Ni}/(\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3)$ έπειτα από ρόφηση μίγματος 1% $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$. Πειραματικές συνθήκες: όπως Σχ. 5.1.

Το συνολικό ισοζύγιο του άνθρακα στα πειράματα TPSR φαίνεται επίσης στον Πίνακα 5.1. Στην περίπτωση αυτή, το ισοζύγιο του άνθρακα είναι ικανοποιητικό, υποδηλώνοντας ότι μικρές ποσότητες άνθρακα εναποτίθενται πάνω στον καταλύτη κάτω από τις παρούσες πειραματικές συνθήκες. Στην περίπτωση της προσροφημένης αιθανόλης, η υψηλή μερική πίεση του ατμού πάνω από τον καταλύτη

σε όλες τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν, εμποδίζει την εναπόθεση άνθρακα ή τουλάχιστον βοηθά στην αεριοποίηση του στις υψηλές θερμοκρασίες. Στην περίπτωση του προσροφημένου ατμού, η παρουσία του αποδυναμώνει τις αλληλεπιδράσεις της αιθανόλης με την επιφάνεια ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες, οδηγώντας με τον τρόπο αυτό σε χαμηλούς ρυθμούς εναπόθεσης άνθρακα.

5.4 Μελέτη του δικτύου αντιδράσεων σε δυναμικές συνθήκες

5.4.1 Κενός αντιδραστήρας

Τα μηχανιστικά βήματα της αντίδρασης παρουσία διαφόρων υλικών μελετήθηκαν ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, με πραγματοποίηση πειραμάτων σε μη-μόνιμη κατάσταση, στα οποία η θερμοκρασία αυξάνεται γραμμικά από τους 25 έως τους 750°C με ρυθμό $\beta = 15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, ενώ η καταλυτική επιφάνεια εκτίθεται σε μίγμα αιθανόλης-νερού με μοριακό λόγο $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O} = 1:2$ (1% EtOH, 2% H_2O , He αέριο ισορροπίας) σε σταθερή ροή ($F_T = 44 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$). Οι ομογενείς αντιδράσεις μελετήθηκαν με την ίδια διαδικασία με χρήση κενού αντιδραστήρα και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχ. 5.8.

Σχήμα 5.8 Φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενων αντιδράσεων (TPR) σε κενό αντιδραστήρα. Πειραματικές συνθήκες: μίγμα 1% $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/2\% \text{H}_2\text{O}/\text{He}$, υπόλοιπες συνθήκες όπως Σχ. 5.1.

Όπως μπορεί να διαπιστωθεί, η κατανάλωση της αιθανόλης ξεκινά στους 400°C και γίνεται σημαντική στους 500°C. Τα κύρια προϊόντα είναι CO, H₂, CH₄ και CH₃CHO, ενώ ίχνη C₂H₄ ανιχνεύονται επίσης στην αέρια φάση. Τα σήματα των CO και CH₄ ακολουθούν την ίδια τάση, υποδεικνύοντας ότι προέρχονται από τη διάσπαση του δεσμού C-C της CH₃CHO, η οποία παράγεται από την αντίδραση της ομογενούς αφυδρογόνωσης της αιθανόλης. Το αιθυλένιο σχηματίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες από την ομογενή αφυδάτωση της αιθανόλης.

5.4.2 Αντιδράσεις στους φορείς

Παρόμοιες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα παρουσία La₂O₃ στον αντιδραστήρα (Σχ. 5.9), αλλά σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες. Φαίνεται, δηλαδή, ότι η αιθανόλη ροφάται μερικώς μέχρι τους 300-350°C, θερμοκρασία όπου οι αντιδράσεις της αφυδάτωσης και της αφυδρογόνωσης πραγματοποιούνται ταυτόχρονα, όπως αποδεικνύεται από τα σήματα της ακεταλδεΐδης και του αιθυλενίου. Η ακεταλδεΐδη διασπάται με υψηλό ρυθμό, ενώ το αιθυλένιο είναι πολύ πιο ανθεκτικό πάνω στην επιφάνεια του La₂O₃. Οι αντιδράσεις αναμόρφωσης κυριαρχούν σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τους 600°C, παράγοντας κυρίως H₂ και CO₂.

Σχήμα 5.9 Φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενων αντιδράσεων (TPR) σε φορέα La₂O₃. Πειραματικές συνθήκες: όπως Σχ. 5.8.

Στο Σχ. 5.10 παρουσιάζονται παρόμοια φάσματα που ελήφθησαν από το φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Η αιθανόλη ροφάται πλήρως πάνω στην επιφάνεια της αλούμινας σε θερμοκρασίες μέχρι τους 70°C . Στους 200°C ξεκινά η αφυδάτωση της ροφημένης αιθανόλης (αντίδραση 5.4), προκαλώντας αύξηση της συγκέντρωσης του αιθυλενίου στην αέρια φάση, η οποία κορυφώνεται στους 300°C περίπου, ενώ μειώνεται με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας. Η μείωση του αιθυλενίου, η οποία είναι ιδιαίτερα έντονη στους 300°C και στους 600°C , μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό κωκ [5], σύμφωνα με την αντίδραση 5.10. Αξίζει να σημειωθεί, ότι το αιθυλένιο υπάρχει στην αέρια φάση καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, γεγονός που φανερώνει τη δυσκολία της αναμόρφωσης του αιθυλενίου στην αλούμινα.

Σχήμα 5.10 Φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενων αντιδράσεων (TPR) σε φορέα Al_2O_3 . Πειραματικές συνθήκες: όπως Σχ. 5.8.

Το υδρογόνο εμφανίζεται στην αέρια φάση στους 500°C , υποδεικνύοντας ότι λαμβάνει χώρα αφυδρογόνωση στη θερμοκρασία αυτή. Η αντίδραση πιθανότατα ακολουθείται από το σχηματισμό αιθόξυ ειδών [6, 7], τα οποία οδηγούν στο σχηματισμό ακεταλδεΐδης. Η ακεταλδεΐδη δεν ανιχνεύτηκε στην αέρια φάση, όπως στην περίπτωση της La_2O_3 , δεδομένου ότι παραμένει στη ροφημένη κατάσταση. Τα

CO, CO₂ και CH₄ εμφανίζονται σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τους 600°C και παράγονται από τις αντιδράσεις διάσπασης και αναμόρφωσης της αιθανόλης και της ακεταλδεΐδης. Ο σχηματισμός του CO₂ θα μπορούσε παράλληλα να αποδοθεί στην αντίδραση 5.5. Το μεθάνιο μπορεί επίσης να παράγεται μέσω της αφυδρογόνωσης λόγω της περίσσειας άνθρακα στην επιφάνεια, σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίστροφης αντίδρασης 5.11.

Παρόμοιο πείραμα με χρήση του φορέα La₂O₃/Al₂O₃ οδηγεί στη λήψη ενός φάσματος (Σχ. 5.11), το οποίο συνδυάζει χαρακτηριστικά των φασμάτων που ελήφθησαν από τους φορείς La₂O₃ (Σχ. 5.9) και Al₂O₃ (Σχ. 5.10). Η εμφάνιση της ακεταλδεΐδης στην αέρια φάση στη θερμοκρασιακή περιοχή 400 μέχρι 600°C, σε αντίθεση με την περίπτωση της Al₂O₃ (Σχ. 5.10), πιθανότατα σημαίνει ότι η La₂O₃ σταθεροποιεί την ακεταλδεΐδη και δεν προωθεί τις αντιδράσεις διάσπασης και αναμόρφωσης σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Η σύγκριση των δύο φασμάτων φανερώνει επίσης ότι η παρουσία της La₂O₃ ευνοεί το σχηματισμό υδρογόνου μέσω των αντιδράσεων της αφυδρογόνωσης σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με το Al₂O₃.

Σχήμα 5.11 Φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενων αντιδράσεων (TPR) σε φορέα La₂O₃/Al₂O₃. Πειραματικές συνθήκες: όπως Σχ. 5.8.

Η γ - Al_2O_3 φαίνεται να προωθεί κυρίως την αντίδραση της αφυδάτωσης της αιθανόλης, πιθανότατα μέσω του σχηματισμού των αιθόξυ ή οξικών ειδών [8], παράγοντας αιθυλένιο το οποίο οδηγεί σε πολυμερικά ανθρακούχα είδη, σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Αντίθετα, η La_2O_3 φαίνεται να προωθεί κυρίως την αντίδραση της αφυδρογόνωσης και, σε μικρότερο βαθμό, την αντίδραση της αφυδάτωσης. Η αφυδρογόνωση οδηγεί στο σχηματισμό της ακεταλδεΐδης, η οποία διασπάται γρήγορα προς CH_4 και CO . Όταν τα δύο υλικά (γ - Al_2O_3 και La_2O_3) χρησιμοποιούνται ως υλικά υποστήριξης με τη μορφή μικτού οξειδίου, παρατηρείται ένας συνδυασμός των καταλυτικών ιδιοτήτων. Κατά συνέπεια, οι αντιδράσεις αφυδάτωσης και αφυδρογόνωσης λαμβάνουν χώρα ανταγωνιστικά σε ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η La_2O_3 , η οποία αποτελεί ένα βασικό υλικό, πιθανώς να ροφάται στα όξινα κέντρα της γ - Al_2O_3 , προκαλώντας τη μείωση της ενεργότητας του τελευταίου. Κατά συνέπεια, στην περίπτωση του φορέα La_2O_3 - Al_2O_3 , η αντίδραση της αφυδρογόνωσης ανταγωνίζεται την αντίδραση της αφυδάτωσης, παρά το γεγονός ότι η επιφάνεια της Al_2O_3 είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτή της La_2O_3 .

5.4.3 Αντιδράσεις στους καταλύτες

Όταν το Ni εναποτίθεται πάνω στο φορέα $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, το φάσμα της αντίδρασης που λαμβάνεται στις ίδιες πειραματικές συνθήκες και παρουσιάζεται στο Σχ. 5.12, είναι εντελώς διαφορετικό σε σύγκριση με τα φάσματα που συλλέχτηκαν από τους φορείς. Ένα γενικό χαρακτηριστικό είναι ότι η καταλυτική ενεργότητα είναι σημαντικά μεγαλύτερη, ενώ μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η αιθανόλη διασπάται σε χαμηλές θερμοκρασίες (50 - 100°C) προς σχηματισμό μορίων C_1 (CH_4 και CO), καθώς επίσης H_2 (αντίδραση 5.1). Προφανώς, το νικέλιο ευνοεί τη διάσπαση του δεσμού C-C της αιθανόλης, ενώ μία ομάδα μεθυλίου απελευθερώνεται οδηγώντας στο σχηματισμό αέριου μεθανίου με προσθήκη ενός ατόμου υδρογόνου από την επιφάνεια [6, 9]. Επιπλέον, το Ni προκαλεί γρήγορη αφυδρογόνωση της αιθανόλης και επακόλουθη διάσπαση της ακεταλδεΐδης προς CO και CH_4 με επίσης μεγάλο ρυθμό (αντίδραση 5.3). Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί την ολοκλήρωση της ρόφησης της αιθανόλης, ενώ η κυρίαρχη αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η διάσπαση της αιθανόλης σύμφωνα με την αντίδραση 5.1, σε θερμοκρασίες μεταξύ 150 και 200°C .

Σχήμα 5.12 Φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενων αντιδράσεων (TPR) στον καταλύτη $\text{Ni}/(\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3)$. Πειραματικές συνθήκες: όπως Σχ. 5.8.

Στο θερμοκρασιακό εύρος 200 με 300°C, παρατηρείται μία γρήγορη μείωση των συγκεντρώσεων των CO και H_2 και μία ισχυρή κορυφή του CH_4 ($T = 280^\circ\text{C}$). Η συμπεριφορά αυτή φανερώνει ότι ο σχηματισμός του CH_4 οφείλεται σε αντίδραση μεθανοποίησης (αντίδραση 5.7). Στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή (215 μέχρι 330°C), εμφανίζεται μία μεγάλη κορυφή CO_2 , η οποία θα μπορούσε να αποδοθεί στην αντίδραση μετατόπισης του CO (αντίδραση 5.5). Ωστόσο, το γεγονός ότι η συγκέντρωση του H_2 δεν αυξάνεται στην ίδια περιοχή, υποδηλώνει ότι ο σχηματισμός του CO_2 σχετίζεται με την αντίδραση Boudouard (αντίδραση 5.6). Η αντίδραση αυτή πιθανότατα είναι υπεύθυνη για τη σημαντική εναπόθεση άνθρακα πάνω στην καταλυτική επιφάνεια.

Στις θερμοκρασίες μεταξύ 330 και 470°C, η παραγωγή του CO_2 συνεχίζεται με σταθερό ρυθμό, ενώ ο σχηματισμός H_2 αυξάνεται σταδιακά. Το μεθάνιο εξακολουθεί να μειώνεται, ενώ το CO αρχίζει να παράγεται στους 360°C περίπου. Η αύξηση της συγκέντρωσης του H_2 , σε συνδυασμό με τη μείωση του ρυθμού σχηματισμού του CH_4 και τη σταθερή απόδοση σε CO_2 , υποδεικνύουν ότι η

αντίδραση μετατόπισης του CO και η διάσπαση του CH₄ είναι οι κυρίαρχες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα.

Πάνω από τους 500°C, οι συγκεντρώσεις H₂ και CO συνεχίζουν να αυξάνονται μέχρι τους 600°C περίπου, όπου σχεδόν σταθεροποιούνται, ενώ η αναμόρφωση του CH₄ με ατμό ολοκληρώνεται. Ο ρυθμός σχηματισμού του CO₂ μειώνεται σημαντικά, γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στην αντίστροφη της αντίδρασης μετατόπισης του CO. Σε θερμοκρασίες πάνω από τους 600-700°C, η αναμόρφωση με ατμό της αιθανόλης κυριαρχεί, οδηγώντας σε υψηλές συγκεντρώσεις CO και H₂. Πρέπει να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση του CO₂ είναι πολύ πιο μικρή σε σχέση με τη συγκέντρωση του CO, λόγω του σχετικά υψηλού λόγου αιθανόλης προς ατμό που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα αυτά (EtOH:H₂O= 1:2), ο οποίος ευνοεί θερμοδυναμικά την αντίστροφη της αντίδρασης μετατόπισης του CO.

Παρόμοιο πείραμα πραγματοποιήθηκε στον καταλύτη Ni/La₂O₃. Το φάσμα που ελήφθη παρουσιάζεται στο Σχ. 5.13. Παρατηρούνται σημαντικές διαφορές σε σύγκριση με την περίπτωση του Ni/(La₂O₃/Al₂O₃). Κατ' αρχήν, η ποσότητα της αιθανόλης που ροφάται είναι πολύ μικρή, λόγω της μειωμένης ειδικής επιφάνειας της La₂O₃, όπως σημειώθηκε παραπάνω. Μία άλλη διαφορά είναι η απουσία κορυφής της αιθανόλης λόγω διάσπασης του δεσμού της σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε αντίθεση με την περίπτωση του καταλύτη Ni/(La₂O₃/Al₂O₃), στον οποίο η αντίστοιχη κορυφή παρατηρήθηκε στους 80°C. Αντίθετα, η μικρή κορυφή στο φάσμα του H₂ στη θερμοκρασία αυτή, δείχνει ότι η αφυδρογόνωση της ροφημένης αιθανόλης λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτό επιβεβαιώνεται από την εκρόφιση της ακεταλδεύδης, η οποία ξεκινά στους 100°C περίπου.

Η συμπεριφορά των δύο καταλυτών είναι περίπου η ίδια σε θερμοκρασίες μεταξύ των 100 και 200°C, όπου η αιθανόλη διασπάται σύμφωνα με την αντίδραση 5.1. Οι πιο σημαντικές διαφορές που παρατηρούνται στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-400°C, όπως είναι η μεγάλη κορυφή H₂ (T= 380°C) που συνοδεύεται από μία μικρότερη λόγω CO₂ στους 360°C, καθώς επίσης η δραστική μείωση του CO, μπορούν να αποδοθούν στην αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό. Η κορυφή του υδρογόνου δεν παρατηρήθηκε στο Σχ. 5.12, στο οποίο αντίθετα εμφανίστηκε μία κορυφή CH₄ στους 300°C περίπου, πιθανότατα λόγω της αντίδρασης της μεθανοποίησης.

Σχήμα 5.13 Φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενων αντιδράσεων (TPR) στον καταλύτη $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$. Πειραματικές συνθήκες: όπως Σχ. 5.8.

Προκειμένου να συγκριθούν τα αποτελέσματα των πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης με θερμοδυναμικές προβλέψεις, υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις ισορροπίας στη θερμοκρασιακή περιοχή από τους 300 μέχρι τους 750°C, σε συνθήκες που προσομοιάζουν αυτές των πειραμάτων (TPR). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχ. 5.14. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, η συγκέντρωση ισορροπίας του H_2 είναι πολύ χαμηλή, ενώ του μεθανίου είναι σημαντική, σε άμεση αντίθεση με τις πειραματικές παρατηρήσεις. Αυτό υποδηλώνει ότι η αντίδραση της μεθανοποίησης απέχει σημαντικά από την ισορροπία, όπως ήταν αναμενόμενο εξαιτίας των χαμηλών ρυθμών που συνεπάγονται οι χαμηλές θερμοκρασίες. Στις υψηλές θερμοκρασίες, οι πειραματικές συγκεντρώσεις των H_2 και CH_4 προσεγγίζουν τις αντίστοιχες που αναμένονται από την ισορροπία. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις των CO και CO_2 δεν πλησιάζουν την ισορροπία, ενώ ακόμα και η τάση τους είναι αντίθετη από αυτή που προβλέπεται από τη θερμοδυναμική, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι η αντίδραση μετατόπισης με ατμό δε βρίσκεται σε ισορροπία.

Σχήμα 5.14 Σύσταση ισορροπίας για μίγμα τροφοδοσίας 1% $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ /2% $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$.

Τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω, φανερώνουν ότι καταλύτες Ni είναι σημαντικά ενεργότεροι από τους αντίστοιχους φορείς, αφού η μετατροπή της αιθανόλης μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Το καθαρό νικέλιο, όπως αποδείχθηκε από τους Yates et al. [6, 9], προκαλεί διάσπαση των δεσμών της αιθανόλης κατά την ακόλουθη σειρά: O-H, -CH₂-, C-C και -CH₃. Συνεπώς, μπορεί να υποθεθεί ότι η αφυδρογόνωση της αιθανόλης προς επιφανειακά ροφημένη $\text{CH}_3\text{CHO}_{\text{ads}}$ είναι η κύρια αντίδραση σε όλους τους καταλύτες που εξετάστηκαν σε θερμοκρασίες έως τους 300°C. Οι μετασχηματισμοί των ειδών $\text{CH}_3\text{CHO}_{\text{ads}}$ σε αυτή τη θερμοκρασιακή ζώνη παρουσιάζονται στο Σχ. 5.15.

Λόγω της υψηλής ενεργότητας του Ni στην αντίδραση αφυδρογόνωσης, το υπόστρωμα φαίνεται να είναι κυρίως ενεργό στην αντίδραση αφυδάτωσης. Γενικά, η αφυδάτωση οδηγεί σε εναποθέσεις ανθρακικών ειδών στην καταλυτική επιφάνεια. Στον καταλύτη που περιείχε Al_2O_3 στο υπόστρωμα, παρατηρήθηκε αύξηση της ποσότητας εναποτιθέμενου άνθρακα, όπως προκύπτει από τις τιμές του ισοζυγίου του άνθρακα (Πίνακας 5.1). Ο άνθρακας μπορεί να εναποτεθεί είτε μέσω της διάσπασης

Πίνακας 5.2 Ταξινόμηση των αντιδράσεων κατά την αναμόρφωση της αθανόλης με τον ατμό ως συνάγηση της φύσης του καταλύτη και της θερμοκρασίας.

	T<300°C	300°C<T<600°C	T≥600°C
Ομογενείς			$\text{EtOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$ $\text{CH}_3\text{CHO} \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ $\text{EtOH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{EtOH} \leftrightarrow \text{EtOH}_{(\text{ads})}$	$\text{EtOH}_{(\text{ads})} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{K}\omega\text{K}$	$\text{EtOH} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$ $\text{EtOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$
La_2O_3 και $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{EtOH} \leftrightarrow \text{EtOH}_{(\text{ads})}$	$\text{EtOH}_{(\text{ads})} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{K}\omega\text{K}$ $\text{EtOH}_{(\text{ads})} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$ $2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$	$\text{EtOH} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$ $\text{CH}_3\text{CHO} \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$
Ni/La₂O₃	$\text{EtOH} \leftrightarrow \text{EtOH}_{(\text{ads})}$ $\text{EtOH}_{(\text{ads})} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$	$\text{CH}_3\text{CHO}_{(\text{ads})} \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$	$\text{EtOH} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$ $\text{EtOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$
Ni/(La₂O₃/γ-Al₂O₃)	$\text{EtOH} \leftrightarrow \text{EtOH}_{(\text{ads})}$ $\text{EtOH}_{(\text{ads})} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$	$\text{CH}_3\text{CHO}_{(\text{ads})} \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ $\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$	$\text{EtOH} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$ $\text{EtOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$

του αιθυλενίου [10], είτε μέσω ενός επιφανειακού μηχανισμού, όπως αποδείχθηκε πρόσφατα από τους Guisnet et al. [11], οι οποίοι μελέτησαν τη χημεία της εναπόθεσης άνθρακα. Τα παραπάνω συμπεράσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 5.2, στον οποίο παρουσιάζονται οι αντιδράσεις που ευνοούνται με χρήση όλων των παραπάνω υλικών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.

Σχήμα 5.15 Μετασχηματισμοί της επιφανειακά ροφημένης ακεταλδεΐδης και τα προϊόντα της στην αέρια φάση.

5.5. Μελέτη του δικτύου αντιδράσεων σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης

5.5.1 Ομογενείς αντιδράσεις

Τα μηχανιστικά βήματα σε σχέση με τη θερμοκρασία μελετήθηκαν επίσης σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με χρήση κενού αντιδραστήρα (ομογενείς αντιδράσεις) παρουσιάζονται στο Σχ. 5.16. Είναι φανερό ότι κάτω από τις παρούσες συνθήκες ($F_T = 160 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O} = 1:3$), η ομογενής ενεργότητα ξεκινά από τους 600°C περίπου και γίνεται σημαντική σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τους 700°C . Σε χαμηλές θερμοκρασίες, παρατηρείται ομογενής ενεργότητα ως προς την αφυδρογόνωση, ενώ σε υψηλότερες λαμβάνουν επίσης χώρα αφυδάτωση και διάσπαση της αιθανόλης.

Σχήμα 5.16 Μετατροπή της αιθανόλης και κατανομή προϊόντων σε μόνιμη κατάσταση ($40 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1} \text{ EtOH}$, $120 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$) απουσία καταλύτη.

Σχήμα 5.17 Επίδραση της μερικής πίεσης του ατμού στο ρυθμό κατανάλωσης της αιθανόλης σε ομογενείς συνθήκες.

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της μερικής πίεσης των αντιδρώντων στο ρυθμό κατανάλωσης της αιθανόλης πραγματοποιήθηκε περαιτέρω μελέτη των ομογενών αντιδράσεων. Σε πρώτη φάση, διατηρήθηκε η μερική πίεση της αιθανόλης `σταθερή και μεταβαλλόταν η μερική πίεση του H₂O. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών παρουσιάζονται στο Σχ. 5.17. Παρατηρείται ότι η μεταβολή της μερικής πίεσης του ατμού δεν επηρεάζει το ρυθμό κατανάλωσης της αιθανόλης σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος από τους 680-780°C για διάφορες τιμές της μερικής πίεσης της αιθανόλης.

Παρόμοια πειράματα πραγματοποιήθηκαν διατηρώντας σταθερή τη μερική πίεση του ατμού στα 70 mbar και μεταβάλλοντας τη μερική πίεση της αιθανόλης. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν παρουσιάζονται στο Σχ. 5.18, στο οποίο είναι εμφανής η θετική επίδραση της μερικής πίεσης της αιθανόλης στο ρυθμό κατανάλωσής της. Επιπλέον, με στατιστική επεξεργασία των παραπάνω αποτελεσμάτων εξήχθη η γενικευμένη εξίσωση ρυθμού της κατανάλωσης της αιθανόλης, η οποία έχει την ακόλουθη μορφή:

$$r_{EtOH} = 2949 * \exp\left(\frac{-26777}{T}\right) * P_{EtOH} \quad \left[= \frac{mole}{s}\right] \quad (5.12)$$

Σχήμα 5.18 Επίδραση της μερικής πίεσης της αιθανόλης στο ρυθμό κατανάλωσης της σε ομογενείς συνθήκες.

