

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

Μεταπτυχιακή Εργασία

**Παραγωγή υδρογόνου από την
αναμόρφωση αιθανόλης με υδρατμό
πάνω σε καταλύτη Ni /AlCeO₃**

υπό

ΙΩΑΝΝΑΣ ΚΟΥΤΛΑ

Διπλωματούχου Μηχανολόγου Μηχανικού Βιομηχανίας Π.Θ, 2005

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των απαιτήσεων για την απόκτηση του
Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης
Βόλος, Απρίλιος 2008

© 2008 Κούτλα Ιωάννα

Η έγκριση της μεταπτυχιακής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Πενταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής Δρ. Τσιακάρης Παναγιώτης
(Επιβλέπων) Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής Δρ. Βλάχος Νικόλαος
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής Δρ. Ανδρίτσος Νικόλαος
Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τέταρτος Εξεταστής Δρ. Σταπουτζής Ερρίκος
Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Πέμπτος Εξεταστής Δρ. Κοζανίδης Γεώργιος
Λέκτορας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία που πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, είναι αποτέλεσμα προσωπικής μου προσπάθειας, αλλά φυσικά και συνεργασίας με ανθρώπους των οποίων τη συμβολή δε θα μπορούσα να παραλείψω.

Πρώτα απ' όλα, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της μεταπτυχιακής εργασίας μου, Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Παναγιώτη Τσιακάρα, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της δουλειάς μου. Επίσης, είμαι ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της μεταπτυχιακής εργασίας μου, Καθηγητές κκ. Βλάχο Νικόλαο, Ανδρίτσο Νικόλαο, Σταπουτζή Ερρίκο και Κοζανίδη Γεώργιο για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους. Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους τους συναδέλφους με τους οποίους συνεργάστηκα στο εργαστήριο. Ειδικότερα, ευχαριστώ την υποψήφια διδάκτορα Σωτηρία Κόντου για την βοήθειά της κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων και τον αρραβωνιαστικό μου Βάιο Στεργιόπουλο, για την πολύτιμη βοήθειά και την ηθική υποστήριξή του τα τελευταία δυο χρόνια.

Πάνω απ' όλα είμαι ευγνώμων στην οικογένεια μου για την ολόψυχη αγάπη και την υποστήριξή της όλα αυτά τα χρόνια της φοιτητικής μου ζωής.

Ιωάννα Κούτλα

Ιωάννα Κούτλα

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας, 2008

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Παναγιώτης Τσιακάρας, Αναπληρωτής Καθηγητής

Περίληψη

Η βιοαιθανόλη, η οποία εμφανίζεται ως καύσιμο φιλικό προς το περιβάλλον (ανανεώσιμη, ουδέτερη ως προς τις εκπομπές CO₂, μη τοξική), χρησιμοποιείται συχνά ως πρώτη ύλη για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της καταλυτικής αναμόρφωσης με υδρατμό. Η παρούσα μελέτη εστιάζεται στην εξέταση καταλυτών που είναι (i) ιδιαίτερα ενεργοί για την συγκεκριμένη αντίδραση, εμφανίζοντας υψηλή μετατροπή της αιθανόλης, (ii) ισχυρά εκλεκτικοί προς υδρογόνο και (iii) ισχυρά εκλεκτικοί προς CO₂, μέσω της αναμόρφωσης με υδρατμό και της αντίδρασης μετατόπισης. Το οξείδιο του αργιλίου (Al₂O₃) χρησιμοποιείται συχνά ως φορέας καταλυτών για την αναμόρφωση με υδρατμό, παρά το γεγονός ότι ευνοεί την αφυδάτωση της αιθανόλης προς αιθυλένιο και τον περαιτέρω σχηματισμό άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη. Το οξείδιο της δημήτριας (*cerium oxide* - CeO₂) χρησιμοποιείται ως καταλύτης σε ένα πλήθος αντιδράσεων, καθώς είναι βασική ένωση και έχει οξειδοαναγωγικές ιδιότητες. Επομένως, η χρήση του ως φορέα εμποδίζει την εναπόθεση άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια κατά την διάρκεια της αντίδρασης και ενισχύει την ενεργότητα του καταλύτη. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η απόδοση καταλυτών Ni και Cu υποστηριζόμενων σε Al₂O₃, αλλά και σε AlCeO₃, που είναι ένας συνδυασμός του Al₂O₃ και του CeO₂, κάτω από διαφορετικές πειραματικές συνθήκες για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό.

Οι εξεταζόμενοι καταλύτες παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του ξηρού εμποτισμού και ο χαρακτηρισμός τους έγινε με τις τεχνικές ICP-AES, BET και XRD. Οι καταλυτικές μετρήσεις έγιναν με την βοήθεια αέριου χρωματογράφου, φασματογράφου μάζας και αναλυτών αερίων. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι οι δύο καταλύτες νικελίου ήταν πιο ενεργοί για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό συγκριτικά με τους καταλύτες χαλκού. Μεταξύ των δύο, ο καταλύτης σε φορέα AlCeO₃ εμφάνισε ελαφρώς ενισχυμένη ενεργότητα, κυρίως ως προς την μετατροπή της αιθανόλης, την ικανότητα για περαιτέρω οξείδωση της ακεταλδεΐδης και την εκλεκτικότητα προς υδρογόνο. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και για τους καταλύτες χαλκού, γεγονός που αποδεικνύει τον ενισχυμένο ρόλο του φορέα AlCeO₃ για την αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό. Τέλος, ο καταλύτης με την καλύτερη απόδοση, (Ni/AlCeO₃), εξετάστηκε και ως προς τη σταθερότητά του, και βρέθηκε ότι η ενεργότητα του καταλύτη παραμένει αμετάβλητη ακόμα και έπειτα από μεγάλο χρόνο αντίδρασης (12h).

Abstract

Bio-ethanol, presented as an environmentally friendly fuel (renewable, CO₂ neutral, non toxic), is generally used as a feedstock for H₂ production through the catalytic steam reforming reaction. This study is focused on catalyst development proven to be (i) highly active for the reaction, by maximizing ethanol conversion, (ii) highly selective towards hydrogen production and (iii) highly selective towards CO₂, being produced through steam reforming and water gas shift reaction. Aluminum oxide (Al₂O₃) is commonly used as a supporting material for the steam reforming reaction catalysts, although it is acidic and promotes dehydration of ethanol to ethylene, which in turn polymerises to form coke on the catalyst surface. On the other hand, *cerium oxide* (CeO₂) has been used as catalyst in a variety of reactions as it is basic, has redox properties and moreover it has oxygen storage capacity. Hence, its use as supporting material improves resistance to coke deposition during the reaction and it promotes the catalytic activity. In the present work the performance of Ni and Cu catalysts supported on aluminum oxide (Al₂O₃), as well as on aluminum cerate oxide (AlCeO₃), which is a combination of Al₂O₃ and CeO₂, under different experimental conditions for the bio-ethanol steam reforming reaction has been investigated.

The catalysts under investigation have been prepared by a dry impregnation method, and characterised by ICP-AES, BET and XRD analyses. The catalytic measurements were conducted with the help of a gas chromatograph, mass spectrometer and gas analysers. The results obtained showed that both Ni catalysts exhibited better activity for ethanol steam reforming, compared to Cu catalysts. Among the two Ni catalysts, the one supported on AlCeO₃ showed a slightly better performance than the one supported on Al₂O₃, specifically in terms of ethanol conversion, and hydrogen selectivity. This is also the case for Cu catalysts, which is indicative of the enhanced role of the AlCeO₃ as a supporting material for ethanol steam reforming. Finally, the stability of the catalyst exhibiting the better performance, (Ni/AlCeO₃), was examined by a time-on-stream experiment and it was found that the catalyst's activity was stable even after a long period of reaction time (12h).

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Κατάλογος Πινάκων	vi
Κατάλογος Σχημάτων.....	vii
Κεφάλαιο 1	1
Ενέργεια & Περιβάλλον.....	1
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Ενέργεια	2
1.3 Περιβάλλον.....	3
1.4 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας	5
Κεφάλαιο 2	8
Οικονομία Υδρογόνου	8
2.1 Εισαγωγή.....	8
2.2 Πηγές υδρογόνου.....	9
2.3 Παραγωγή υδρογόνου	9
2.4 Αποθήκευση και διανομή υδρογόνου	11
2.5 Χρήση του υδρογόνου	15
2.6 Μετάβαση σε ενεργειακά συστήματα με βάση το υδρογόνο	16
2.7 Ελληνική Πλατφόρμα Υδρογόνου & Κυψελών Καυσίμου [21]	19
2.9 Ελληνικό νησί υδρογόνου	20
Κεφάλαιο 3	23
Καταλυτική Αναμόρφωση Αιθανόλης με Υδρατμό	23
3.1 Εισαγωγή στην αντίδραση αναμόρφωσης καυσίμου με ατμό	23
3.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση	25
3.3 Θεωρητικό υπόβαθρο αναμόρφωσης της αιθανόλης.....	27
3.4 Αντιδράσεις αναμόρφωσης.....	29
3.5 Παράμετροι της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης	31
Κεφάλαιο 4	35
Πειραματική Διάταξη	35
4.1 Εισαγωγή.....	35
4.2 Σύστημα τροφοδοσίας	37
4.3 Σύστημα ανάλυσης.....	41
4.3.1 Αέριος χρωματογράφος.....	42

4.3.2 Αναλυτές αερίων.....	44
4.3.3 Φασματογράφος μάζας.....	45
4.4 Σύστημα θέρμανσης και ελέγχου θερμοκρασίας.....	46
4.4.1 Σύστημα θέρμανσης.....	46
4.4.2 Έλεγχος της θερμοκρασίας.....	47
4.5 Βελτιστοποίηση λειτουργίας του συστήματος ομογενοποίησης.....	48
Κεφάλαιο 5	53
Πειραματικά Αποτελέσματα	53
5.1 Εισαγωγή.....	53
5.2 Σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση – Μηχανισμός αντιδράσεων αναμόρφωσης .	54
5.2.1 Αναμόρφωση αιθανόλης σε υψηλές θερμοκρασίες	54
5.2.2 Αναμόρφωση αιθανόλης σε χαμηλές θερμοκρασίες	56
5.3 Πειραματικές τεχνικές χαρακτηρισμού	58
5.3.1 Μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας – Μέθοδος B.E.T.....	58
5.3.2 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)	59
5.3.3 Φασματοφωτομετρία εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP)	61
5.3 Παρασκευή φορέων και καταλυτών.....	62
5.3.1 Παρασκευή φορέων	62
5.3.2 Παρασκευή καταλυτών	62
5.5 Αντιδράσεις στην αέρια φάση (απουσία καταλύτη)	64
5.6 Επίδραση της θερμοκρασίας	68
5.6.1 Καταλύτες νικελίου (Ni) και χαλκού (Cu) σε φορέα γ -Al ₂ O ₃	69
5.6.2 Καταλύτες νικελίου (Ni) και χαλκού (Cu) σε φορέα AlCeO ₃	78
5.7 Ενέργεια ενεργοποίησης	85
5.8 Επιλογή του καλύτερου καταλύτη	88
5.9 Σύγκριση καταλυτών.....	93
5.10 Συμπεράσματα	96

Κατάλογος Πινάκων

Κεφάλαιο 2: Οικονομία υδρογόνου

Πίνακας 2.1: Τύποι κελιών καυσίμου με τα αντίστοιχα κύρια χαρακτηριστικά τους.....17

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διάταξη

Πίνακας 4.1: Σύνοψη στοιχείων συστήματος τροφοδοσίας.....37

Πίνακας 4.2: Σύνοψη στοιχείων συστήματος ανάλυσης.....41

Κεφάλαιο 5: Πειραματικά αποτελέσματα

Πίνακας 5.1: Πιθανές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αναμόρφωση αιθανόλης με ατμό σε υψηλές θερμοκρασίες.....55

Πίνακας 5.2: Συγκεντρωτικός πίνακας καταλυτών για αναμόρφωση αιθανόλης με ατμό.....56

Πίνακας 5.3: Πιθανές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αναμόρφωση αιθανόλης με ατμό σε χαμηλές θερμοκρασίες.....57

Πίνακας 5.4: Χαρακτηριστικά καταλυτικών φορέων.....62

Πίνακας 5.5: Χαρακτηριστικά καταλυτών.....63

Πίνακας 5.6: Ενέργειες ενεργοποίησης.....87

Κατάλογος Σχημάτων

Κεφάλαιο 1: Ενέργεια και περιβάλλον

Σχήμα 1.1: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας.....	2
Σχήμα 1.2: Παραγωγή και κατανάλωση ενέργειας στην Κίνα.....	2
Σχήμα 1.3: Κατανάλωση ενέργειας ανά τύπο καυσίμου.....	3
Σχήμα 1.4: Εκπομπές CO ₂ ανά τύπο καυσίμου.....	4
Σχήμα 1.5: Εκπομπές CO ₂ σε Mt των χωρών της Ευρωπαϊκής Κοινότητας.....	5
Σχήμα 1.6: Χρήση βιομάζας σε παγκόσμιο επίπεδο.....	6
Σχήμα 1.7: Συνολική κατανάλωση ενέργειας στην Ευρωπαϊκή Ένωση.....	7
Σχήμα 1.8: Παραγωγή ενέργειας το 2003.....	7
Σχήμα 1.9: Στόχος για την παραγωγή ενέργειας έως το 2050.....	7

Κεφάλαιο 2: Οικονομία υδρογόνου

Σχήμα 2.1: Ηλεκτρόλυση του νερού.....	9
Σχήμα 2.2: Ενεργειακή πυκνότητα κατά την αποθήκευση υδρογόνου.....	13
Σχήμα 2.3: Κόστος αποθήκευσης υδρογόνου.....	14
Σχήμα 2.4: Δίκτυο διανομής υδρογόνου.....	14
Σχήμα 2.5: Κυβελίδα καυσίμου που λειτουργεί με υδρογόνο.....	16
Σχήμα 2.6: Επίδραση της μετάβασης σε ενεργειακά συστήματα με βάση το υδρογόνο, στις εκπομπές CO ₂	17
Σχήμα 2.7: Επίδραση της μετάβασης σε ενεργειακά συστήματα με βάση το υδρογόνο, στο παγκόσμιο ακαθάριστο προϊόν.....	18

Κεφάλαιο 3: Καταλυτική αναμόρφωση αιθανόλης με υδρατμό

Σχήμα 3.1: Επίδραση της θερμοκρασίας στο σχηματισμό άνθρακα.....	29
Σχήμα 3.2: Πλήρες δίκτυο αντιδράσεων της αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό.....	30

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διάταξη

Σχήμα 4.1: Οργανόγραμμα πειραματικής διάταξης.....	36
Σχήμα 4.2: Πειραματική διάταξη.....	37

Σχήμα 4.3: Αντλία τροφοδοσίας υγρού μίγματος.....	38
Σχήμα 4.4: Εξατμιστήρας ομογενοποίησης μίγματος.....	40
Σχήμα 4.5: Αντιδραστήρας εμβολικής ροής.....	40
Σχήμα 4.6: Αέριος χρωματογράφος.....	42
Σχήμα 4.7: Αναλυτές αερίων.....	44
Σχήμα 4.8: Φούρνος θέρμανσης εξατμιστήρα.....	47
Σχήμα 4.9: Φούρνος θέρμανσης αντιδραστήρα.....	47
Σχήμα 4.10: Κορεστής.....	48
Σχήμα 4.11: Πρώτη διάταξη ομογενοποίησης μίγματος.....	49
Σχήμα 4.12: Δεύτερη διάταξη ομογενοποίησης μίγματος.....	50
Σχήμα 4.13: Τρίτη διάταξη ομογενοποίησης μίγματος.....	51

Κεφάλαιο 5: Πειραματικά αποτελέσματα

Σχήμα 5.1: Περίθλαση των ακτίνων X από ένα κρύσταλλο.....	60
Σχήμα 5.2: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης περιθλασίμετρου ακτίνων X.....	61
Σχήμα 5.3: Μετατροπή της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την αντίδραση στην αέρια φάση, σε quartz.....	65
Σχήμα 5.4: Επίδραση της θερμοκρασίας στις εκλεκτικότητες των CO, CO ₂ , H ₂ , Ac και CH ₄ κατά την αντίδραση στην αέρια φάση, σε quartz.....	66
Σχήμα 5.5: Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των CO, CO ₂ , H ₂ , Ac και CH ₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε quartz.	67
Σχήμα 5.6: Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στο λόγο H ₂ /CO, κατά την αντίδραση στην αέρια φάση, σε quartz.	68
Σχήμα 5.7: Μετατροπή της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε φορέα γ-Al ₂ O ₃	69
Σχήμα 5.8: Επίδραση της θερμοκρασίας στις εκλεκτικότητες των CO, CO ₂ , H ₂ , Ac και CH ₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε φορέα γ-Al ₂ O ₃	70
Σχήμα 5.9: Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των CO, CO ₂ , H ₂ , Ac και CH ₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε φορέα γ-Al ₂ O ₃	71
Σχήμα 5.10: Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στο λόγο H ₂ /CO, κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε φορέα γ-Al ₂ O ₃	71
Σχήμα 5.11: XRD φάσμα του δείγματος 5%wt.Ni/γ-Al ₂ O ₃	72

Σχήμα 5.12: Μετατροπή της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Ni/γ-Al ₂ O ₃	73
Σχήμα 5.13: Επίδραση της θερμοκρασίας στις εκλεκτικότητες των CO, CO ₂ , H ₂ , Ac και CH ₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Ni/γ-Al ₂ O ₃	73
Σχήμα 5.14: Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των CO, CO ₂ , H ₂ , Ac και CH ₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Ni/γ-Al ₂ O ₃	74
Σχήμα 5.15: Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στο λόγο H ₂ /CO, κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Ni/γ-Al ₂ O ₃	75
Σχήμα 5.16: XRD φάσμα του δείγματος 5%wt.Cu/γ-Al ₂ O ₃	75
Σχήμα 5.17: Μετατροπή της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Cu/γ-Al ₂ O ₃	76
Σχήμα 5.18: Επίδραση της θερμοκρασίας στις εκλεκτικότητες των CO, CO ₂ , H ₂ , Ac και CH ₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Cu/γ-Al ₂ O ₃	77
Σχήμα 5.19: Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των CO, CO ₂ , H ₂ , Ac και CH ₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Cu/γ-Al ₂ O ₃	77
Σχήμα 5.20: Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στο λόγο H ₂ /CO, κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Cu/γ-Al ₂ O ₃	78
Σχήμα 5.21: XRD φάσμα του δείγματος 5%wt.Ni/AlCeO ₃	79
Σχήμα 5.22: Μετατροπή της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Ni/AlCeO ₃	79
Σχήμα 5.23: Επίδραση της θερμοκρασίας στις εκλεκτικότητες των CO, CO ₂ , H ₂ , Ac και CH ₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Ni/AlCeO ₃	80
Σχήμα 5.24: Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των CO, CO ₂ , H ₂ , Ac και CH ₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Ni/AlCeO ₃	81
Σχήμα 5.25: Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των CO, CO ₂ , H ₂ , Ac και CH ₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Ni/AlCeO ₃	82
Σχήμα 5.26: Μετατροπή της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Cu/AlCeO ₃	86

Σχήμα 5.27: Επίδραση της θερμοκρασίας στις εκλεκτικότητες των CO, CO ₂ , H ₂ , Ac και CH ₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Cu/AlCeO ₃	83
Σχήμα 5.28: Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των CO, CO ₂ , H ₂ , Ac και CH ₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Cu/AlCeO ₃	84
Σχήμα 5.29: Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στο λόγο H ₂ /CO, κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Cu/AlCeO ₃	85
Σχήμα 5.30: Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής της αιθανόλης κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε χαλαζία (quartz).....	86
Σχήμα 5.31: Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής της αιθανόλης κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε φορέα 5%wt.Ni/AlCeO ₃	86
Σχήμα 5.32: Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής της αιθανόλης κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε φορέα 5%wt.Cu/AlCeO ₃	87
Σχήμα 5.33: Μετατροπή της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Ni/AlCeO ₃	88
Σχήμα 5.34: Επίδραση της θερμοκρασίας στις εκλεκτικότητες των CO, CO ₂ , H ₂ , Ac και CH ₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Ni/AlCeO ₃	89
Σχήμα 5.35: Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των CO, CO ₂ , H ₂ , Ac και CH ₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Ni/AlCeO ₃	90
Σχήμα 5.36: Επίδραση της ροής στις εκλεκτικότητες των CO, CO ₂ , H ₂ , Ac και CH ₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Ni/AlCeO ₃	91
Σχήμα 5.37: Επίδραση της ροής στις συγκεντρώσεις των CO, CO ₂ , H ₂ , Ac και CH ₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Ni/AlCeO ₃	92
Σχήμα 5.38: Επίδραση του χρόνου στις συγκεντρώσεις των CO, CO ₂ , H ₂ , Ac και CH ₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Ni/AlCeO ₃	92
Σχήμα 5.39: Συγκέντρωση υδρογόνου για την αντίδραση αναμόρφωσης σε χαλαζία, στο φορέα γ-Al ₂ O ₃ και στους καταλύτες 5%Ni/γ-Al ₂ O ₃ , 5%Cu/γ-Al ₂ O ₃ , 5%Ni/AlCeO ₃ , 5%Cu/AlCeO ₃ . T=700°C.....	93
Σχήμα 5.40: Απόδοση προϊόντων αντίδρασης αναμόρφωσης για την αντίδραση αναμόρφωσης σε χαλαζία, στο φορέα γ-Al ₂ O ₃ και στους καταλύτες 5%Ni/γ-Al ₂ O ₃ , 5%Cu/γ-Al ₂ O ₃ , 5%Ni/AlCeO ₃ , 5%Cu/AlCeO ₃ . T=700°C.....	94

Σχήμα 5.41: Λόγος της απόδοσης υδρογόνου προς την απόδοση μονοξειδίου, για την αντίδραση αναμόρφωσης σε χαλαζία, στο φορέα Al_2O_3 και στους καταλύτες 5%Ni/ γ - Al_2O_3 , 5%Cu/ γ - Al_2O_3 , 5%Ni/ AlCeO_3 , Cu/ AlCeO_3 , $T = 700^\circ\text{C}$95

Σχήμα 5.42: Λόγος της απόδοσης διοξειδίου προς την απόδοση μονοξειδίου, για την αντίδραση αναμόρφωσης σε χαλαζία, στο φορέα Al_2O_3 και στους καταλύτες 5%Ni/ γ - Al_2O_3 , 5%Cu/ γ - Al_2O_3 , 5%Ni/ AlCeO_3 , Cu/ AlCeO_3 , $T = 700^\circ\text{C}$96

Κεφάλαιο 1

Ενέργεια & Περιβάλλον

1.1 Εισαγωγή

Στο ξεκίνημα του 21ου αιώνα, η ανθρωπότητα καλείται να αντιμετωπίσει μια σειρά προβλημάτων που απειλούν σε παγκόσμιο επίπεδο την κοινωνική και οικονομική σταθερότητα, προβλήματα όπως ο υπερπληθυσμός, η μόλυνση του περιβάλλοντος και η σταδιακή εξάντληση των διαθέσιμων ενεργειακών αποθεμάτων. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τόσο η παρούσα ενεργειακή κατάσταση παγκοσμίως, όσο και προβλέψεις για την κατανάλωση ενέργειας και το επίπεδο αποθεμάτων στο μέλλον, ενώ παρουσιάζονται και οι επιπτώσεις της ανεξέλεγκτης χρήσης ορυκτών καυσίμων στο περιβάλλον. Ακόμα, γίνεται αναφορά στο επίπεδο διεύθυνσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην παγκόσμια παραγωγή ενέργειας και τέλος στη διεθνή τάση για την υιοθέτηση της οικονομίας υδρογόνου.

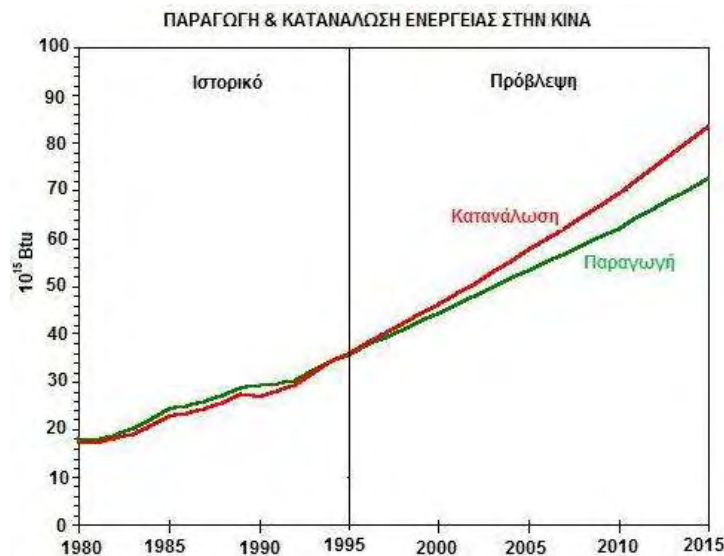
1.2 Ενέργεια

Στο ξεκίνημα του 21ου αιώνα, ως αποτέλεσμα της υπερκατανάλωσης ενέργειας στις ανεπτυγμένες χώρες του δυτικού κόσμου και των ταχύτατων ρυθμών ανάπτυξης που εμφανίζουν οι αναπτυσσόμενες χώρες, οι ενεργειακές απαιτήσεις παγκοσμίως αυξάνονται ραγδαία. Η πρόβλεψη για τα επόμενα είκοσι χρόνια είναι δυσσιώνη, αφού η κατανάλωση ενέργειας παγκοσμίως αναμένεται να αυξηθεί κατά 50% σε σύγκριση με τα σημερινά δεδομένα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1.



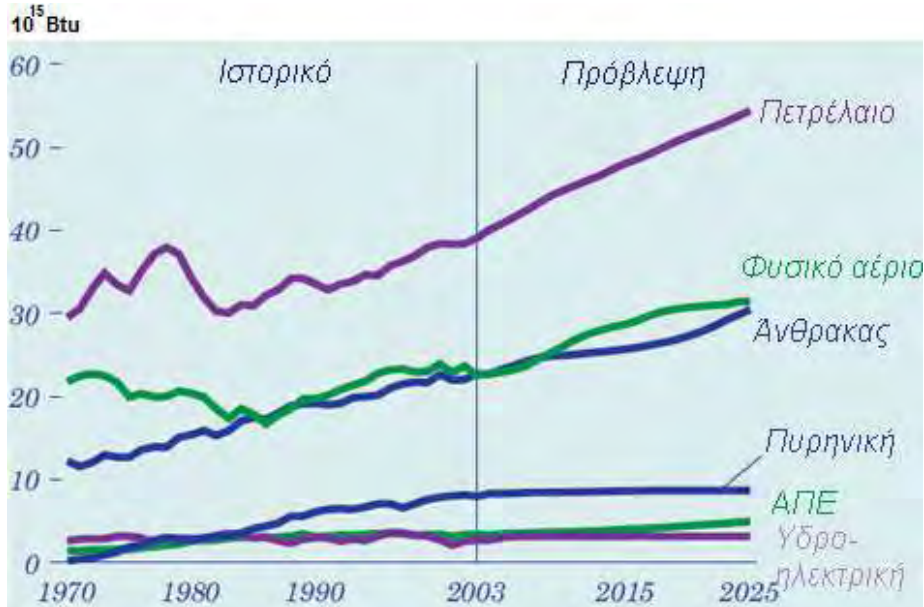
Σχήμα 1.1: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας [1]

Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι στην Κίνα μέσα σε μια δεκαετία (1995-2005) έχει διπλασιαστεί η συνολική κατανάλωση ενέργειας (Σχήμα 1.2).



Σχήμα 1.2: Παραγωγή και κατανάλωση ενέργειας στην Κίνα [1]

Το μεγαλύτερο ποσοστό των ενεργειακών απαιτήσεων καλύπτεται από τη χρήση ορυκτών καυσίμων, όπως φαίνεται από το Σχήμα 1.3 και οι προβλέψεις δείχνουν ότι η χρήση τους θα συνεχίσει να αυξάνεται τα επόμενα χρόνια. Ωστόσο, μελέτες έχουν δείξει ότι τα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων έχουν αρχίσει να εξαντλούνται.



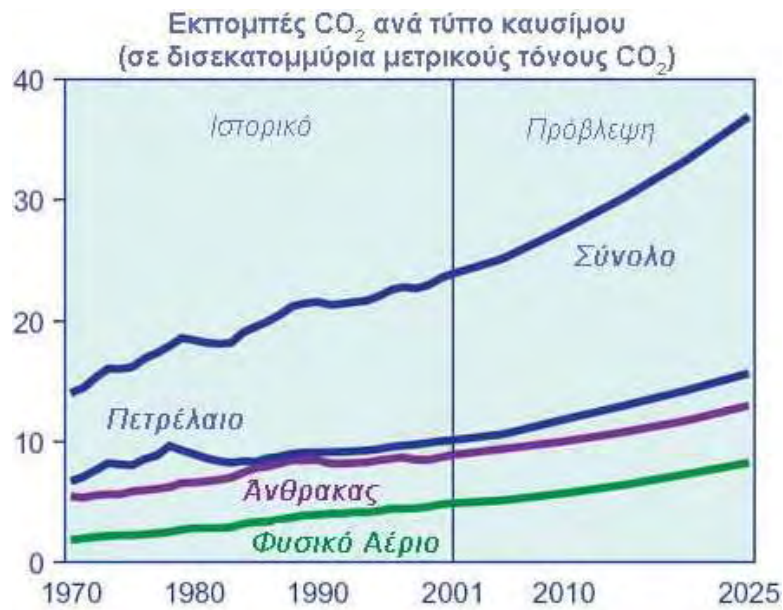
Σχήμα 1.3: Κατανάλωση ενέργειας ανά τύπο καυσίμου [1,2]

Η παγκόσμια ενεργειακή κατάσταση φαντάζει δυσοίωνη και για αυτό είναι επιτακτική η ανάγκη για απεξάρτηση από τη χρήση των ορυκτών καυσίμων και για τη διαμόρφωση νέων ενεργειακών πολιτικών που θα στηρίζονται σε εναλλακτικές πηγές ενέργειας.

1.3 Περιβάλλον

Η συνεχώς αυξανόμενη χρήση ορυκτών καυσίμων, εκτός από την προβλεπόμενη εξάντληση των αποθεμάτων τους, παρουσιάζει και άλλα προβλήματα. Οι ρύποι που απελευθερώνονται κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων, έχουν σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον.

Το κυριότερο προϊόν της καύσης των ορυκτών καυσίμων είναι το διοξείδιο του άνθρακα CO_2 . Εκτιμήσεις προβλέπουν ότι οι εκπομπές CO_2 τα επόμενα χρόνια θα είναι διπλάσιες από τις αντίστοιχες πριν από δυο δεκαετίες (Σχήμα 1.4).



Σχήμα 1.4: Εκπομπές CO₂ ανά τύπο καυσίμου [1,2]

Καθώς το διοξείδιο του άνθρακα συμβάλλει στην ένταση του «φαινομένου του θερμοκηπίου», ο κίνδυνος της επικείμενης αύξησης της θερμοκρασίας του πλανήτη είναι πλέον ορατός.

Οι κυβερνήσεις πολλών χωρών, έχοντας κατανοήσει τις σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον από την αυξανόμενη εκπομπή αέριων ρύπων, έχουν ξεκινήσει προσπάθειες για τη μείωσή τους. Το 1997, συντάχθηκε το Πρωτόκολλο του Κυότο, το οποίο προέβλεπε την δέσμευση των χωρών που θα το επικύρωναν, για μείωση της εκπομπής των αερίων που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου κατά 5.2%, έως το 2012. Το Πρωτόκολλο τέθηκε τελικά σε εφαρμογή το Φεβρουάριο του 2005 ύστερα από την επικύρωσή του και από την Ρωσία. Παρότι η κίνηση αυτή κρίνεται ως θετική για τις προθέσεις πολλών χωρών να μειώσουν τις εκπομπές ρύπων, η πραγματικότητα δεν είναι τόσο θετική. Στο Σχήμα 1.5 παρατίθενται στατιστικά στοιχεία που αφορούν στις εκπομπές CO₂ σε Mt χωρών της Ευρωπαϊκής Κοινότητας, έως το 2005, αναφορικά με τον προβλεπόμενο στόχο, ύστερα από την επικύρωση του Πρωτοκόλλου του Κυότο. Όπως γίνεται φανερό, οι μισές περίπου χώρες βρίσκονται πάνω από το προβλεπόμενο όριο, ενώ εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι η εκπομπή ρύπων παρουσιάζει συνεχόμενη αύξηση από το 2003 έως το 2005, αν και θα περίμενε κανείς το αντίθετο.

EUROPEAN COMMUNITY COUNTRIES PERFORMING TOWARDS THEIR KYOTO GOALS					
COUNTRY	CO ₂ EMISSION IN MEGATON			KYOTO TARGET 2012	% OVER KYOTO TARGET
	2003	2004	2005		
LUXEMBOURG	11.3	12.8	12.7	9.14	38.95%
AUSTRIA	92.5	91.2	93.3	68.68	35.85%
SPAIN	407.4	425.2	440.6	332.79	32.40%
ITALY	577.3	580.5	582.2	485.83	19.84%
DENMARK	73.8	68.2	63.9	54.77	16.67%
PORTUGAL	83.7	84.6	85.5	78.15	12.28%
IRELAND	68.4	68.6	69.9	63.03	10.90%
SLOVENIA	19.7	19.9	20.3	18.6	9.14%
EU-15	4214.7	4227.2	4192	3925.11	6.80%
BELGIUM	147.6	147.6	143.8	135.87	5.84%
NETHERLANDS	215.4	218.4	212.1	201.45	5.28%
GERMANY	1024.4	1025	1001.5	971.67	3.07%
GREECE	137.2	137.6	139.2	138.82	0.27%
% UNDER KYOTO TARGET					
LATVIA	10.7	10.7	10.9	23.82	54.24%
LITHUANIA	16.7	21.1	22.6	48.86	51.77%
ESTONIA	21.2	21.2	20.7	39.23	47.23%
BULGARIA	NO DATA	68.9	69.8	121.5	42.55%
ROMANIA	NO DATA	160.1	153.7	259.9	40.86%
HUNGARY	83.3	79.5	80.5	114.89	29.93%
SLOVAKIA	51.1	49.5	48.7	67.36	27.70%
POLAND	382.5	396.7	399	531.34	24.91%
CZECH REPUBLIC	147.5	147.1	145.6	180.58	19.37%
SWEDEN	70.9	69.7	67	75.35	11.08%
FINLAND	85.4	81.2	69.3	71.1	2.63%
FRANCE	580.9	566.1	553.4	567.09	2.41%
UNITED KINGDOM	658	660.4	657.4	671.9	2.16%
MALTA	3.1	3.2	3.4	NO TARGET	NO TARGET
CYPRUS	9.2	9.9	9.9	NO TARGET	NO TARGET

Σχήμα 1.5: Εκπομπές CO₂ σε Mt των χωρών της Ευρωπαϊκής Κοινότητας [3]

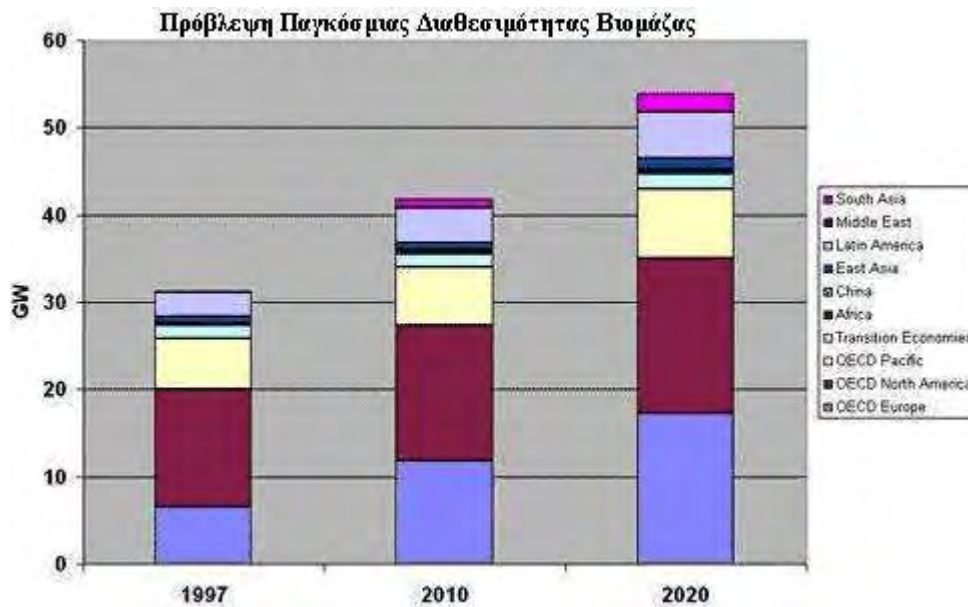
Παρ' όλες τις προσπάθειες, η επιβάρυνση του περιβάλλοντος λόγω της καύσης των ορυκτών καυσίμων συνεχίζεται και κρίνεται επιτακτική η υιοθέτηση μιας «καθαρής» τεχνολογίας παραγωγής ενέργειας.

1.4 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

Στην κατεύθυνση της απεξάρτησης από την χρήση ορυκτών καυσίμων, τις τελευταίες δεκαετίες η συμμετοχή των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) στη συνολική παραγωγή ενέργειας αυξάνεται συνεχώς. Αναφέρεται χαρακτηριστικά πως το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο ενέκρινε πρόσφατα ψήφισμα που προβλέπει την αύξηση του ποσοστού συμμετοχής των ΑΠΕ στην συνολική παραγωγή ενέργειας, από 12%, που ήταν ο στόχος για το 2010, σε 20% ως το 2020 [5]. Οι κυριότερες μορφές ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι η υδροενέργεια, η αιολική ενέργεια, η ηλιακή ενέργεια, η γεωθερμία και η βιοενέργεια, η ενέργεια δηλαδή που παράγεται από την επεξεργασία βιομάζας.