Όπως αναφέρθηκε, η αφυδρογόνωση είναι η κύρια αντίδραση κάτω από ομογενείς συνθήκες. Ο ρόλος της ακεταλδεϋδης μελετήθηκε διεξάγοντας πειράματα με χρήση μίγματος ακεταλδεϋδης και νερού στην τροφοδοσία. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχ. 5.19, όπου παρουσιάζεται ο ρυθμός κατανάλωσης της ακεταλδεϋδης, καθώς επίσης οι ρυθμοί παραγωγής των προϊόντων, σε συνάρτηση της θερμοκρασίας. Παρατηρείται ότι τόσο ο ρυθμός κατανάλωσης της ακεταλδεϋδης, όσο και οι ρυθμοί παραγωγής των CO και CH₄ συμπίπτουν σε θερμοκρασίες από 680-760°C, ενώ αποκλίνουν ελαφρά σε θερμοκρασίες πάνω από τους 760°C.

Σχήμα 5.19 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς κατανάλωσης της ακεταλδεϋδης και παραγωγής των προϊόντων απουσία καταλύτη. Πειραματικές συνθήκες: $P_{CH_3CHO} = 40 \text{ mbar}$ και $P_{H_2O} = 240 \text{ mbar}$.

Η συμπεριφορά αυτή παραπέμπει στη στοιχειομετρία διάσπασης της ακεταλδεϋδης, η οποία είναι η εξής:

Από την παραπάνω ανάλυση προκύπτει η ακόλουθη γενικευμένη εξίσωση ρυθμού διάσπασης της ακεταλδεϋδης:

$$r_{C_2H_4O} = 238 * \exp\left(\frac{-17610}{T}\right) * P_{C_2H_4O} \quad \left[= \frac{mole}{s}\right] \quad (5.14)$$

Βάση των παραπάνω, το δίκτυο των αντιδράσεων που λαμβάνει χώρα σε συνθήκες αναμόρφωσης της αιθανόλης απουσία καταλύτη, περιλαμβάνει τις εξής αντιδράσεις:

- Αφυδρογόνωση της αιθανόλης:

- Διάσπαση της ακεταλδεΐδης:

- Αφυδάτωση της αιθανόλης, η οποία πραγματοποιείται σε μικρότερο βαθμό και σε υψηλές θερμοκρασίες:

Αξίζει να σημειωθεί, ότι σε όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν απουσία καταλύτη, το νερό δε φάνηκε να συμμετέχει στις αντιδράσεις, ούτε να επηρεάζει την κατανάλωση της αιθανόλης.

5.5.2 Καταλυτικές αντιδράσεις

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα μόνιμης κατάστασης με χρήση καταλυτών Ni/La₂O₃ και Ni/Al₂O₃. Χρησιμοποιήθηκε μάζα καταλύτη ίση με 100 mg με τροφοδοσία μίγματος αιθανόλης και νερού (EtOH:H₂O= 1:3) συνολικής παροχής 160 cc·min⁻¹. Τα αποτελέσματα της μετατροπής της αιθανόλης και της εκλεκτικότητας ως προς τα προϊόντα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, παρουσιάζονται στα Σχ. 5.20 Α και 5.20 Β, αντίστοιχα.

Σχήμα 5.20 Μετατροπή της αιθανόλης και κατανομή προϊόντων σε μόνιμη κατάσταση στους καταλύτες: (A) 17% Ni/La₂O₃ και (B) 17% Ni/Al₂O₃. Πειραματικές συνθήκες: 40 cc·min⁻¹ EtOH, 120 cc·min⁻¹ H₂O, μάζα καταλύτη: 100 mg και P= 1atm.

Όταν ο αντιδραστήρας περιέχει καταλύτη Ni/La₂O₃, η ενεργότητα ξεκινά σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Στην περίπτωση αυτή, η μετατροπή της αιθανόλης

παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες (300°C), και αυξάνεται απότομα με τη θερμοκρασία. Στους 650°C παρατηρείται η σχεδόν πλήρης μετατροπή της αιθανόλης. Όπως στην περίπτωση των ομογενών αντιδράσεων, η αφυδρογόνωση είναι το κυρίαρχο βήμα της αντίδρασης στις χαμηλές θερμοκρασίες. Σε $T > 550^\circ\text{C}$ τα μόνα προϊόντα της αντίδρασης που παρατηρούνται είναι: H_2 , CO , CO_2 και CH_4 , υποδηλώνοντας ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες η κατανομή των προϊόντων πιθανότατα καθορίζεται από την ισορροπία της αντίδρασης μετατόπισης με ατμό και της μεθανοποίησης.

Ο καταλύτης $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ παρουσιάζει υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή υδρογόνου σε υψηλές θερμοκρασίες. Η μείωση της θερμοκρασίας συνοδεύεται από σχηματισμό σημαντικών ποσοτήτων αιθυλενίου στην αέρια φάση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη γρήγορη συσσώρευση άνθρακα στον καταλύτη, την επακόλουθη μείωση της ενεργότητας αναμόρφωσης και τελικά την καταστροφή της δομής του καταλύτη σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η μεγάλη πτώση πίεσης στον αντιδραστήρα εμποδίζει τη λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες ($< 550^\circ\text{C}$). Η σημαντικότερη διαφορά μεταξύ των καταλυτών $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ και $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, η οποία εξηγεί τη βασική διαφοροποίηση της καταλυτικής συμπεριφοράς τους, όσον αφορά στη σταθερότητά τους με το χρόνο έκθεσης στο ρεύμα τροφοδοσίας, οφείλεται στους διαφορετικούς ρυθμούς εναπόθεσης άνθρακα κάτω από συνθήκες αντίδρασης, ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες.

5.6 Τιτλοδότηση του εναποτιθέμενου άνθρακα

Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης (TPO) πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να υπολογιστεί η ποσότητα του άνθρακα που επικάθεται πάνω στην καταλυτική επιφάνεια. Τα πειράματα TPO διεξήχθησαν με παρόμοιο τρόπο όπως περιγράφηκε παραπάνω, αφού προηγήθηκαν αντιδράσεις σε μόνιμη κατάσταση για διάστημα δύο ωρών κάτω από διάφορες πειραματικές συνθήκες. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, η επιφάνεια του καταλύτη εκτίθεται σε μίγμα αιθανόλης-νερού (1% EtOH/1% ή 1.5% ή 2% νερό, με He ως αέριο αραίωσης) συνολικής ροής $44 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$ στους 600, 700 ή 750°C . Μετά τον καθαρισμό του δείγματος με He στους 700°C για 15 λεπτά και την ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου, ξεκινά το πείραμα TPO με 1% O_2/He με ρυθμό θέρμανσης $15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

5.6.1 Μελέτη του άνθρακα που εναποτίθεται στους φορείς σε συνθήκες αντίδρασης

Όπως διαπιστώθηκε στις θερμοπρογραμματιζόμενες αντιδράσεις, οι φορείς γ - Al_2O_3 και La_2O_3 διαθέτουν πολύ ενεργά κέντρα και επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό τις ιδιότητες των καταλυτών του νικελίου. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση της γ - Al_2O_3 , τα ισχυρά όξινα κέντρα θεωρούνται υπεύθυνα για το σχηματισμό κωκ στην καταλυτική επιφάνεια, δεδομένου ότι ευνοούν την αφυδάτωση της EtOH προς C_2H_4 , το οποίο στη συνέχεια πολυμερίζεται. Η προδιάθεση των φορέων γ - Al_2O_3 και $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma$ - Al_2O_3 στην εναπόθεση άνθρακα εξετάστηκε στην αντίδραση χρησιμοποιώντας μίγμα 1% EtOH-2% H_2O στους 700°C για συνολική διάρκεια δύο ωρών. Ακολούθησε ψύξη των δειγμάτων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και θερμοπρογραμματιζόμενη οξείδωση (TPO) με 1% O_2/He με ρυθμό ανόδου $\beta = 15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Τα προϊόντα της αντίδρασης και τα φάσματα των TPO πειραμάτων για τους δύο φορείς, παρουσιάζονται στο Σχ. 5.21.

Στην περίπτωση της γ - Al_2O_3 , τα κυριότερα προϊόντα της αντίδρασης είναι: H_2 , CO_2 , C_2H_4 και CH_4 , ενώ παράγεται CO σε μικρότερο βαθμό. Ο φορέας $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma$ - Al_2O_3 δεν παρουσιάζει ποιοτική διαφορά ως προς τα προϊόντα, εκτός από μια μικρή μείωση της παραγόμενης ποσότητας του C_2H_4 και αντίστοιχη αύξηση της συγκέντρωσης των CO και CH_4 . Στο Σχ. 5.21 Α η υψηλή παραγωγή C_2H_4 υποδηλώνει την εκτεταμένη συσσώρευση άνθρακα στο φορέα της αλούμινας.

Η εναπόθεση La_2O_3 σε γ - Al_2O_3 οδηγεί σε σημαντική μείωση της εναπόθεσης άνθρακα στην επιφάνεια του υποστρώματος, όπως φαίνεται ξεκάθαρα στο φάσμα της θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης του φορέα $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma$ - Al_2O_3 (Σχ. 5.21 Β). Τόσο η διακύμανση του οξυγόνου, η οποία παρουσιάζει δύο σημεία μέγιστης κατανάλωσης, όσο και η παραγωγή CO_2 , η οποία παρουσιάζει δύο κορυφές, υποδεικνύουν την ύπαρξη δύο ειδών άνθρακα στην επιφάνεια του υλικού. Το πρώτο είδος, το οποίο κυριαρχεί στο φάσμα, προϋποθέτει χαμηλότερες θερμοκρασίες για την οξείδωση του και είναι συνεπώς πιο ενεργό, ενώ το δεύτερο απαιτεί λιγότερο οξυγόνο και αποδίδει αντίστοιχα λιγότερο CO_2 στην αέρια φάση.

Στα φάσματα TPO παρουσιάζει επίσης ενδιαφέρον η γραμμομοριακή αναλογία του καταναλισκόμενου οξυγόνου προς το παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα. Στην περίπτωση του φορέα της αλούμινας, έχει την τιμή 1 προς 1.5 περίπου, υποδεικνύοντας ότι το οξυγόνο καταναλώνεται σε μεγάλο βαθμό για την παραγωγή του CO_2 , ενώ στην περίπτωση του φορέα $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ η αναλογία αυτή κυμαίνεται στο 1 προς 3. Η διαφορά αυτή αποδίδεται στο σχηματισμό

οξυκαρβονικών ειδών παρουσία οξυγόνου στην επιφάνεια της λάνθανας, κάτι που έχει αναφερθεί σε παλαιότερη μελέτη για την αντίδραση μερικής οξείδωσης του μεθανίου [12].

Σχήμα 5.21 Κατανομή προϊόντων πειράματος μόνιμης κατάστασης διάρκειας 2 ωρών και αποκρίσεις αντίστοιχων πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης του εναποτιθέμενου άνθρακα (TPO) με μίγμα 1% O_2/He σε φορείς: (A) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και (B) $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Πειραματικές συνθήκες: μάζα 100 mg, $P=1\text{ atm}$ και $\beta=15\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι η μέγιστη κατανάλωση του οξυγόνου στο φορέα της καθαρής αλούμινας πραγματοποιείται στη θερμοκρασία των 630°C , γεγονός που

αποδεικνύει τη δυσκολία καύσης αυτού του άνθρακα, καθώς απαιτείται μεγάλη ενέργεια για να προκληθεί οξειδωση. Ένα επιπλέον συμπέρασμα που προκύπτει λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που απαιτείται για την καύση των ανθρακικών ειδών, είναι η σταθερότητά τους στην επιφάνεια των φορέων, η οποία συνεπάγεται τη μεγαλύτερη δυσκολία αναγέννησης των αντίστοιχων καταλυτών. Η διαφορά στην εναπόθεση του άνθρακα των δύο φορέων, μπορεί να αποδοθεί στη διαφορετική ειδική επιφάνειά τους, καθώς επίσης στη δημιουργία ειδών La-Al-O στην επιφάνεια του Al_2O_3 , όπως αποδείχθηκε στο Κεφάλαιο 4. Συνέπεια των παραπάνω, είναι η αναμενόμενη μειωμένη εναπόθεση άνθρακα στους καταλύτες νικελίου, στους οποίους έχει χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα οξείδιο του λανθανίου εναποτεθειμένο σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5.6.2 Μελέτη του άνθρακα που εναποτίθεται στους καταλύτες σε συνθήκες αντίδρασης

Παρόμοια πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε καταλύτες νικελίου. Στα Σχ. 5.22 Α και 5.22 Β παρουσιάζονται τα τυπικά φάσματα αντίδρασης και TPO που ελήφθησαν από τους καταλύτες Ni/ Al_2O_3 και Ni/($\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$), αντίστοιχα, όταν η αντίδραση διεξήχθη στους 600°C με μίγμα 1% EtOH και 1% H_2O σε He. Και στις δύο περιπτώσεις, τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης είναι το H_2 και το CO, ενώ παρατηρήθηκαν επίσης μικρότερες ποσότητες CO_2 , CH_4 και CH_3CHO . Στα φάσματα TPO, δεν υπάρχει άμεση συσχέτιση μεταξύ της ποσότητας του O_2 που καταναλώθηκε και του CO_2 που σχηματίστηκε. Το οξυγόνο καταναλώνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες, πριν την εμφάνιση CO_2 και χρησιμοποιείται προφανώς για την οξειδωση των σωματιδίων του Ni, τα οποία είναι σε ανηγμένη κατάσταση κάτω από συνθήκες αντίδρασης. Η επιφάνεια του φορέα μπορεί επίσης να βρίσκεται σε ένα είδος ανηγμένης κατάστασης, καταναλώνοντας με τον τρόπο αυτό ένα μέρος του οξυγόνου. Στην περίπτωση του καταλύτη Ni/($\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) (Σχ. 5.22 Β), ένα μέρος της ποσότητας του οξυγόνου που καταναλώνεται, μπορεί να οφείλεται στο σχηματισμό ειδών οξυκαρβονικών ειδών του λανθανίου [2-4]. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ο σχηματισμός του CO_2 συμφωνεί ικανοποιητικά με την κατανάλωση του O_2 .

Σε όλα τα φάσματα που καταγράφηκαν, παρατηρήθηκαν δύο κορυφές CO_2 , υποδεικνύοντας ότι πιθανότατα υπάρχουν δύο ξεχωριστά είδη άνθρακα πάνω στην καταλυτική επιφάνεια. Το πρώτο μπορεί να αποδίδεται σε άνθρακα που σχηματίζεται

κατά τον πολυμερισμό του αιθυλενίου, ενώ το δεύτερο σε είδη CH_x ($0 < x < 3$), τα οποία προέρχονται από τη μερική ή πλήρη αφυδρογόνωση των μορίων C_1 . Η παρουσία των δυο κορυφών στην παραγωγή του CO_2 κατά τη θερμοπρογραμματιζόμενη οξείδωση των ενανθρακωμένων καταλυτικών δειγμάτων, έχει επίσης αναφερθεί στη βιβλιογραφία [11 και συμπεριλαμβανόμενες αναφορές].

Σχήμα 5.22 Κατανομή προϊόντων πειράματος μόνιμης κατάστασης διάρκειας 2 ωρών και αποκρίσεις αντίστοιχων πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης του εναποτιθέμενου άνθρακα (TPO) με μίγμα 1% O₂/He στους καταλύτες: (A) 17% Ni/Al₂O₃ και (B) 17% Ni/(La₂O₃/Al₂O₃). Πειραματικές συνθήκες: μάζα 100 mg, P= 1 atm και β= 15 K·min⁻¹.

Γενικά, θεωρείται ότι η κορυφή στη χαμηλότερη θερμοκρασία οφείλεται στην εναπόθεση άνθρακα στη μεταλλική επιφάνεια, ενώ η κορυφή στην υψηλότερη θερμοκρασία (που είναι συνήθως η πιο ισχυρή) αποδίδεται σε άνθρακα που εναποτίθεται στο φορέα. Η παρουσία της λάνθανας στο φορέα, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση του καταλύτη $\text{Ni}/(\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3)$, επηρεάζει και τους δύο τύπους του συσσωρευμένου άνθρακα.

Η επίδρασή της La_2O_3 στο φορέα, είναι, όπως προαναφέρθηκε, αποτέλεσμα της ρόφησης της και της κάλυψης των όξινων θέσεων της Al_2O_3 , οι οποίες ενισχύουν την αφυδάτωση και τη διάσπαση της αιθανόλης με επακόλουθη συσσώρευση άνθρακα. Η επίδραση της λάνθανας στο μέταλλο αποδίδεται στο σχηματισμό οξυκαρβονικών ειδών λανθανίου, καθώς επίσης στην πιθανή μερική τροποποίηση της σταθερής spinel δομής του La_2NiO_4 αντί του NiAl_2O_4 [13].

Το σύνολο των αποτελεσμάτων που ελήφθησαν από τους διαφορετικούς καταλύτες σε διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης, συνοψίζονται στο Σχ. 5.23. Πρέπει να σημειωθεί, ότι οι πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν στην παρούσα μελέτη είναι επιβαρυνμένες, με την έννοια ότι ευνοούν την εναπόθεση άνθρακα. Αυτό έγινε προκειμένου να επιταχυνθεί ο ρυθμός σχηματισμού άνθρακα και να μπορέσει να εκτιμηθεί ο ρυθμός εναπόθεσης σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης.

Σχήμα 5.23 Ποσότητα εναποτεθειμένου άνθρακα ανά καταλύτη σε διάφορες θερμοκρασίες μετά από αντίδραση 2 h με μίγμα 1% EtOH/2% $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ ($44 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$).

Όπως φαίνεται στο Σχ. 5.23, η εναπόθεση του άνθρακα επηρεάζεται σημαντικά από το υπόστρωμα πάνω στο οποίο διασπείρεται η ενεργή φάση του Ni. Αυτό είναι λογικό, δεδομένου ότι ο φορέας συμμετέχει άμεσα στο δίκτυο αντιδράσεων, όπως παρουσιάστηκε παραπάνω. Ο υψηλότερος ρυθμός της εναπόθεσης άνθρακα παρατηρείται στην Al_2O_3 και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η Al_2O_3 καταλύει την αντίδραση της αφυδάτωσης της αιθανόλης, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό του αιθυλενίου. Το τελευταίο πολυμερίζεται περαιτέρω προκαλώντας την ισχυρή εναπόθεση ανθρακούχων ειδών.

Όταν η La_2O_3 είναι διεσπαρμένη πάνω στην Al_2O_3 , ο ρυθμός της εναπόθεσης του άνθρακα μειώνεται σημαντικά λόγω της ρόφησης των βασικών ειδών της λάνθανας στα όξινα κέντρα της Al_2O_3 και της επακόλουθης απενεργοποίησης των κέντρων αυτών, τα οποία είναι υπεύθυνα για την αντίδραση της αφυδάτωσης. Ο ρυθμός της εναπόθεσης του άνθρακα στον καταλύτη $Ni/(La_2O_3/Al_2O_3)$ είναι σχεδόν ο ίδιος με την περίπτωση του καταλύτη Ni/La_2O_3 , φανερώνοντας ότι η λάνθανα καλύπτει ένα μεγάλο τμήμα της Al_2O_3 , ή ότι οι όξινες θέσεις της Al_2O_3 απενεργοποιούνται από τη ρόφηση της βασικής La_2O_3 . Όπως παρατηρείται στο Σχ. 5.23, ο ρυθμός της εναπόθεσης άνθρακα εξαρτάται επίσης σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία της αντίδρασης και μειώνεται σημαντικά με αύξηση της θερμοκρασίας πράγμα που οφείλεται σε θερμοδυναμικούς λόγους. Οι αντιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό άνθρακα δεν ευνοούνται θερμοδυναμικά σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ παράλληλα αυτές που είναι υπεύθυνες για την απομάκρυνση του άνθρακα, όπως οι αντιδράσεις του με τον ατμό ή το CO_2 , ευνοούνται κινητικά σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Όπως αναμένεται, ο ρυθμός εναπόθεσης του άνθρακα εξαρτάται επίσης ισχυρά από το μοριακό λόγο αιθανόλης προς ατμό, όπως διαπιστώνεται στο Σχ. 5.24. Η ποσότητα του άνθρακα που εναποτίθεται κατά τη διάρκεια των δύο ωρών της αντίδρασης, μειώνεται γρήγορα με αύξηση του περιεχομένου σε ατμό στο μίγμα της αντίδρασης, δεδομένου ότι ευνοείται η αντίδραση μεταξύ του εναποτιθέμενου άνθρακα και του ατμού. Οι μοριακοί λόγοι νερού προς αιθανόλη που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή είναι υπερβολικά χαμηλοί. Η στοιχειομετρική αναλογία της H_2O προς $EtOH$ είναι 3:1. Στην πράξη, χρησιμοποιούνται υψηλότεροι λόγοι προκειμένου να μειώνεται ο ρυθμός εναπόθεσης του άνθρακα. Η μελέτη του σχηματιζόμενου άνθρακα σε συνθήκες αντίδρασης αποκαλύπτει αφ' ενός τη δυαδική

του φύση και αφετέρου την ικανότητα της λάνθανας να δρα παρεμποδιστικά στα φαινόμενα ενανθράκωσης.

Η εναπόθεση άνθρακα σε χαμηλές θερμοκρασίες μπορεί να αποδοθεί σε πολυμερή είδη παραγόμενα κατά τη διάσπαση του αιθυλενίου. Το δεύτερο είδος ανθρακικών επικαλύψεων αποδίδεται σε αφυδρογονωμένα είδη μεθυλίων ($-CH_x$) που σχηματίζονται στην επιφάνεια των φορέων ή/και σε άνθρακα που προέρχεται από την αντίδραση Boudouard (αντίδραση 5.6). Είναι γενικά αποδεκτό [10, 14], ότι ο άνθρακας που παράγεται κατά τη διάσπαση του CO στο Ni, διαχέεται στο εσωτερικό του καταλύτη και εναποτίθεται στα όρια του μετάλλου με το φορέα, όπου σχηματίζει νησίδες γραφιτικού άνθρακα. Λόγω του ότι αυτό το είδος άνθρακα είναι ανενεργό, η συσσώρευσή του οδηγεί σε απενεργοποίηση, ή ακόμα αποκόλληση των σωματιδίων του Ni και καταστροφή του καταλύτη. Η ευεργετική επίδραση του οξειδίου του λανθανίου, συνίσταται αρχικά στον περιορισμό του ροφημένου άνθρακα και κατά δεύτερο λόγο στην καύση του προς CO μέσω σχηματισμού οξυκαρβονικών ειδών (Κεφ. 4), παρεμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο το σχηματισμό νησίδων γραφιτικού άνθρακα.

Σχήμα 5.24 Ποσότητα εναποτεθειμένου άνθρακα στον καταλύτη Ni/(La₂O₃/Al₂O₃) σε διάφορες θερμοκρασίες μετά από αντίδραση 2 ωρών με μίγμα 1% EtOH/X% H₂O/He (X= 1, 1.5, 2). Πειραματικές συνθήκες: μάζα καταλύτη: 100 mg, ογκομετρική παροχή: 44 cc·min⁻¹, P= 1atm και β= 15 K·min⁻¹.