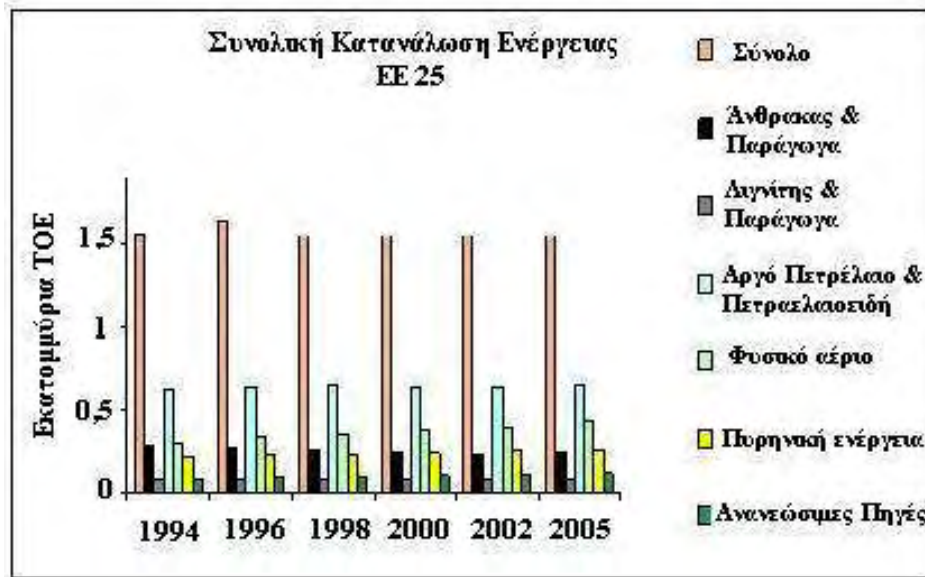
Παρά τον ήπιο χαρακτήρα των ΑΠΕ ως προς την επιβάρυνση του περιβάλλοντος, η συμμετοχή τους στην συνολική παραγωγή ενέργειας δεν είναι ακόμα αρκετά μεγάλη. Οι εκτεταμένες επεμβάσεις στο περιβάλλον για την κατασκευή της απαραίτητης υποδομής (υδροηλεκτρικά φράγματα, αιολικά πάρκα) και κυρίως το μεγάλο κόστος που απαιτείται για τις τεχνολογίες αυτές (π.χ.

φωτοβολταϊκά), την ίδια στιγμή που το κόστος των ορυκτών καυσίμων είναι σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα, είναι παράγοντες που δρουν ανασταλτικά στην διάδοση της χρήσης των ΑΠΕ. Στο Σχήμα 1.6 παρουσιάζεται η χρήση της βιομάζας παγκοσμίως από το 1997 έως σήμερα και γίνεται πρόβλεψη για τη μελλοντική χρήση της, έως το 2020 (σε GW). Όπως γίνεται φανερό, στις χώρες της Ευρώπης και της Βόρειας Αμερικής που ανήκουν στον Οργανισμό Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (OECD, Organization for Economic Co-Operation and Development) η χρήση της βιομάζας αυξάνεται και σχεδόν διπλασιάζεται έως το 2020. Αξίζει να σημειωθεί ότι στις χώρες της Νότιας Ασίας, όπου η χρήση της βιομάζας ήταν ανύπαρκτη το 1997, εμφανίζεται η χρήση το 2010, με καθαρά αυξητική τάση έως το 2020.



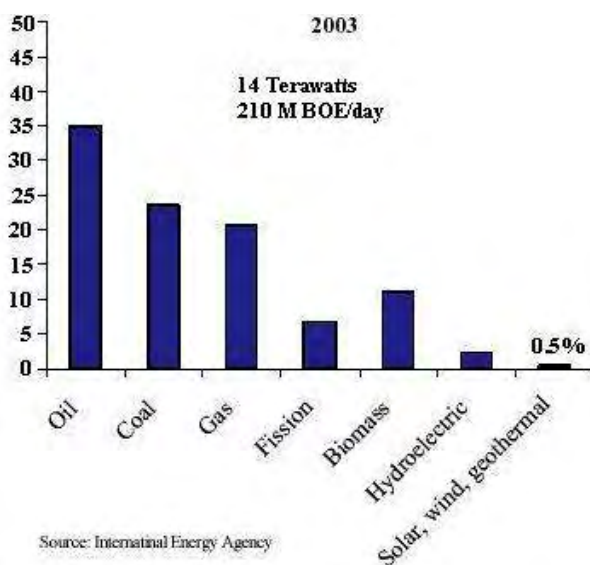
Σχήμα 1.6: Χρήση βιομάζας σε παγκόσμιο επίπεδο [4]

Σε ευρωπαϊκό επίπεδο, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας κατέχουν ακόμα μικρό ποσοστό στη συνολική κατανάλωση ενέργειας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.7. Έως το 2005 φαίνεται ότι τον κύριο ρόλο έχουν τα ορυκτά καύσιμα και κυρίως το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο και ακολουθεί η πυρηνική ενέργεια που κατέχει περίπου το ίδιο ποσοστό συμμετοχής με τον άνθρακα. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας κατέχουν το μικρότερο ποσοστό στη συνολική κατανάλωση.



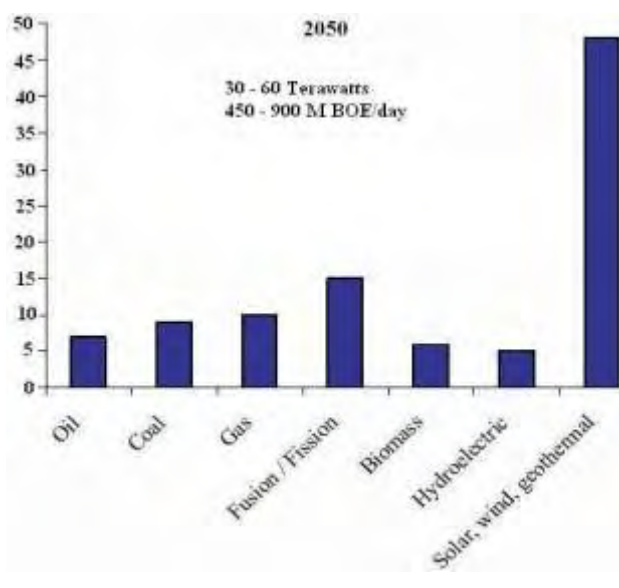
Σχήμα 1.7: Συνολική κατανάλωση ενέργειας στην Ευρωπαϊκή Ένωση

Στο Σχήμα 1.8 παρουσιάζεται η συνολική παραγωγή ενέργειας για το 2003 και το ποσοστό συμμετοχής της κάθε πηγής ενέργειας, ενώ στο Σχήμα 1.9 παρουσιάζεται ο στόχος για το 2050. Από τη σύγκριση προκύπτει ότι η συνολική παραγωγή ενέργειας θα είναι διπλάσια έως τετραπλάσια έως το 2050. Κύριος στόχος είναι η ηλιακή, η αιολική και η γεωθερμική ενέργεια, που συμμετέχουν με ποσοστό μόλις 0.5% το 2003, να πλησιάσουν το 50% το 2050, αντικαθιστώντας κατά κύριο λόγο τα ορυκτά καύσιμα. Σύμφωνα με το στόχο σημαντική θα είναι και η αύξηση της συμμετοχής της ενέργειας από πυρηνική σύντηξη, ενώ η συμμετοχή της βιομάζας παρουσιάζεται μικρότερη σε σύγκριση με το 2003.



Source: International Energy Agency

Σχήμα 1.8: Παραγωγή ενέργειας το 2003



Σχήμα 1.9: Στόχος για την παραγωγή ενέργειας έως το 2050

Κεφάλαιο 2

Οικονομία Υδρογόνου

2.1 Εισαγωγή

Παράλληλα με την αναζήτηση νέων πηγών ενέργειας, τα τελευταία χρόνια ολοένα και περισσότερο ενισχύεται η χρήση του υδρογόνου ως καυσίμου. Η χρήση του υδρογόνου σε συστήματα καύσης έχει ως μοναδικό προϊόν το καθαρό νερό, γεγονός που το καθιστά ως το πιο καθαρό καύσιμο με μηδενικές επιπτώσεις στο περιβάλλον από τη χρήση του. Επίσης, η υψηλή δραστηριότητά του και η δυνατότητα χρήσης του σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών κάνει πολλούς να το θεωρούν ως το καύσιμο του μέλλοντος. Η δυσκολία στην παραγωγή του υδρογόνου, όπως και τα ζητήματα ασφάλειας κατά την αποθήκευση και μεταφορά του, δεν έχουν επιτρέψει ακόμα την ευρεία διάδοση της χρήσης του υδρογόνου ως καυσίμου. Όμως, εξακολουθεί να αποτελεί την πιο πιθανή εναλλακτική λύση. Μάλιστα, η λεγόμενη «οικονομία υδρογόνου» έχει ήδη αρχίσει να εφαρμόζεται, καθώς η Ισλανδία προσπαθώντας να απεξαρτηθεί από τα ορυκτά καύσιμα στρέφει την οικονομία της προς την εκτεταμένη χρήση υδρογόνου ως πηγής ενέργειας. Στόχος της Ισλανδίας

είναι μέχρι το 2015 όλα τα μέσα μεταφοράς στην χώρα να κινούνται με υδρογόνο, όπως και ο μεγάλος αλιευτικός στόλος που διαθέτει (2500 πλοία) [6]. Η στροφή προς την οικονομία υδρογόνου, έστω και πιλοτικά, φαίνεται να έχει ξεκινήσει.

2.2 Πηγές υδρογόνου

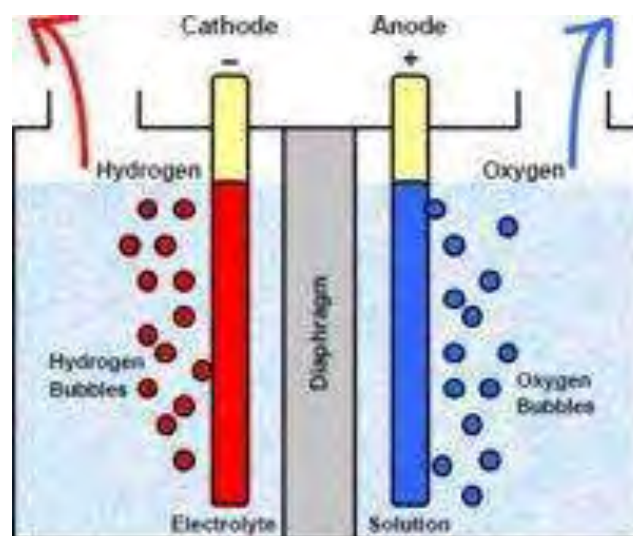
Παρά το γεγονός ότι το υδρογόνο είναι το πλέον διαδεδομένο στοιχείο στη φύση, δεν υπάρχει σε καθαρή μορφή. Οι πηγές του υδρογόνου είναι:

- Το νερό με ατομική σύσταση, % : 66% H, 33% O και 1% άλλα στοιχεία.
- Τα φυτά με ατομική σύσταση, % : 47.9 % H, 27.9 % C, 21.9 % O, 1.1 % N και 1.2 % άλλα στοιχεία.
- Τα ορυκτά καύσιμα – υδρογονάνθρακες, με ατομική σύσταση, % : 5 – 80 % H.

2.3 Παραγωγή υδρογόνου

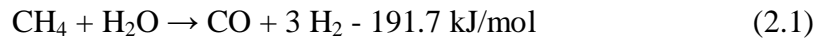
Οι κυριότεροι τρόποι παραγωγής υδρογόνου είναι:

➤ Η *ηλεκτρόλυση του νερού*. Η μέθοδος αυτή παραγωγής υδρογόνου κρίνεται ασύμφορη, καθώς η ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνεται είναι περισσότερο πολύτιμη από το υδρογόνο που παράγεται. Είναι όμως η πιο "καθαρή" μέθοδος παραγωγής υδρογόνου, αφού δεν επιβαρύνει το περιβάλλον με τοξικά παραπροϊόντα. Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια η ενέργεια που χρησιμοποιείται για την ηλεκτρόλυση προέρχεται κυρίως από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως η υδροενέργεια ή η ενέργεια από φωτοβολταϊκά συστήματα, με αποτέλεσμα η μέθοδος αυτή να γίνεται όλο και περισσότερο ανταγωνιστική.

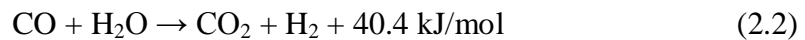


Σχήμα 2.1: Ηλεκτρόλυση του νερού [7]

➤ Η αναμόρφωση του φυσικού αερίου με υδρατμό. Η μέθοδος αυτή είναι η πλέον διαδεδομένη και χρησιμοποιείται για το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής υδρογόνου παγκοσμίως. Η απόδοση κυμαίνεται στο 80%, ενώ όταν χρησιμοποιούνται άλλοι υδρογονάνθρακες, ποικίλλει. Κατά τη μέθοδο αυτή παράγεται το αέριο σύνθεσης (syngas, μίγμα μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου), σύμφωνα με την αντίδραση:



Στη συνέχεια παράγεται υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση (water-gas shift reaction):



Σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι η εκπομπή ρύπων CO₂.

➤ Η αεριοποίηση – αναμόρφωση του άνθρακα. Στη μέθοδο αυτή ο άνθρακας υπόκειται σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας, με ατμό και συγκεκριμένη ποσότητα οξυγόνου. Κατ' αυτό τον τρόπο αυτό παράγεται το αέριο σύνθεσης (syngas, μίγμα μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου) και στη συνέχεια παράγεται υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα, όπως ακριβώς συμβαίνει και στη αναμόρφωση του φυσικού αερίου. Και στη μέθοδο αυτή οι εκπομπές CO₂ είναι σημαντικές, ενώ παράλληλα εξακολουθεί να υπάρχει η εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα.

➤ Η αεριοποίηση – αναμόρφωση της βιομάζας [8]. Στη μέθοδο αυτή η βιομάζα μετατρέπεται σε μίγμα υδρογόνου, μονοξειδίου του άνθρακα, διοξειδίου του άνθρακα και άλλων συστατικών, εφαρμόζοντας θερμότητα σε συνθήκες υψηλής πίεσης, παρουσία ατμού και ελεγχόμενης ποσότητας οξυγόνου. Στη συνέχεια το αέριο σύνθεσης που προκύπτει μετατρέπεται σε υδρογόνο και οξυγόνο και το υδρογόνο διαχωρίζεται με προσροφητές ή με ειδικές μεμβράνες. Καθώς η αεριοποίηση της βιομάζας είναι μια ενδόθερμη αντίδραση, η απαιτούμενη θερμότητα ενδέχεται να παρέχεται από την καύση ενός μέρους της βιομάζας με οξυγόνο ή από έμμεση θέρμανση.

➤ Η πυρόλυση της βιομάζας [8]. Η μέθοδος πυρόλυσης της βιομάζας είναι παρόμοια με αυτή της αεριοποίησης με τη διαφορά ότι η αντίδραση πραγματοποιείται απουσία οξυγόνου. Κατ' αυτό τον τρόπο παράγονται κάποιοι υδρογονάνθρακες ως

παραπροϊόντα και απαιτείται ένα επιπλέον στάδιο για τον καθαρισμό του αερίου σύνθεσης που προκύπτει. Στη συνέχεια προκύπτει το υδρογόνο με τρόπο όμοιο με αυτόν της μεθόδου αεριοποίησης.

➤ Η *αναμόρφωση υγρών καυσίμων* [6]. Η μέθοδος της αναμόρφωσης υγρών καυσίμων, όπως της αιθανόλης, για την παραγωγή υδρογόνου είναι παρόμοια με αυτή της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου. Το υγρό καύσιμο αντιδρά με ατμό σε υψηλή θερμοκρασία, παρουσία καταλύτη, για την παραγωγή ενός μίγματος αερίων που αποτελείται κατά κύριο λόγο από υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα. Στη συνέχεια παράγεται επιπλέον υδρογόνο μέσω της αντίδρασης του μονοξειδίου του άνθρακα με ατμό υψηλής θερμοκρασίας (water-gas shift reaction).

2.4 Αποθήκευση και διανομή υδρογόνου

Το υδρογόνο, σε σύγκριση με τους υδρογονάνθρακες, αποθηκεύεται και μεταφέρεται δύσκολα με την υπάρχουσα τεχνολογία. Στη συνέχεια εξετάζονται οι μέθοδοι αποθήκευσης του υδρογόνου:

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος αποθήκευσης του υδρογόνου είναι σε αέρια μορφή σε δοχεία πίεσης. Καθώς το υδρογόνο συμπεριφέρεται σχεδόν σαν ιδανικό αέριο σε συνθήκες περιβάλλοντος, ακολουθεί την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων. Η ποσότητα της ενέργειας που αποθηκεύεται με τη μορφή υδρογόνου μπορεί να υπολογιστεί ως η μεταβολή της ενθαλπίας όταν αυτό καταναλώνεται, π.χ. όταν αντιδρά με το οξυγόνο, προς σχηματισμό νερού. Η ενθαλπία της αντίδρασης του νερού είναι -285.8 kJ/mol [9]. Η ιδανική ογκομετρική πυκνότητα ενέργειας w_{vol} της αποθήκευσης του υδρογόνου, είναι ίση με:

$$w_{vol} = \frac{E}{V} = \frac{\Delta H \cdot P}{RT}$$

Από τη σχέση αυτή γίνεται φανερό ότι αυξάνοντας την πίεση ενός δοχείου πίεσης, αυξάνεται και η πυκνότητα της ενέργειας που μπορεί να αποθηκευτεί.

Τα προβλήματα αυτού του τρόπου αποθήκευσης σχετίζονται με τις δικλείδες ασφαλείας που επιβάλλεται να φέρουν τα δοχεία πίεσης σύμφωνα με τους κανονισμούς, το πάχος του υλικού που αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης και συνεπώς το βάρος του δοχείου πίεσης και τέλος το κόστος συμπίεσης του υδρογόνου.