5.7 Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη του δικτύου των αντιδράσεων της αντίδρασης της αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό σε καταλύτες Ni, είναι τα ακόλουθα:

- Κατά την αναμόρφωση της αιθανόλης με ατμό, οι ομογενείς αντιδράσεις είναι σημαντικές και λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασίες πάνω από τους 500°C. Οι κυριότερες είναι η αφυδρογόνωση της αιθανόλης και η διάσπαση ενός μέρους της παραγόμενης CH₃CHO προς σχηματισμό μεθανίου και μονοξειδίου του άνθρακα. Η αφυδάτωση της αιθανόλης με παραγωγή αιθυλενίου πραγματοποιείται σε μικρότερη έκταση.
- Το νερό δε συμμετέχει στις ομογενείς αντιδράσεις και δεν επηρεάζει το ρυθμό μετατροπής της αιθανόλης σε θερμοκρασίες μεταξύ 680 και 780°C.
- Οι καταλυτικοί φορείς, όπως τα οξείδια Al₂O₃ και La₂O₃, αλληλεπιδρούν έντονα με την αιθανόλη σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Η Al₂O₃ προωθεί τις αντιδράσεις αφυδάτωσης και διάσπασης της αιθανόλης, ενώ η La₂O₃ ευνοεί κυρίως τις αντιδράσεις αφυδρογόνωσης και διάσπασης.
- Η παρουσία του Ni μετατοπίζει τη μετατροπή της αιθανόλης σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Παράλληλα, προωθεί τις αντιδράσεις αναμόρφωσης, μετατόπισης με ατμό και μεθανοποίησης.
- Η ουσιαστικότερη διαφορά ανάμεσα στους καταλύτες του Ni (βάσει των TPR και TPD) εντοπίζεται στη θερμοκρασιακή περιοχή των 250-350°C, όπου στην περίπτωση του Ni/La₂O₃ λαμβάνει χώρα η αντίδραση μετατόπισης του CO από τον ατμό (WGS), σε αντίθεση με τους Ni/γ-Al₂O₃ και Ni/(La₂O₃/γ-Al₂O₃) που χαρακτηρίζονται από την εκτεταμένη παραγωγή μεθανίου. Η συμπεριφορά των καταλυτών είναι παρόμοια σε θερμοκρασίες πάνω από τους 600°C, όπου επικρατούν οι αντιδράσεις αναμόρφωσης της αιθανόλης και του CH₄.

- Το συνολικό δίκτυο αντιδράσεων της αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό είναι περίπλοκο οδηγώντας στο σχηματισμό H_2 , CO , CO_2 καθώς επίσης πολύ μικρών ποσοτήτων CH_4 , σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, παράγεται άνθρακας που εναποτίθεται και συσσωρεύεται στην καταλυτική επιφάνεια.
- Η παρουσία της αλούμινας επιφέρει υψηλούς ρυθμούς ενανθράκωσης λόγω του πολυμερισμού του αιθυλενίου. Ο εμποτισμός της Al_2O_3 με La_2O_3 συνεπάγεται τη σημαντική μείωση της εναπόθεσης άνθρακα.
- Ο ρυθμός εναπόθεσης άνθρακα μεγιστοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες και μειωμένους λόγους νερού-προς-αιθανόλη.
- Στην περίπτωση των καταλυτών του νικελίου, η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης και της μοριακής αναλογίας $H_2O/EtOH$ στην τροφοδοσία, οδηγεί σε μικρότερη εναπόθεση, με τη δεύτερη παράμετρο να παίζει σημαντικότερο ρόλο. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του $Ni/\gamma-Al_2O_3$ η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 600 στους 700°C για λόγο $H_2O:EtOH$ ίσο με 1:1 επιφέρει μείωση του εναποτιθέμενου άνθρακα κατά 3 φορές περίπου, ενώ η αύξηση του λόγου $H_2O:EtOH$ σε 2 στους 600°C οδηγεί σε εναπόθεση, η οποία είναι μειωμένη κατά 200 φορές.
- Όσον αφορά τα προϊόντα της αντίδρασης, η αύξηση της θερμοκρασίας και του λόγου $H_2O:EtOH$ ευνοούν τις αντιδράσεις αναμόρφωσης της αιθανόλης και του CH_4 προς παραγωγή H_2 , CO και CO_2 . Σε όλες τις συνθήκες, ο Ni/La_2O_3 εμφανίζει την υψηλότερη εκλεκτικότητα σε H_2 .
- Κάτω από συνθήκες που ευνοούν τον σχηματισμό άνθρακα (μίγμα 1% $EtOH$ -1% H_2O και $T=600^\circ C$), ο $Ni/\gamma-Al_2O_3$ παρουσιάζει τη μικρότερη αντίσταση στη συσσώρευση άνθρακα, σε σχέση με τους Ni/La_2O_3 και $Ni/(La_2O_3/\gamma-Al_2O_3)$. Σε μίγμα αντίδρασης 1% $EtOH$ -2% H_2O , και οι τρεις καταλύτες εμφανίζουν αξιοσημείωτη αντίσταση, ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης δεν επιφέρει καμία ουσιαστική αλλαγή.

5.8 Βιβλιογραφία

- [1] E.S Putna, B. Shereck and R.J. Gorte, *Appl. Catal. B*, **17** (1998) 101.
- [2] Z. Zhang and X.E. Verykios, *Appl. Catal. A*, **138** (1996) 109.
- [3] V.A. Tsipouriari and X.E. Verykios, *J. Catal.*, **179** (1998) 292.
- [4] Z.L. Zhang and X.E. Verykios, *Catal. Lett.*, **38** (1996) 175.
- [5] I. Dybkjaer, *Fuel Proc. Technol.*, **42** (1995) 85.
- [6] J. Xu, X. Zhang, R. Zenobi, J. Yoshinobu, Z. Xu and J.T. Yates, Jr., *Surf. Sci.*, **256** (1991) 288.
- [7] Y. Cong, V. van Spaendonk and R.I. Masel, *Surf. Sci.*, **385** (1997) 246.
- [8] M.P. Rosynek, R.J. Koprowski and G.N. Dellisante, *J. Catal.*, **122** (1990) 80.
- [9] S.M. Gates, J.N. Russel, Jr. and J.T. Yates, Jr., *Surf. Sci.*, **171** (1986) 111.
- [10] H. Nakano, J. Ogawa and J. Nakamura, *Surf. Sci.*, **514** (2002) 256.
- [11] M. Guisnet and P. Magnoux, *Appl. Catal. A*, **212** (2001) 83.
- [12] Β. Τσιπουριάρη, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πάτρας, 1998.
- [13] B.S.Liu and C.T. Au, *Appl. Catal. A*, **244** (2003) 181.
- [14] M.C.J. Bradford and M.A. Vannice, *Appl. Catal. A*, **142** (1996) 73.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙΝΟΤΟΜΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΤΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΜΕ ΑΤΜΟ

6.1 Εισαγωγή

Η αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό είναι ισχυρά ενδόθερμη, όπως κάθε αντίδραση αναμόρφωσης. Σε βιομηχανικές εφαρμογές χρησιμοποιούνται καυστήρες υψηλών θερμοκρασιών για την παραγωγή της απαιτούμενης θερμότητας, οι οποίοι αναπτύσσουν θερμοκρασίες που αγγίζουν τους 1500°C. Η χρήση των καυστήρων φλόγας έχει ζημιογόνες οικονομικές και περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Οι θερμικές απώλειες των συστημάτων αυτών είναι σημαντικές, γεγονός που οδηγεί σε υψηλό κόστος καυσίμου, ενώ παράλληλα οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες καύσης προκαλούν την εκπομπή οξειδίων του αζώτου, δεδομένου ότι το άζωτο αντιδρά με το

οξυγόνο του αέρα προς παραγωγή κυρίως NO και δευτερευόντως NO₂ και N₂O σε αυτές τις συνθήκες. Για τη μεταφορά της θερμότητας από τον καυστήρα στον καταλυτικό αντιδραστήρα χρησιμοποιούνται συνήθως πολλαπλές καταλυτικές κλίνες σε αυλωτούς αντιδραστήρες, οδηγώντας σε χρόνους παραμονής της τάξης των μερικών δευτερολέπτων.

Το καύσιμο που χρησιμοποιείται για την παραγωγή της θερμότητας, η οποία απαιτείται για την ενδόθερμη διεργασία, μπορεί εναλλακτικά να υποστεί καταλυτική καύση. Η καταλυτική καύση παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα [1]. Πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με την ομογενή και επομένως δεν προκαλεί την εκπομπή οξειδίων του αζώτου. Παράλληλα, λαμβάνει χώρα σε ευρύτερο φάσμα συγκεντρώσεων καυσίμου, ενώ η χαμηλή θερμοκρασία επιτρέπει τη χρήση υλικών μικρότερου κόστους και μειώνει τους περιορισμούς στο σχεδιασμό του αντιδραστήρα. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι το γεγονός ότι δεν δημιουργείται φλόγα κατά την καταλυτική καύση έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του όγκου του θαλάμου καύσης σε διαστάσεις της τάξης των 1-2 mm, σε αντίθεση με το μεγάλο όγκο των τυπικών καυστήρων οι οποίοι μεταφέρουν θερμότητα με ακτινοβολία, έχοντας άμεσο αντίκτυπο στο συνολικό μέγεθος του αντιδραστήρα.

Η ανάπτυξη καταλυτικών αντιδραστήρων που συνδυάζουν χαρακτηριστικά εναλλακτών θερμότητας αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη λύση για τη μέγιστη αξιοποίηση της θερμότητας καύσης από τον αντιδραστήρα αναμόρφωσης. Το μοντέλο αυτό στηρίζεται στο σχεδιασμό αντιδραστήρων – εναλλακτών θερμότητας που περιέχουν το αντιδρών μίγμα τουλάχιστον στο ένα ρεύμα, το οποίο αξιοποιεί την ενέργεια που προσφέρεται από το άλλο ρεύμα του αντιδραστήρα – εναλλάκτη.

Οι Hunter και McGuire [2] ήταν από τους πρώτους ερευνητές που πρότειναν τη σύζευξη ενδόθερμων και εξώθερμων αντιδράσεων μέσω έμμεσης μεταφοράς θερμότητας. Οι Charlesworth et al. [3] απόδειξαν ότι ένας αντιδραστήρας-εναλλάκτης για την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό – καύσης του μεθανίου θα ήταν δύο τάξεις μεγέθους μικρότερος από έναν συμβατικό αντιδραστήρα αναμόρφωσης με ατμό. Μια επιπλέον διάταξη που βρίσκεται σε συμφωνία με το παραπάνω μοντέλο αναπτύχθηκε από τους Ismagilov et al. [4], οι οποίοι κατασκεύασαν καταλυτικό αντιδραστήρα εναλλαγής θερμότητας για συνδυασμένες ενδόθερμες και εξώθερμες αντιδράσεις. Χρησιμοποίησαν διάταξη εναλλάκτη διπλού αυλού και τοποθέτησαν καταλύτες στηριγμένους σε μεταλλικό αφρό στον εσωτερικό αυλό, καθώς επίσης στον εξωτερικό δακτύλιο που σχημάτιζαν οι δυο αυλοί. Ο εσωτερικός καταλύτης ήταν

βασισμένος στο νικέλιο, ενώ ο εξωτερικός περιείχε περοβσκιτικού τύπου καταλύτη. Ο αντιδραστήρας εφαρμόστηκε με επιτυχία στη συνδυασμένη διεργασία αναμόρφωσης και καύσης του μεθανίου.

Ο αντιδραστήρας θερμικής ολοκλήρωσης (HIWAR) που αναπτύχθηκε από την ερευνητική ομάδα του καθηγητή Ξ. Βερύκιου για την αντίδραση της μερικής οξείδωσης του μεθανίου υπήρξε επίσης καινοτόμος [5-8]. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από ένα μη-πορώδη κεραμικό σωλήνα υψηλής θερμικής αγωγιμότητας, οι επιφάνειες του οποίου καλύπτονται από καταλυτικά φιλμ (Σχ. 6.1). Ο κεραμικός, μη πορώδης σωλήνας περιβάλλεται από ένα σωλήνα από κεραμικό υλικό χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας ή χαλαζία. Τα αντιδρώντα εισέρχονται στον εσωτερικό κεραμικό σωλήνα όπου λαμβάνει χώρα η καύση του μεθανίου. Ένα μεγάλο ποσό της θερμότητας που παράγεται μεταφέρεται μέσω του τοιχώματος του σωλήνα στην εξωτερική επιφάνεια, προσφέροντας έτσι την απαραίτητη θερμότητα για την πραγματοποίηση των ενδόθερμων αντιδράσεων αναμόρφωσης. Με τον τρόπο αυτό, ελέγχεται η θερμοκρασία στη ζώνη καύσης και μπορεί να μειωθεί το μέγεθος των θερμών κηλίδων, ενώ τα αέρια τροφοδοσίας προθερμαίνονται καθώς τα προϊόντα της αντίδρασης απομακρύνονται από τον αντιδραστήρα.

Σχήμα 6.1 Ο αντιδραστήρας τοιχώματος θερμικής ολοκλήρωσης (HIWAR).

Η πλέον αποδοτική λειτουργία των αντιδραστήρων εναλλαγής θερμότητας που επιτυγχάνει μικρούς χρόνους παραμονής, στηρίζεται στο συνδυασμό τους με αντιδραστήρες καταλυτικού τοιχώματος. Σύμφωνα με την αρχή λειτουργίας των

αντιδραστήρων τοιχώματος, εκατέρωθεν της διαχωριστικής επιφάνειας των δύο ρευμάτων του αντιδραστήρα-εναλλάκτη εναποτίθενται καταλύτες ενδόθερμης αντίδρασης και αντίδρασης καύσης, αντίστοιχα. Η θερμότητα που εκλύεται κατά την καύση χρησιμοποιείται στην ενδόθερμη αντίδραση στην αντίθετη πλευρά του τοιχώματος, η οποία πραγματοποιείται επίσης σε μικρούς χρόνους παραμονής. Η πραγματοποίηση των δύο αντιδράσεων στις επιφάνειες λεπτού τοιχώματος ελαχιστοποιεί το οριακό στρώμα της αντίστασης στη μεταφορά θερμότητας. Ως εκ τούτου, επιτυγχάνεται αύξηση του ρυθμού μεταφοράς θερμότητας και μείωση του απαιτούμενου χρόνου παραμονής των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα.

Στο Σχ. 6.2 παριστάνονται τα πιθανά θερμοκρασιακά προφίλ σε αντιδραστήρες-εναλλάκτες: (Α) συμβατικούς (καταλύτης σε μορφή σκόνης, πελετών, μονολίθου ή αφρού), (Β) μονού καταλυτικού τοιχώματος (ο ένας καταλύτης σε μορφή υμενίου) και (Γ) διπλού καταλυτικού τοιχώματος (και οι δύο καταλύτες σε μορφή υμενίου) [9]. Η εφαρμογή του αντιδραστήρα καταλυτικού τοιχώματος έχει υπολογιστεί [10] ότι επιφέρει αύξηση του συντελεστή μεταφοράς θερμότητας κατά 200 φορές περίπου σε σύγκριση με έναν τυπικό αντιδραστήρα αναμόρφωσης με ατμό. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε μείωση του απαιτούμενου χρόνου παραμονής για την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό κατά μεγάλο βαθμό. Επιπλέον, η χαμηλή θερμοκρασία της καύσης στους 900°C περίπου, αποτρέπει το σχηματισμό NO_x, ενώ επιτρέπει την κλιμάκωση μεγέθους για την παραγωγή της απαιτούμενης ποσότητας υδρογόνου [11].

Οι καταλυτικοί αντιδραστήρες τοιχώματος έχουν γίνει αντικείμενο εκτεταμένης μελέτης τα τελευταία χρόνια. Οι Koga et al. [12] ανέπτυξαν πλακοειδή αντιδραστήρα με καταλύτες αναμόρφωσης και καύσης σε μορφή πελετών, οι οποίοι είχαν τοποθετηθεί σε γειτονικά κανάλια. Οι Igarashi et al. [13] παρουσίασαν αντιδραστήρα τοιχώματος ο οποίος χρησιμοποιούσε θερμαντικό μέσο, έτσι ώστε να παρέχεται η ενέργεια για ενδόθερμη αντίδραση στα γειτονικά κανάλια. Οι Frauhamer et al. [14] μελέτησαν περαιτέρω τη σύζευξη των αντιδράσεων καύσης και αναμόρφωσης με ατμό του μεθανίου με εναπόθεση καταλυτικών φιλμ και εφαρμογή κατάλληλα διαμορφωμένων μονολίθων στα κανάλια πλακοειδούς αντιδραστήρα. Για το ίδιο σύστημα, οι Polman et al. [15] ανέπτυξαν πλακοειδή αντιδραστήρα, ο οποίος επέδειξε ικανοποιητική λειτουργία και σταθερότητα σε θερμοκρασίες κάτω από τους 800°C. Οι Zalc et al. [16] ανέπτυξαν επίσης πλακοειδή αντιδραστήρα για την αναμόρφωση με ατμό του μεθανίου που αποτελούνταν από ένα κανάλι

αναμόρφωσης, εκατέρωθεν του οποίου ήταν τοποθετημένα δύο κανάλια καύσης του μεθανίου.

Σχήμα 6.2 Θερμοκρασιακά προφίλ σε αντιδραστήρες-εναλλάκτες, όπου: (Α) οι καταλύτες είναι σε μορφή σωματιδίων στις δύο πλευρές, (Β) ο καταλύτης καύσης είναι σε μορφή φιλμ και (Γ) και οι δύο καταλύτες είναι σε μορφή φιλμ [9].

Τέλος, εκτεταμένη έρευνα στους αντιδραστήρες τοιχώματος πραγματοποιείται από την ομάδα του καθηγητή L. Schmidt, τόσο στους αυλωτούς ομοαξονικούς (τύπου εναλλάκτη διπλού αυλού), όσο και στους πλακοειδείς αντιδραστήρες. Αρχικά, μελετήθηκε η λειτουργία ενός καταλυτικού καυστήρα ο οποίος περιείχε μεταλλικές πλάκες επικαλυμμένες με καταλύτη Pt ως καταλύτη καύσης του μεθανίου. Ο καυστήρας λειτούργησε σε θερμοκρασίες 950-1200K και η απόδοσή του κυμαινόταν στο 60% περίπου [17]. Στη συνέχεια, αναπτύχθηκε αυλωτός ομοαξονικός αντιδραστήρας-εναλλάκτης τοιχώματος με σωλήνες χαλαζία για σύζευξη της αντίδρασης καύσης του μεθανίου και της ομογενούς θερμικής διάσπασης του αιθανίου. Παρατηρήθηκε σχετικά ικανοποιητική απόδοση του συστήματος (μετατροπή αιθανίου: 77%, εκλεκτικότητα αιθυλενίου: 87%), ενώ επιβεβαιώθηκαν οι προβλέψεις για χαμηλούς χρόνους παραμονής, οι οποίοι ήταν της τάξης των 50 ms στο συγκεκριμένο σύστημα. Ωστόσο, παρατηρήθηκε μεγάλη δυσκολία στην εναπόθεση ικανής ποσότητας καταλύτη σε μορφή φιλμ στον σωλήνα χαλαζία [9].

Παράλληλα, αναπτύχθηκε πλακοειδής αντιδραστήρας τοιχώματος που περιείχε καταλύτες καύσης (Pt) και αναμόρφωσης (Rh) στις επιφάνειες των πλακών του, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της σύζευξης των αντιδράσεων αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό και καύσης του μεθανίου. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι το σύστημα παρουσιάζει πολύ καλή απόδοση ως προς υδρογόνο, καθώς επίσης σταθερότητα ιδιαίτερα στις θερμοκρασίες λειτουργίας στην περιοχή 800-1000°C. Επιπλέον, εξετάστηκε παρόμοιο σύστημα στην αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό, στο οποίο η θερμότητα για την αντίδραση να προερχόταν από την καύση του μεθανίου [11]. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν επίσης πολύ ενθαρρυντικά, καθώς ο καταλύτης αναμόρφωσης παρουσίασε πολύ καλή απόδοση και σταθερότητα με το χρόνο αντίδρασης, αφού δεν παρατηρήθηκε φαινόμενο ενανθράκωσης μετά από 100 ώρες αντίδρασης στους λόγους αυτούς, ιδιαίτερα σε λόγους ατμού προς άνθρακα μεγαλύτερους της μονάδας.

6.2 Ανάπτυξη θερμικά ολοκληρωμένων αντιδραστήρων για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό

Όπως έχει αναφερθεί (Κεφ. 1), η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω των στοιχείων καυσίμου υδρογόνου αποτελεί μια πολύ ελπιδοφόρα εναλλακτική μορφή

παραγωγής ενέργειας. Ένα απλοποιημένο διάγραμμα ροής της συνολικής προτεινόμενης και θερμικά ολοκληρωμένης διεργασίας παρουσιάζεται στο Σχ. 6.3.

Σχήμα 6.3 Απλοποιημένο διάγραμμα θερμικά ολοκληρωμένης διεργασίας παραγωγής ενέργειας.

Στην περίπτωση εφαρμογής της διεργασίας αναμόρφωσης για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με χρήση στοιχείων καυσίμου, τα αέρια στην έξοδο της ανόδου του στοιχείου καυσίμου (για παράδειγμα τύπου SPFC) μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο ρεύμα καύσης του θερμικά ολοκληρωμένου αντιδραστήρα αναμόρφωσης. Το ρεύμα αυτό τυπικά περιέχει διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο, μεθάνιο, άζωτο και ατμό, ενώ, με επιπλέον προσθήκη αιθανόλης, μπορεί να παράγει την απαιτούμενη θερμότητα κατά την καύση για την ενδόθερμη αναμόρφωση.

Στη συνέχεια του Κεφαλαίου θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα της μελέτης που πραγματοποιήθηκε όσον αφορά στη θερμική ολοκλήρωση της διεργασίας ατμοαναμόρφωσης της αιθανόλης με χρήση αντιδραστήρων-εναλλακτών, τόσο με εφαρμογή κεραμικών, όσο και μεταλλικών αυλών. Η διάταξη του αντιδραστήρα εναλλάκτη που μελετήθηκε παρουσιάζεται στο Σχ. 6.4. Σύμφωνα με αυτό, το προς αναμόρφωση μίγμα αιθανόλης και νερού, αφού υποστεί εξάτμιση, εισέρχεται στον εσωτερικό αυλό του αντιδραστήρα, στον οποίο υπάρχει ο καταλύτης αναμόρφωσης νικελίου σε μορφή φιλμ ή σωματιδίων. Το ρεύμα αναμόρφωσης

χρησιμοποιεί τη θερμότητα της αντίδρασης καύσης, η οποία λαμβάνει χώρα στον εξωτερικό αυλό του αντιδραστήρα-εναλλάκτη με χρήση καταλύτη λευκοχρύσου.

Ο αντιδραστήρας περιλαμβάνει δύο ζώνες εναλλαγής θερμότητας. Στην πρώτη ζώνη, το ρεύμα αναμόρφωσης προθερμαίνεται μέσω της θερμότητας των απαερίων της καύσης (ή εναλλακτικά από εξωτερική πηγή θερμότητας) για την επίτευξη αρκετά υψηλής θερμοκρασίας ($> 700^{\circ}\text{C}$), έτσι ώστε να είναι εφικτή η διεξαγωγή της αντίδρασης αναμόρφωσης με υψηλούς ρυθμούς με ταυτόχρονη ελαχιστοποίηση των αντιδράσεων εναπόθεσης άνθρακα. Στη δεύτερη ζώνη εναλλαγής θερμότητας, τα θερμά προϊόντα της αναμόρφωσης προθερμαίνουν το ρεύμα της καύσης ώστε να επιτευχθεί θερμοκρασία ικανή για την πραγματοποίηση της αντίδρασης ($> 300^{\circ}\text{C}$), με σκοπό την άμεση καύση του μίγματος και την αποφυγή τυχόν απωλειών θερμότητας. Η θερμοκρασία του ρεύματος αναμόρφωσης καταγράφεται κατά μήκος του αυλού αναμόρφωσης με χρήση θερμοστοιχείου τύπου K, το οποίο μπορεί να μετακινηθεί μέσα σε ένα κεραμικό σωλήνα πάχους 3 mm που διαπερνά τον αυλό αναμόρφωσης.

Σχήμα 6.4 Αρχή λειτουργίας του αντιδραστήρα-εναλλάκτη για θερμικά ολοκληρωμένη αναμόρφωση της αιθανόλης με ατμό.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει τα στάδια που παρουσιάζονται στο Σχ. 6.5. Αρχικά, διεξήχθησαν πειράματα σε κεραμικούς αντιδραστήρες για τη

μελέτη της εναπόθεσης καταλυτών σε μορφή φιλμ στη μη πορώδη επιφάνεια κεραμικών αυλών υψηλής θερμικής αγωγιμότητας. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα καταλυτικής καύσης - αναμόρφωσης και μελετήθηκαν κρίσιμες παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση του συστήματος. Παράλληλα, διεξήχθησαν αντίστοιχα πειράματα με μεταλλικούς αντιδραστήρες για τη μελέτη της απόδοσης των καταλυτικών υλικών σε ρεαλιστικές συνθήκες με χρήση σωματιδίων καταλυτών αναμόρφωσης και καύσης. Στο τελευταίο στάδιο των πειραμάτων, αναπτύχθηκε μεθοδολογία για την εναπόθεση καταλυτικού φιλμ, καθώς επίσης αναπτύχθηκε καινοτόμος μέθοδος εναπόθεσης καταλυτικού υποστρώματος και καταλυτικά ενεργής φάσης σε μεταλλικούς σωλήνες.

Σχήμα 6.5 Μελέτη ανάπτυξης καινοτόμων αντιδραστήρων για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό.

6.2.1 Ανάπτυξη κεραμικών αντιδραστήρων

6.2.1.1 Παρασκευή και εναπόθεση καταλυτών στον αντιδραστήρα

Ο κεραμικός αντιδραστήρας που μελετήθηκε περιείχε εξωτερικά καταλύτη καύσης (1% Pt/ γ - Al_2O_3) και εσωτερικά καταλύτη αναμόρφωσης (17% Ni/ La_2O_3). Για την ανάπτυξη του αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε κεραμικός σωλήνας (*FRIALIT-DEGUSSIT, FRIATEC GmbH*) εξωτερικής και εσωτερικής διαμέτρου ίσες με 6 και 4 mm, αντίστοιχα, και μήκους 60 cm. Ο σωλήνας ήταν κατασκευασμένος από υψηλής πυκνότητας γ - Al_2O_3 , η οποία χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα για τους καταλύτες. Τα χαρακτηριστικά του κεραμικού σωλήνα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1 Χαρακτηριστικά κεραμικού σωλήνα αντιδραστήρα.

Κεραμικός σωλήνας αντιδραστήρα	
Υλικό	Al_2O_3
Πυκνότητα [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	3.7-3.95
Πορώδες [%]	0
Μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας [$^{\circ}\text{C}$]	1950
Ειδική θερμότητα (20 $^{\circ}\text{C}$) [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	900
Θερμική αγωγιμότητα (100 $^{\circ}\text{C}$) [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	30

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 6.1, ο κεραμικός σωλήνας παρουσιάζει υψηλή θερμική αγωγιμότητα, ενώ το βασικό μειονέκτημά του είναι το σημαντικά χαμηλό του πορώδες. Ο κεραμικός αυτός αντιδραστήρας ήταν τοποθετημένος στο εσωτερικό σωλήνα κατασκευασμένου από ανοξείδωτο χάλυβα (τύπου 316), με αποτέλεσμα να προκύπτει μία τυπική διάταξη εναλλάκτη θερμότητας τύπου διπλού αυλού. Στόχος ήταν η εκμετάλλευση της θερμότητας που παράγεται κατά την καύση

του μίγματος αιθανόλης, νερού και υδρογόνου στον εξωτερικό αυλό κατά την αντίδραση αναμόρφωσης του μίγματος αιθανόλης και νερού στον εσωτερικό αυλό.

Η εναπόθεση των καταλυτών πάνω στον κεραμικό σωλήνα πραγματοποιήθηκε ως εξής: Αρχικά, ο σωλήνας εμποτίσθηκε με αιώρημα $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ώστε να δημιουργηθεί ένα μικροφίλμ πάνω στο οποίο θα μπορούσαν να αγκιστρωθούν οι δύο καταλύτες [18]. Για την παρασκευή του αιωρήματος $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ χρησιμοποιήθηκε η εξής διαδικασία: Αρχικά, λειοτριβείται ποσότητα $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ALFA AESAR 40 micron) προκειμένου να μειωθεί η κοκκομετρία της σκόνης σε επίπεδα κάτω από τα 10 μm . Με χρήση υδατικού διαλύματος HCl ($\text{pH}\approx 2$) παρασκευάζεται αιώρημα $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ περιεκτικότητας 30% κ.ό. Ακολουθεί εμποτισμός του κεραμικού σωλήνα στο αιώρημα, παραμονή για 5 min και έξοδός του από το διάλυμα με χαμηλή ταχύτητα ($1\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ περίπου). Στη συνέχεια, πραγματοποιείται ξήρανση του σωλήνα στους 110°C για 10 ώρες και έπειτα πύρωση παρουσία αέρα σε θερμοπρογραμματιζόμενο φούρνο με το ακόλουθο πρόγραμμα:

Σχήμα 6.6 Πρόγραμμα θέρμανσης και ψύξης του κεραμικού σωλήνα.

Μετά την εναπόθεση του φιλμ από $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ακολούθησε η προσθήκη των δύο ενεργών φάσεων. Ο καταλύτης της αναμόρφωσης (17% Ni/La₂O₃) εναποτέθηκε στο εσωτερικό μέρος του κεραμικού σε όλο το μήκος του (60 cm). Η εναπόθεση του καταλύτη έγινε με τρόπο παρόμοιο με αυτό του υποστρώματος $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, δηλαδή με λειοτρίβηση του καταλύτη Ni/La₂O₃, παρασκευή αιωρήματος του καταλύτη με χρήση διαλύματος HCl ($\text{pH}\approx 2$) ώστε να προκύψει αιώρημα 30% κ.ό., εμποτισμός του κεραμικού σωλήνα στο αιώρημα, ξήρανση για 10 ώρες και πύρωση παρουσία αέρα

στο πρόγραμμα που αναφέρθηκε παραπάνω. Η μάζα του καταλύτη που εναποτέθηκε ήταν 400 mg περίπου. Ο καταλύτης της καύσης (1% Pt/ γ -Al₂O₃) τοποθετήθηκε στην εξωτερική επιφάνεια του σωλήνα πέντε εκατοστά από την είσοδο του ρεύματος καύσης σε μήκος 15 cm. Υπέστη την ίδια κατεργασία με τον καταλύτη αναμόρφωσης με τη διαφορά ότι το διάλυμα της πρόδρομης ενώσεως του λευκοχρύσου στο οποίο εμβαπτίστηκε ο κεραμικός σωλήνας είχε περιεκτικότητα 50% κ.ό. Όσον αφορά την πύρωση του κεραμικού σωλήνα, ακολουθήθηκε το πρόγραμμα του Σχ. 6.6, με τη διαφορά ότι το ενδιάμεσο στάδιο της θέρμανσης μετατοπίστηκε από τους 280 στους 500°C, ενώ το στάδιο της θέρμανσης στην υψηλή θερμοκρασία πραγματοποιήθηκε σε 1 αντί για 10 ώρες. Ο κεραμικός αντιδραστήρας που προέκυψε από την παραπάνω διαδικασία περιείχε 80 mg περίπου από τον καταλύτη καύσης.

6.2.1.2 Προκαταρκτικά πειράματα προσδιορισμού της απόδοσης του κεραμικού αντιδραστήρα

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε κεραμικό σωλήνα, ο οποίος περιείχε μόνο τον καταλύτη αναμόρφωσης εναποτεθειμένο στο εσωτερικό του. Το σύστημα τοποθετήθηκε μέσα σε φούρνο έτσι ώστε, εκτός από μόνωση, να καλύπτονται οι τυχόν απώλειες θερμότητας. Σε πρώτη φάση, χρησιμοποιήθηκε σωλήνας χαλαζία ως εξωτερικός αυλός εξωτερικής διαμέτρου 12 mm και εσωτερικής 10 mm. Προκειμένου να εξεταστεί η απόδοση του συστήματος στην αντίδραση αναμόρφωσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα στα οποία διερχόταν ρεύμα μίγματος αιθανόλης και ατμού στο εσωτερικό του αυλού, ενώ εξωτερικά η θερμοκρασία ρυθμιζόταν συνεχώς στους 750, 900 και 1000°C.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών φαίνονται στο Σχ. 6.7, στο οποίο παρουσιάζονται η μετατροπή της αιθανόλης και οι εκλεκτικότητες ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης στις τρεις θερμοκρασίες που αναφέρθηκαν. Παρατηρείται ότι μόνο στη θερμοκρασία των 1000°C η μετατροπή της αιθανόλης είναι πλήρης και η εκλεκτικότητα ως προς υδρογόνο είναι πολύ υψηλή, ενώ το μεθάνιο είναι το μοναδικό παραπροϊόν με εκλεκτικότητα 3% περίπου. Στη θερμοκρασία των 900°C, η μετατροπή της αιθανόλης παραμένει στο 96%, αλλά έχει αυξηθεί η εκλεκτικότητα ως προς τα ανεπιθύμητα προϊόντα, όπως το μεθάνιο και η ακεταλδεΐδη. Επιπλέον, εμφανίζεται και αιθυλένιο, το οποίο δημιουργεί σημαντικό πρόβλημα για τη διεργασία, δεδομένου ότι αποτελεί ενδιάμεσο στάδιο για τη

δημιουργία γραφιτικού άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη οδηγώντας στη δηλητηρίασή του.

Στη χαμηλότερη θερμοκρασία που εξετάστηκε, τα αποτελέσματα είναι χειρότερα αφού τόσο η μετατροπή της αιθανόλης, όσο και η εκλεκτικότητα του υδρογόνου έχουν μειωθεί σε 81 και 58%, αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, τα παραπροϊόντα με κυρίαρχο το αιθυλένιο, έχουν αυξηθεί σημαντικά καταναλώνοντας, όπως φαίνεται, σημαντική ποσότητα από την αιθανόλη που αντιδρά. Η παραπάνω συμπεριφορά εξηγείται λαμβάνοντας υπ' όψη τη μικρή ποσότητα του καταλύτη $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ που έχει επικαθίσει στον κεραμικό σωλήνα, καθώς επίσης το μικρό χρόνο παραμονής του αντιδρώντος ρεύματος σε αντιδραστήρες αυτού του τύπου. Καθίσταται λοιπόν επιτακτική ανάγκη η επίτευξη υψηλών θερμοκρασιών από την καταλυτική καύση, η οποία θα πραγματοποιείται στον εξωτερικό αυλό.

Σχήμα 6.7 Η καταλυτική συμπεριφορά του κεραμικού σωλήνα σε θερμοκρασίες 750, 900 και 1000°C. Πειραματικές συνθήκες: συνολική ροή: $340 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$, θερμοκρασία εξατμιστή: 250°C , θερμοκρασία προθερμαντήρα: 400°C και $P=1 \text{ atm}$.

Σε επόμενο στάδιο, ο κεραμικός σωλήνας τοποθετήθηκε μέσα σε σωλήνα από ανοξείδωτο ατσάλι τύπου 316 με O.D. 1/2". Πραγματοποιήθηκε αρχικά πείραμα καταλυτικής καύσης, ώστε να μελετηθεί η ανύψωση της θερμοκρασίας που επιτυγχάνεται στη διάταξη αυτή. Όπως σε όλα τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο παρόν Κεφάλαιο, το ρεύμα αναμόρφωσης εισέρχεται από το αριστερό άκρο του αντιδραστήρα, ενώ το ρεύμα καύσης από το δεξί. Το προφίλ που ελήφθη φαίνεται στο Σχ.6.8.

Παρατηρείται ότι η θερμοκρασία περνά από οξύ μέγιστο στους 910°C, ενώ ενδιαφέρον προκαλεί η εμφάνισή του δύο εκατοστά πριν την καταλυτική κλίνη, κάτι που θα μελετηθεί στη συνέχεια. Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν λαμβάνεται ένα διευρυμένο προφίλ υψηλών θερμοκρασιών, γεγονός που θα αποτελούσε την ιδανική πηγή θερμότητας για την αντίδραση αναμόρφωσης.

Σχήμα 6.8 Προφίλ καύσης στον κεραμικό σωλήνα. Πειραματικές συνθήκες: μίγμα καύσης: 3.5% αιθανόλη, 4.8% H_2O , 11.5% H_2 και 80.2% αέρας (συνολική ροή: $1 L \cdot min^{-1}$), $T_{προθερμ.} = 300^\circ C$, $T_{εξαρμ.} = 250^\circ C$ και ροή αναμόρφωσης: $300 cc \cdot min^{-1}$ He.

Με την παραπάνω διάταξη πραγματοποιήθηκαν πειράματα εισάγοντας μίγμα αιθανόλης και νερού με μοριακή αναλογία 1:3 παρουσία He στον εσωτερικό αυλό. Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές συστάσεις μιγμάτων, στα οποία η ροή He ήταν σταθερή και ίση με $300 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$, ενώ η ροή του μίγματος αιθανόλης και νερού ήταν 85, 130 και $170 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$, αντίστοιχα. Οι θερμοκρασίες κατά μήκος του ρεύματος αναμόρφωσης κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αυτών απεικονίζονται στο Σχ. 6.9.

Σχήμα 6.9 Προφίλ καύσης-αναμόρφωσης στον κεραμικό σωλήνα. Πειραματικές συνθήκες: μίγμα καύσης: 3.5% αιθανόλη, 4.8% H_2O , 11.5% H_2 και 80.2% αέρας (Συνολική ροή: $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), $T_{\text{προθερμ.}} = 300^\circ\text{C}$, $T_{\text{εξ.ατμ.}} = 250^\circ\text{C}$, ροή αναμόρφωσης: $300 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$ He και **A**) $80 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$ EtOH- H_2O (1:3), **B**) $130 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$ EtOH- H_2O (1:3) και **Γ**) $170 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$ EtOH- H_2O (1:3).

Οι μεταβολές στην τροφοδοσία του αυλού αναμόρφωσης δε φαίνεται να επηρεάζουν τα θερμοκρασιακά προφίλ που λαμβάνονται. Οι αναλύσεις του παραπάνω πειράματος έδωσαν τα αποτελέσματα που φαίνονται στον Πίνακα 6.2. Η απόδοση του συστήματος ελαττώνεται με αύξηση της παροχής τροφοδοσίας,

δεδομένου ότι τόσο η μετατροπή της αιθανόλης, όσο και η εκλεκτικότητα ως προς το H_2 , μειώνονται σε επίπεδα 80.4 και 60.7%, αντίστοιχα. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί σε απώλειες θερμότητας λόγω του μεγάλου μήκους του αντιδραστήρα. Για την αντιμετώπιση αυτού του φαινομένου απαιτείται η προθέρμανση του ρεύματος αναμόρφωσης, καθώς επίσης η προσθήκη επιπρόσθετης ποσότητας μονωτικού υλικού προκειμένου να ληφθεί ένα ομοιόμορφο προφίλ υψηλών θερμοκρασιών κατά μήκος του αντιδραστήρα.

Πίνακας 6.2 Ανάλυση των προϊόντων του αυλού αναμόρφωσης.

Είδος Ανάλυσης (%)	Μίγμα Α (380 cc·min ⁻¹)	Μίγμα Β (430 cc·min ⁻¹)	Μίγμα Γ (470 cc·min ⁻¹)
X _{EtOH}	97.4	83.7	80.4
S _{H₂}	88.8	74.7	60.7
S _{CH₄}	7.4	11.5	13.4
S _{CH₃CHO}	1.9	7.7	11.4
S _{CO}	71.3	52.9	43.3
S _{CO₂}	17.2	21.0	16.4
S _{C₂H₄}	1.9	6.1	14.5

6.2.1.3 Η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στην απόδοση της καταλυτικής καύσης

Η απόδοση της αντίδρασης καύσης αποτελεί μία πολύ σημαντική παράμετρο για τη λειτουργία του αντιδραστήρα-εναλλάκτη. Προκειμένου να μελετηθεί αναλυτικά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα καύσης στον αντιδραστήρα απουσία του μίγματος αναμόρφωσης και εξετάστηκε η επίδραση διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων στην αντίδραση. Στα πειράματα που θα παρουσιαστούν στην ενότητα αυτή, δεν υπάρχει εξωτερική παροχή θερμότητας στη ζώνη του καταλύτη της καύσης. Κατά συνέπεια, οι θερμοκρασίες που αναπτύχθηκαν οφείλονταν στην αντίδραση της καύσης.

A) Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης του μίγματος καύσης

Όπως φαίνεται στο Σχ. 6.9, η θερμοκρασία αυξάνεται σημαντικά πριν το καταλυτικό στρώμα του αυλού καύσης. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στην πραγματοποίηση ομογενούς καύσης του υδρογόνου, με άμεση συνέπεια την αύξηση της θερμοκρασίας σε υψηλά επίπεδα πριν την καταλυτική κλίνη του λευκόχρυσου. Για την περαιτέρω μελέτη του φαινομένου, διεξήχθησαν πειράματα καύσης στα οποία ο κεραμικός αντιδραστήρας τοποθετήθηκε με αντίθετη φορά, έτσι ώστε ο καταλύτης λευκόχρυσου να βρίσκεται στην έξοδο του αυλού της καύσης. Το μίγμα τροφοδοσίας παρέμεινε το ίδιο με αυτό του Σχ. 6.8, ενώ στο ρεύμα αναμόρφωσης διατηρήθηκε ροή He με παροχή $300 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$. Η θερμοκρασία προθέρμανσης του ρεύματος της καύσης ήταν η μοναδική παράμετρος που μεταβαλλόταν. Τα θερμοκρασιακά προφίλ που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων απεικονίζονται στο Σχ. 6.10.

Σχήμα 6.10 Επίδραση της θερμοκρασίας προθέρμανσης του μίγματος καύσης στο θερμοκρασιακό προφίλ του αντιδραστήρα. Πειραματικές συνθήκες: μίγμα καύσης: 3.5% αιθανόλη, 4.8% H_2O , 11.5% H_2 και 80.2% αέρας, (συνολική ροή: $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$), $T_{\text{εξ.ατμ.}} = 250^\circ\text{C}$, ροή αναμόρφωσης: $300 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$ He και $T_{\text{προθερμ.}} = 650^\circ\text{C}$.

Παρατηρείται ότι η μείωση της θερμοκρασίας προθέρμανσης του καυσίμου επηρεάζει τη μέγιστη θερμοκρασία καύσης, η οποία αυξάνεται από τους 675°C περίπου στους 780°C μειώνοντας τη θερμοκρασία προθέρμανσης του καυσίμου από τους 550 στους 300°C, αντίστοιχα. Επίσης, παρατηρείται ότι κατά την προθέρμανση του καυσίμου στους 550°C, οι θερμοκρασίες στην είσοδο του αυλού καύσης διατηρούνται στα επίπεδα των 520°C ακόμα και εκτός των ορίων του φούρνου, όπου η μόνωση του συστήματος είναι σαφώς λιγότερη. Κατά συνέπεια, η προθέρμανση του ρεύματος καύσης δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 300°C, έτσι ώστε να πραγματοποιείται η καύση όλου του καυσίμου στην επιφάνεια του καταλύτη και να αποφεύγεται η ομογενής καύση ενός μέρους του, η οποία οδηγεί σε χαμηλότερο θερμοκρασιακό προφίλ και άρα μειωμένη απόδοση.

B) Επίδραση της συνολικής παροχής του ρεύματος καύσης

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση της συνολικής ροής του μίγματος καύσης στο θερμοκρασιακό προφίλ του αντιδραστήρα. Ως βάση λαμβάνεται το μίγμα A (800 cc·min⁻¹), τα χαρακτηριστικά του οποίου φαίνονται στον Πίνακα 6.3. Στον εσωτερικό αυλό διατηρήθηκε ροή He ίση με 300 cc·min⁻¹, ενώ χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές παροχές μιγμάτων καύσης από 400 cc·min⁻¹ (0.5A) έως 1800 cc·min⁻¹ (2.2A). Η μεγαλύτερη τιμή που μελετήθηκε αντιστοιχεί στη μέγιστη ροή που μπορεί να προκύψει από τη δεδομένη πειραματική διάταξη. Οι θερμοκρασιακές μετρήσεις λαμβάνονταν μετά τη σταθεροποίηση του συστήματος και παρουσιάζονται στο Σχ. 6.11. Η θερμοκρασία προθέρμανσης του ρεύματος αναμόρφωσης διαμορφώθηκε στους 700°C, ενώ του ρεύματος καύσης στους 300°C.

Πίνακας 6.3 Χαρακτηριστικά μίγματος καύσης A.

	Σύσταση μίγματος καύσης A	
	(cc·min ⁻¹)	(%)
H ₂	60	7.4
EtOH	37	4.6
H ₂ O	51	6.3
Αέρας	664	82

Στις χαμηλές ροές (0.5A και 1A) παρατηρείται ότι το μέγιστο της θερμοκρασίας εμφανίζεται ακριβώς στο σημείο στο οποίο το καύσιμο έρχεται σε επαφή με τον καταλύτη. Το προφίλ παρουσιάζει στο σημείο αυτό οξύ μέγιστο στους 600°C όταν η παροχή είναι 0.5A και στους 750°C περίπου όταν η παροχή είναι 1A. Παρατηρώντας την κατανομή της θερμοκρασίας προς τα αριστερά, διαπιστώνεται ότι μειώνεται σημαντικά, γεγονός που αποδίδεται σε σημαντικές απώλειες του συστήματος, τόσο λόγω της έλλειψης μόνωσης, όσο και λόγω των απωλειών θερμότητας στον εξωτερικό μεταλλικό αυλό του αντιδραστήρα-εναλλάκτη.

Η αύξηση της ροής του καυσίμου επιφέρει σημαντική βελτίωση στο μέγιστο της θερμοκρασίας, το οποίο αγγίζει τους 890°C περίπου σε παροχή 2.2A. Παράλληλα, βελτιώνεται η κατανομή της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα, η οποία παραμένει σε επίπεδα πάνω από τους 750°C σε παροχές 2A και 2.2A και μειώνεται μόνο εφόσον το ρεύμα καύσης διέρθει στη ζώνη προθέρμανσης του ρεύματος αναμόρφωσης.

Σχήμα 6.11 Κατανομή της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα-εναλλάκτη με μεταβολή της παροχής καύσης από 0.5A έως 2.2A. Πειραματικές συνθήκες: θερμοκρασία προθέρμανσης καυσίμου: 300°C, θερμοκρασία προθέρμανσης αναμόρφωσης: 700°C και παροχή ρεύματος αναμόρφωσης: 300 cc·min⁻¹ He.

Γ) Επίδραση του νερού στο ρεύμα της καύσης

Στο ρεύμα της καύσης είναι πιθανό να μην υπάρχει ατμός, δεδομένου ότι μπορεί να συμπυκνωθεί από τα ααέρια του στοιχείου καυσίμου (π.χ με διέλευσή του από τον εναλλάκτη θερμότητας). Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκαν πειράματα παρόμοια με τα παραπάνω, στα οποία χρησιμοποιήθηκε η ίδια σύσταση του μίγματος καύσης με τη μόνη διαφορά ότι ελαχιστοποιήθηκε η ποσότητα του νερού. Το μίγμα που προκύπτει παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.4. Οι συνθήκες του πειράματος παραμένουν οι ίδιες με αυτές του Σχ. 6.11. Τα θερμοκρασιακά προφίλ που ελήφθησαν από τα πειράματα παρουσιάζονται στο Σχ. 6.12.

Πίνακας 6.4 Χαρακτηριστικά μίγματος καύσης Α με χαμηλό ποσοστό ατμού.

	Σύσταση μίγματος καύσης Α	
	(cc·min ⁻¹)	(%)
H ₂	60	7.8
EtOH	37	4.8
H ₂ O	6	0.8
Αέρας	664	86.6

Παρατηρείται ότι τα θερμοκρασιακά προφίλ είναι ποιοτικά διαφορετικά σε σύγκριση με αυτά που ελήφθησαν παρουσία νερού (Σχ. 6.11). Στα μίγματα χαμηλών παροχών 380 cc·min⁻¹ και 767 cc·min⁻¹ (0.5Α και 1Α), η μέγιστη θερμοκρασία είναι υψηλότερη σε σχέση με τη θερμοκρασία που καταγράφεται παρουσία ατμού, ενώ οι απώλειες θερμότητας είναι μειωμένες, όπως φαίνεται από τις ελάχιστες θερμοκρασίες κατά μήκος του αντιδραστήρα. Οι υψηλότερες τιμές θερμοκρασίας μπορούν να αποδοθούν στην υψηλότερη συγκέντρωση του καυσίμου που υπάρχει παρουσία χαμηλού ποσοστού ατμού, η οποία λογικά επιφέρει υψηλότερη μέγιστη θερμοκρασία.

Η αύξηση της συνολικής ροής από 1150 cc·min⁻¹ έως 2070 cc·min⁻¹ (1.5Α-2.7Α) οδηγεί τόσο στην απουσία ισχυρών μεγίστων, όσο και στη σημαντική ομοιογένεια των θερμοκρασιακών προφίλ, σε αντίθεση με αυτά που ελήφθησαν παρουσία νερού, στα οποία η μέγιστη θερμοκρασία παρατηρείται στην είσοδο του καταλύτη καυσίμου και είναι σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με το υπόλοιπο προφίλ.

Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στην παρεμπόδιση της μεταφοράς θερμότητας από τον καταλύτη καύσης προς την είσοδο του ρεύματος καύσης. Η παρουσία του H_2O παρεμποδίζει επίσης την πιθανή ομογενή καύση του H_2 . Τα παραπάνω αποδεικνύονται από τη θερμοκρασία που καταγράφεται στην είσοδο του ρεύματος καύσης, η οποία κυμαίνεται στους 500°C περίπου απουσία H_2O (Σχ. 6.12), ενώ παρουσία H_2O οι αντίστοιχες θερμοκρασίες κυμαίνονται μεταξύ 300 και 450°C (Σχ. 6.11).

Σχήμα 6.12 Κατανομή της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα-εναλλάκτη με μεταβολή της παροχής καύσης από 1A έως 2.7A . Πειραματικές συνθήκες: θερμοκρασία προθέρμανσης καυσίμου: 300°C , θερμοκρασία προθέρμανσης αναμόρφωσης: 700°C και παροχή ρεύματος αναμόρφωσης: $300\text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}\text{ He}$.

Προκειμένου να επαληθευτεί η παραπάνω συμπεριφορά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα καύσης στα οποία χρησιμοποιήθηκε μεγάλη ποσότητα νερού, όπως φαίνεται στο μίγμα καύσης Α που παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.5. Τα

θερμοκρασιακά προφίλ που καταγράφηκαν με χρήση μίγματος καύσης Α (871 cc·min⁻¹), 1.5Α (1300 cc·min⁻¹) και 2Α (1740 cc·min⁻¹) φαίνονται στο Σχ. 6.13.

Πίνακας 6.5 Χαρακτηριστικά μίγματος καύσης Α με υψηλό ποσοστό ατμού.

	Σύσταση μίγματος καύσης Α	
	(cc·min ⁻¹)	(%)
H ₂	60	6.9
EtOH	37	4.2
H ₂ O	110	12.6
Αέρας	664	76.3

Σχήμα 6.13 Κατανομή της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα-εναλλάκτη με μεταβολή της παροχής καύσης από 1Α έως 2Α. Πειραματικές συνθήκες: θερμοκρασία προθέρμανσης κανσίμου: 300°C, θερμοκρασία προθέρμανσης αναμόρφωσης: 700°C και παροχή ρεύματος αναμόρφωσης: 300 cc·min⁻¹ He.

Επαληθεύεται η ευεργετική επίδραση της παρουσίας του νερού στο μίγμα καύσης, καθώς το μέγιστο της θερμοκρασίας φτάνει τη θερμοκρασία των 900°C περίπου στο μίγμα 2A, το οποίο είναι ελαφρά βελτιωμένο σε σχέση με το αντίστοιχο μίγμα του Σχ. 6.11 και σαφέστατα υψηλότερο από το αντίστοιχο μίγμα απουσία νερού (Σχ. 6.12). Το γεγονός αυτό αποδίδεται, όπως προαναφέρθηκε στην παρεμπόδιση της ομογενούς καύσης ενός μέρους του καυσίμου πριν την καταλυτική κλίνη. Πράγματι, όπως φαίνεται στα θερμοκρασιακά προφίλ του μίγματος 2A σε διαφορετικές περιεκτικότητες ατμού (Σχ. 6.14), η θερμοκρασία του μίγματος καύσης πριν τον προθερμαντήρα είναι υψηλότερη στην περίπτωση που ο ατμός απουσιάζει από τα αντιδρώντα, ενώ παρουσία ατμού η θερμοκρασία του ρεύματος είναι σημαντικά χαμηλότερη. Το φαινόμενο αυτό υποδεικνύει την απώλεια θερμότητας μέσω της ομογενούς αντίδρασης καύσης, γεγονός στο οποίο συμβάλλει σημαντικά η παρουσία υδρογόνου, ενώ το νερό δρα παρεμποδιστικά.

Σχήμα 6.14 Κατανομή της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα-εναλλάκτη με μεταβολή της παροχής νερού στο ρεύμα καύσης. Πειραματικές συνθήκες: μίγμα καύσης: 120 cc·min⁻¹ H₂, 74 cc·min⁻¹ EtOH και 1328 cc·min⁻¹ αέρας, θερμοκρασία προθέρμανσης καυσίμων: 300°C, θερμοκρασία προθέρμανσης αναμόρφωσης: 700°C και παροχή ρεύματος αναμόρφωσης: 300 cc·min⁻¹ He.

Δ) Επίδραση του αέρα στο ρεύμα της καύσης

Η παροχή του αέρα, ο οποίος περιέχει το απαραίτητο οξυγόνο για την αντίδραση, αποτελεί μία πολύ σημαντική παράμετρο στη λειτουργία των αντιδραστήρων καύσης. Στην πράξη, ο αέρας που χρησιμοποιείται κυμαίνεται στο 120% του στοιχειομετρικά απαιτούμενου για την πλήρη οξείδωση του καυσίμου, επιφέροντας την πλήρη οξείδωσή του και τη βελτίωση της κατανομής της παραγόμενης θερμότητας κατά μήκος του αντιδραστήρα. Ωστόσο, η αύξηση της περισσειας του αέρα μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη ταχύτητα μάζας, μικρότερο χρόνο παραμονής των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα και ως συνέπεια, σε μειωμένη απόδοση του αντιδραστήρα. Προκειμένου να διερευνηθεί η βέλτιστη περιεκτικότητα του μίγματος καύσης σε αέρα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα στα οποία η ποσότητα του αέρα μεταβαλλόταν από τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη (100%) έως και 2.5 φορές περίπου τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη (250%). Τα θερμοκρασιακά προφίλ που ελήφθησαν από τον αντιδραστήρα παρουσιάζονται στο Σχ. 6.15.

Σχήμα 6.15 Κατανομή της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα-εναλλάκτη με μεταβολή της παροχής αέρα στο ρεύμα καύσης. Πειραματικές συνθήκες: μίγμα καύσης: $60 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1} \text{ H}_2$, $37 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1} \text{ EtOH}$ και $51 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$, θερμοκρασία προθέρμανσης καυσίμων: 300°C , θερμοκρασία προθέρμανσης αναμόρφωσης: 700°C και παροχή ρεύματος αναμόρφωσης: $300 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1} \text{ He}$.

Παρατηρείται ότι η μέγιστη θερμοκρασία που επιτυγχάνεται με χρήση 120% του απαιτούμενου αέρα αυξάνεται κατά 50°C περίπου σε σχέση με το στοιχειομετρικό αέρα, φτάνοντας τους 800°C. Στη συνέχεια, η θερμοκρασία μειώνεται, όπως στην περίπτωση του στοιχειομετρικού αέρα, φτάνοντας την ελάχιστη τιμή των 550°C περίπου. Η αύξηση του ποσοστού του αέρα στο 155% του απαιτούμενου, οδηγεί σε μικρή πτώση της μέγιστης θερμοκρασίας, η οποία επιτυγχάνεται σε απόσταση 3 cm περίπου από την είσοδο του καταλύτη. Στην περίπτωση αυτή, η ελάχιστη θερμοκρασία που καταγράφεται είναι κατά 50°C υψηλότερη από τις αντίστοιχες των μιγμάτων με στοιχειομετρικό αέρα και 20% σε περίσσεια και κυμαίνεται στους 600°C. Η μεγάλη αύξηση της ποσότητας του αέρα στην τροφοδοσία της καύσης σε επίπεδα πάνω από 200% του στοιχειομετρικά απαιτούμενου, οδηγεί σε αναμενόμενη πτώση της μέγιστης θερμοκρασίας χωρίς να επιφέρει σημαντική μεταβολή στην κατανομή της θερμοκρασίας.

E) Επίδραση του υδρογόνου στο ρεύμα της καύσης

Τέλος, μελετήθηκε η καταλυτική συμπεριφορά στη μεταβολή της σύστασης του μίγματος καύσης ως προς το H_2 . Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκαν πειράματα καύσης στα οποία μεταβαλλόταν η παροχή του H_2 με ταυτόχρονη μεταβολή της ποσότητας του αέρα, έτσι ώστε να κυμαίνεται στα επίπεδα του στοιχειομετρικά απαιτούμενου οξυγόνου. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών παρουσιάζονται στο Σχ. 6.16. Είναι εμφανής η αύξηση της μέγιστης θερμοκρασίας, καθώς επίσης η μετατόπιση του σημείου στο οποίο εμφανίζεται, προς το εσωτερικό του καταλύτη καύσης με αύξηση της παροχής υδρογόνου. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρά το γεγονός ότι η παροχή του υδρογόνου υπερδιπλασιάζεται, το θερμοκρασιακό προφίλ παρουσιάζει πτώση κατά μήκος του καταλύτη, με αποτέλεσμα να καθίσταται απαγορευτικό για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης. Ένα επιπρόσθετο σημαντικό στοιχείο είναι οι υψηλές θερμοκρασίες που ελήφθησαν πριν το φιλμ του καταλύτη καύσης, γεγονός το οποίο αποδίδεται στην ομογενή καύση που λαμβάνει χώρα, όπως επίσης διαπιστώθηκε σε προηγούμενα πειράματα. Η βέλτιστη συμπεριφορά παρατηρήθηκε στο ρεύμα με $150 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1} H_2$, στο οποίο η μέγιστη θερμοκρασία ήταν ίση με 850°C περίπου, ενώ το προφίλ ήταν βελτιωμένο σε σχέση με τις μικρότερες παροχές H_2 .

Σε αυτό το σημείο, είναι απαραίτητο να τονισθεί ότι γενικά πρέπει να αποφεύγεται η χρήση μιγμάτων υψηλής περιεκτικότητας σε H_2 , έτσι ώστε τα

συστήματα καταλυτικής καύσης να λειτουργούν κάτω από ασφαλείς συνθήκες. Στο μίγμα καύσης στο οποίο η παροχή H_2 ήταν ίση με $150 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1} H_2$, η περιεκτικότητά του έφτανε το 14.7%, γεγονός το οποίο απαίτησε ιδιαίτερη προσοχή, δεδομένου ότι το κατώτερο όριο έκρηξης του H_2 στον αέρα είναι 18%. Η χρήση του υδρογόνου στα συστήματα καύσης επιβάλλει σωστό σχεδιασμό, προσεκτικό χειρισμό και χρήση ασφαλιστικών μέσων, όπως επιβραδυντές φλόγας, βαλβίδες αντεπιστροφής κλπ.

Σχήμα 6.16 Κατανομή της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα-εναλλάκτη με μεταβολή της παροχής του υδρογόνου στο ρεύμα καύσης. Πειραματικές συνθήκες: μίγμα καύσης: $37 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1} EtOH$, $57 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1} H_2O$, $60-150 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1} H_2$ και στοιχειομετρικός αέρας, θερμοκρασία προθέρμανσης καυσίμου: $300^\circ C$, θερμοκρασία προθέρμανσης αναμόρφωσης: $700^\circ C$ και παροχή ρεύματος αναμόρφωσης: $300 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1} He$.

6.2.1.4 Απόδοση αντιδραστήρα για την παραγωγή H_2 από αναμόρφωση της αιθανόλης με ατμό

Στη συνέχεια της μελέτης των κεραμικών αντιδραστήρων, διεξήχθησαν πειράματα στα οποία πραγματοποιούνταν ταυτόχρονα οι αντιδράσεις καύσης στον εξωτερικό αυλό και αναμόρφωσης στον εσωτερικό αυλό. Η σύσταση του μίγματος

καύσης παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.6, ενώ η τροφοδοσία του μίγματος αιθανόλης και νερού με μοριακή αναλογία EtOH:H₂O= 1:3 μεταβαλλόταν από 85 έως 500 cc·min⁻¹, στον αυλό αναμόρφωσης. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: αρχικά, διέρχεται He στον αυλό αναμόρφωσης και παράλληλα το μίγμα καύσης εισάγεται στον αντιδραστήρα, γεγονός που οδηγεί σε γρήγορη άνοδο της θερμοκρασίας του συστήματος. Αφού σταθεροποιηθεί το σύστημα μετά από 30 min περίπου, αντικαθίσταται σταδιακά η ροή του He με τη ροή του μίγματος αναμόρφωσης, έτσι ώστε να απομακρυνθεί πλήρως το He από τον αντιδραστήρα αναμόρφωσης. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα για τρεις ώρες και συγχρόνως καταγράφεται το θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος του αντιδραστήρα αναμόρφωσης και αναλύεται το ρεύμα εξόδου του με χρήση αέριων χρωματογράφων, όπως περιγράφηκε στο Κεφ. 3.

Πίνακας 6.6 Χαρακτηριστικά μίγματος καύσης.

	Σύσταση μίγματος καύσης	
	(cc·min ⁻¹)	(%)
H ₂	120	7.3
EtOH	74	4.5
H ₂ O	102	6.2
Αέρας	1340	81.9

Τα θερμοκρασιακά προφίλ που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης παρουσιάζονται στο Σχ. 6.17. Η αύξηση της παροχής του μίγματος αναμόρφωσης οδηγεί σε πτώση της μέγιστης θερμοκρασίας από τους 810°C περίπου στο μίγμα παροχής 85 cm·min⁻¹, στους 760°C περίπου στο μίγμα παροχής 500 cc·min⁻¹. Οι θερμοκρασίες που καταγράφονται στο μεγαλύτερο μέρος του αντιδραστήρα δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερη μεταβολή με αύξηση της παροχής του μίγματος αναμόρφωσης. Το φαινόμενο αυτό πιθανότατα οφείλεται στη μικρή επιφάνεια του καταλύτη Ni/La₂O₃, ο οποίος έχει εναποτεθεί στο εσωτερικό του κεραμικού σωλήνα,

σε συνδυασμό με τη μείωση του χρόνου παραμονής των αντιδρώντων του αυλού αναμόρφωσης που λαμβάνει χώρα με αύξηση της παροχής τροφοδοσίας.

Σχήμα 6.17 Κατανομή της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα-εναλλάκτη με μεταβολή της παροχής στον αυλό αναμόρφωσης της αιθανόλης.

Η παραπάνω εξήγηση δικαιολογεί επίσης την παρατηρούμενη μεταβολή στην κατανομή των προϊόντων με αύξηση της ογκομετρικής παροχής, όπως παρουσιάζεται στο Σχ. 6.18. Παρατηρείται ότι με αύξηση της τροφοδοσίας μειώνεται, τόσο η μετατροπή της αιθανόλης, όσο και η εκλεκτικότητα ως προς το υδρογόνο, ενώ αυξάνονται οι εκλεκτικότητες ως προς τα παραπροϊόντα CH_4 , C_2H_4 και CH_3CHO .

Το πείραμα αναμόρφωσης της αιθανόλης με χρήση της θερμότητας της καταλυτικής καύσης σε αντιδραστήρα-εναλλάκτη, έδειξε ότι είναι εφικτή η θερμική ολοκλήρωση της διεργασίας χωρίς την απαίτηση εξωτερικής πηγής θερμότητας. Στο παραπάνω πείραμα, ο ρυθμός παραγωγής θερμότητας λόγω της καύσης του μίγματος στον αντίστοιχο αυλό κυμαίνεται στα $1.3 \text{ Kcal} \cdot \text{min}^{-1}$. Με την υπόθεση ότι το 20% της θερμότητας αυτής εκλύεται μέσω του εξωτερικού τοιχώματος στο περιβάλλον, η

υπολειπόμενη ωφέλιμη θερμότητα αρκεί για την αναμόρφωση $700 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$ περίπου αιθανόλης κατά την αντίδραση:

που ισοδυναμεί με θεωρητική παραγωγή $4.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1} \text{ H}_2$ ή 0.76 kW H_2 σε όρους ισχύος. Συνεπώς, ο αντιδραστήρας μπορεί να λειτουργήσει με υψηλή απόδοση, ενώ ιδιαίτερη σημασία έχει τόσο η μόνωση του συστήματος, έτσι ώστε να περιορίζονται οι απώλειες προς το περιβάλλον, όσο και ο σχεδιασμός του.

Σχήμα 6.18 Κατανομή των προϊόντων του αυλού αναμόρφωσης με μίγματα τροφοδοσίας: (A) $85 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$, (B) $150 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$, (Γ) $250 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$ και (Δ) $500 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$.

Αν η αντίδραση καύσης λάμβανε χώρα στον εσωτερικό αυλό και η αντίδραση αναμόρφωσης στο εξωτερικό του αντιδραστήρα θα μπορούσαν να επιτευχθούν λιγότερες απώλειες θερμότητας. Αυτό αποφεύχθηκε στο παραπάνω σύστημα προκειμένου να είναι δυνατή η μέτρηση της θερμοκρασίας σε όλο το μήκος του

αυλού της καύσης. Σε πρακτική εφαρμογή, η αντίδραση της καύσης θα λάμβανε χώρα στον εσωτερικό αυλό, με συνέπεια την ελαχιστοποίηση των θερμικών απωλειών της αντίδρασης καύσης.

Επιπλέον, σημαντική είναι η βελτίωση όσον αφορά τη διακύμανση του θερμοκρασιακού προφίλ, έτσι ώστε να εξασφαλίζονται θερμοκρασίες πάνω από τους 750°C στο μεγαλύτερο μήκος της κλίνης του αντιδραστήρα αναμόρφωσης. Αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα την υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το υδρογόνο και παράλληλα την παρεμπόδιση των αντιδράσεων ενανθράκωσης οι οποίοι ευνοούνται σε θερμοκρασίες μεταξύ 400-650°C (Κεφ. 5). Η αντικατάσταση του κεραμικού σωλήνα με μεταλλικό αναμένεται να οδηγήσει σε βελτίωση της μεταφοράς θερμότητας και του θερμοκρασιακού προφίλ και κατά συνέπεια σε αύξηση της αποδοτικότητας της διεργασίας.

6.2.2 Ανάπτυξη μεταλλικών αντιδραστήρων

Τα πειράματα που διεξήχθησαν στους κεραμικούς αντιδραστήρες οδήγησαν σε πολύ χρήσιμα συμπεράσματα όσον αφορά την αποτελεσματικότητα της όλης διεργασίας. Ωστόσο, η χρήση των κεραμικών αντιδραστήρων αποφεύγεται σε πρακτικές εφαρμογές, διότι η ύπαρξη μεγάλων φορτίων και κραδασμών, καθώς επίσης η έλλειψη ελαστικότητας των κεραμικών υλικών, καθιστούν επισφαλή την εφαρμογή τους. Αντίθετα, η μεγάλη πλειοψηφία των αντιδραστήρων αποτελείται από μεταλλικά τμήματα, γεγονός το οποίο προσδίδει σταθερότητα και αντοχή σε μηχανικές και θερμικές καταπονήσεις. Επιπλέον, οι τεχνικές κατεργασίας και επεξεργασίας των μεταλλικών τμημάτων είναι πλήρως ανεπτυγμένες. Τα παραπάνω, σε συνδυασμό με το χαμηλό γενικά κόστος των μεταλλικών στοιχείων, καθιστούν απαγορευτική τη χρήση των μη μεταλλικών υλικών σε εμπορικές εφαρμογές.

Στη συνέχεια της παρούσας μελέτης παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων αναμόρφωσης-καύσης σε μεταλλικό αντιδραστήρα-εναλλάκτη τύπου διπλού αυλού. Οι καταλύτες αναμόρφωσης και καύσης που χρησιμοποιήθηκαν βρίσκονταν σε μορφή σωματιδίων με μέγεθος που κυμαίνονταν μεταξύ 0.75 και 1 mm. Η χρήση των καταλυτικών κλινών μειονεκτεί έναντι της χρήσης καταλυτικών φιλμ όπως έχει προαναφερθεί, ωστόσο προσφέρει ευελιξία στην πραγματοποίηση των πειραμάτων κυρίως λόγω της δυνατότητας μετατόπισής τους. Επιπλέον, η εναπόθεση καταλυτών σε μορφή φιλμ αποτέλεσε ξεχωριστό αντικείμενο μελέτης, το οποίο παρουσιάζεται στην τελευταία ενότητα του Κεφαλαίου.

6.2.2.1 Πειραματική διάταξη

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα μελέτης του μεταλλικού αντιδραστήρα-εναλλάκτη αποτελούνταν από δύο οριζόντιους ομοαξονικούς σωλήνες διαστάσεων 25 mm OD/21 mm ID και 12 mm OD/9 mm ID, κατασκευασμένους από πυρίμαχο χάλυβα τύπου 310 SS (*Sadnik*). Η επιλογή αυτού του είδους του χάλυβα κρίθηκε απαραίτητη στη συγκεκριμένη εφαρμογή, καθώς οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά την αντίδραση καύσης μπορεί να προκαλέσουν αλλοίωση και καταστροφή του κοινού ανοξείδωτου χάλυβα σε μακροχρόνια χρήση. Η είσοδος και η έξοδος του ρεύματος καύσης αποτελούνταν από δύο ειδικά διαμορφωμένες κεφαλές από ανοξείδωτο χάλυβα που συνδέονταν με τον εξωτερικό σωλήνα του αντιδραστήρα, ενώ η στεγανότητα του συστήματος εξασφαλιζόταν με χρήση κατάλληλων χάλκινων παρεμβυσμάτων. Για την καταγραφή των θερμοκρασιών κατά μήκος του αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε θερμοστοιχείο τύπου K, το οποίο ήταν τοποθετημένο στο εσωτερικό ανοξείδωτου σωλήνα (3 mm OD) έτσι ώστε να είναι δυνατή η μετακίνησή του κατά μήκος του εσωτερικού σωλήνα (αυλός αναμόρφωσης). Η διάταξη, η οποία παρουσιάζεται στο Σχ. 6.19, περιβαλλόταν από κεραμική μόνωση μεγάλου πάχους, κατάλληλη για υψηλή θερμοκρασία (*HOERST GmbH*).

Σχήμα 6.19 Σχηματική αναπαράσταση του μεταλλικού αντιδραστήρα – εναλλάκτη.

Για την αντίδραση αναμόρφωσης χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης 17% Ni/(La₂O₃/Al₂O₃), ενώ για την καύση ο καταλύτης 1% Pt/Al₂O₃. Οι δύο καταλύτες, οι οποίοι είχαν μάζα 4 g, τοποθετήθηκαν στο μέσο του αντιδραστήρα και οι κλίνες που σχηματίστηκαν είχαν συνολικό μήκος 15 cm. Λόγω της μεγάλης διαφοράς στις διαστάσεις των αυλών που χρησιμοποιήθηκαν, διέφεραν επίσης σημαντικά οι όγκοι των κλινών που προέκυψαν ($V_{\text{αναμορφ.}} = 8.5 \text{ cm}^3$, $V_{\text{καύσης}} = 35 \text{ cm}^3$). Ως εκ τούτου κρίθηκε απαραίτητη η χρήση γ-Al₂O₃ ως αραιωτικό στην κλίνη της καύσης, με μέγεθος σωματιδίων ίδιο με αυτό του καταλύτη (0.75-1 mm). Προκειμένου να αποφευχθούν οι ομογενείς αντιδράσεις κατά μήκος του αντιδραστήρα, τοποθετήθηκαν σωματίδια χαλαζία στα σημεία όπου δεν υπήρχε καταλύτης, τα οποία ήταν επιμελώς πακτωμένα έτσι ώστε να εμποδίζεται η μετακίνηση των καταλυτών.

6.2.2.2 Η επίδραση του υδρογόνου στην καταλυτική καύση με χρήση μεταλλικού αντιδραστήρα

Στα πειράματα με χρήση κεραμικού αντιδραστήρα που παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη ενότητα, φάνηκε ότι η παρουσία του υδρογόνου στο μίγμα της καύσης σχετίζεται άμεσα με τις ομογενείς καύσεις που παρατηρήθηκαν. Για τη μελέτη του φαινομένου και της έκτασής του στην περίπτωση των μεταλλικών αντιδραστήρων, πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικά πειράματα καταλυτικής καύσης με H₂ ως καύσιμο. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: H₂ ή/και He τροφοδοτείται από μεταλλικό σωλήνα 1/8" OD σε μεταλλικό ανοξείδωτο σωλήνα 1/2" OD, στον οποίο έχει τοποθετηθεί κλίνη καταλύτη 1% Pt/γ-Al₂O₃ (μέγεθος κόκκων: 0.75-1 mm) πάχους 3 cm σε απόσταση 25 cm από την είσοδο του καυσίμου. Την καταλυτική κλίνη διαπερνά κεραμικός σωλήνας διαμέτρου 3 mm, ο οποίος είναι κλειστός στο ένα άκρο του και στο εσωτερικό του διέρχεται θερμοστοιχείο τύπου K που φτάνει σε απόσταση 5 cm από την είσοδο του καυσίμου. Ο αέρας εισέρχεται στον αντιδραστήρα από ξεχωριστή είσοδο, ενώ ο αντιδραστήρας μπορεί να θερμαίνεται σε θερμοκρασία 300°C με χρήση εξωτερικής θερμαντικής ταινίας. Για τη μόνωση του συστήματος χρησιμοποιείται υλικό από κεραμικές ίνες υψηλής θερμοκρασίας μεγάλου πάχους. Η παραπάνω διάταξη απεικονίζεται στο Σχ. 6. 20.