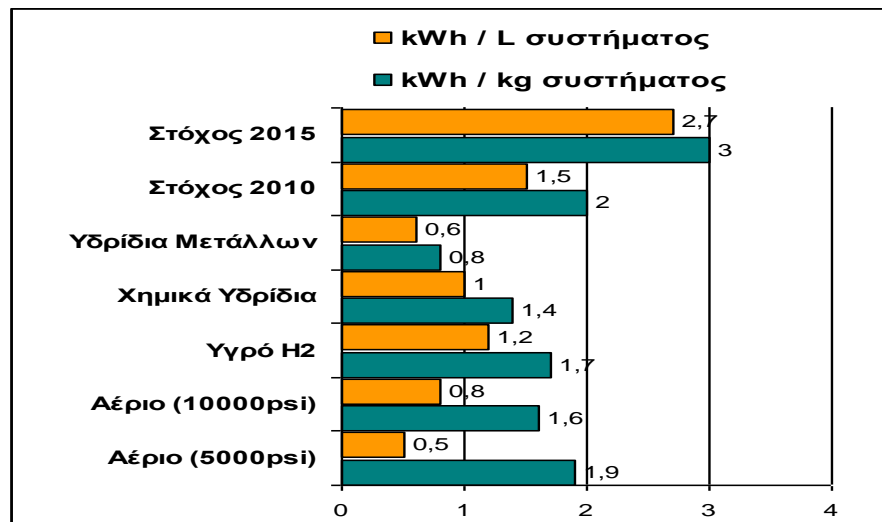
Ένας άλλος τρόπος αποθήκευσης του υδρογόνου σε αέρια μορφή είναι σε εγκαταστάσεις κάτω από την επιφάνεια του εδάφους [9]. Είναι ένας εύκολος και σχετικά φθηνός τρόπος αποθήκευσης για μεγάλες ποσότητες υδρογόνου. Υπάρχουν διαφόρων ειδών σπήλαια κατάλληλα για την αποθήκευση του υδρογόνου, όπως σπήλαια αλατιού, φυσικά σπήλαια, σπήλαια ορυχείων και δομές του υδροφόρου ορίζοντα. Για παράδειγμα, στην πόλη Kiel της Γερμανίας αποθηκεύεται αέριο που περιέχει 60 – 65% H₂ σε ένα σπήλαιο αερίου, σε βάθος 1330 m, από το 1971 [10, 11]. Η πίεση στα υπόγεια αυτά σπήλαια κυμαίνεται από 80 – 160 bar, επομένως η πυκνότητα ενέργειας είναι περίπου 250 – 465 kWh/m³ [12]. Στις δομές του υδροφόρου ορίζοντα μπορεί σαφώς να αποθηκευτεί μικρότερη πυκνότητα ενέργειας. Οι απώλειες που προκύπτουν κατά την αποθήκευση σε σπήλαια, κυμαίνονται από 1 – 3% του συνολικού όγκου, ετησίως [10, 12].

Ένας ακόμη τρόπος αποθήκευσης του υδρογόνου είναι σε υγρή μορφή. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε στη διαστημική τεχνολογία για πολλά χρόνια [13]. Οι κίνδυνοι κατά την αποθήκευση υδρογόνου σε υγρή μορφή είναι μικρότεροι από την περίπτωση αποθήκευσης σε δοχεία υπό πίεση. Παρ' όλα αυτά το υδρογόνο υγροποιείται στους 20.25K [9] και η υγροποίησή του συνεπάγεται ένα μεγάλο κόστος. Επιπλέον, οι τεχνικές μόνωσης των δοχείων αποθήκευσης είναι ιδιαίτερα εξεζητημένες. Εάν η μόνωση αποτύχει, σχηματίζεται πάγος στη δεξαμενή αποθήκευσης και συνεισφέρει στην ταχύτερη διάβρωσή της. Τέλος, ακόμα και αν επιλυθούν όλα τα παραπάνω θέματα που αφορούν στην αποθήκευση υδρογόνου σε υγρή μορφή, παραμένει το πρόβλημα της ενεργειακής πυκνότητας. Το υγρό υδρογόνο έχει μικρότερη ενεργειακή πυκνότητα κατ' όγκο από τα κάυσιμα υδρογονανθράκων, όπως η βενζίνη. Για παράδειγμα υπάρχει περίπου 64% περισσότερο υδρογόνο σε ένα λίτρο βενζίνης (116g υδρογόνου) από ότι σε ένα λίτρο υγρού υδρογόνου (71g υδρογόνου) [14].

Ένας τελευταίος τρόπος αποθήκευσης του υδρογόνου είναι με τη μορφή υδριδίων μετάλλων [14]. Κάποια από αυτά είναι σε υγρή μορφή και τροφοδοτούνται εύκολα σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος, ενώ άλλα είναι σε στερεή μορφή και μπορούν να μετατραπούν και σε πελέτες. Τα προτεινόμενα υδρίδια μετάλλων για την οικονομία υδρογόνου είναι απλά υδρίδια του μαγνησίου ή μετάλλων μετάβασης και σύνθετα μεταλλικά υδρίδια που περιέχουν συνήθως νάτριο, λίθιο ή ασβέστιο και αργίλιο ή βόριο. Αυτά τα υλικά έχουν καλή ενεργειακή πυκνότητα κατ' όγκο, αν και συνήθως η ενεργειακή τους πυκνότητα κατά βάρος είναι μικρότερη από αυτή των

κυρίαρχων καυσίμων υδρογονανθράκων. Επιπλέον, πολύ συχνά απαιτούνται μεγάλες θερμοκρασίες για την απελευθέρωση του περιεχόμενου υδρογόνου.

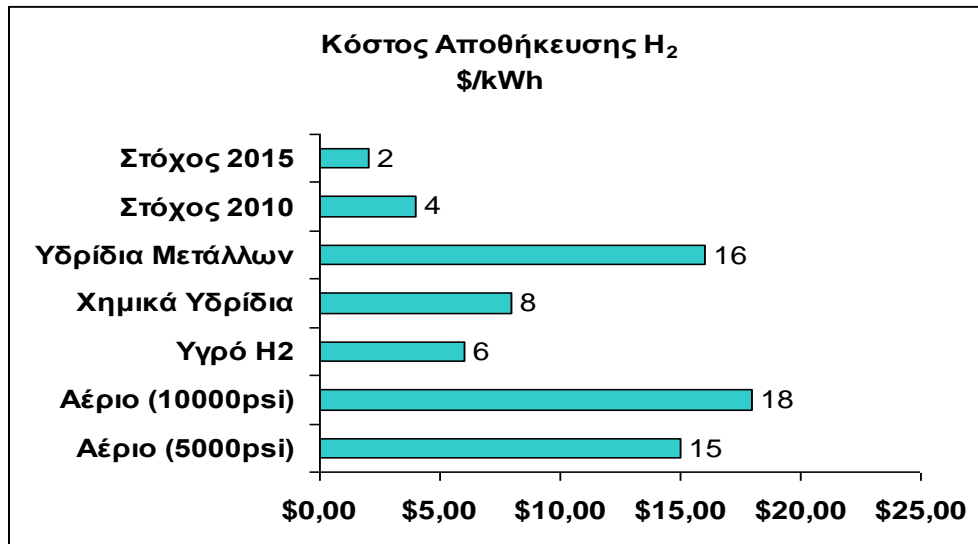
Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζεται η ενεργειακή πυκνότητα κατά την αποθήκευση του υδρογόνου σε kWh/l και σε kWh/kg, ανάλογα με την τεχνολογία αποθήκευσης που χρησιμοποιείται. Επιπλέον, φαίνεται ο στόχος που έχει τεθεί για το 2010 και το 2016, αντίστοιχα.



Σχήμα 2.2: Ενεργειακή πυκνότητα κατά την αποθήκευση υδρογόνου [15]

Γίνεται φανερό ότι με την υπάρχουσα τεχνολογία μόνο η αποθήκευση του υδρογόνου σε αέρια μορφή και πίεση 5000 psi προσεγγίζει το στόχο του 2010 και μόνο όσον αφορά στην ενεργειακή πυκνότητα σε kWh/l. Όταν το υδρογόνο αποθηκεύεται σε υγρή μορφή, με τα σημερινά δεδομένα, προσεγγίζει το στόχο του 2010 όσον αφορά στην ενεργειακή πυκνότητα κατά βάρος. Οι υπόλοιπες τεχνολογίες απέχουν πολύ από τους στόχους που έχουν τεθεί.

Στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζεται το κόστος αποθήκευσης του υδρογόνου σε \$/kWh, ανάλογα με τις τεχνολογίες αποθήκευσης και οι στόχοι που έχουν τεθεί για το 2010 και το 2016. Όπως γίνεται φανερό, με τις υπάρχουσες τεχνολογίες το κόστος αποθήκευσης του υδρογόνου είναι ιδιαίτερα υψηλό. Μόνο το κόστος αποθήκευσης του υδρογόνου σε υγρή μορφή προσεγγίζει το στόχο του 2010, ενώ το κόστος σε όλες τις τεχνολογίες είναι πολύ μακριά από το στόχο του 2016.



Σχήμα 2.3: Κόστος αποθήκευσης υδρογόνου [15]

Όσον αφορά στη διανομή του υδρογόνου, αυτή μπορεί να γίνει με αγωγούς και ένα δίκτυο μεταφοράς, ανάλογο με αυτό της μεταφοράς του φυσικού αερίου, που θα υπόκειται σε κατάλληλους κανονισμούς. Σε μικρότερες ποσότητες η μεταφορά του υδρογόνου μπορεί να λάβει χώρα με οχήματα, σε υγρή ή αέρια μορφή. Στο Σχήμα 2.4 παρατίθεται ενδεικτικά ένα υποθετικό δίκτυο διανομής υδρογόνου.



Σχήμα 2.4: Δίκτυο διανομής υδρογόνου [16]

2.5 Χρήση του υδρογόνου

Η χημική ενέργεια που περιέχεται στο υδρογόνο μπορεί να μετατραπεί σε πιο ωφέλιμες μορφές ενέργειας με τους ακόλουθους τρόπους:

➤ Καύση σε μηχανές εσωτερικής καύσης [17]

Το υδρογόνο παρουσιάζει μεγάλο εύρος ικανότητας ανάφλεξης σε σχέση με τα υπόλοιπα καύσιμα. Αυτό σημαίνει ότι η καύση του σε μία μηχανή εσωτερικής καύσης μπορεί να γίνει με μίγμα καυσίμου – αέρα σε αναλογία ακόμα και μικρότερη από τη στοιχειομετρική. Αυτό συνεπάγεται μεγαλύτερη οικονομία καυσίμου, χαμηλότερη θερμοκρασία καύσης και χαμηλότερους ρύπους, όπως τα οξείδια του αζώτου (NO_x). Υπάρχει όμως περιορισμός στο κατώτερο όριο συμμετοχής του υδρογόνου στο μίγμα καυσίμου – αέρα, καθώς ελαττώνεται η απόδοση ισχύος.

Ο στοιχειομετρικός λόγος αέρα – καυσίμου (A/F) για το υδρογόνο είναι 34.33:1 κατά βάρος και 2.4:1 κατ' όγκο. Σε σύγκριση με τη βενζίνη όπου ο λόγος αέρα – καυσίμου είναι 14.7:1 κατά βάρος, γίνεται φανερό ότι απαιτείται πολύ μεγαλύτερη ποσότητα υδρογόνου για τη στοιχειομετρική καύση.

Μια μηχανή εσωτερικής καύσης που λειτουργεί με υδρογόνο παρουσιάζει απόδοση ισχύος μεγαλύτερη κατά 15% περίπου από μια μηχανή που λειτουργεί με βενζίνη, μόνο όταν το υδρογόνο και ο αέρας αναμειγνύονται αφού κλείσει η βαλβίδα εισόδου και ο θάλαμος έχει ήδη 100% αέρα. Στην αντίθετη περίπτωση παρουσιάζει μειωμένη απόδοση κατά 15%.

➤ Παραγωγή υδρατμού με καύση υδρογόνου και οξυγόνου

Ο υδρατμός παράγεται με απόδοση σχεδόν 100% και μπορεί έπειτα να χρησιμοποιηθεί σε μονάδες παραγωγής ισχύος με υδρατμοστρόβιλο (κύκλος ισχύος Rankine).

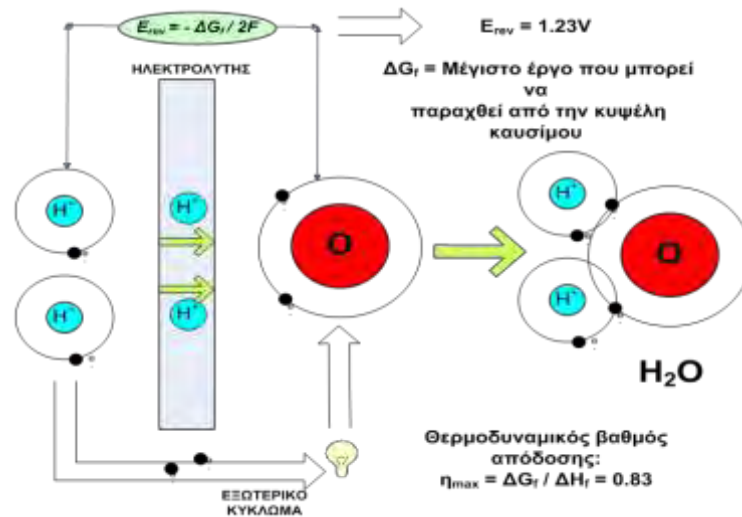
➤ Καταλυτική καύση με οξυγόνο

Η καταλυτική καύση με οξυγόνο λαμβάνει χώρα παρουσία κατάλληλων καταλυτών σε θερμοκρασίες σημαντικά χαμηλότερες από την περίπτωση καύσης με φλόγα.

➤ Ηλεκτροχημική Μετατροπή

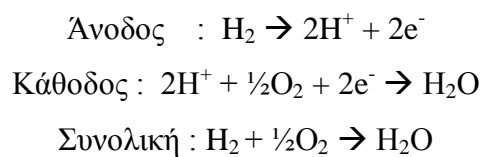
Η ηλεκτροχημική μετατροπή του υδρογόνου πραγματοποιείται σε *κυψελίδες καυσίμου*. Κατά την ηλεκτροχημική μετατροπή η χημική ενέργεια του υδρογόνου μετατρέπεται σε ηλεκτρική, χωρίς το ενδιάμεσο στάδιο της παραγωγής θερμότητας.

Μια κυψελίδα καυσίμου που λειτουργεί με υδρογόνο εικονίζεται στο Σχήμα 2.5. Η άνοδος τροφοδοτείται με υδρογόνο (καύσιμο) και η κάθοδος με οξυγόνο (οξειδωτικό). Το υδρογόνο στην άνοδο όπου διασπάται σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Τα πρωτόνια μέσω του ηλεκτρολύτη φτάνουν στην κάθοδο, ενώ τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω εξωτερικού κυκλώματος και φτάνουν και αυτά στην κάθοδο, όπου σχηματίζεται νερό.



Σχήμα 2.5: Κυψελίδα καυσίμου που λειτουργεί με υδρογόνο

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην άνοδο και στην κάθοδο, καθώς και η συνολική αντίδραση είναι:



Υπάρχουν διάφοροι τύποι κυψελίδων καυσίμου, που λειτουργούν σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και έχουν αποδόσεις από 40 – 60%. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των τύπων κυψελίδων καυσίμου συνοψίζονται στον Πίνακα 2.1.

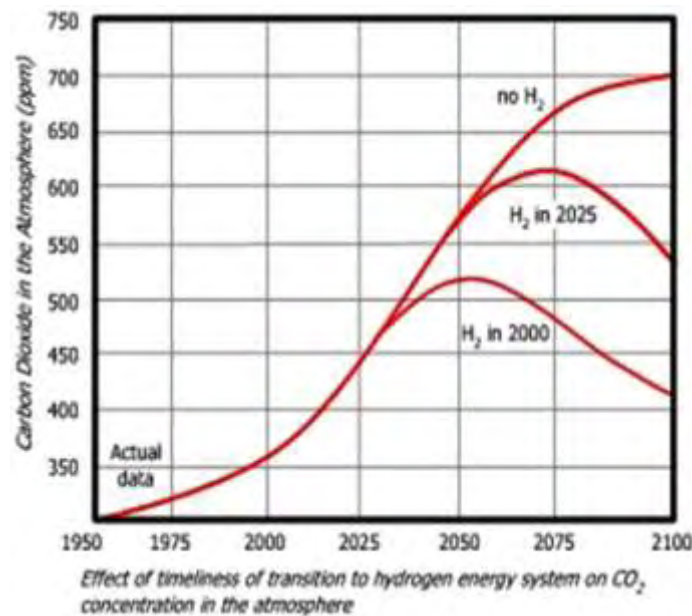
2.6 Μετάβαση σε ενεργειακά συστήματα με βάση το υδρογόνο

Η μετάβαση σε ενεργειακά συστήματα που βασίζονται στη χρήση του υδρογόνου αποδίδει πολύ σημαντικά οφέλη στον τομέα του περιβάλλοντος και της οικονομίας. Στο Σχήμα 2.6 παρουσιάζονται τρία σενάρια που αφορούν στην

επίδραση αυτή σε σχέση με τις εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα.

Πίνακας 2.1: Τύποι κελιών καυσίμου με τα αντίστοιχα κύρια χαρακτηριστικά τους [18, 19, 20]

Τύπος	Ηλεκτρολύτης	Καύσιμο	Οξειδωτικό	Κινοούμενο ίόν	T (°C)	P (atm)	Όριο δηλητηρίασης	Απόδοση (%)
AFC	υγρό KOH	H ₂	O ₂ αέρας	OH ⁻	70-250	1-10	Μηδενικό CO ₂ CO, S	50-55
PAFC	H ₃ PO ₄	H ₂	O ₂ αέρας	H ⁺	150-220	1-8	< 1-2% CO < 50 ppm S	40-50
PEM	Θεϊκά πολυμερή (Nafion™)	H ₂ αλκοόλες	O ₂ αέρας	(H ₂ O) _n H ⁺	70-120	1-5	< 50 ppm CO Μηδενικό S	40-50
MCFC	(Na, K) ₂ CO ₃	υδρογ/ακες CO H ₂	CO ₂ /O ₂ αέρας	CO ₃ ²⁻	500-700	1-3	< ppm S	50-60
SOFC	(Zr, Y)O _{2-δ}	υδρογ/ακες CO H ₂	O ₂ αέρας	O ²⁻	600-1000	1	< 10-100 ppm S	45-60

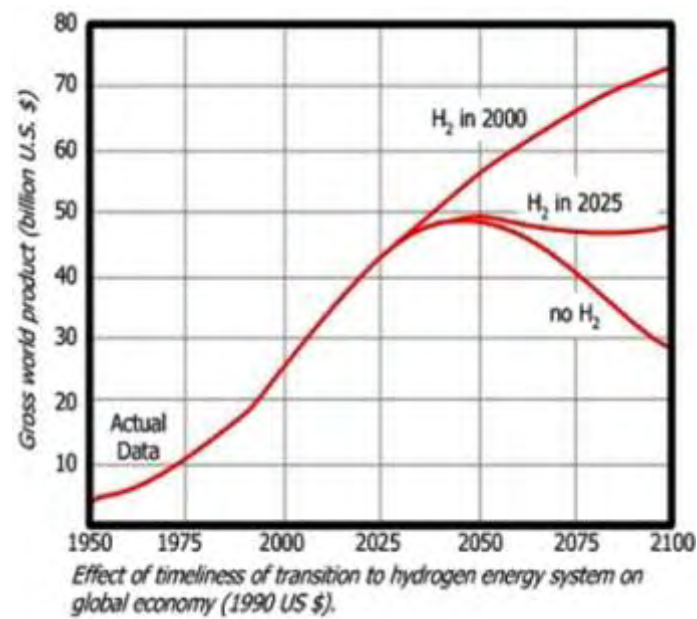


Σχήμα 2.6: Επίδραση της μετάβασης σε ενεργειακά συστήματα με βάση το υδρογόνο, στις εκπομπές CO₂

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.6 αν η μετάβαση έχει ξεκινήσει το 2000, οι ρύποι εξακολουθούν να αυξάνονται έως το 2050 και από εκεί και έπειτα ξεκινάει η μείωσή τους. Στην περίπτωση που η μετάβαση ξεκινήσει το 2025, η αύξηση των εκπομπών

του CO₂ είναι σαφώς μεγαλύτερη και ακόμα και όταν αυτές αρχίσουν να ελαττώνονται θα βρίσκονται κατά πολύ πιο πάνω από τις τιμές του προηγούμενου σεναρίου. Στο χειρίστο σενάριο της μη μετάβασης σε τέτοια συστήματα διαφαίνεται κατακόρυφη αύξηση των ρύπων με δραματικές για το περιβάλλον συνέπειες.

Στο Σχήμα 2.7 παρουσιάζονται τρία σενάρια που αφορούν στην επίδραση της μετάβασης σε ενεργειακά συστήματα βασισμένα στο υδρογόνο σε σχέση με το παγκόσμιο ακαθάριστο προϊόν (σε δις \$).



Σχήμα 2.7: Επίδραση της μετάβασης σε ενεργειακά συστήματα με βάση το υδρογόνο, στο παγκόσμιο ακαθάριστο προϊόν

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.7 αν η μετάβαση έχει ξεκινήσει το 2000, το παγκόσμιο ακαθάριστο προϊόν ακολουθεί συνεχώς αύξουσα πορεία και ξεπερνά τα 70 δις δολάρια το 2100. Στην περίπτωση που η μετάβαση ξεκινήσει το 2025, η πορεία προβλέπεται αυξητική έως το 2050 και έπειτα μειώνεται και παραμένει σταθερά στο επίπεδο των 50 δις δολαρίων έως το 2100. Στο χειρίστο σενάριο της μη μετάβασης σε τέτοια συστήματα διαφαίνεται κατακόρυφη μείωση του παγκόσμιου ακαθάριστου προϊόντος από το 2050 και έπειτα, έως το επίπεδο των 30 δις δολαρίων το 2100.

Γίνεται λοιπόν φανερή η ανάγκη της μετάβασης σε ενεργειακά συστήματα που έχουν ως βάση το υδρογόνο, τόσο για την προστασία του περιβάλλοντος, όσο και για την ισορροπία της παγκόσμιας οικονομίας.

2.7 Ελληνική Πλατφόρμα Υδρογόνου & Κυψελών Καυσίμου [21]

Καθώς το υδρογόνο εκτιμάται ότι θα αποτελέσει έναν από τους βασικούς ενεργειακούς φορείς του μέλλοντος, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έχει ορίσει σαν θέμα πρώτης προτεραιότητας την Έρευνα & Ανάπτυξη στο χώρο των Τεχνολογιών Υδρογόνου και Κυψελών Καυσίμου.

Στο διεθνές ανταγωνιστικό περιβάλλον, η Ελλάδα μπορεί να αναλάβει πρωταγωνιστικό ρόλο δεδομένου ότι, τμήματα του εξοπλισμού για την παραγωγή, αποθήκευση και χρήση του υδρογόνου θα μπορούσαν να κατασκευαστούν στην χώρα μας. Επιπλέον, εκτιμάται ότι στην "εποχή του υδρογόνου" η Ελλάδα θα μπορεί να παίξει έναν σημαντικό ρόλο σαν προμηθευτής του καυσίμου αυτού, μια και είναι προικισμένη με πλούσιο δυναμικό ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

Προς αυτή την κατεύθυνση δημιουργήθηκε την τελευταία διετία η Ελληνική Τεχνολογική Πλατφόρμα Υδρογόνου και Κυψελών Καυσίμου, με συμμετοχή ακαδημαϊκών, ερευνητικών φορέων και επιχειρήσεων και σε συνεργασία με το Υπουργείο Ανάπτυξης και την Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας, με βασικό σκοπό την προώθηση της Οικονομίας Υδρογόνου στη χώρα, έτσι ώστε να συνεισφέρει στη βιώσιμη ανάπτυξη της Ελλάδας μέσω των παρακάτω ενεργειών:

- **Καθορισμό Οδικού Χάρτη (Roadmap)** για την ανάπτυξη και χρήση τεχνολογιών Υδρογόνου και των Κυψελών Καυσίμου στην Ελλάδα με χρονικό ορίζοντα το 2050.
- **Λεπτομερή καθορισμό των θεμάτων Έρευνας και Ανάπτυξης** που πρέπει να υλοποιηθούν σε εθνικό επίπεδο προκειμένου να υποστηριχθούν οι δράσεις που περιγράφονται στον οδικό χάρτη.
- **Εξασφάλιση της υποστήριξης της Πολιτείας** σε θέματα στρατηγικής για την ανάπτυξη της σχετικής αγοράς, ώστε να αξιοποιηθούν τα αποτελέσματα της ερευνητικής προσπάθειας.
- **Συντονισμό των προσπαθειών**, διασφαλίζοντας τη συνέργια και συμπληρωματικότητα των ερευνητικών φορέων και των δυνάμεων της αγοράς.

Σκοπός του Ελληνικού Οδικού Χάρτη, ο οποίος παραδόθηκε στο Υπουργείο Ανάπτυξης και τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας τον Απρίλιο του 2007, είναι να εξειδικεύσει την αλληλουχία των δράσεων που πρέπει να υποστηριχτούν ώστε να μεγιστοποιηθεί η Ελληνική Συμμετοχή στην εξελισσόμενη

και αναπτυσσόμενη αγορά των τεχνολογιών Υδρογόνου. Τα βασικά ορόσημα επιτυχούς ένταξης των τεχνολογιών υδρογόνου στο ενεργειακό σύστημα αποτελούν:

- Η **ανάπτυξη των τεχνολογιών υδρογόνου**, που περιλαμβάνει τους τομείς της παραγωγής, της μεταφοράς – αποθήκευσης - διανομής καθώς και της τελικής χρήσης του, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται ο υψηλός βαθμός ενεργειακής απόδοσης και περιβαλλοντικής επίδοσης, η αξιοπιστία και η μεγάλη διάρκεια λειτουργίας.
- Η **οικονομική βιωσιμότητα του υδρογόνου** με την επίτευξη ανταγωνιστικού κόστους ως προς τις σύγχρονες συμβατικές και εναλλακτικές τεχνολογικές επιλογές. Θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα των τεχνολογιών υδρογόνου και τα επιπρόσθετα κόστη αποφυγής ρύπανσης που απαιτούνται από τις συμβατικές τεχνολογίες.
- Ο **συνδυασμός τεχνολογιών υδρογόνου με ΑΠΕ**, οι οποίες έχουν στοχαστικό χαρακτήρα, παρέχοντας τη δυνατότητα αποθήκευσης της πλεονάζουσας ενέργειας από εγκαταστάσεις ΑΠΕ σε μορφή υδρογόνου, εξασφαλίζοντας εγγυημένη παροχή ισχύος και συμβάλλοντας στην ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού και την αειφόρο ανάπτυξη. Η ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων Υδρογόνου – ΑΠΕ, θα συμβάλλει στη βέλτιστη κάλυψη φορτίου και την αύξηση του βαθμού απόδοσης του ενεργειακού συστήματος.
- Η **ένταξη του υδρογόνου στον τομέα των μεταφορών** οδηγώντας σε φιλικότερες προς το περιβάλλον τεχνολογίες και στην βελτίωση της ποιότητας ζωής, καθώς το Υδρογόνο παραγόμενο από ΑΠΕ θα αποτελέσει τον ενεργειακό φορέα που θα επιτρέψει τη διεύδυση και άλλων ΑΠΕ (ηλιακής, αιολικής, υδροηλεκτρικής, γεωθερμίας) εκτός των βιοκαυσίμων στις μεταφορές.
- Η ανάπτυξη του κανονιστικού πλαισίου και των τεχνολογικών απαιτήσεων για την **ασφαλή χρήση του υδρογόνου**. Η ενημέρωση του κοινού και η εκπαίδευση θα συμβάλλουν στην ασφαλή ένταξη του υδρογόνου στον ενεργειακό τομέα.

2.9 Ελληνικό νησί υδρογόνου

Η Ελλάδα βασιζόμενη κυρίως στο ερευνητικό και ακαδημαϊκό δυναμικό της έχει καταφέρει να συμβάλει στην ανάπτυξη ευρωπαϊκής τεχνογνωσίας, υλικών και προϊόντων στον χώρο του υδρογόνου και των κυψελών καυσίμου. Εξαιτίας αυτής της δραστηριότητας έχει κινηθεί και το ενδιαφέρον της Πολιτείας, καθώς πρόσφατα (Μάρτιος 2006) ο υπουργός Ανάπτυξης δήλωσε πως το ΥΠΑΝ είναι ανοικτό για τη χάραξη εθνικής στρατηγικής στον τομέα, ώστε "η Ελλάδα να μην χάσει το τρένο του

υδρογόνου", με σκοπό τη δημιουργία νέων θέσεων εργασίας στην έρευνα και στην κατασκευή εξοπλισμού, συμβάλλοντας στην απεξάρτηση της χώρας από εισαγόμενα καύσιμα και την προστασία του περιβάλλοντος.

Όσον αφορά στην έρευνα που συντελείται στον τομέα από ελληνικά ερευνητικά κέντρα, πανεπιστήμια ή επιχειρήσεις, αυτή είχε προϋπολογισμό περίπου 5,5 εκατ. ευρώ την περίοδο 2002-2005, αποτελούμενο κυρίως από κονδύλια της Επιτροπής (3,1 εκατ.), εθνική συμμετοχή (1,5 εκατ.), χρηματοδότηση από την ΓΓΕΤ (0,7 εκατ.), από το υπουργείο Παιδείας (0,2 εκατ.) και τη βιομηχανία (0,04 εκατ.).

Πέρα από τη βασική έρευνα, κρίνεται απαραίτητη η δημιουργία στοχευμένων έργων για την ανάπτυξη ελληνικών προϊόντων, καθώς και έργων που θα αποτελέσουν "φάρους", όπου οι τεχνολογίες αυτές θα μπορούσαν να δοκιμαστούν, επιδειχθούν, σε ευρεία κλίμακα. Ένα τέτοιο έργο θα μπορούσε να είναι το "Ελληνικό Νησί Υδρογόνου", καθώς τα μη-διασυνδεδεμένα νησιά της χώρας μας έχουν υψηλό κόστος ενέργειας και οι λύσεις του υδρογόνου θα γίνουν νωρίτερα οικονομικά βιώσιμες.

Τα χαρακτηριστικά του νησιού που θα αποτελέσει το Ελληνικό Νησί Υδρογόνου είναι:

- Πληθυσμός έως 5,000 κάτοικοι.
- Εγκατεστημένη ισχύς έως 10Mwe.
- Καλό δυναμικό σε ΑΠΕ (αιολικό, ηλιακό, γεωθερμία).
- Οικονομική δραστηριότητα πέραν του τουρισμού.
- Τοπικές αρχές ευαισθητοποιημένες σε θέματα ενέργειας /περιβάλλοντος.

Το νησί που πληρεί τα χαρακτηριστικά αυτά και αποτελεί την προτεινόμενη επιλογή είναι η Μήλος. Στους στόχους της δημιουργίας του νησιού υδρογόνου εντάσσεται η κάλυψη της ζήτησης ηλεκτρικής ενέργειας κατά 10%, η κάλυψη του 5% των αναγκών σε θέρμανση και του 5% των μεταφορών.

Η παραγωγή του υδρογόνου προβλέπεται να γίνει σε υπάρχουσες και νέες εγκαταστάσεις ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και θα εγκατασταθούν επιπλέον 3MW μονάδων ηλεκτρόλυσης ή αναμόρφωσης με δυνατότητα παραγωγής 1.600.000 Nm³ H₂ ανά έτος.

Η αποθήκευση του υδρογόνου θα είναι σε αέρια μορφή, σε πίεση 16 και 200bar. Η διανομή του θα γίνεται μέσω δικτύου που θα περιλαμβάνει τα λεγόμενα "υδρογονάδικα", κατ' αντιστοιχία με τους σταθμούς ανεφοδιασμού βενζίνης.

Επιπλέον, προβλέπονται εγκαταστάσεις 3MW ανανεώσιμων πηγών ενέργειας που θα περιλαμβάνουν αιολικά και φωτοβολταϊκά πάρκα, ενέργεια από γεωθερμία και βιοαέριο από ΧΥΤΑ. Τέλος, προβλέπονται εγκαταστάσεις 500kW με κυψελίδες καυσίμου που θα λειτουργούν με H₂ ή βιοκαύσιμα και θα χρησιμοποιηθούν για σταθερές εφαρμογές.

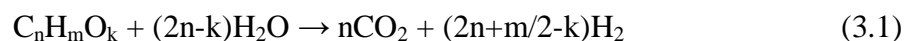
Με τη δημιουργία του "Ελληνικού Νησιού Υδρογόνου" θα καταστεί δυνατή η εφαρμογή και η επίδειξη των τεχνολογιών που αναπτύσσονται στην Ελλάδα. Αποτελεί ένα έργο που ξεχωρίζει και μπορεί να συναγωνιστεί τις προτάσεις από Ευρωπαϊκές πόλεις.

Κεφάλαιο 3

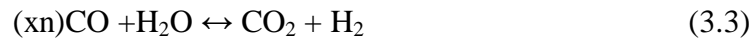
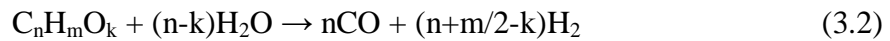
Καταλυτική Αναμόρφωση Αιθανόλης με Υδρατμό

3.1 Εισαγωγή στην αντίδραση αναμόρφωσης καυσίμου με ατμό

Η αντίδραση της αναμόρφωσης με ατμό μιας οποιασδήποτε οργανικής ένωσης, οξυγονούχας ή μη, είναι η αντίδρασή της με ατμό, προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου, σύμφωνα με τη στοιχειομετρία:



Η αντίδραση αυτή προέρχεται από το άθροισμα των δύο παρακάτω αντιδράσεων:



δηλαδή της αναμόρφωσης της ένωσης προς CO και H₂ και της αντίδρασης μετατόπισης του μονοξειδίου του άνθρακα με ατμό. Γενικά, η αντίδραση αναμόρφωσης είναι μια ισχυρά ενδόθερμη διεργασία που ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Κύριος στόχος της είναι η μέγιστη παραγωγή υδρογόνου, που προέρχεται τόσο από την προς αναμόρφωση ένωση, όσο και από τον ατμό που συμμετέχει στην αντίδραση. Η αντίδραση της αναμόρφωσης έχει εφαρμογές στη χημική βιομηχανία, κυρίως στη διεργασία σύνθεσης της αμμωνίας, της μεθανόλης και των οξο-αλκοολών, αλλά και στην παραγωγή αερίου σύνθεσης [22, 23].

Η αναμόρφωση με ατμό είναι μια σχετικά παλιά διεργασία που εφαρμόζεται και εμπορικά. Η πρώτη μονάδα αναμόρφωσης άρχισε να λειτουργεί εμπορικά το 1930 στο New Jersey των Η.Π.Α. από τη Standard Oil, χρησιμοποιώντας ελαφρά αλκάνια στην τροφοδοσία, ενώ αργότερα λειτούργησε παρόμοια μονάδα στο Billingham της Μ. Βρετανίας από την ICI [24-26]. Η ίδια εταιρεία δημιούργησε το 1959 τον πρώτο αναμορφωτή εμπορικής κλίμακας που είχε τη δυνατότητα να λειτουργεί σε υψηλές πιέσεις. Οι διεργασίες αναμόρφωσης που αναπτύχθηκαν περισσότερο, ήταν του μεθανίου στις Η.Π.Α. λόγω της διαθεσιμότητας του φυσικού αερίου, και της νάφθας στην Ευρώπη. Αργότερα, με την ανακάλυψη των κοιτασμάτων του φυσικού αερίου στην Ολλανδία και τη Βόρεια θάλασσα, έγινε στροφή προς το μεθάνιο και στη Γηραιά Ήπειρο. Κατά συνέπεια, οι διεργασίες αναμόρφωσης που κατά κύριο λόγο έχουν αναπτυχθεί, είναι του μεθανίου και της νάφθας και έχουν σχεδιαστεί εμπορικοί καταλύτες για τις συγκεκριμένες πρώτες ύλες τροφοδοσίας.

Τα τελευταία χρόνια, με το ενδιαφέρον που υπάρχει για την παραγωγή υδρογόνου ως ανανεώσιμου καυσίμου, η αναμόρφωση έχει αναδειχθεί στην κύρια αντίδραση για την παραγωγή του από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως η βιομάζα, λαμβάνοντας κυρίαρχη θέση στον τομέα της περιβαλλοντικής κατάλυσης (environmental catalysis). Η συγκεκριμένη αντίδραση χρησιμοποιείται επειδή θεωρείται η πιο οικονομική αλλά και η πιο αποδοτική διεργασία παραγωγής υδρογόνου. Διεργασίες που έχουν προταθεί και μελετηθεί είναι η αναμόρφωση διάφορων βιοκαυσίμων, όπως η βιοαιθανόλη, το βιοαέριο αλλά και το βιοντίζελ [27, 28]. Επιπλέον, έχουν προταθεί και διάφορες άλλες παραλλαγές της αντίδρασης αναμόρφωσης που έχουν ως σκοπό τη μείωση της ποσότητας της απαιτούμενης

ενέργειας, όπως η διεργασία της αυτόθερμης αναμόρφωσης [29], κατά την οποία ποσότητα οξυγόνου εισέρχεται στον αντιδραστήρα με σκοπό την καύση μέρους του καυσίμου για την παραγωγή της απαιτούμενης από την αντίδραση αναμόρφωσης, θερμότητας.

3.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Σήμερα, το ενδιαφέρον εστιάζεται στην παραγωγή υδρογόνου με καταλυτική αναμόρφωση υδρογονανθράκων ή αλκοολών [30]. Πιο συγκεκριμένα, οι αλκοόλες είναι υψηλά υποσχόμενα καύσιμα εξαιτίας της ευκολίας με την οποία διασπώνται παρουσία νερού, παράγοντας μίγματα πλούσια σε υδρογόνο. Ανάμεσα στις αλκοόλες, η βιοαιθανόλη πλεονεκτεί, καθώς μπορεί να παραχθεί εύκολα από ανανεώσιμες πηγές [31] και έχει μεγάλη σχετικά περιεκτικότητα σε υδρογόνο. Η δυνατότητα παραγωγής υδρογόνου από αιθανόλη μέσω της διεργασίας της αναμόρφωσης με υδρατμό έχει μελετηθεί θεωρητικά [32-36] και υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός εργασιών [37-54] με πειραματικά αποτελέσματα όσον αφορά στην κατάλυση της εν λόγω αντίδρασης.