Σχήμα 6.20 Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα καταλυτικής καύσης υδρογόνου σε μεταλλικό σωλήνα.

Με χρήση της διάταξης αυτής πραγματοποιήθηκαν πειράματα καταλυτικής καύσης υδρογόνου, στα οποία μελετήθηκε η επίδραση της περιεκτικότητας του αέρα στην τροφοδοσία, της προσθήκης νερού και της παροχής της τροφοδοσίας στη θερμοκρασία κατά μήκος του μεταλλικού σωλήνα. Σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν, παρατηρήθηκε ότι το μίγμα καύσης αναφλέγεται ταχύτατα κατά την επαφή του με την καταλυτική κλίνη, ενώ με την επίτευξη θερμοκρασιών πάνω από τους 650°C , η μέγιστη θερμοκρασία άρχισε να μετατοπίζεται από τον καταλύτη προς την είσοδο του καυσίμου. Τα προφίλ έδειξαν να σταθεροποιούνται έπειτα από 15 min περίπου αντίδρασης και διαμορφώθηκαν στις τιμές που παρουσιάζονται στο Σχ. 6.21.

Σε όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν, το υδρογόνο φαίνεται να καίγεται ομογενώς αμέσως μετά την είσοδό του στο μεταλλικό σωλήνα της τροφοδοσίας. Το φαινόμενο έδειξε να επηρεάζεται ασθενώς από την υψηλή περίσσεια σε αέρα, η οποία οδήγησε το σύστημα σε ταλαντώσεις με το μέγιστο της θερμοκρασίας να μετακινείται συνεχώς από τον καταλύτη προς την είσοδο του καυσίμου και αντίστροφα. Η περαιτέρω αύξηση της παροχής του αέρα δεν ήταν εφικτή λόγω περιορισμών στο σύστημα ηλεκτρονικών ροομέτρων που χρησιμοποιούνταν για την τροφοδοσία του απαιτούμενου αέρα. Από τα παραπάνω αποτελέσματα, κρίθηκε μη ενδεδειγμένη η χρήση υδρογόνου στο μίγμα καύσης στον αντιδραστήρα του Σχ. 6.19, τόσο από

άποψη λειτουργίας του αντιδραστήρα, όσο και από άποψης ασφάλειας της όλης εγκατάστασης.

Σχήμα 6.21 Αποτελέσματα πειραμάτων καταλυτικής καύσης υδρογόνου. Επίδραση: (Α) της ποσότητας του αέρα ($560 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1} \text{ H}_2$ και $1500 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1} \text{ He}$), (Β) της παροχής της τροφοδοσίας (15% H_2 , 35% He και 50% αέρας) και (Γ) της προσθήκης H_2O ($560 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1} \text{ H}_2$, $1500 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1} \text{ He}$ και $1660 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$ αέρας).

6.2.2.3 Μελέτη της λειτουργίας του αντιδραστήρα-εναλλάκτη

Για τη μελέτη της απόδοσης του θερμικά ολοκληρωμένου αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκαν πειράματα αναμόρφωσης και καύσης της αιθανόλης με ατμό στη διάταξη του Σχ. 6.19, σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία: αρχικά, εισήχθη το μίγμα του ρεύματος καύσης, το σύστημα σταθεροποιήθηκε, ελήφθη το θερμοκρασιακό προφίλ της καύσης και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η αντίδραση αναμόρφωσης με εισαγωγή του ρεύματος αιθανόλης-νερού. Η απόδοση του αντιδραστήρα εξετάστηκε με διάφορες παροχές τροφοδοσίας του αυλού αναμόρφωσης, η οποία αποτελούταν από μίγμα αιθανόλης και νερού με μοριακή αναλογία ίση με 1 προς 3 σε κάθε περίπτωση. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων λαμβάνονταν τα θερμοκρασιακά προφίλ κατά μήκος του αντιδραστήρα και παράλληλα αναλύονταν τα προϊόντα του αυλού αναμόρφωσης μέσω συστήματος αέριων χρωματογράφων. Το μίγμα καύσης αποτελούταν από αιθανόλη, νερό και αέρα με σύσταση 5.5% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 7.5% H_2O και 87% αέρα (15% περίπου σε περίσσεια), ενώ η συνολική ροή ήταν $2300 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$ περίπου. Η ροή του μίγματος αναμόρφωσης κυμάνθηκε μεταξύ 440 και $1240 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$.

Τα θερμοκρασιακά προφίλ που ελήφθησαν μετά τη σταθεροποίηση της λειτουργίας του αντιδραστήρα παρουσιάζονται στο Σχ. 6.22. Η εισαγωγή του μίγματος καύσης στον αντιδραστήρα προκαλεί την αύξηση της θερμοκρασίας στην κλίνη του καταλύτη καύσης, η οποία αποκτά τη μέγιστη τιμή στους 750°C σε βάθος 4 cm. Στη συνέχεια μειώνεται φτάνοντας την ελάχιστη τιμή των 640°C , ενώ αρχίζει να αυξάνεται μετά την έξοδο από την καταλυτική κλίνη, λόγω της επίδρασης της ζώνης προθέρμανσης στην είσοδο του ρεύματος αναμόρφωσης.

Η είσοδος του μίγματος αναμόρφωσης επέφερε μείωση στα θερμοκρασιακά προφίλ, καθώς επίσης μετακίνηση της θέσης της μέγιστης θερμοκρασίας πριν από την κλίνη της καύσης. Η μεταβολή αυτή των θερμοκρασιών κατά μήκος του αντιδραστήρα είναι αναμενόμενη δεδομένου ότι οι μετρήσεις της θερμοκρασίας ελήφθησαν στο κέντρο του ρεύματος αναμόρφωσης, με αποτέλεσμα να επηρεάζονται από τις μεταβολές της ταχύτητας ροής στον ίδιο αυλό. Παράλληλα, η αντικατάσταση του ρεύματος He με ρεύμα μίγματος αιθανόλης-νερού επέφερε σημαντική μεταβολή της θερμοχωρητικότητας του ρεύματος αναμόρφωσης, γεγονός το οποίο επηρέασε άμεσα την μετρούμενη θερμοκρασία. Αξίζει να σημειωθεί ότι το θερμοκρασιακό εύρος που επιτυγχάνεται από την παραπάνω καταλυτική καύση δεν είναι ικανοποιητικό για την αντίδραση της αναμόρφωσης της αιθανόλης, γεγονός που

εξηγεί την παρατηρούμενη κατανομή των προϊόντων του ρεύματος αναμόρφωσης (Σχ. 6.23).

Σχήμα 6.22 Κατανομή της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα-εναλλάκτη με: (A) ρεύμα καύσης: $2300 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$ (5.5% EtOH, 7.5% H_2O και 87% αέρας) και ρεύμα αναμόρφωσης: He, (B) ρεύμα καύσης όπως (A) και ρεύμα αναμόρφωσης: $440 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$, (Γ) ρεύμα καύσης όπως (A) και ρεύμα αναμόρφωσης: $700 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$, (Δ) ρεύμα καύσης όπως (A) και ρεύμα αναμόρφωσης: $1000 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$ και (E) ρεύμα καύσης όπως (B) και ρεύμα αναμόρφωσης: $1240 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$. Πειραματικές συνθήκες: θερμοκρασία προθέρμανσης καυσίμου: 300°C και θερμοκρασία προθέρμανσης αναμόρφωσης: 700°C .

Όπως παρατηρείται, η εκλεκτικότητα του H_2 δεν υπερβαίνει το 80% σε κανένα μίγμα αναμόρφωσης, ενώ του μεθάνιο κυμαίνεται σε επίπεδα πάνω από το 10%, ακόμα και στο μίγμα με τη μικρότερη παροχή και αυξάνεται με αύξηση της τροφοδοσίας του ρεύματος αναμόρφωσης. Επιπλέον, η χαμηλή θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται ο καταλύτης επιφέρει δραστική μείωση της εκλεκτικότητας του CO μέχρι και το μίγμα με την υψηλότερη ογκομετρική παροχή.

Σχήμα 6.23 Κατανομή των προϊόντων του αυλού αναμόρφωσης με μίγματα τροφοδοσίας: (Γ) $440 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$, (Δ) $700 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$, (Ε) $1000 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$ και (ΣΤ) $1240 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$.

6.2.2.4 Μεταβολή της σχετικής θέσης των καταλυτών καύσης αναμόρφωσης

Η ελλιπής μόνωση του αντιδραστήρα ήταν πιθανότατα ο λόγος για τον οποίο ελήφθη το χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ του Σχ. 6.23, ενώ ένα άλλο πρόβλημα που παρουσιάστηκε στο παραπάνω πείραμα ήταν η μετακίνηση των υψηλών θερμοκρασιών σε σημεία εκτός της κλίνης αναμόρφωσης. Για την αντιμετώπιση των προβλημάτων αυτών, ο αντιδραστήρας αποσυναρμολογήθηκε, ανανεώθηκαν οι καταλύτες και έγινε αναδιάταξη του συστήματος. Οι καταλυτικές κλίνες τοποθετήθηκαν έτσι ώστε η μεταβολή της θέσης της μέγιστης θερμοκρασίας σε συνθήκες αναμόρφωσης να υφίσταται στην καταλυτική κλίνη του $Ni/(La_2O_3/Al_2O_3)$. Τα άκρα των δυο καταλυτών βρίσκονταν σε απόσταση 5 cm μεταξύ τους. Η διάταξη των καταλυτικών κλινών παρουσιάζεται στο Σχ. 6.24. Στο νέο σύστημα προστέθηκε ποσότητα μόνωσης υψηλής θερμοκρασίας προκειμένου να περιοριστούν στο ελάχιστο οι απώλειες λόγω θερμότητας.

Σχήμα 6.24 Σχηματική αναπαράσταση της νέας διάταξης των καταλυτικών κλινών. Το πάχος των κλινών είναι 15 cm και η απόσταση των άκρων τους είναι 5 cm.

Στον αντιδραστήρα που προέκυψε, πραγματοποιήθηκαν τα ίδια πειράματα όπως στην προηγούμενη διάταξη καταλυτών με παρόμοια ρεύματα αιθανόλης και νερού. Τα θερμοκρασιακά προφίλ που αφορούν τόσο την αντίδραση καύσης, όσο και την ταυτόχρονη αντίδραση καύσης–αναμόρφωσης στις διάφορες τροφοδοσίες, παρουσιάζονται στο Σχ. 6.25. Όταν πραγματοποιείται μόνο η αντίδραση καύσης, παρατηρείται ότι η μέγιστη θερμοκρασία στο ρεύμα καύσης αγγίζει τους 850°C , ενώ η ελάχιστη τιμή δεν είναι χαμηλότερη από τους 700°C στην καταλυτική ζώνη. Με την εφαρμογή των μιγμάτων αναμόρφωσης, η θερμοκρασία παρουσιάζει μείωση ενώ το σημείο της μέγιστης θερμοκρασίας μετακινείται προς τα αριστερά, θερμαίνοντας ωστόσο την κλίνη του καταλύτη αναμόρφωσης ο οποίος είναι μετατοπισμένος προς την ίδια φορά.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των προϊόντων αναμόρφωσης παρουσιάζονται επίσης ενθαρρυντικά (Σχ. 6.26). Η ενεργότητα του καταλύτη είναι πολύ υψηλή για παροχή τροφοδοσίας ως και $1000 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$, ενώ η περαιτέρω αύξηση της παροχής της τροφοδοσίας επιφέρει μικρή ελάττωση της ενεργότητας με την μετατροπή της αιθανόλης να σταθεροποιείται στο 92%. Η παραγωγή του υδρογόνου εμφανίζεται βελτιωμένη σε σχέση με την προηγούμενη διάταξη, η εκλεκτικότητα του οποίου μεταβάλλεται από 94 έως 71% με αύξηση του ρεύματος αναμόρφωσης από 440 σε $1240 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$. Το μεθάνιο είναι το μοναδικό παραπροϊόν της διεργασίας και η εκλεκτικότητά του αυξάνεται στο 29% στην υψηλότερη τιμή της παροχής του

μίγματος αιθανόλης-νερού. Η αύξηση αυτή είναι χαρακτηριστική του χαμηλού θερμοκρασιακού προφίλ του καταλύτη αναμόρφωσης στις συγκεκριμένες συνθήκες και δεν οφείλεται στην ποσότητα της καταλυτικής φάσης, η οποία, σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Κεφ. 4, κρίνεται επαρκής για την αποδοτική αναμόρφωση των συγκεκριμένων μιγμάτων τροφοδοσίας.

Σχήμα 6.25 Κατανομή της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα-εναλλάκτη με: (A) ρεύμα καύσης $2300 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$ (5.5% EtOH, 7.5% H_2O και 87% αέρας) και ρεύμα αναμόρφωσης: He, (B) ρεύμα καύσης όπως (A) και ρεύμα αναμόρφωσης: $440 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$, (Γ) ρεύμα καύσης όπως (A) και ρεύμα αναμόρφωσης: $700 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$, (Δ) ρεύμα καύσης όπως (A) και ρεύμα αναμόρφωσης: $1000 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$ και (E) ρεύμα καύσης όπως (A) και ρεύμα αναμόρφωσης: $1240 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$. Πειραματικές συνθήκες: όπως Σχ.6.21.

Σε κάθε περίπτωση πρέπει να σημειωθεί η ευεργετική επίδραση από τη διαφορετική τοποθέτηση των καταλυτικών κλινών, η οποία είναι δυνατό να επιφέρει αποτελεσματικότερη αξιοποίηση της θερμότητας καύσης, γεγονός που αποτελεί τον πιο καθοριστικό παράγοντα για την αποδοτικότητα του συστήματος αναμόρφωσης της αιθανόλης.

Σχήμα 6.26 Κατανομή των προϊόντων του αερίου αναμόρφωσης με μίγματα τροφοδοσίας: (B) $440 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$, (Γ) $700 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$, (Δ) $1000 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$ και (E) $1240 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$.

6.2.2.5 Μείωση της ποσότητας του καταλύτη καύσης

Τα θερμοκρασιακά προφίλ των Σχ. 6.23 και 6.25 υποδεικνύουν ότι η ποσότητα του καταλύτη καύσης είναι περισσότερη από αυτή που απαιτείται για την πραγματοποίηση της αντίδρασης, λόγω του γεγονότος ότι η αντίδραση καύσης φάνηκε να ολοκληρώνεται αμέσως μετά τα πρώτα εκατοστά της κλίνης. Με εξαίρεση το κρίσιμο βάθος του καταλύτη, το οποίο είναι απαραίτητο για τη διεξαγωγή της αντίδρασης του ρεύματος καύσης, ο καταλύτης δεν έχει καμία άλλη επίδραση στη λειτουργία του αντιδραστήρα και επιπλέον αυξάνει το κόστος της διεργασίας. Η παρατήρηση αυτή οδήγησε στη μείωση του πάχους της κλίνης του καταλύτη της καύσης κατά 50% και στην πραγματοποίηση πειραμάτων καύσης και αναμόρφωσης προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της μεταβολής του στην απόδοση της διεργασίας. Η νέα διάταξη των καταλυτικών κλινών παρουσιάζεται στο Σχ. 6.27, στο οποίο απεικονίζεται η ακριβής διάταξη των καταλυτών καύσης και αναμόρφωσης.

Σχήμα 6.27 Σχηματική αναπαράσταση της νέας διάταξης των καταλυτικών κλινών με την κλίση του καταλύτη καύσης να είναι κατά 50% μειωμένη.

Τα θερμοκρασιακά προφίλ που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων καύσης και αναμόρφωσης, καθώς επίσης η κατανομή των προϊόντων της αναμόρφωσης, παρουσιάζονται στα Σχ. 6.28 και 6.29, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα των Σχ. 6.28 και 6.29 παρουσιάζουν ομοιότητες με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την προηγούμενη διάταξη που μελετήθηκε (Σχ. 6.25 και 6.26). Ωστόσο, η συμπεριφορά των δύο συστημάτων διαφέρει κατά τη χρήση των ρευμάτων υψηλής παροχής στην τροφοδοσία του ρεύματος αναμόρφωσης (Μίγματα Δ και Ε). Όπως παρατηρείται, η διάταξη που περιέχει τη μισή ποσότητα του καταλύτη καύσης οδηγεί στη λήψη θερμοκρασιακών προφίλ με χαμηλότερες μέγιστες τιμές (κάτω από τους 700°C), γεγονός το οποίο οδηγεί στην παραγωγή ποσοτήτων αιθυλενίου και ακεταλδεΐδης, όπως φαίνεται στην κατανομή των προϊόντων της αντίδρασης στο Σχ. 6.29.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι είναι εφικτή η λειτουργία του αντιδραστήρα με μειωμένη κλίση του καταλύτη καύσης. Για το σκοπό αυτό βασική προϋπόθεση αποτελεί η ελαχιστοποίηση των απωλειών θερμότητας προκειμένου να μεγιστοποιείται η απορρόφηση θερμότητας στα σημεία όπου η απαίτηση από το ρεύμα αναμόρφωσης είναι υψηλότερη. Η απόδοση του ίδιου συστήματος πιθανότατα να ήταν μεγαλύτερη με μεταβολή της σχετικής θέσης των δυο κλινών έτσι ώστε ο καταλύτης αναμόρφωσης να βρίσκεται σε όσο το δυνατόν υψηλότερη θερμοκρασία.

Σχήμα 6.28 Κατανομή της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα-εναλλάκτη. Πειραματικές συνθήκες όπως στο Σχ. 6.24.

Σχήμα 6.29 Κατανομή των προϊόντων του αυλού αναμόρφωσης. Μίγματα όπως Σχ. 6.25.

6.3 Ανάπτυξη μεθόδων εναπόθεσης καταλυτών με τη μορφή λεπτών υμενίων (φίλμ) στις επιφάνειες μεταλλικών αυλών

Παράλληλα με τη μελέτη των θερμικά ολοκληρωμένων αντιδραστήρων για την αναμόρφωση της αιθανόλης με ατμό, εξετάστηκε η εναπόθεση καταλυτικών φίλμ σε δείγματα σωλήνων από ανοξείδωτο πυρίμαχο χάλυβα, ο οποίος ήταν παρόμοιος με αυτόν που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα που παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη ενότητα. Η δυσκολία ανάπτυξης καταλυτών με μορφή λεπτών υμένων σε μεταλλικές επιφάνειες, έγκειται αφ' ενός στην έλλειψη συνάφειας μεταξύ των μεταλλικών επιφανειών και των καταλυτών που είναι υποστηριγμένοι σε κεραμικά οξείδια καταλυτών και αφ' ετέρου στις διαφορετικές φυσικές ιδιότητες των μετάλλων και των καταλυτών, οι οποίες επιφέρουν τη σταδιακή καταστροφή των καταλυτικών φάσεων.

Το αντικείμενο της παρούσας μελέτης ήταν η ανάπτυξη μεθόδου εναπόθεσης του καταλύτη αναμόρφωσης στην εξωτερική επιφάνεια και του καταλύτη καύσης στην εσωτερική επιφάνεια των προαναφερθέντων μεταλλικών σωλήνων. Για το σκοπό αυτό, αναπτύχθηκαν διαφορετικές μεθοδολογίες οι οποίες θα αναλυθούν ξεχωριστά στις επόμενες παραγράφους.

6.3.1 Καταλύτης αναμόρφωσης

Το πρώτο στάδιο για την παρασκευή του καταλυτικού τοιχώματος είναι η εναπόθεση του κεραμικού υποστρώματος πάνω στο οποίο θα επικαθίσει η καταλυτική ενεργός φάση. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι δημιουργίας ενός κεραμικού υμένα σε μία μεταλλική επιφάνεια. Ο παλαιότερος τρόπος είναι καθαρά χημικός και αφορά την παρασκευή κατάλληλου διαλύματος, από το οποίο σχηματίζεται ο κεραμικός υμένας με εναπόθεση και θερμική επεξεργασία σε υψηλή θερμοκρασία [22, 23]. Μια άλλη διαδεδομένη μέθοδος αφορά τη χρήση κατάλληλων μεταλλικών κραμάτων (*Fecralloy*[®], *Aluchrom*[®], *Kanthal*[®]), το κοινό χαρακτηριστικό των οποίων είναι η υψηλή περιεκτικότητα (έως 10%) σε αλουμίνιο. Έχει αποδειχθεί ότι το αλουμίνιο που περιέχεται στα κράματα αυτά “μετακομίζει” στη μεταλλική επιφάνεια σχηματίζοντας ένα ομοιόμορφο φίλμ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ με θέρμανση παρουσία αέρα στη θερμοκρασία των 1000°C περίπου για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο των 5 ωρών [24, 25].

Η χρήση των παραπάνω μεθόδων οδηγεί μεν στο σχηματισμό των ζητούμενων κεραμικών φιλμ, ωστόσο τα υποστρώματα τα οποία προκύπτουν χαρακτηρίζονται από σχετικά χαμηλό πάχος (5-10 μm) και οι καταλύτες που παρασκευάζονται παρουσιάζουν χαμηλό πορώδες, με αποτέλεσμα να είναι εξαιρετικά δύσκολη η ανάπτυξη καταλυτών κατάλληλου πάχους έτσι ώστε να είναι αποδοτικοί σε άλλες διεργασίες εκτός από αυτές που αφορούν τον καθαρισμό των απαερίων των κινητήρων εσωτερικής καύσης [26]. Επιπλέον, δεν έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία η χρήση των παραπάνω μεταλλικών κραμάτων στην περίπτωση των αυλωτών αντιδραστήρων.

Στην παρούσα μελέτη, το υπόστρωμα της αλούμινας εναποτέθηκε πάνω στην μεταλλική επιφάνεια των δειγμάτων των αυλών από πυρίμαχου χάλυβα διαστάσεων 12-9 mm (OD-ID) με την τεχνική του ψεκασμού πλάσματος, η οποία οδήγησε στο σχηματισμό ενός σταθερού στρώματος αλούμινας χαμηλού πορώδους με πάχος που κυμαίνονταν μεταξύ 80 και 200 μm . Η εναπόθεση του κεραμικού με τη μέθοδο ψεκασμού πλάσματος πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια της ΕΚΕΠΥ. Η τεχνική αυτή παρέχει τη δυνατότητα ανάπτυξης επιφανειακών στρωμάτων σε μεταλλικές επιφάνειες με εξαιρετική θερμική και μηχανική σταθερότητα. Η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί για την εναπόθεση τόσο του κεραμικού υποστρώματος, όσο και της καταλυτικά ενεργής φάσης. Ο ψεκασμός πλάσματος υλικών όπως η αλούμινα, η ζirkονία και το οξείδιο του τιτανίου, αποτελεί μία αποτελεσματική λύση στο πρόβλημα της σταθερής εναπόθεσης του υποστρώματος σε μεταλλικές επιφάνειες οποιασδήποτε γεωμετρίας.

Η σχηματική αναπαράσταση της εναπόθεσης αλούμινας με ψεκασμό πλάσματος παρουσιάζεται στο Σχ. 6.30. Η αλούμινα, η οποία αποτελείται από σωματίδια χαμηλού μεγέθους (<10 μm), τροφοδοτείται στην έξοδο της συσκευής πλάσματος και έρχεται σε επαφή με τη φλόγα, μέσω της οποίας διασπείρεται στην επιφάνεια του μεταλλικού σωλήνα.

Με τον παραπάνω τρόπο, ελήφθησαν δείγματα πυρίμαχου σωλήνα μήκους 7 cm, στα οποία εναποτέθηκε αλούμινα με πάχος 120 μm σε απόσταση 5 cm από κάθε άκρο. Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε θερμικά σοκ για τη μελέτη της συμπεριφοράς τους σε απότομες μεταβολές θερμοκρασίας. Πραγματοποιήθηκαν δέκα συνεχείς κύκλοι θέρμανσης-ψύξης, οι οποίοι αποτελούνταν από τα ακόλουθα στάδια:

Σχήμα 6.30 Αναπαράσταση της λειτουργίας του ψεκασμού πλάσματος.