Η διάσπαση της αιθανόλης προς CO_x και H_2 μελετήθηκε από τους Freni *et al.* [40, 41, 51, 52] παρουσία ευγενών μετάλλων και μεταλλικών οξειδίων υποστηριζόμενα από Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 και MgO . Τα πλούσια σε υδρογόνο μίγματα που παρήχθησαν, χρησιμοποιώντας καταλύτες $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ βρίσκουν εφαρμογή σε κυψελίδες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFCs), καθώς δεν περιέχουν αιθυλένιο ή άλλα ανεπιθύμητα προϊόντα. Σε συνθήκες αναμόρφωσης με υδρατμό παρατηρήθηκε εκτεταμένος σχηματισμός άνθρακα (*carbon formation*). Η προσθήκη οξυγόνου στην αντίδραση της αναμόρφωσης, είχε ως αποτέλεσμα την αναστολή του σχηματισμού άνθρακα και τη βελτίωση της σταθερότητας του καταλύτη. Λαμβάνοντας υπόψη το μηχανισμό της αντίδρασης, οι Freni *et al.* παρατήρησαν ότι η ακεταλδεΐδη που σχηματίστηκε από την αφυδρογόνωση της αιθανόλης, μετατρέπεται εύκολα σε μεθάνιο (CH_4) και μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Οι Magino *et al.* [37, 38, 56] ανέφεραν ότι στους 300°C και σε ατμοσφαιρική πίεση, οι καταλύτες $\text{Cu}/\text{Ni}/\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ εμφανίζουν ικανοποιητική ενεργότητα, σταθερότητα και εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή υδρογόνου. Ο χαλκός (Cu) αποτελεί το ενεργό συστατικό, το νικέλιο (Ni) προωθεί τη διάσπαση του δεσμού C-C αυξάνοντας την εκλεκτικότητα του υδρογόνου, ενώ το κάλιο (K) εξουδετερώνει τις όξινες περιοχές της γ -αλουμίνας ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) και βελτιώνει τη συνολική απόδοση του καταλύτη. Πειραματικά αποτελέσματα που πραγματοποιήθηκαν από τους Verykios *et al.* [48,

57] σε καταλύτες Ni υποστηριζόμενους από La_2O_3 , Al_2O_3 , YSZ και MgO έδειξαν ότι οι καταλύτες Ni/ La_2O_3 ή (Ni/ La_2O_3)/ Al_2O_3 εμφανίζουν υψηλή ενεργότητα και μακροπρόθεσμη σταθερότητα για την παραγωγή υδρογόνου. Η καταλυτική απόδοση των υποστηριζόμενων καταλυτών ευγενών μετάλλων έχει, επίσης, μελετηθεί στο θερμοκρασιακό εύρος 600 έως 850°C, σε σχέση με τη φύση της ενεργής μεταλλικής φάσης (Rh, Ru, Pt, Pd), τη φύση του φορέα (Al_2O_3 , MgO, TiO_2) καθώς και την κατά βάρος σύσταση της μεταλλικής φάσης. Βρέθηκε ότι για χαμηλές συστάσεις, το Rh είναι σημαντικά πιο ενεργό και εκλεκτικό ως προς το σχηματισμό του υδρογόνου σε σύγκριση με τα Ru, Pt και Pd, τα οποία εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά.

Οι Mirodatos *et al.* [46, 58] επικεντρώθηκαν στην παραγωγή πλούσιου μίγματος σε υδρογόνο από την διεργασία αναμόρφωσης της αιθανόλης σε καταλύτη Ni/Cu. Βασιζόμενοι σε πειραματικά αποτελέσματα πρότειναν και ανέλυσαν ένα λεπτομερές κινητικό σχήμα της διεργασίας αναμόρφωσης της αιθανόλης, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στο ρόλο του οξυγόνου ως προς την εκλεκτικότητα της αντίδρασης και το σχηματισμό του άνθρακα. Ένας μεγάλος αριθμός καταλυτών από οξειδία μετάλλων μελετήθηκε από τους Breen *et al.* [42] και βρέθηκε ότι η σειρά της ενεργότητας των καταλυτών είναι $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Ni} = \text{Pt}$. Λαμβάνοντας υπόψη, τόσο την επίδραση της φύσης του μετάλλου (Rh, Pt, Ni, Cu, Zn, Fe) όσο και το ρόλο του φορέα ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 12% Ce- Al_2O_3 , CeO_2 , $\text{Ce}_{0.63}\text{Zr}_{0.37}\text{O}_2$), οι Aupretre *et al.* [43] ανέφεραν ότι το CO_2 εμφανίστηκε ως κύριο προϊόν κατά την καταλυτική αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό παρουσία μεταλλικών καταλυτών. Η καταλυτική διάσπαση της αιθανόλης παρουσία υδρατμού και παλλαδίου (Pd) υποστηριζόμενο σε πορώδες ανθρακικό υλικό μελετήθηκε από τους Sobyatin *et al.* [35]. Βρέθηκε ότι ο καταλύτης εμφανίζει υψηλή ενεργότητα και μακροπρόθεσμη σταθερότητα για τη διάσπαση της αιθανόλης σε αέριο μίγμα το οποίο περιέχει οξειδία, μεθάνιο και υδρογόνο. Τα θετικό αποτέλεσμα της προσθήκης κοβαλτίου (Co) σε ορισμένα οξειδία (MgO, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , ZnO, La_2O_3 , CeO_2 , Sm_2O_3) όσον αφορά στην καταλυτική παραγωγή υδρογόνου από υδατικά διαλύματα αιθανόλης έχει επισημανθεί από τους Llorca *et al.* [45]. Οι καταλύτες που περιείχαν σωματίδια από Co έδειξαν σημαντική ενίσχυση της καταλυτικής απόδοσης στην διεργασία της αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό σε σύγκριση με τους αντίστοιχους φορείς.

Γενικά, η έκταση και ο βαθμός εναπόθεσης άνθρακα (*carbon deposition*) που λαμβάνει χώρα κατά τη διεξαγωγή της αντίδρασης, εξαρτώνται από το υλικό και τη θερμοκρασία της αντίδρασης. Η ίδια αντίδραση μελετήθηκε σε καταλύτες κοβαλτίου

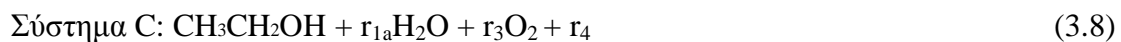
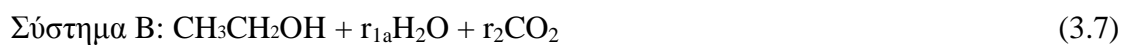
(10 wt.% Co) [59] υποστηριζόμενους από ZnO και βρέθηκε ότι η χρήση του $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ως προωθητή (*precursor*) δημιουργεί έναν καταλύτη ιδιαίτερα σταθερό και εκλεκτικό ως προς την παραγωγή μίγματος υδρογόνου, χωρίς μονοξείδιο του άνθρακα. Οι Benito *et al.* [60] συνέθεσαν τρεις καταλύτες (Ni, Cu και Co) υποστηριζόμενους από ζirkονία (ZrO_2) και καταχωρημένους με τις ονομασίες ICP3004, ICP2307 και ICP0503, αντίστοιχα. Ανάμεσα σε αυτούς ο ICP3004 και ο ICP0503 παρουσιάζουν υψηλή ενεργότητα, παρέχοντας μετατροπή της αιθανόλης έως και 100% και υψηλή εκλεκτικότητα σε υδρογόνο (70%) στους 700°C. Οι Nishiguchi και Matsumoto [61] μελέτησαν την αναμόρφωση της αιθανόλης σε CuO/CeO_2 και παρατήρησαν ότι στους 260°C τα κύρια προϊόντα ήταν η ακεταλδεΐδη και το υδρογόνο, ενώ στους 380°C το κύριο προϊόν ήταν η ακετόνη.

3.3 Θεωρητικό υπόβαθρο αναμόρφωσης της αιθανόλης

Σε αυτό το σημείο κρίνεται σκόπιμη η σύντομη αναφορά σε εργασία η οποία πραγματοποιήθηκε από τους Tsiakaras & Demin (2001) [62], σχετικά με την εναπόθεση άνθρακα και τον παράγοντα αναμόρφωσης κατά την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό. Στην εν λόγω εργασία, τα κυριότερα οξειδωτικά για την οξείδωση της αιθανόλης είναι ο υδρατμός, το διοξείδιο του άνθρακα και το οξυγόνο. Αρχικά θεωρούνται τα ακόλουθα συστήματα:

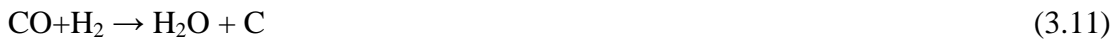


όπου το r_i υποδηλώνει τη μοριακό λόγο οξειδωτικού/αιθανόλης. Τα δύο τελευταία συστήματα (Συστήματα B και C) είναι ενδιαφέροντα από θεωρητικής πλευράς, λόγω του ότι είναι άσκοπη πρακτικά η χρήση καθαρής αιθανόλης και καθαρού οξυγόνου ως καυσίμου και οξειδωτικού, αντίστοιχα. Αντίθετα, τα παρακάτω συστήματα έχουν πρακτική βάση:



όπου r_{1a} η μοριακή αναλογία αζεοτροπικής αιθανόλης και r_4 είναι όλα τα συστατικά του αέρα εκτός του οξυγόνου.

Οι πιο πιθανές αντιδράσεις που οδηγούν στην εναπόθεση άνθρακα από τα αρχικά συστήματα αντιδράσεων είναι οι εξής:

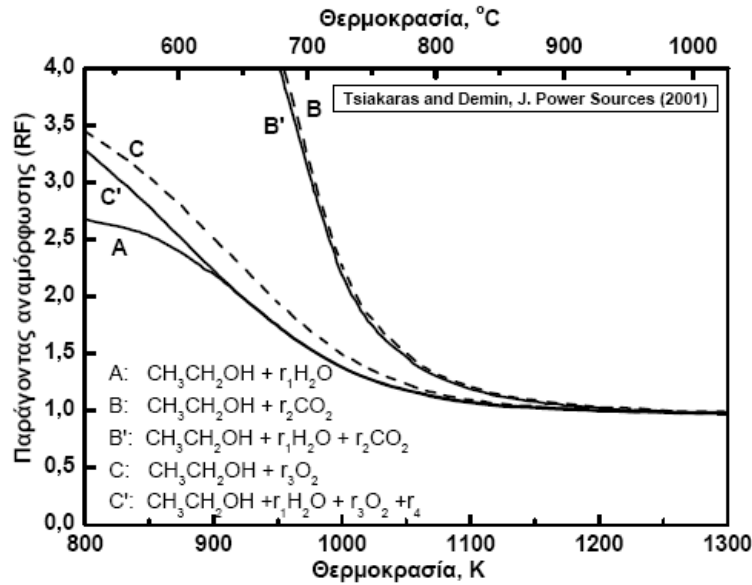


Η εναπόθεση του άνθρακα στην άνοδο του SOFC (συνήθως του Ni) οδηγεί στην ανάπτυξη ινών άνθρακα οι οποίες προσκολλώνται στους κρυσταλλίτες της ανόδου παράγοντας τάσεις στο ηλεκτρόδιο και οδηγώντας τελικά στην ταχεία αστοχία του [63]. Θερμοδυναμικά, η πιθανότητα, σχηματισμού άνθρακα εξετάζεται με βάση την αντίδραση 3.9, μέσω της ενεργότητας του άνθρακα a_c , η οποία δείχνει αν το σύστημα είναι σε ισορροπία από πλευράς σχηματισμού άνθρακα. Η τιμή αυτή εκφράζεται από τη σχέση:

$$a_c = K \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}^2} \quad (3.12)$$

όπου το K υποδηλώνει τη σταθερά ισορροπίας, ενώ τα P_{CO} , P_{CO_2} τις μερικές πιέσεις του μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα αντίστοιχα.

Όταν $a_c > 1$ τότε το σύστημα δεν είναι σε ισορροπία και λαμβάνει μέρος ο σχηματισμός άνθρακα. Εάν $a_c = 1$ το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία, αλλά είναι άγνωστη η ποσότητα του άνθρακα στο σύστημα. Τέλος, εάν $a_c < 1$ ο σχηματισμός άνθρακα είναι θερμοδυναμικά αδύνατος. Για τη μελέτη αυτή, χρησιμοποιείται ο όρος «*Boundary of Carbonization*» που αποτελεί την ελάχιστη μοριακή αναλογία οξειδωτικού-αιθανόλης στο αρχικό σύστημα, στην οποία ο σχηματισμός άνθρακα είναι θερμοδυναμικά αδύνατος. Στο Σχήμα 3.1, που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι οριακές καμπύλες σχηματισμού άνθρακα (*boundaries of carbonization*).

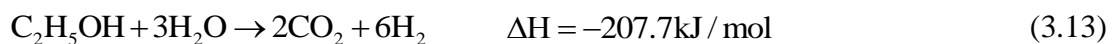


Σχήμα 3.1: Επίδραση της θερμοκρασίας στο σχηματισμό άνθρακα.

Επίσης, έχει προταθεί η χρήση του παράγοντα αναμόρφωσης (*reforming factor* ή *RF*). Η παράμετρος αυτή ισούται με τον αριθμό των ατόμων οξυγόνου του οξειδωτικού μέσου που είναι ικανά να οξειδώσουν την αιθανόλη. Έτσι, ένα μόριο οξυγόνου περιέχει δύο τέτοια άτομα και ένα μόριο υδρατμού περιέχει ένα τέτοιο άτομο. Το μόριο του διοξειδίου του άνθρακα, παρόλο που περιέχει δύο άτομα οξυγόνου, μόνο το ένα είναι ικανό για την οξείδωση της αιθανόλης. Από το Σχήμα 3.1 παρατηρείται πως για τα συστήματα A, C και C' ισχύει $RF < 3.5$ στους 800°C , ενώ στα συστήματα B και B' όπου χρησιμοποιείται διοξείδιο του άνθρακα ως οξειδωτικό πρέπει να ξεπεραστεί η θερμοκρασία των 950°C έτσι ώστε να ισχύει $RF < 3.5$. Είναι φανερό πως για θερμοκρασίες υψηλότερες των 1150K ($\sim 880^\circ\text{C}$) όλες οι οριακές τιμές του παράγοντα αναμόρφωσης (*BRF*) είναι σχεδόν ίσες, συγκλίνοντας στη μονάδα.

3.4 Αντιδράσεις αναμόρφωσης

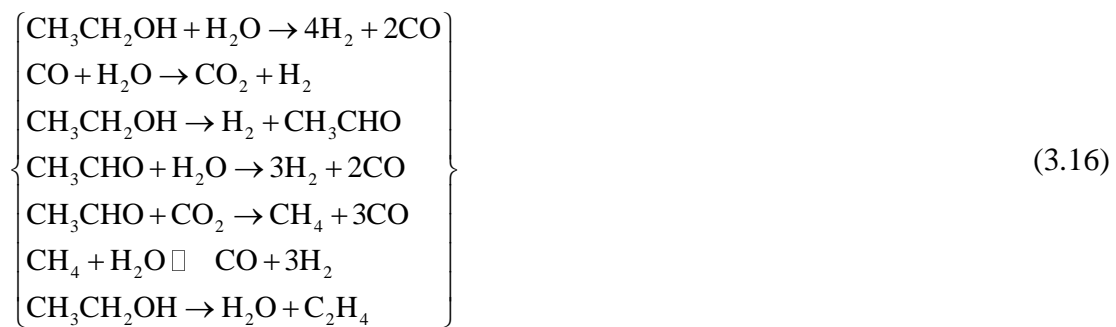
Η συνολική αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό συνοψίζεται παρακάτω:



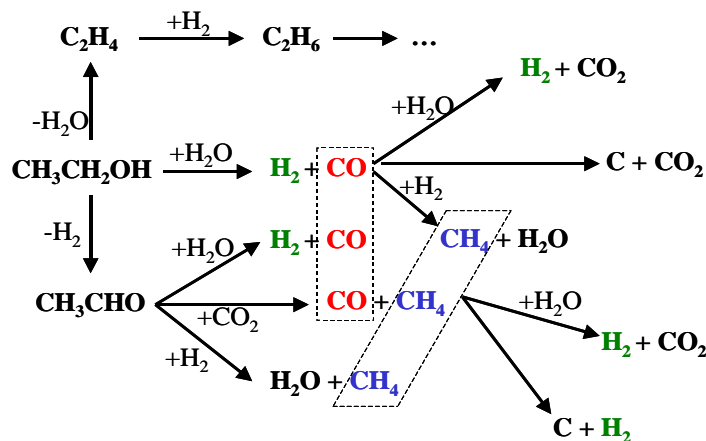
η οποία μπορεί να ξαναγραφεί ως το άθροισμα των δύο επιμέρους αντιδράσεων:



Η αντίδραση 3.13 δείχνει ότι το 50% του παραγόμενου υδρογόνου προέρχεται από το νερό, πράγμα το οποίο προσδίδει στη διεργασία σημαντικά αυξημένη ενεργειακή απόδοση, εφόσον το νερό λειτουργεί ως καύσιμο. Στην πραγματικότητα, ο μηχανισμός αναμόρφωσης της αιθανόλης είναι ακόμα πιο σύνθετος και περιλαμβάνει περισσότερες επιμέρους αντιδράσεις με κυριότερες τις ακόλουθες:



Το πλήρες σύστημα αντιδράσεων για το παραπάνω σύστημα φαίνεται αναλυτικότερα στο Σχήμα 3.2 που ακολουθεί:



Σχήμα 3.2: Πλήρες δίκτυο αντιδράσεων της αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό

Κατά τη διεργασία της αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό, εμφανίζονται διάφορες ενώσεις στην έξοδο του αντιδραστήρα, συμπεριλαμβανομένων των

παραπροϊόντων, καθώς επίσης και της αιθανόλης και του νερού που δεν έχουν αντιδράσει:



Το κυριότερο πρόβλημα κατά τη καταλυτική αντίδραση είναι ο σχηματισμός άνθρακα, όπως φαίνεται και από το δίκτυο αντιδράσεων του Σχήματος 3.2. Ο άνθρακας εναποτίθεται στην καταλυτική κλίνη, προκαλώντας κατ' αυτό τον τρόπο την υποβάθμιση και τελικά την απενεργοποίηση του καταλύτη. Ένα άλλο σημαντικό πρόβλημα που εμφανίζεται κατά την αναμόρφωση της αιθανόλης είναι η υψηλή συγκέντρωση του νερού, η οποία τείνει να καταστρέψει την καταλυτική φάση. Κατά συνέπεια, για τη διεξαγωγή της αντίδρασης της αναμόρφωσης της αιθανόλης απαιτείται κατάλληλος καταλύτης, ο οποίος πρέπει να χαρακτηρίζεται από υψηλή ενεργότητα και θερμοχημική σταθερότητα με το χρόνο χρήσης και να είναι ιδιαίτερα εκλεκτικός ως προς την παραγωγή υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα.

3.5 Παράμετροι της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης

Μετατροπή x (Conversion)

Η μετατροπή x των αντιδρώντων αποτελεί το μέτρο της αντιδραστικότητας τους και ορίζεται ως το κλάσμα των mole ενός αντιδρώντος που καταναλώνεται στην αντίδραση.

$$X_{\text{reactant}} = \frac{100 \cdot (C_{\text{reactant in}} - C_{\text{reactant out}})}{C_{\text{reactant in}}} \quad (3.18)$$

Με $C_{i \text{ in/out}}$ δηλώνεται, γενικότερα και στις σχέσεις που ακολουθούν, η % κ.ο. συγκέντρωση του συστατικού i στην είσοδο, in, ή έξοδο, out, του αντιδραστήρα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ο δείκτης reactant αναφέρεται στην αιθανόλη.

Εκλεκτικότητα προϊόντων S (Selectivity)

Το μέγεθος της εκλεκτικότητας αναφέρεται στα προϊόντα της αντίδρασης και δείχνει το ποσοστό από τη διαθέσιμη, λόγω της αντίδρασης ουσίας, που τελικά

παράγεται. Για την περίπτωση των προϊόντων που περιέχουν άνθρακα η γενικότερη έκφραση είναι

$$S_{\text{carbon-containing product}} = \frac{100 \cdot C_{\text{carbon-containing product}}}{n(C_{\text{EtOH in}} - C_{\text{EtOH out}}) + (C_{\text{CO}_2 \text{ in}} - C_{\text{CO}_2 \text{ out}})} \quad (3.19)$$

όπου n ο στοιχειομετρικός συντελεστής μεταξύ του προϊόντος που περιέχει άνθρακα και της αιθανόλης. Έτσι συγκεκριμένα για την εκλεκτικότητα των CO, CO₂, CH₄ και Ac οι αντίστοιχες σχέσεις θα είναι:

$$S_{\text{CO}} = \frac{100 \cdot C_{\text{CO}}}{2 \cdot (C_{\text{EtOH in}} - C_{\text{EtOH out}}) + (C_{\text{CO}_2 \text{ in}} - C_{\text{CO}_2 \text{ out}})} \quad (3.20)$$

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{100 \cdot C_{\text{CO}_2}}{2 \cdot (C_{\text{EtOH in}} - C_{\text{EtOH out}}) + (C_{\text{CO}_2 \text{ in}} - C_{\text{CO}_2 \text{ out}})} \quad (3.21)$$

$$S_{\text{CH}_4} = \frac{100 \cdot C_{\text{CH}_4}}{2 \cdot (C_{\text{EtOH in}} - C_{\text{EtOH out}}) + (C_{\text{CO}_2 \text{ in}} - C_{\text{CO}_2 \text{ out}})} \quad (3.22)$$

$$S_{\text{Ac}} = \frac{100 \cdot C_{\text{Ac}}}{(C_{\text{EtOH in}} - C_{\text{EtOH out}}) + 1/2(C_{\text{CO}_2 \text{ in}} - C_{\text{CO}_2 \text{ out}})} \quad (3.23)$$

Η εκλεκτικότητα του υδρογόνου, ακολουθώντας ανάλογη λογική, στη γενικότερη περίπτωση που χρησιμοποιείται στο αντιδρών σύστημα και νερό εκφράζεται από την παρακάτω σχέση:

$$S_{\text{H}_2} = \frac{100 \cdot C_{\text{H}_2}}{3 \cdot (C_{\text{EtOH in}} - C_{\text{EtOH out}}) + (C_{\text{H}_2\text{O in}} - C_{\text{H}_2\text{O out}})} \quad (3.24)$$

Σχηματισμός άνθρακα (coking)

Για τον υπολογισμό του σχηματιζόμενου άνθρακα χρησιμοποιήθηκε το ισοζύγιο των εισερχομένων κι εξερχόμενων του αντιδραστήρα ενώσεων που περιέχουν

άνθρακα. Η απόκλιση στο ισοζύγιο αυτό προσδιόριζε ποσοτικά και το ποσοστό του coke. Το ποσοστό του σχηματιζόμενου άνθρακα δίνεται από την εξίσωση:

$$\text{coking (\%)} = \frac{100 \left[2 \cdot (C_{\text{EtOH in}} - C_{\text{EtOH out}}) + (C_{\text{CO}_2 \text{ in}} - C_{\text{CO}_2 \text{ out}}) - C_{\text{CO}} \right]}{2 \cdot C_{\text{EtOH in}} + C_{\text{CO}_2 \text{ in}}} \quad (3.25)$$

Ενέργεια ενεργοποίησης E

Στη γενική περίπτωση της μονόδρομης αντίδρασης



ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος A μπορεί να γραφεί ως

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^a C_B^b \quad (3.27)$$

όπου το a εκφράζει την τάξη της αντίδρασης ως προς το αντιδρών A και το b την τάξη της αντίδρασης ως προς το αντιδρών B. Η κινητική σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης, k , στην περίπτωση της ομογενούς αντίδρασης μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της θερμοκρασίας, κάνοντας χρήση της εξίσωσης του Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E}{R_g T}} \quad (3.28)$$

Στην Εξ. 3.28 με A συμβολίζεται ο παράγοντας συχνότητας ή προεκθετικός παράγοντας, με E η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, με R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και με T (K) η θερμοκρασία. Λογαριθμίζοντας και τα δυο μέλη έχουμε:

$$\ln k = -\frac{E}{R_g} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A \quad (3.29)$$

Με συνδυασμό των εξισώσεων 3.28 και 3.29 προκύπτει η σχέση:

$$r = A e^{-\frac{E}{R_g T}} C_A^\alpha C_B^\beta \quad (3.30)$$

Από την Εξ. 3.29 γίνεται φανερό πως η γραφική παράσταση του $\ln k$ ως προς $1/T$ έχει κλίση $-E/R_g$. Στην περίπτωση των πειραμάτων που διεξήχθησαν υπήρχαν διαθέσιμα αποτελέσματα του ρυθμού ως προς τη θερμοκρασία για σταθερές συγκεντρώσεις, κι έτσι η τιμή της E εξάχθηκε από το διάγραμμα του $\ln r$ ως προς $1/T$. Ο όρος $C_A^\alpha C_B^\beta$ έχει μια άγνωστη αλλά σταθερή τιμή και είναι δυνατό να συνδυαστεί με τη σταθερά A , δίνοντας μια νέα A' [41].

Ο πειραματικός προσδιορισμός του ρυθμού παραγωγής ή κατανάλωσης, r_i , του συστατικού i δίνεται από τη σχέση:

$$r_i = \frac{F \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \right) \cdot C_i}{100 \cdot 22400 \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) \cdot 60 \left(\frac{\text{sec}}{\text{min}} \right)}, \text{ σε mol/sec} \quad (3.31)$$

όπου F η ογκομετρική παροχή του εισερχόμενου στον αντιδραστήρα μίγματος.

Κεφάλαιο 4

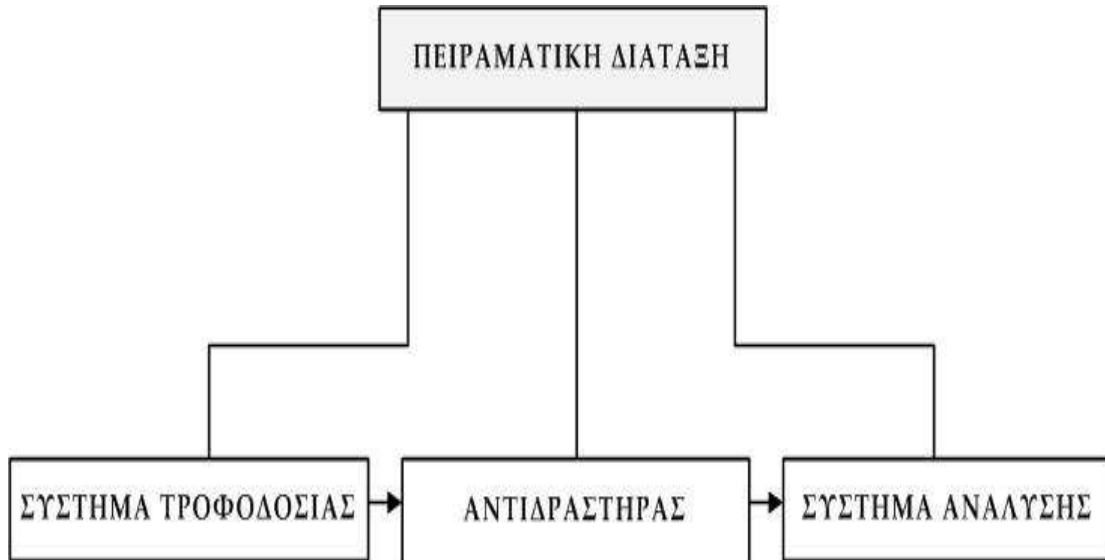
Πειραματική Διάταξη

4.1 Εισαγωγή

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των μετρήσεων αποτελείται από τα εξής τμήματα:

- Τροφοδοσία υγρού μίγματος $H_2O/EtOH$
- Τροφοδοσία αερίων (H_2 , N_2 , Air)
- Θερμαινόμενο σύστημα ομογενοποίησης μίγματος (H_2O και $EtOH$ στην αέρια φάση) με N_2
- Αντιδραστήρας
- Σύστημα ανάλυσης
- Σύστημα θέρμανσης και ελέγχου θερμοκρασίας
- Σύστημα καταγραφής και επεξεργασίας

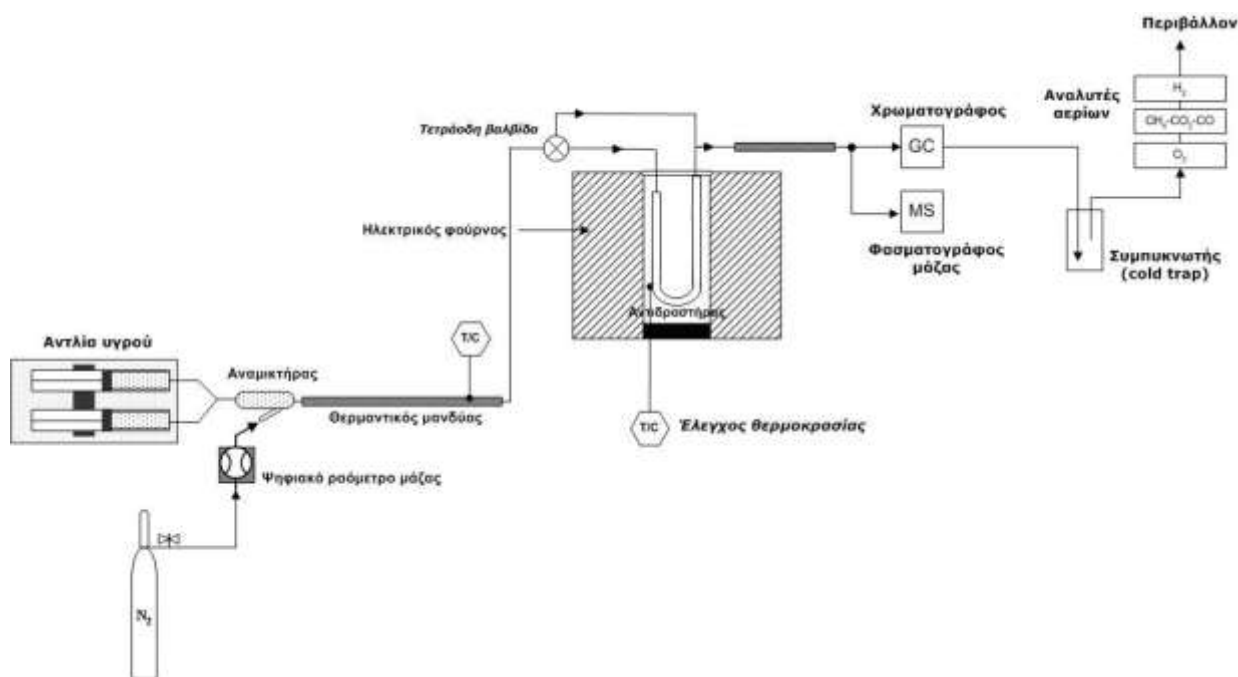
Στο Σχήμα 4.1 φαίνεται το γενικό οργανόγραμμα της διάταξης και στο κείμενο που ακολουθεί αναλύονται τα σημαντικότερα τμήματα αυτής και περιγράφεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε.



Σχήμα 4.1: Οργανόγραμμα πειραματικής διάταξης.

Πιο αναλυτικά, η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο Σχήμα 4.2. Όπως παρατηρεί κανείς χρησιμοποιείται άζωτο υψηλής καθαρότητας ως φέρον αέριο, η ροή του οποίου ελέγχεται μέσω των ψηφιακών ροομέτρων μάζας.

Για τη διεξαγωγή του πειράματος ακολουθείται η εξής διαδικασία: Το υγρό μίγμα $H_2O/EtOH$ τροφοδοτείται στη γραμμή τροφοδοσίας, εισέρχεται στο σύστημα θέρμανσης και ομογενοποίησης, όπου περνά στην αέρια φάση και αναμιγνύεται με το άζωτο και έπειτα εισέρχεται στον αντιδραστήρα. Εκεί διέρχεται πάνω από την καταλυτική κλίνη και πραγματοποιείται η αντίδραση της αναμόρφωσης της αιθανόλης, αλλά και όλες οι επιμέρους αντιδράσεις. Τα προϊόντα της αντίδρασης εξέρχονται από τον αντιδραστήρα και οδηγούνται προς τα συστήματα ανάλυσης και καταγραφής των αποτελεσμάτων.



Σχήμα 4.2: Πειραματική διάταξη.

4.2 Σύστημα τροφοδοσίας

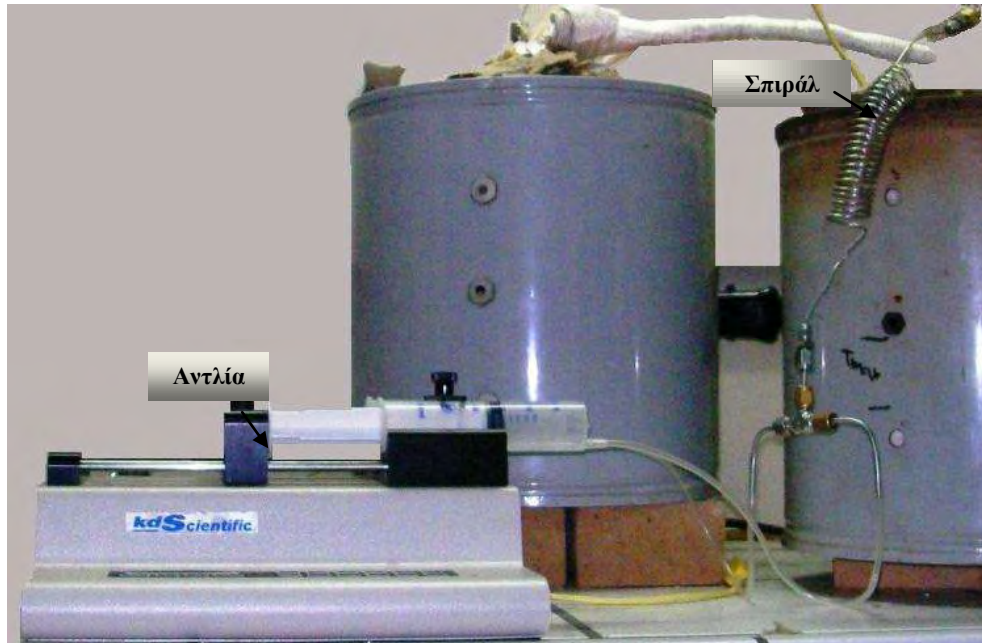
Το σύστημα τροφοδοσίας διακρίνεται από τα στοιχεία που συνοψίζονται στον Πίνακα 4.1:

Πίνακας 4.1: Σύνοψη στοιχείων συστήματος τροφοδοσίας.

Στοιχεία	Λειτουργία
Φιάλες αερίων (υπό πίεση 200 atm)	Παροχή φέροντος αερίου (N_2)
Δίκτυο χαλύβδινων σωληνώσεων 1/8"	
Θερμαντικός μανδύας επένδυσης σωληνώσεων	Απαραίτητη θερμότητα εξάτμισης των αντιδρώντων, αποφυγή συμπυκνώματος
Ψηφιακά ροόμετρα μάζας (<i>Digital Mass Flow Controllers</i>)	Έλεγχος παροχής τροφοδοσίας της κυψελίδας καυσίμου
Αντλία υγρού	Τροφοδοσία υγρού μίγματος
Σύστημα ομογενοποίησης	Ομογενοποίηση μίγματος ατμών $H_2O/EtOH$ και N_2
Ροόμετρο φυσαλίδας	Χειροκίνητος έλεγχος παροχής τροφοδοσίας

Τροφοδοσία υγρού μίγματος

Το υγρό μίγμα $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$, με αναλογία 55ml $\text{H}_2\text{O}/45\text{ml EtOH}$, τοποθετείται σε αντλία (kd Scientific dual-syringe pump series 200) η οποία τροφοδοτεί το σύστημα με σταθερό ρυθμό ροής.



Σχήμα 4.3: Αντλία τροφοδοσίας υγρού μίγματος.

Το μίγμα διέρχεται από σωλήνα, διατομής 1/16", σε μορφή τυλίγματος και καταλήγει σε ταυ, όπου παρασύρεται από το φέρον αέριο (N_2). Ο σωλήνας έχει τη μορφή τυλίγματος (σπιδάλ), έτσι ώστε το υγρό μίγμα να διανύσει διαδρομή περίπου 1m πριν ενωθεί με το άζωτο, γεγονός που καθιστά αδύνατη τη ροή του αερίου προς την αντλία και τον παρεμπόδισμό της ροής του υγρού.

Τροφοδοσία αερίων

Το N_2 , το H_2 και ο αέρας που χρησιμοποιούνται για τη διεξαγωγή των μετρήσεων τροφοδοτούνται από φιάλες οι οποίες φυλάσσονται σε ειδικό χώρο και φέρουν όλες τις απαιτούμενες δικλείδες ασφαλείας. Οι γραμμές τροφοδοσίας του N_2 και του H_2 καταλήγουν στο ίδιο ταυ, έτσι ώστε να αποκλειστεί η περίπτωση ότι θα σταλεί αέρας όταν στη γραμμή υπάρχει H_2 . Η γραμμή του αέρα συνδέεται αφού αποσυνδεθεί η γραμμή του H_2 , ενισχύοντας την ασφάλεια του συστήματος.

Ψηφιακά ροόμετρα μάζας

Για τον έλεγχο της ροής των αερίων χρησιμοποιούνται ψηφιακά ροόμετρα μάζας (Brooks 5850S Smart Mass Flow Controllers). Η επιλογή ψηφιακών ροόμετρων, σε σύγκριση με αυτή των αναλογικών, εξασφαλίζει υψηλότερη ακρίβεια στον έλεγχο της ροής των αερίων, ευκολία στο χειρισμό τους κι άμεση επικοινωνία με ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω σειριακής θύρας με πρωτόκολλο επικοινωνίας RS-232C. Το ψηφιακό ροόμετρο αποτελείται από τον μετρητή ροής μάζας και τον αναλογικό ρυθμιστή. Η ρύθμιση της ροής γίνεται από τον ρυθμιστή, ηλεκτρομαγνητικά, μέσω βαλβίδας. Ο έλεγχος των ψηφιακών ροόμετρων μάζας πραγματοποιείται με κατάλληλο λογισμικό (Smart DDE), συμβατό με πλατφόρμα MS-Windows 95/98, το οποίο παρέχει τη δυνατότητα συνεχούς λήψης των ενδείξεων των ροόμετρων (ροή σε cc/min, % ροή ροόμετρου στη συνολική ροή των ροόμετρων, κτλ.), καθώς και η δυνατότητα επιβολής της επιθυμητής ροής.

Ροόμετρο φυσαλίδας

Για τον υπολογισμό της ογκομετρικής παροχής του αερίου στην έξοδο χρησιμοποιείται ροόμετρο φυσαλίδας. Πρόκειται για ένα κυλινδρικό γυάλινο δοχείο με διαβαθμίσεις στη διάμετρο, το οποίο τοποθετείται στο τελευταίο τμήμα των σωληνώσεων ροής των αερίων, ακριβώς πριν αυτά οδηγηθούν στον απαγωγό κι εξέλθουν στην ατμόσφαιρα.