- θέρμανση στους 1000°C με ρυθμό 30°C/min
- διακοπή θέρμανσης και ψύξη στους 800°C
- απότομη ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων ήταν πολύ ικανοποιητικά, δεδομένου ότι σε κανένα δείγμα δε μεταβλήθηκε η υφή των κεραμικών στρωμάτων, τα χαρακτηριστικά των οποίων παρέμειναν αναλλοίωτα. Στη συνέχεια, τα δείγματα υποβλήθηκαν σε πύρωση διάρκειας 24 ωρών στους 1000°C, η οποία δεν επέφερε περαιτέρω μεταβολή της υφής των κεραμικών επικαλύψεων με το χρόνο πύρωσης.

6.3.1.1 Απόδοση του καταλύτη αναμόρφωσης

Στα παραπάνω δοκίμια προστέθηκαν διάφορες ποσότητες γ-αλούμινας, πάνω στις οποίες εναποτέθηκε καταλύτης Ru. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά την εναπόθεση της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ήταν η εξής: ποσότητα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ALFA AESAR, 3 μm) εισάγεται σε υδατικό διάλυμα νερού και υδροχλωρικού οξέος (pH $\approx$ 2) σε αναλογία 30% κ.ό.. Ακολουθεί εμποτισμός των παραπάνω δοκιμίων στο αιώρημα αυτό, παραμονή για 5 min και έξοδός τους από το διάλυμα με χαμηλή ταχύτητα (περίπου 1 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$). Στη συνέχεια, το δείγμα ξηραίνεται στους 110°C για 10 ώρες και έπειτα υποβάλλεται σε πύρωση στους 600°C για 2 ώρες. Η αύξηση της μάζας της εναποτεθειμένης $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ πραγματοποιούνταν με επανάληψη των παραπάνω βημάτων.

Τα δοκίμια που προέκυψαν από τη διαδικασία εναπόθεσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.7.

Πίνακας 6.7 Χαρακτηριστικά δοκιμίων έπειτα από την εναπόθεση της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Αριθμός δοκιμίου	Αριθμός εμβαπτύνσεων με αιώρημα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Μάζα εναποτεθειμένης $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (mg)
1	0	0
2	2	82
3	5	180
4	8	230

Στα δοκίμια που παρασκευάστηκαν εναποτέθηκε καταλύτης ρουθηνίου ως εξής: διάλυμα της πρόδρομης ένωσης ρουθηνίου (Ruthenium Nitrosyl-Nitrate, ALFA AESAR) τοποθετήθηκε σε δοχεία, στα οποία καταβυθίζονταν τα παραπάνω δοκίμια. Αφού παρέμεναν στο διάλυμα για 1 min, εξέρχονταν με χαμηλή ταχύτητα (περίπου $1\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$) και ξηραίνονταν στους 110°C για 2 ώρες. Ο κύκλος αυτός επαναλαμβανόταν τρεις φορές και στη συνέχεια, τα δοκίμια εισάγονταν σε ξηραντήρα στους 110°C για 10 ώρες και τελικά υποβάλλονταν σε πύρωση στους 600°C για 2 ώρες. Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε οκτώ φορές σε κάθε δείγμα.

Τα καταλυτικά πλέον δοκίμια, εισάγονταν σε σωλήνα από χαλαζία (19 mm OD-15 mm ID), όπου διατηρούνταν σταθερά με χρήση κλινών από ίνες χαλαζία. Το εσωτερικό των δοκιμίων είχε πληρωθεί από ισχυρά πακτωμένες ίνες χαλαζία, προκειμένου να αποκλειστεί το ενδεχόμενο ροής αντιδρώντων μέσα σε αυτό. Οι καταλύτες Ru, αφού ενεργοποιούνταν υπό ροή H_2 για 2 ώρες σε θερμοκρασία 500°C , θερμαίνονταν έως τους 800°C . Στο σημείο αυτό, εισαγόταν μίγμα αιθανόλης-νερού (μοριακής αναλογίας 1:3) και He στο σύστημα και τα προϊόντα της αντίδρασης αναλύονταν με τη βοήθεια χρωματογράφων μάζας. Κάθε δοκίμιο υποβλήθηκε σε σειρά μιγμάτων με αυξανόμενη παροχή του μίγματος αναμόρφωσης, η ακριβής σύσταση των οποίων παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.8. Η μετατροπή της αιθανόλης,

καθώς επίσης οι εκλεκτικότητες ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης, ως συνάρτηση της εναποτεθειμένης αλούμινας σε παροχή τροφοδοσίας ίση με $805 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$ (μίγμα Γ), παρουσιάζονται στο Σχ. 6.31.

Πίνακας 6.8 Σύσταση της παροχής τροφοδοσίας των πειραμάτων αναμόρφωσης.

Μίγμα	Παροχή μίγματος αιθανόλης-νερού ($\text{cc}\cdot\text{min}^{-1}$)	Παροχή He ($\text{cc}\cdot\text{min}^{-1}$)
A	265	44
B	425	71
Γ	690	115
Δ	850	142

Σχήμα 6.31 Αποτελέσματα πειράματος αναμόρφωσης σε δείγμα με Al_2O_3 από ψεκασμό πλάσματος (μόνο) και σε δείγματα με καταλύτη Ru σε συνάρτηση της επιπρόσθετης $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Πειραματικές συνθήκες: $F_T = 805 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$ και $T = 800^\circ\text{C}$.

Παρατηρείται ότι η αύξηση της ποσότητας της αλούμινας έχει θετική επίδραση στην ενεργότητα του καταλύτη, καθώς επίσης στην εκλεκτικότητα των προϊόντων αναμόρφωσης (H_2 , CO , CO_2). Η εκλεκτικότητα των παραπροϊόντων με δύο άτομα C ελαχιστοποιείται με προσθήκη αλούμινας πάνω από περίπου 100 mg και το μόνο παραπροϊόν που παραμένει μετά τον καταλύτη είναι το αιθυλένιο με εκλεκτικότητα γύρω στο 3%. Το σημαντικότερο παραπροϊόν της αντίδρασης φαίνεται να είναι το μεθάνιο η εκλεκτικότητά του οποίου κυμαίνεται στο 18% περίπου. Τα δείγματα στα οποία η μάζα της $\gamma-Al_2O_3$ ήταν 180 mg και 230 mg, αντίστοιχα παρουσιάζουν την καλύτερη απόδοση. Η καταλυτική συμπεριφορά των δειγμάτων αυτών ως συνάρτηση της παροχής τροφοδοσίας αναλύεται στα Σχ. 6.32 Α και Β. Η βέλτιστη συμπεριφορά παρατηρείται στο δείγμα στο οποίο έχουν εναποτεθεί 180 mg $\gamma-Al_2O_3$, δεδομένου ότι η εκλεκτικότητα του H_2 είναι πολύ υψηλή, ιδιαίτερα στα μίγματα με παροχή έως $805\text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$, ενώ το μεθάνιο παραμένει σε επίπεδα κάτω του 10% σε ροές έως $500\text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$ περίπου και αυξάνεται με αύξηση της παροχής τροφοδοσίας.

Σχήμα 6.31 Αποτελέσματα πειράματος αναμόρφωσης σε δείγματα καταλύτη Ru με προσθήκη: (Α) 180 mg και (Β) 230 mg $\gamma-Al_2O_3$, για διάφορες παροχές τροφοδοσίας. Πειραματικές συνθήκες: $T = 800^\circ C$.

Όσον αφορά τα προϊόντα που περιέχουν δύο άτομα C, το δείγμα με τη μεγαλύτερη ποσότητα αλούμινας παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά, αφού η εμφάνισή τους λαμβάνει χώρα σε τροφοδοσία $800 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$ περίπου, ενώ η περαιτέρω αύξηση της παροχής δε φαίνεται να τα επηρεάζει. Ωστόσο, η έντονη παρουσία του μεθανίου, ακόμα και στα μίγματα χαμηλής παροχής, οδηγεί σε μείωση της απόδοσης του δοκιμίου που περιέχει 230 mg επιπρόσθετης αλούμινας σε σχέση με το δοκίμιο των 180 mg.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η επιλογή του καταλύτη Ru πραγματοποιήθηκε λόγω των μικρότερων φορτίσεων του μετάλλου που απαιτούνται για την επίτευξη υψηλών αποδόσεων, σε σχέση με τους καταλύτες νικελίου, όπως διαπιστώθηκε στο Κεφάλαιο 4. Για την εναπόθεση της μεταλλικής φάσης είχαν προηγηθεί προκαταρκτικά πειράματα, στα οποία χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια που περιείχαν αλούμινα από ψεκασμό πλάσματος, στα οποία εναποτέθηκαν σωματίδια των καταλυτών: 5% Ru/Al₂O₃, 17% Ni/La₂O₃ και 17% Ni/(La₂O₃/Al₂O₃). Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας στα παραπάνω δοκίμια, συσσωρεύτηκαν σημαντικές ποσότητες άνθρακα στην επιφάνειά τους, οδηγώντας ακόμα και σε αποκόλληση του στρώματος της αλούμινας που είχε εναποτεθεί με ψεκασμό πλάσματος και τελικά στην καταστροφή των δειγμάτων.

6.3.2 Καταλύτης καύσης

Για την εναπόθεση του καταλύτη καύσης (Pt) χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια από ανοξείδωτο πυρίμαχο χάλυβα (SS310) σε μορφή σωλήνα με μήκος 9 cm και διαμέτρους 12 mm-9 mm (OD-ID). Λόγω του γεγονότος ότι η εναπόθεση θα γινόταν στο εσωτερικό των δοκιμίων, δεν ήταν εφικτή η χρήση της μεθόδου ψεκασμού πλάσματος για την εναπόθεση συνδετικού στρώματος από αλούμινα, όπως πραγματοποιήθηκε στα δείγματα του καταλύτη αναμόρφωσης. Αντίθετα, αναπτύχθηκε ειδική μέθοδος εναπόθεσης, η οποία περιελάμβανε τα ακόλουθα στάδια:

- Καθαρισμός της επιφάνειας του μεταλλικού σωλήνα με υδροχλωρικό οξύ για 2 min και κατόπιν με νιτρικό οξύ για 10 min στους 70°C (etching).
- Εναπόθεση σωματιδίων αλουμινίου, ξήρανση για 8 h στους 110°C και πύρωση στους 1000°C για 24 h.
- Εναπόθεση σωματιδίων γ-Al₂O₃, ξήρανση για 8 h στους 110°C και πύρωση στους 600°C για 2 h (2 φορές).

- Εναπόθεση της μεταλλικής φάσης (Pt), ξήρανση για 8 h στους 110°C και πύρωση στους 600°C για 2 h (4 φορές).

Η εναπόθεση των σωματιδίων αλουμινίου πραγματοποιήθηκε ως εξής: σκόνη από καθαρό Al (200 mesh, ALFA AESAR) εισάγεται σε υδατικό διάλυμα, το οποίο περιέχει 5% PVA (87-89% hydrolyzed, high MW, ALFA AESAR) και 0.5% οξικό οξύ (FLUKA), υπό ασθενή ανάδευση στους 60°C. Μετά την προσθήκη του αλουμινίου το μίγμα (20% κ.ό.) αναδεύεται ασθενώς χωρίς θέρμανση για 2 h και έπειτα αφήνεται για 24 h χωρίς ανάδευση. Στο μίγμα αυτό καταβυθίζεται το δείγμα, όπως προκύπτει από το στάδιο καθαρισμού, παραμένει για 2 min και εξάγεται με χαμηλή ταχύτητα ($1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ περίπου). Παρόμοια μεθοδολογία ακολουθήθηκε κατά την εναπόθεση της αλούμινας στο δείγμα, αντικαθιστώντας το αλουμίνιο από σκόνη $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ALFA AESAR). Μετά την πύρωση της εναποτεθειμένης αλούμινας στο δοκίμιο, το δείγμα εισάγεται σε υδατικό διάλυμα της πρόδρομης ένωσης της Pt (H_2PtCl_6 , ALFA AESAR) περιεκτικότητας 4 mg/ml σε μέταλλο, παραμένει για 1 min και εξέρχεται με χαμηλή ταχύτητα ($1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ περίπου).

Μετά την εναπόθεση της Pt τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε ροή H_2 για 2 h σε θερμοκρασία 300°C και καθαρισμό με ροή He. Στη συνέχεια εισήχθη σε σωλήνα από χαλαζία (19 mm OD-15 mm ID) όπου διατηρούνταν σταθερό με χρήση κλινών από ίνες χαλαζία. Ακολούθησε η εισαγωγή του μίγματος καύσης στους 300°C, το οποίο αποτελούταν από 5% αιθανόλη, 10% H_2O και 85% αέρα με συνολική παροχή $1200 \text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$ περίπου και ξεκινούσαν ταυτόχρονα οι αντιδράσεις, όπως διαπιστωνόταν από την άνοδο της θερμοκρασίας του δοκιμίου, η οποία έφθανε τους 760°C περίπου. Στη συνέχεια, η τροφοδοσία μεταβαλλόταν σε He μέχρι η θερμοκρασία να μειωθεί στα αρχικά επίπεδα, στα οποία η τροφοδοσία άλλαζε πάλι στο μίγμα καύσης. Πραγματοποιήθηκαν δέκα τέτοιοι θερμοκοί κύκλοι. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών ήταν παρόμοια και φανερώνουν τη σταθερότητα του καταλύτη σε συχνούς θερμικούς κύκλους, καθώς επίσης υψηλό το ποσοστό υδρατμών στην τροφοδοσία.

Οι καταλύτες αναμόρφωσης και καύσης στη μορφή λεπτών υμένων, όπως αναπτύχθηκαν παραπάνω, εφαρμόστηκαν για την κατασκευή εμπορικής μονάδας παραγωγής H_2 δυναμικότητας 10 kW από την εταιρία ELBIO A.E. Οι παραπάνω καταλύτες έχουν αποδειχθεί όχι μόνον πολύ ενεργοί, αλλά και εξαιρετικά σταθεροί κάτω από πραγματικές συνθήκες λειτουργίας για μεγάλο χρονικό διάστημα.

6.4 Συμπεράσματα

Από τη μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό σε καινοτόμους αντιδραστήρες θερμικής ολοκλήρωσης, μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα:

1. Κεραμικοί αντιδραστήρες τοιχώματος

- Η χρήση της καταλυτικής καύσης μπορεί να εφαρμοσθεί για την παροχή θερμότητας στην αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό.
- Η αντίδραση καύσης επηρεάζεται θετικά από την τροφοδοσία του νερού στο ρεύμα.
- Η περίσσεια αέρα στο μίγμα καύσης δεν δημιούργησε ιδιαίτερη διαφορά στο θερμοκρασιακό προφίλ, εκτός από μικρή αλλαγή στις μέγιστες θερμοκρασίες
- Τα πειράματα με περίσσεια H_2 έδειξαν ότι το H_2 καίγεται ομογενώς και ότι το πεδίο υψηλών θερμοκρασιών αναπτύσσεται εκτός των ορίων του καταλύτη καύσης, ενώ η αύξηση της ποσότητας του H_2 στο μίγμα καύσης δεν επιφέρει σημαντική βελτίωση των θερμοκρασιών κατά μήκος του αντιδραστήρα.
- Για την ελαχιστοποίηση των απωλειών θερμότητας απαιτείται η πραγματοποίηση της αντίδρασης καύσης στο εσωτερικό ρεύμα του αντιδραστήρα, ενώ παράλληλα η μόνωση του συστήματος επηρεάζει σημαντικά τη λειτουργία του αντιδραστήρα.

2. Μεταλλικοί αντιδραστήρες με χρήση καταλυτικών κλινών

- Η παρουσία του H_2 στο ρεύμα τροφοδοσίας της καύσης δεν ενδείκνυται, δεδομένου ότι η παρουσία του μετάλλου ευνοεί τη μεταφορά της θερμότητας της καύσης του υδρογόνου σε μη επιθυμητά σημεία του συστήματος.
- Η αλλαγή της σχετικής θέσης των καταλυτικών κλινών, καθώς επίσης η αύξηση της θερμικής μόνωσης οδηγούν την αντίδραση αναμόρφωσης σε ικανοποιητικές αποδόσεις.

- Η μείωση του καταλύτη καύσης στη μισή ποσότητα δεν επηρέασε το θερμοκρασιακό προφίλ, ενώ είχε μικρή επίδραση στην απόδοση της αναμόρφωσης της αιθανόλης.

3. Μελέτη εναπόθεσης καταλυτών στη μορφή λεπτών υμένων.

- Αναπτύχθηκαν καινοτόμοι μέθοδοι εναπόθεσης καταλυτών σε μορφή φιλμ τόσο στην εξωτερική, όσο και στην εξωτερική επιφάνεια μεταλλικών αυλών.
- Η χρήση θερμικού ψεκασμού πλάσματος εγγυάται την ισχυρή προσκόλληση επιφανειακού στρώματος αλούμινας.
- Η προσθήκη περαιτέρω ποσότητας $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ υψηλής επιφάνειας κρίνεται απαραίτητη για την αποδοτική πραγματοποίηση της αναμόρφωσης της αιθανόλης.
- Αναπτύχθηκε καινοτόμος μέθοδος παρασκευής καταλυτικού τοιχώματος Pt με καθαρά χημικό τρόπο. Ο καταλύτης που προκύπτει παρέχει σταθερότητα σε συχνούς θερμικούς κύκλους, ενώ δεν επηρεάζεται από συγκεντρώσεις ατμού ως 10% στην τροφοδοσία του καυσίμου.
- Οι θερμικά ολοκληρωμένοι αντιδραστήρες τοιχώματος αποτελούν ιδανική λύση για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό. Τα αποτελέσματα της λειτουργίας του μεταλλικού αντιδραστήρα τοιχώματος έδειξαν ότι μπορεί να αποτελέσει τη βάση για εμπορική εφαρμογή.

6.5 Βιβλιογραφία

- [1] R.E. Hayes and S.T. Kolaczowski, *“Introduction to catalytic combustion”*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam (1997).
- [2] J.B. Hunter and G. McGuire, *“Method and apparatus for catalytic heat exchange”*, US Patent 4,214,867 (1980).
- [3] R. Charleworth, A. Gough and C. Ramshaw, 4th UK National Conference on Heat Transfer, 26-27 September 1995, (pp 85-89).
- [4] Z.R. Ismagilov, V.V. Pushkarev, O.Yu. Podyacheva, N.A. Koryabkina and H. Veringa, *Chem. Eng. J.*, **82** (2001) 355.
- [5] Th. Ioannides and X.E. Verykios, *Catal. Lett.*, **47** (1997) 183.

- [6] Th. Ioannides and X.E. Verykios, *Catal. Today*, **46** (1998) 71.
- [7] A. Piga, Th. Ioannides and X.E. Verykios, *Stud. Surf. Sc. Catal.*, **119** (1998) 411.
- [8] A. Piga and X.E. Verykios, *Catal. Today*, **60** (2000) 63.
- [9] K.Venkataraman, J.M. Redenius and L.D. Schmidt, *Chem. Eng. Sc.*, **57** (2002) 2335.
- [10] K. Venkataraman, *Thesis*, University of Minnesota, 2003.
- [11] E.C. Wanat, K. Venkataraman and L.D. Schmidt, *Appl. Catal. A*, **276** (2004) 155.
- [12] M. Koga and T. Watanabe, "Plate type reformer", US Patent No 5,015,444 (1991).
- [13] A. Igarashi, C. Fukuhara, S. Takeshita, C. Nishimo and M. Hanawa, "Apparatus and method for preparing reformed gas by means of electroless plating", US Patent No 5,167,865 (1992).
- [14] J. Frauhammer, G. Eigenberger, L. V. Hippel and D. Arntz, *Chem. Eng. Sci.*, **54** (1999) 3661.
- [15] E.A. Polamn, J.M. Der Kinderen and F.M.A. Thuis, *Catal. Today*, **47** (1999) 347.
- [16] J.M. Zalc and D.G. Löffler, *J. Power Sources*, **111** (2002) 58.
- [17] J.M. Redenius, L.D. Schmidt and O. Deutschmann, *AIChE J.*, **47** (2001) 1177.
- [18] S. Yasaki, Y. Yoshino, K. Ihara and K. Ohkubo, "Method of manufacturing an exhaust gas purifying catalyst", US Patent No 5,208,206 (1993).
- [19] J.R. Creighton and J.M. White, *Surf. Sci.*, **136** (1984) 449.
- [20] H.C. Shin, K.D. Jung, S.H. Han, J.W. Kim and S.C. Choi, *J. Ceram. Proc. Res.*, **4** (2003) 30.
- [21] M. Kojima, T. Sano, Y. Wada, T. Yamamoto, M. Tsuji and Y. Tamaura, *J. Phys. Chem. Solids*, **57** (1996) 1757.
- [22] M., G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi and P Forzatti, *Cat. Today*, **69** (2001) 307.
- [23] http://www.bortec.de/Frame_englisch.html
- [24] S. Yasaki, Y. Yoshino, K. Ihara, K. Ohkubo, US Patent No.5,208,206 (1993)
- [25] M.F.M. Zwinkels, S.G. Jaras, P. Govind Menon, in: G.Poncelet, et al. (Eds.), *Proceedings of the Sixth International Symposium on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, Elsevier, Amsterdam, 1995.

- [26] G. Boxoorn, M.D. Bijker, M.F.J Evers and F.C. Dings, WIPO Patent WO2004/000460A1

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

7.1 Περίληψη

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αποτελεί ολοκληρωμένη μελέτη διεργασίας της αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό από τη σύλληψή της έως την εμπορική της εφαρμογή. Στο Κεφ. 1 αναπτύχθηκε ο καινοτόμος διεργασία της παραγωγής ενέργειας από βιομάζα. Στο Κεφ. 2 παρουσιάστηκε η έρευνα που διεξάγεται στον τομέα αυτό διεθνώς, ενώ πραγματοποιήθηκε θεωρητική μελέτη της απόδοσης της διεργασίας παραγωγής υδρογόνου, το οποίο προέρχεται από την αναμόρφωση της αιθανόλης με ατμό. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς επίσης οι πειραματικές διεργασίες και τεχνικές οι οποίες εφαρμόστηκαν στην παρούσα εργασία, αναφέρονται

στο Κεφ. 3. Το Κεφ. 4 αφιερώθηκε στη μελέτη των κυριότερων καταλυτών, οι οποίοι είναι γνωστοί από τη βιβλιογραφία για την ενεργότητα τους στην εν λόγω αντίδραση, ενώ διερευνήθηκαν εκτενώς τα καταλυτικά συστήματα βασισμένα στο νικέλιο. Στη συνέχεια, μελετήθηκαν αναλυτικά οι αλληλεπιδράσεις της αιθανόλης με τους καταλύτες νικελίου και εξήχθησαν συμπεράσματα σχετικά με το δίκτυο αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στα καταλυτικά υλικά κάτω από διαφορετικές λειτουργικές συνθήκες (Κεφ. 5). Στο Κεφ. 6, η μελέτη περνά σε επίπεδο εφαρμογής, καθώς αναπτύσσονται καινοτόμοι αντιδραστήρες θερμικής ολοκλήρωσης και παράλληλα περιγράφονται εξελιγμένοι μέθοδοι εναπόθεσης καταλυτικών υλικών στη μορφή λεπτών υμένων.

7.2 Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική μελέτη

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν σε κάθε στάδιο της παρούσας ερευνητικής μελέτης, καθώς επίσης οι προτάσεις του συγγραφέα για την εξέλιξη και βελτίωσή της, είναι τα ακόλουθα:

(I) Συνολική διεργασία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα.

1. Η ενεργειακή απόδοση είναι ιδιαίτερα υψηλή διότι:
 - χρησιμοποιείται μεγάλο ποσοστό της βιομάζας στα στάδια της παραγωγής της βιοαιθανόλης και της βιομάζας,
 - η απόδοση των στοιχείων καυσίμου είναι υπερδιπλάσια αυτής των συμβατικών θερμικών συστημάτων ηλεκτροπαραγωγής και
 - δεν απαιτείται ο πλήρης διαχωρισμός της αιθανόλης από το υδατικό διάλυμα, παρά μόνο μέχρι το επίπεδο του 55%, ενώ η απαιτούμενη ενέργεια για το διαχωρισμό παρέχεται από άλλα στάδια της διεργασίας.
2. Υπάρχει πλήρως κλειστό ισοζύγιο άνθρακα και είναι μηδενικές οι επιπλέον εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, αερίου που συνεισφέρει σε πολύ μεγάλο βαθμό στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

3. Δεν παράγεται κανένας ρύπος στη διεργασία, όπως CO, NO_x, SO₂ ή πτητικές οργανικές ενώσεις, οι οποίες παράγονται σε όλες τις άλλες διεργασίες ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας.
4. Η διεργασία μπορεί να λειτουργήσει εξίσου αποδοτικά σε μικρές και μεγάλες εφαρμογές, αφού τα στοιχεία καυσίμου έχουν την ίδια απόδοση ανεξάρτητα από την κλίμακα της εφαρμογής.
5. Στα πλαίσια της προτεινόμενης διεργασίας παράγεται καύσιμο (βιοαιθανόλη) που μπορεί εύκολα να μεταφέρεται σε απομακρυσμένες περιοχές (π.χ. νησιά), στις οποίες η παραγωγή ενέργειας ενέχει μεγάλο κόστος. Επιπρόσθετα, η συλλογή και η επεξεργασία της βιομάζας είναι δυνατό να πραγματοποιούνται σε πολλά διαφορετικά μέρη και στη συνέχεια, να συλλέγεται η βιοαιθανόλη σε κεντρικό σημείο για απόσταξη και αναμόρφωση.
6. Η αναπτυχθείσα τεχνολογία λόγω της μηδενικής εκπομπής ρύπων, είναι ιδιαίτερα πλεονεκτική σε περιβαλλοντικά ευαίσθητες περιοχές, όπως είναι τα αστικά κέντρα.

(II) *Ανάπτυξη καταλυτών για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό.*

Από τη μελέτη των διαφόρων καταλυτών για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό, προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. Οι καταλύτες κοβαλτίου παρουσιάζουν χαμηλή ενεργότητα στις συνθήκες αντίδρασης που εξετάστηκαν και αντιμετωπίζουν οξύ πρόβλημα απενεργοποίησης.
2. Το Rh και το Ru παρουσίασαν την απαιτούμενη ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς το H₂ ανάμεσα στους καταλύτες ευγενών μετάλλων που μελετήθηκαν. Ωστόσο, η φόρτιση πρέπει να υπερβεί το

2% σε Rh και το 5% σε Ru, προκειμένου η απόδοση να είναι ικανοποιητική.

3. Η επίδραση του υποστρώματος είναι σημαντική στην καταλυτική συμπεριφορά του Ru, με τον καταλύτη Ru/Al₂O₃ να παρουσιάζει τη βέλτιστη. Οι καταλύτες βασισμένοι στο νικέλιο παρουσιάζουν υψηλή ενεργότητα ως προς τη μετατροπή της αιθανόλης.
4. Η χημική φύση του υποστρώματος επηρεάζει σημαντικά τις καταλυτικές ιδιότητες των καταλυτών νικελίου, ενώ το υπόστρωμα του οξειδίου του λανθανίου παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα και εκλεκτικότητα ως προς το υδρογόνο.
5. Η εναπόθεση La₂O₃ σε σωματίδια Al₂O₃ παρέχει μηχανική αντοχή στον καταλύτη Ni σε μίγματα τροφοδοσίας απουσία αραιωτικού υλικού και παράλληλα εξασφαλίζει την αδιάλειπτη λειτουργία του καταλύτη σε συνθήκες ενανθράκωσης.
6. Η σταθερότητα του καταλύτη Ni/La₂O₃ αποδίδεται στη δημιουργία των οξυκαρβονικών ειδών λανθανίου στο φορέα (La₂O₂CO₃), καθώς επίσης στη διατήρηση του Ni στη μεταλλική του μορφή, ακόμα και μετά από αντίδραση 15 ωρών.
7. Τα βέλτιστα καταλυτικά συστήματα είναι τα 5% Ru/Al₂O₃, 17% Ni/(10% La₂O₃/Al₂O₃) και 2% Rh/γ-Al₂O₃, με το τελευταίο να παρουσιάζει την καλύτερη συμπεριφορά, ενώ ο καταλύτης Ni επιτυγχάνει το βέλτιστο συνδυασμό κόστους- απόδοσης-σταθερότητας.

Η μελλοντική μελέτη για την ανάπτυξη των καταλυτών στην αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό θα ήταν χρήσιμο να επικεντρωθεί στα εξής σημεία:

1. Ανάπτυξη καταλυτών νικελίου αυξημένης απόδοσης σε χαμηλές θερμοκρασίες, γεγονός το οποίο μπορεί να επιτευχθεί με τροποποίηση

του υποστρώματος μέσω προσθήκης κατάλληλων ιόντων (π.χ. K^+) με στόχο τη μείωση του ρυθμού εναπόθεσης άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια.

2. Εφαρμογή εναλλακτικών μεθόδων παρασκευής των καταλυτών (π.χ. *sol-gel*, συγκαταβύθιση, *combustion synthesis* κ.ά.), έτσι ώστε να παρασκευαστούν υλικά με βελτιωμένα χαρακτηριστικά (ειδική επιφάνεια, διασπορά μετάλλου, οξύτητα, αντοχή στη συσσωμάτωση κρυσταλλιτών).
3. Ανάπτυξη διμεταλλικών καταλυτών που να χαρακτηρίζονται από υψηλή ενεργότητα τόσο στην αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης, όσο και μετατόπισης του μονοξειδίου του άνθρακα. Τυπικά συστήματα αυτού του είδους θα μπορούσαν να αποτελούν οι διμεταλλικοί καταλύτες νικελίου σε συνδυασμό με ευγενή μέταλλα, όπως ο λευκόχρυσος, το παλλάδιο και ο χρυσός.

(III) Μελέτη του δικτύου αντιδράσεων της αιθανόλης με ατμό παρουσία καταλυτών νικελίου.

Η μελέτη των αλληλεπιδράσεων της αιθανόλης με τους καταλύτες νικελίου οδήγησε στα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. Κατά την αναμόρφωση της αιθανόλης με ατμό, οι ομογενείς αντιδράσεις είναι σημαντικές και λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασίες πάνω από τους 500°C . Οι κυριότερες είναι η αφυδρογόνωση της αιθανόλης και η διάσπαση ενός μέρους της παραγόμενης CH_3CHO προς σχηματισμό μεθανίου και μονοξειδίου του άνθρακα. Η αφυδάτωση της αιθανόλης με παραγωγή αιθυλενίου πραγματοποιείται σε μικρότερη έκταση.
2. Το νερό δε συμμετέχει στις ομογενείς αντιδράσεις και δεν επηρεάζει το ρυθμό μετατροπής της αιθανόλης σε θερμοκρασίες μεταξύ 680 και 780°C .

3. Οι καταλυτικοί φορείς, όπως τα οξείδια Al_2O_3 και La_2O_3 , αλληλεπιδρούν έντονα με την αιθανόλη σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Η Al_2O_3 προωθεί τις αντιδράσεις αφυδάτωσης και διάσπασης της αιθανόλης, ενώ η La_2O_3 ευνοεί κυρίως τις αντιδράσεις αφυδρογόνωσης και διάσπασης.
4. Η παρουσία του Ni μετατοπίζει τη μετατροπή της αιθανόλης σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Παράλληλα, προωθεί τις αντιδράσεις αναμόρφωσης, μετατόπισης με ατμό και μεθανοποίησης.
5. Η ουσιαστικότερη διαφορά ανάμεσα στους καταλύτες του Ni (βάσει των *TPR* και *TPD*) εντοπίζεται στη θερμοκρασιακή περιοχή των 250-350°C, όπου στην περίπτωση του Ni/ La_2O_3 λαμβάνει χώρα η αντίδραση μετατόπισης του CO από τον ατμό (WGS), σε αντίθεση με τους Ni/ γ - Al_2O_3 και Ni/($\text{La}_2\text{O}_3/\gamma$ - Al_2O_3) που χαρακτηρίζονται από την εκτεταμένη παραγωγή μεθανίου. Η συμπεριφορά των καταλυτών είναι παρόμοια σε θερμοκρασίες πάνω από τους 600°C, όπου επικρατούν οι αντιδράσεις αναμόρφωσης της αιθανόλης και του CH_4 .
6. Το συνολικό δίκτυο αντιδράσεων της αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό είναι περίπλοκο οδηγώντας στο σχηματισμό H_2 , CO, CO_2 , καθώς επίσης πολύ μικρών ποσοτήτων CH_4 , σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, παράγεται άνθρακας που εναποτίθεται και συσσωρεύεται στην καταλυτική επιφάνεια.
7. Η παρουσία της αλούμινας επιφέρει υψηλούς ρυθμούς ενανθράκωσης λόγω του πολυμερισμού του αιθυλενίου. Ο εμποτισμός της Al_2O_3 με La_2O_3 συνεπάγεται τη σημαντική μείωση της εναπόθεσης άνθρακα.
8. Ο ρυθμός εναπόθεσης άνθρακα μεγιστοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες και μειωμένους λόγους νερού-προς-αιθανόλη.
9. Στην περίπτωση των καταλυτών του νικελίου, η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης και της μοριακής αναλογίας $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ στην

τροφοδοσία, οδηγεί σε μικρότερη εναπόθεση, με τη δεύτερη παράμετρο να παίζει σημαντικότερο ρόλο. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του Ni/ γ -Al₂O₃ η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 600 στους 700°C για λόγο H₂O:EtOH ίσο με 1:1 επιφέρει μείωση του εναποτιθέμενου άνθρακα κατά 3 φορές περίπου, ενώ η αύξηση του λόγου H₂O:EtOH σε 2 στους 600°C οδηγεί σε εναπόθεση, η οποία είναι μειωμένη κατά 200 φορές.

10. Όσον αφορά τα προϊόντα της αντίδρασης, η αύξηση της θερμοκρασίας και του λόγου H₂O:EtOH ευνοούν τις αντιδράσεις αναμόρφωσης της αιθανόλης και του CH₄ προς παραγωγή H₂, CO και CO₂. Σε όλες τις συνθήκες, ο Ni/La₂O₃ εμφανίζει την υψηλότερη εκλεκτικότητα σε H₂.
11. Κάτω από συνθήκες που ευνοούν τον σχηματισμό άνθρακα (μίγμα 1% EtOH-1% H₂O και T= 600°C), ο Ni/ γ -Al₂O₃ παρουσιάζει τη μικρότερη αντίσταση στη συσσώρευση άνθρακα, σε σχέση με τους Ni/La₂O₃ και Ni/(La₂O₃/ γ -Al₂O₃). Σε μίγμα αντίδρασης 1% EtOH-2% H₂O, και οι τρεις καταλύτες εμφανίζουν αξιοσημείωτη αντίσταση, ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης δεν επιφέρει καμία ουσιαστική αλλαγή.

Ως συνέχεια της μελέτης του δικτύου των αντιδράσεων της αιθανόλης με ατμό, θα ήταν ενδιαφέρον να πραγματοποιηθούν τα ακόλουθα:

1. Μελέτη των αλληλεπιδράσεων της αιθανόλης με τα καταλυτικά υλικά με χρήση επιφανειακών τεχνικών, όπως για παράδειγμα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας, με στόχο τη διερεύνηση των επιφανειακών μηχανισμών που συντελούν στο σχηματισμό των προϊόντων στην αέρια φάση.
2. Κινητικά πειράματα για τον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης αναμόρφωσης, της μελέτης των φαινομένων μεταφοράς και της επίδρασης της μερικής πίεσης των προϊόντων της αντίδρασης στους ρυθμούς κατανάλωσης της αιθανόλης και παραγωγής υδρογόνου στις θερμοκρασίες καταλυτικού ενδιαφέροντος.

3. Συνδυασμός κινητικών μετρήσεων και μηχανιστικών πειραμάτων για την εύρεση του μηχανισμού της αντίδρασης και την ανάπτυξη ακριβούς κινητικού μοντέλου.

(IV) *Ανάπτυξη καινοτόμων αντιδραστήρων αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό.*

Από τη μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό σε καινοτόμους αντιδραστήρες θερμικής ολοκλήρωσης, μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα:

A. Κεραμικοί αντιδραστήρες τοιχώματος

1. Η αντίδραση καύσης επηρεάζεται θετικά από την τροφοδοσία του νερού στο ρεύμα τροφοδοσίας και μπορεί να εφαρμοσθεί για την παροχή θερμότητας στην αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό.
2. Η περίσσεια αέρα στο μίγμα καύσης δεν προκάλεσε σημαντικές διαφορές στο θερμοκρασιακό προφίλ, εκτός από μία μικρή τροποποίηση στις μέγιστες θερμοκρασίες.
3. Τα πειράματα με περίσσεια H_2 έδειξαν ότι το H_2 καίγεται ομογενώς και ότι το πεδίο υψηλών θερμοκρασιών αναπτύσσεται εκτός των ορίων του καταλύτη καύσης, ενώ η αύξηση της ποσότητας του H_2 στο μίγμα καύσης δεν επιφέρει σημαντική βελτίωση των θερμοκρασιών κατά μήκος του αντιδραστήρα.
4. Για την ελαχιστοποίηση των απωλειών θερμότητας απαιτείται η πραγματοποίηση της αντίδρασης καύσης στο εσωτερικό ρεύμα του αντιδραστήρα, ενώ η μόνωση του συστήματος επηρεάζει σημαντικά τη λειτουργία του αντιδραστήρα.

B. Μεταλλικοί αντιδραστήρες με χρήση καταλυτικών κλινών

1. Η παρουσία του H_2 στο ρεύμα τροφοδοσίας της καύσης δεν ενδείκνυται, δεδομένου ότι το μέταλλο ευνοεί τη μεταφορά της θερμότητας από την καύση του υδρογόνου σε μη επιθυμητά σημεία του συστήματος.
2. Η αλλαγή της σχετικής θέσης των καταλυτικών κλινών, καθώς επίσης η αύξηση της θερμικής μόνωσης, οδηγούν την αντίδραση αναμόρφωσης σε ικανοποιητικές αποδόσεις.
3. Η μείωση του καταλύτη καύσης στη μισή ποσότητα δεν επηρέασε το θερμοκρασιακό προφίλ, ενώ είχε μικρή επίδραση στην απόδοση της αναμόρφωσης της αιθανόλης.

Γ. Εναπόθεση καταλυτών στη μορφή λεπτών υμένων

1. Αναπτύχθηκαν καινοτόμοι μέθοδοι εναπόθεσης καταλυτών σε μορφή φιλμ τόσο στην εξωτερική, όσο και στην εξωτερική επιφάνεια μεταλλικών αυλών.
2. Η χρήση της τεχνικής του θερμικού ψεκασμού πλάσματος εγγυάται την ισχυρή προσκόλληση επιφανειακού στρώματος αλούμινας.
3. Η προσθήκη περαιτέρω ποσότητας $\gamma-Al_2O_3$ υψηλής επιφάνειας κρίνεται απαραίτητη για την αποδοτική πραγματοποίηση της αναμόρφωσης της αιθανόλης.
4. Αναπτύχθηκε καινοτόμος μέθοδος παρασκευής καταλυτικού τοιχώματος Pt με καθαρά χημικό τρόπο. Ο καταλύτης που προκύπτει παρέχει σταθερότητα σε συχνούς θερμικούς κύκλους, ενώ δεν επηρεάζεται από συγκεντρώσεις ατμού ως 10% στην τροφοδοσία του καυσίμου.
5. Οι θερμικά ολοκληρωμένοι αντιδραστήρες τοιχώματος αποτελούν ιδανική λύση για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό.

Τα αποτελέσματα της λειτουργίας του μεταλλικού αντιδραστήρα τοιχώματος έδειξαν ότι μπορεί να αποτελέσει τη βάση για εμπορική εφαρμογή.

Η ανάπτυξη θερμικά ολοκληρωμένων αντιδραστήρων αναμόρφωσης παρουσιάζει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον. Τα αποτελέσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποτελούν το έναυσμα για περαιτέρω ανάπτυξη των αντιδραστήρων αυτών, η οποία απαιτεί:

1. Ανάπτυξη μοντέλων που θα προσομοιάζουν τη λειτουργία αυτών των αντιδραστήρων οδηγώντας σε πρόβλεψη αποδοτικότερων συστημάτων.
2. Μελέτη και ανάπτυξη πλακοειδών αντιδραστήρων αναμόρφωσης-καύσης, δεδομένου ότι συνδυάζουν μεγάλη απόδοση με μικρό απαιτούμενο όγκο.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Όνοματεπώνυμο: Αθανάσιος Φατσικώστας του Νικολάου
Ημερομηνία γέννησης: 10 Δεκεμβρίου 1976
Τόπος γέννησης: Πάτρα, Αχαΐας
Διεύθυνση κατοικίας: Εργατικές Κατοικίες Νέου Δρόμου αρ. 22

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

1994 Απόφοιτος 1^{ου} Λυκείου Πάτρας

1995-2001 Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός
Πολυτεχνικής Σχολής Πανεπιστημίου Πατρών
Βαθμός διπλώματος: Λίαν καλώς

2001-2005 Υποψήφιος Διδάκτορας του Τμήματος Χημικών
Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών

ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

2001-2003 Επικουρική Διδασκαλία διάρκειας 4 εξαμήνων στα
εξής μαθήματα του Τμημ. Χημικών Μηχανικών
του Πανεπ. Πατρών: Αριθμητική Ανάλυση II και
Εργ. Μηχανολογικού Σχεδίου

2001-2004 Επίβλεψη τριών διπλωματικών διεργασιών του
Τμημ. Χημικών Μηχανικών του Πανεπ. Πατρών

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

Αγγλικά, Γερμανικά

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ

1. *“Production of clean hydrogen for fuel cells by reformation of bioethanol”*, χρηματοδοτηθέν από την Ευρωπαϊκή Ένωση στα πλαίσια του προγράμματος: BIO-H₂, Project: NNE5-1999-00272.
2. *“Βελτιστοποίηση καταλυτικών μονάδων καινοτόμου διεργασίας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα για σταθερές εφαρμογές”*, χρηματοδοτηθέν από το Ελληνικό Υπουργείο Ανάπτυξης στα πλαίσια του προγράμματος ενίσχυσης ερευνητικού δυναμικού (ΠΕΝΕΔ 2001) με κωδικό έργου 01ΕΔ561.
3. Συνεργάτης-ερευνητής στην εταιρία ΕΛΒΙΟ Α.Ε Συστημάτων Παραγωγής Υδρογόνου και Ενέργειας.

ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ

1. 2nd EFCATS School on Catalysis, *“New Approaches on Catalysis Research and Catalyst Application”*, Tihany, Hungary, 25-29 September **2002**.
2. Εκπαιδευτικό Σεμινάριο: *“Ανάπτυξη επιχειρηματικότητας και καινοτομίας στο Πανεπιστήμιο Πατρών”*, Πάτρα, **2003-2004**.
3. Σεμινάριο κατάρτισης: *“Παραγωγή υδρογόνου από συμβατικά καύσιμα και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας”*, Πάτρα, 3-11 Μαΐου, **2004**.
4. Σεμινάριο κατάρτισης: *“Εφαρμογές στοιχείων καυσίμου σε σταθερά συστήματα και στις μεταφορές”*, Πάτρα, 13-21 Μαΐου, **2004**.
5. Σεμινάριο κατάρτισης: *“ Παραγωγή υδρογόνου από το βιοαέριο των χώρων ταφής απορριμάτων και καύση αυτού με χρήση κελιών καυσίμου για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με μηδενικές εκπομπές”*, Πάτρα, 21-27 Μαΐου, **2004**.
6. Σεμινάριο κατάρτισης: *“Καταλυτικές και φωτοκαταλυτικές μέθοδοι καταστροφής ρύπων στην υγρή και αέρια φάση”*, Πάτρα, 14-25 Ιουνίου, **2004**.

ΤΙΤΛΟΙ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΩΝ

A. Σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά

1. A.N. Fatsikostas, D.I. Kondarides and X.E. Verykios, “*Steam Reforming of biomass-derived ethanol for the production of hydrogen for fuel cell applications*”, Chem. Comm., (2001) 851.
2. A.N. Fatsikostas, D.I. Kondarides and X.E. Verykios, “*Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol*”, Catal. Today, **75** (2002) 145.
3. A.N. Fatsikostas and X.E. Verykios, “*Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts*”, J. Catal., **225** (2004) 439.

B. Σε πρακτικά Πανελλήνιων συνεδρίων

1. Α. Φατσικώστας, Δ. Κονταρίδης και Ξ. Βερύκιος, “*Παραγωγή υδρογόνου για την τροφοδοσία στοιχείων καυσίμου μέσω αναμόρφωσης της βιοαιθανόλης με ατμό*”, 3^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, 31 Μαΐου – 2 Ιουνίου **2001**.
2. Α. Φατσικώστας, Δ. Κονταρίδης και Ξ. Βερύκιος, “*Παραγωγή υδρογόνου για την τροφοδοσία στοιχείων καυσίμου μέσω αναμόρφωσης της βιοαιθανόλης με ατμό*”, Ecological Protection of the Planet Earth I, Ξάνθη, 5 – 8 Ιουνίου **2001**.
3. Α.Ν. Φατσικώστας, Ι.Α. Ραπακούσιος και Ξ.Ε. Βερύκιος, “*Δυναμική της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό σε καταλύτες νικελίου*”, 7^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, Έδεσσα, 4-5 Οκτωβρίου **2002**.
4. Α.Ν. Φατσικώστας, Α.Κ. Γκουντάνη, Δ.Κ. Λυγούρας και Ξ.Ε. Βερύκιος, “*Παραγωγή υδρογόνου για κυψελίδες καυσίμου από βιομάζα μέσω*

βιοαιθανόλης”, 1^ο Εθνικό συνέδριο Τεχνολογιών Υδρογόνου, Αθήνα, 30 Σεπτεμβρίου – 2 Οκτωβρίου **2004**.

5. Α.Ν. Φατσικώστας, Α.Χ. Μπασαγιάννης, Κ. Γκουντάνη και Ξ.Ε. Βερύκιος, “Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα με αναμόρφωσης βιοαιθανόλης και βιοελαίου”, 8^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, Κύπρος, 30 Οκτωβρίου – 2 Νοεμβρίου **2004**.
6. Α.Χ. Μπασαγιάννης, Α.Ν. Φατσικώστας και Ξ.Ε. Βερύκιος, “Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα μέσω αναμόρφωσης βιοαιθανόλης και βιοελαίου”, 5^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη, 26-28 Μαΐου **2005**.

Γ. Σε πρακτικά Διεθνών συνεδρίων

1. Α.Ν. Fatsikostas, D.I. Kondarides and X.E. Verykios, “*Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol*”, 3rd European Workshop on Environmental Catalysis, Maiori, Italy, May 2-4, **2001**.
2. Α.Ν. Fatsikostas, D.I. Kondarides and X.E. Verykios, “*Steam Reforming of Ethanol over Ni-based Catalysts*”, 5th European Congress on Catalysis EUROPACAT V, Limerick, Ireland, 2-7 September **2001**.
3. Α.Ν. Fatsikostas, D.K. Liguras and X.E. Verykios, “*Development of a novell, highly efficient and environmentally friendly process for combined heat and power production from biomass*”, 1st International Exergy, Energy and Environment Symposium, Izmir, Turkey, 13-17 July **2003**.
4. Α. Fatsikostas, K. Goudani, D. Liguras and X. Verykios, “*Production of hydrogen from Fuel Cells by reformation of Bio-ethanol over powdered and structured catalysts*”, AIChE Annual Meeting, San Francisco, USA, 16-21 November **2003**.

5. A.N. Fatsikostas, D.K. Liguras, K. Goudani and X.E. Verykios, “*Production of hydrogen from Fuel Cells by reformation of Bio-ethanol over Ni and Ru catalysts*”, 13th International Congress on Catalysis, Paris, France, 11-16 July **2004**.
6. A.N. Fatsikostas, D.I. Kondarides, D.K. Liguras and X.E. Verykios, “*Hydrogen from biomass for combined heat and power production*”, Hydrogen POWer THEoretical Engineering Systems International Symposium (HYPOTHESIS VI), Havana City, Cuba, 8-12 May **2005**.
7. A.C. Basagiannis, A.N. Fatsikostas and X.E. Verykios, “*Production of Hydrogen from Biomass via Steam Reforming of Bio-ethanol and Bio-oil*”, 4th International Conference on Environmental Catalysis (4th ICEC), Heidelberg, Germany, 5 - 8 June **2005**.
8. A.N. Fatsikostas, D.K. Liguras and X.E. Verykios, “*Production of Hydrogen for Fuel Cells by Reformation of Bio-ethanol over Ni- and Ru- based Catalysts*”, First International Hydrogen Energy Congress and Exhibition (IHEC 2005), Istanbul, Turkey, 13 - 15 July **2005**.
9. A.N. Fatsikostas and X.E. Verykios, “*Development of catalyst and advanced reactor for the production of hydrogen via ethanol steam reforming*”, 7th European Congress on Catalysis EUROPACAT VII, Sofia, Bulgaria, 28 August- 1 September **2005**.