Θερμαινόμενο σύστημα ομογενοποίησης

Πρόκειται για εξατμιστήρα ο οποίος κατασκευάστηκε για τις ανάγκες των πειραματικών μετρήσεων. Αποτελείται από ένα κομμάτι χαλκοσωλήνα, διατομής 1 1/2" και όγκου 200ml, κλειστό στα δύο άκρα με καπάκια από χαλκό τα οποία κολλήθηκαν με οξυγονοκόλληση. Στο κάτω άκρο υπάρχει είσοδος, διατομής 1/4", η οποία συνδέεται με σωλήνα περιελιγμένο εξωτερικά γύρω από τον εξατμιστήρα. Στο πάνω μέρος υπάρχει μία είσοδος, διατομής 1/8" και μια έξοδος, ίδιας διατομής (Σχήμα 4.4). Η είσοδος του 1/8" είναι συνδεδεμένη με σωλήνα ίδιας διατομής, σε περιέλιξη τύπου σπιδάλ, ο οποίος καταλήγει στον πάτο του εξατμιστήρα, εσωτερικά. Ο εξατμιστήρας και ο χαλκοσωλήνας που είναι περιελιγμένος γύρω από αυτόν είναι τοποθετημένα σε φούρνο και διατηρούνται σε σταθερή θερμοκρασία, αρκετά υψηλότερη από το σημείο βρασμού του H₂O και της EtOH. Το υγρό μίγμα εισέρχεται στο χαλκοσωλήνα, αρχίζει να εξατμίζεται και στη συνέχεια εισέρχεται στον εξατμιστήρα από την είσοδο στο κάτω

μέρος του. Το άζωτο εισέρχεται από την είσοδο στην κορυφή του εξατμιστήρα η οποία συνδέεται με το σπирάλ στο εσωτερικό. Κατ' αυτό τον τρόπο διανύει κάποια απόσταση, δίνοντας χρόνο στο αέριο μίγμα $H_2O/EtOH$ που κινείται πιο αργά, να καταλάβει ομοιόμορφα το χώρο του εξατμιστήρα. Τα αέρια έρχονται σε επαφή και λόγω του αρκετά μεγάλου όγκου του εξατμιστήρα έχουν τον απαραίτητο χρόνο για να αποτελέσουν ένα ομογενοποιημένο μίγμα.

Αντιδραστήρας

Πρόκειται για αντιδραστήρα εμβολικής ροής (PFR), από stainless steel 316, διατομής 3/8", σε σχήμα U. Μέσα στον αντιδραστήρα είναι σταθεροποιημένη η καταλυτική κλίνη. Ο αντιδραστήρας είναι τοποθετημένος σε φούρνο ώστε να διατηρείται σταθερά, στην επιθυμητή κάθε φορά θερμοκρασία.



Σχήμα 4.4: Εξατμιστήρας ομογενοποίησης μίγματος.



Σχήμα 4.5: Αντιδραστήρας εμβολικής ροής

Καταλυτική κλίνη

Η καταλυτική κλίνη αποτελείται από:

- Πλέγμα
- Μαλλί από ίνες χαλαζία (quartzwool)
- Κόκκους καταλύτη
- Κόκκους χαλαζία (quartz)

Οι κόκκοι του καταλύτη αναμειγνύονται με τους κόκκους του χαλαζία στην επιθυμητή αναλογία και τοποθετούνται ανάμεσα σε δύο στρώσεις quartzwool, ώστε να μην υπάρχει κίνδυνος να συμπαρασυρθούν από το αέριο που διέρχεται μέσα από τον αντιδραστήρα. Εκατέρωθεν του quartzwool τοποθετείται ένα φύλλο πλέγματος με διάμετρο ίση με την εσωτερική διατομή του αντιδραστήρα, έτσι ώστε η κλίνη να παραμείνει σταθερή στο σημείο του αντιδραστήρα όπου τοποθετήθηκε. Η ελεύθερη επιφάνεια του πλέγματος επιτρέπει τη διόδου του αερίου, χωρίς να υπάρχει κίνδυνος να παρεμποδιστεί η ροή.

4.3 Σύστημα ανάλυσης

Το σύστημα με το οποίο πραγματοποιείται η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων αποτελείται από τις εξής συσκευές:

Πίνακας 4.2: Σύνοψη στοιχείων συστήματος ανάλυσης.

Στοιχεία	Χαρακτηριστικά
Χρωματογράφος αέριας ανάλυσης	Τύπος: GC -14B Shimadzu (TCD/FID) Ονομαστική ισχύς: 2200W Τάση λειτουργίας: 230V (στα 50-60 Hz)
Φασματογράφος μάζας	OmniStar MS 200: Balzers Instruments
Αναλυτές αερίων	Hartmann-Braun: Advance Optima Caldos-17 [Ανάλυση H ₂] Uras-14 [Ανάλυση CO-CO ₂ -CH ₄] Magnos-16 [Ανάλυση O ₂]
Συμπυκνωτής	Συμπύκνωση ατμών αιθανόλης, ακεταλδεΐδης, κλπ. και υδρατμών προς αποφυγή εισόδου στο σύστημα αναλυτών αερίων/αποφυγή συμπυκνώματος

Μετά την έξοδό τους από τον αντιδραστήρα τα προϊόντα της αντίδρασης οδηγούνται προς το σύστημα ανάλυσης. Το σύστημα ανάλυσης περιλαμβάνει σε σειρά, τον αέριο χρωματογράφο (GC) και το φασματογράφο μάζας, το συμπυκνωτή και τους αναλυτές αερίων. Αρχικά τα αέρια εισέρχονται στο χρωματογράφο σε θερμοκρασία περίπου 150°C. Στη συνέχεια διέρχονται από το συμπυκνωτή όπου ψύχονται σε θερμοκρασία -5°C και κατακρατούνται τα σταγονίδια νερού, αιθανόλης και ακεταλδεΐδης. Τα υπόλοιπα αέρια (H₂, CO, CO₂, CH₄ και O₂) οδηγούνται στους αναλυτές αερίων.

4.3.1 Αέριος χρωματογράφος

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται αέριος χρωματογράφος τύπου Shimadzu (GC-14B) TCD/FID, οποίος είναι εφοδιασμένος με στήλη Porapak-N, 1/8", κατάλληλη για ανάλυση αλκοολών και ελαφρών υδρογονανθράκων.. Ο χρωματογράφος υποστηρίζεται από το λογισμικό ClassVP, που καθιστά δυνατή τη λήψη των χρωματογραφημάτων. Αρχικά, γίνεται ποσοτική ανάλυση των συστατικών του μίγματος των αντιδρώντων. Η αντλία στέλνει το υγρό μίγμα στη γραμμή που οδηγεί στον εξαμιστήρα, όπου περνά στην αέρια φάση και συμπαρασύρεται από το άζωτο. Η τετραοδική βαλβίδα είναι σε θέση bypass, οπότε ο αντιδραστήρας παρακάμπτεται και το μίγμα οδηγείται κατευθείαν προς ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο. Κατ' αυτό τον τρόπο προσδιορίζεται η ποσότητα του νερού και της αιθανόλης που περιέχονται στο μίγμα των αντιδρώντων.



Σχήμα 4.6: Αέριος χρωματογράφος

Αρχή λειτουργίας αέριου χρωματογράφου

Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της σύστασης ενός μίγματος ή την καθαρότητα μιας ενώσεως (ποιοτική ανάλυση), για την επιβεβαίωση της παρουσίας ή της απουσίας μιας ουσίας από ένα δείγμα, μέσω διαδικασιών ταυτοποίησης και τέλος για τον προσδιορισμό της ποσότητας των συστατικών του μίγματος (ποσοτική ανάλυση).

Πρόκειται για μια τεχνική που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό του αερίου μίγματος στα συστατικά του, με διαδοχικές κατανομές αυτών ανάμεσα σε μια κινητή

αέρια φάση και μια στατική στερεή φάση. Ο διαχωρισμός γίνεται ανάλογα με την ικανότητα προσρόφησης τους στη στερεά φάση, καθώς περνούν από μια κατάλληλη στήλη. Τα συστατικά εκλύονται με την αέρια κινητή φάση κι αναδύονται από τη στήλη. Στη συνέχεια, οδηγούνται στον ανιχνευτή (TCD), η λειτουργία του οποίου, στη συγκεκριμένη περίπτωση, στηρίζεται στη θερμική αγωγιμότητα, ενώ οι μεταβολές καταγράφονται σε έναν καταγραφέα (ηλεκτρονικό υπολογιστή).

Το χρωματογράφημα είναι ένα διάγραμμα που καταγράφει τις αποκρίσεις σε συνάρτηση με το χρόνο. Ο χρόνος που απαιτείται ώστε κάθε συστατικό να εξέλθει από τη στήλη ονομάζεται χρόνος κατακράτησεως, t_R , και είναι σταθερός για ορισμένη στήλη και θερμοκρασία, και για δεδομένο αδρανές αέριο, με συγκεκριμένη ταχύτητα ροής. Το γινόμενο του χρόνου κατακράτησης t_R , επί την ταχύτητα ροής F , ονομάζεται όγκος κατακράτησης V_R , και δίνει τον όγκο του αδρανούς αερίου που περνάει από τη στήλη, για κάθε συστατικό, στο χρόνο κατακράτησής του. Οι δυο αυτές παράμετροι είναι χαρακτηριστικές για κάθε συστατικό του μίγματος και η γνώση τους επιτρέπει τον ποιοτικό προσδιορισμό των διαφόρων συστατικών.

Κατά τη διεργασία της αέριας χρωματογραφίας, το αδρανές αέριο, εισέρχεται στο χρωματογράφο κάτω από ορισμένη πίεση κι αναμειγνύεται με το αέριο μίγμα, το οποίο έχει εισαχθεί με χρήση ηλεκτρονικού συστήματος ψεκασμού. Το αδρανές αέριο παρασέρνει το μίγμα και το αναγκάζει να περάσει από τη στήλη που είναι πληρωμένη με στερεό υλικό, το οποίο αποτελεί τη σταθερή φάση. Μέσα στη στήλη τα συστατικά διαχωρίζονται ύστερα από συνεχείς και διαδοχικές ανακατανομές, ανάμεσα στη σταθερή και στην κινητή φάση. Η κίνηση των συστατικών του μίγματος ρυθμίζεται από τους συντελεστές κατανομής. Κάθε συστατικό έχει ένα χαρακτηριστικό συντελεστή κατανομής, ο οποίος δίνεται από την παρακάτω εξίσωση :

$$K = (\text{Βάρος συστ./ml στατ. Φάσης}) / (\text{Βάρος συστ./ml κιν. Φάσης})$$

Κάθε συστατικό που εγκαταλείπει τη στήλη οδηγείται στον ανιχνευτή (TCD) μαζί με το αδρανές αέριο, το οποίο καταλήγει, με ένα ανεξάρτητο κύκλωμα σωληνώσεων, στην ίδια θερμοκρασία. Οι θερμοκρασίες στις δυο ξεχωριστές σωληνώσεις ελέγχονται με δυο θερμίστορες, που αποτελούν τα ρυθμιζόμενα σκέλη μιας γέφυρας αντιστάσεων Wheatstone. Πριν από τη χρήση της συσκευής διαβιβάζεται στις δυο σωληνώσεις μόνο φέρον αέριο, στην ίδια θερμοκρασία, οπότε οι αντιστάσεις των θερμίστορων να είναι ίσες και η γέφυρα να βρίσκεται στη θέση

ισορροπίας. Όταν στη σωλήνωση που συνδέεται με τη στήλη φτάνει ένα συστατικό, απάγει κάποιο ποσό θερμότητας, ανάλογο με τη μάζα του και το συντελεστή θερμικής αγωγιμότητάς του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να ελαττωθεί η αντίσταση του αντίστοιχου θερμίστορα και να καταστραφεί η ισορροπία στη γέφυρα, η οποία τότε διαρέεται από ρεύμα που διαρκεί όσο η έξοδος του συστατικού από τη στήλη και αποκτά μια μέγιστη τιμή. Το ρεύμα αυτό καταγράφεται ως σήμα στον Η/Υ σε συνάρτηση με το χρόνο κι αποτελεί την κορυφή του συστατικού στο χρωματογράφημα.

4.3.2 Αναλυτές αερίων

Οι αναλυτές αερίων αποτελούν ιδανικό εργαλείο για την παρακολούθηση μεταβολών στις συγκεντρώσεις αερίων που παίρνουν μέρος σε χημικές αντιδράσεις. Παρέχουν υψηλή ακρίβεια και γρήγορη απόκριση στη μεταβολή της σύστασης του αερίου που μετράται. Το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από τρεις αναλυτές τύπου Hartman & Braun (Caldos-17, Uras-14, Magnos-16). Για τη βαθμονόμησή του κάθε αναλυτή εισάγεται πρότυπο μίγμα αερίων γνωστής σύστασης στην είσοδό του και έτσι εισάγεται στη συσκευή το πρότυπο ποσοστό με βάση το οποίο υπολογίζονται στη συνέχεια όλα τα ποσοστά του συγκεκριμένου στοιχείου.



Σχήμα 4.7: Αναλυτές αερίων

Η αρχή λειτουργίας κάθε αναλυτή βασίζεται στην εκμετάλλευση ενός συγκεκριμένου και μοναδικού χαρακτηριστικού του αερίου που πρόκειται να αναλυθεί.

Για τη μέτρηση του H_2 χρησιμοποιείται ο αναλυτής Caldos-17. Η λειτουργία του βασίζεται στη θερμική αγωγιμότητα του αερίου. Η διάταξη αποτελείται από δύο θερμαινόμενες κυψέλες (κυψέλη δείγματος και κυψέλη αναφοράς) όπου θερμαίνονται τα ρεύματα δυο αερίων και ανιχνεύεται η θερμοκρασιακή τους ισορροπία.

Για τη μέτρηση των CO , CO_2 και CH_4 χρησιμοποιείται ο αναλυτής Uras-14 που βασίζεται στο μήκος κύματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας που απορροφάται από τα αέρια αυτά. Ο αναλυτής Uras-14 χρησιμοποιεί τη μέθοδο NDIR (Non Dispersive Infrared Absorption) για τον προσδιορισμό της σύστασης του μίγματος σε μονοξείδιο, διοξείδιο και μεθάνιο. Εξαιτίας της διπολικής τους ροπής τα μόρια των αερίων αλληλεπιδρούν με την υπέρυθη ακτινοβολία σε ορισμένα μήκη κύματος. Εάν η απορροφώμενη ακτινοβολία βρίσκεται μέσα στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, τα αέρια χρωματίζονται. Για τα περισσότερα αέρια το ποσοστό της απορρόφησης στην υπέρυθη περιοχή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ακριβή υπολογισμό της συγκέντρωσης του αερίου ακόμα και παρουσία άλλων αερίων. Όμως τα μονατομικά αέρια, όπως το ήλιο, καθώς και τα αέρια των οποίων τα άτομα περιέχουν ένα τύπο ατόμων, όπως το άζωτο, το υδρογόνο και το οξυγόνο, είναι σχεδόν πάντα διαφανή στην υπέρυθη περιοχή και συνεπώς ο αναλυτής δεν έχει τη δυνατότητα ανάλυσής τους.

Τέλος, για τη μέτρηση του οξυγόνου χρησιμοποιείται ο αναλυτής Magnos-16 η λειτουργία του οποίου βασίζεται στην παραμαγνητική ευαισθησία του οξυγόνου.

4.3.3 Φασματογράφος μάζας

Η φασματομετρία μάζας είναι μία ευαίσθητη τεχνική για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό χημικών ενώσεων. Βασίζεται στον διαχωρισμό των μαζών φορτισμένων σωματιδίων, κυρίως των κατιόντων με την βοήθεια κατάλληλης διάταξης. Ο ιονισμός των μορίων γίνεται με διάφορες τεχνικές, με συνηθέστερες τις α) ηλεκτρονιακή πρόσκρουση (*Electron impact ionization, EI*) με ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια σε ηλεκτρικό πεδίο, β) φωτοϊονισμός (*Photoionization, PI*), με την βοήθεια φωτός στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και γ) χημικός ιονισμός (*Chemical ionization, CI*), μέσω κρούσεως με άλλα ιόντα. Ο προσδιορισμός της μοριακής μάζας διευκολύνεται από τη λήψη του κατιόντος της

χημικής ένωσης (μητρικό ιόν), που προϋποθέτει την επιβιωσιμότητα του συγκεκριμένου κατιόντος. Επιπλέον, σε περιπτώσεις ανάλυσης χημικών ενώσεων με ίδιο μοριακό βάρος ή ισομερών, η διάσπαση του αρχικού μητρικού ιόντος σε ιόντα μικρότερης μάζας, δίνει πληροφορίες για την δομή των χημικών ενώσεων. Ο φασματογράφος μάζας αποτελείται από τα ακόλουθα βασικά τμήματα: α) περιοχή ιονισμού β) το φίλτρο μαζών και γ) τον ανιχνευτή ιόντων. Η περιοχή ιονισμού είναι ο χώρος στον οποίο ένα μέρος του δείγματος (στις περισσότερες τεχνικές ιονισμού απαιτείται να βρίσκεται στην αέρια φάση) ιονίζεται και τα παραγόμενα ιόντα οδηγούνται στο φίλτρο μαζών. Ο σκοπός του φίλτρου μαζών είναι ο διαχωρισμός των ιόντων σύμφωνα με την μοριακή τους μάζα και την επιλογή των ιόντων με μάζα σε συγκεκριμένη περιοχή (με εύρος συνήθως 1 amu, διακριτική ικανότητα 1 amu) τα οποία συνεχίζουν την πορεία τους στον ανιχνευτή ιόντων. Ο ανιχνευτής συλλαμβάνει τα προσπίπτοντα ιόντα, ενισχύει το λαμβανόμενο ασθενές σήμα και το οδηγεί στην κεντρική συσκευή ελέγχου και μέτρησης.

Συμπυκνωτής

Πρόκειται για πλαστικό δοχείο, κλειστό με τάπα από ελαστικό υλικό στην κορυφή, το οποίο είναι τοποθετημένο σε καταψύκτη και διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία, ίση με -5°C . Η τάπα περιλαμβάνει μια είσοδο και μια έξοδο διατομής $\frac{1}{4}$ ". Από την είσοδο εισέρχεται το θερμό μίγμα των αερίων που εξέρχεται από το χρωματογράφο και ψύχεται. Οι ατμοί του νερού, της αιθανόλης και της ακεταλδεΐδης συμπυκνώνονται και κατακρατούνται στο δοχείο, ενώ τα υπόλοιπα αέρια περνούν από την έξοδο και οδηγούνται στους αναλυτές αερίων. Κατ' αυτό τον τρόπο προστατεύονται οι αναλυτές από την είσοδο υγρών σταγονιδίων, τα οποία θα παρεμποδίσουν τη λειτουργία τους.

4.4 Σύστημα θέρμανσης και ελέγχου θερμοκρασίας

4.4.1 Σύστημα θέρμανσης

Η πειραματική διάταξη θερμαίνεται καθ' όλο το μήκος της, έτσι ώστε τα αντιδρώντα να συμμετέχουν στην αντίδραση αναμόρφωσης στην αέρια φάση και τα προϊόντα να οδηγούνται προς ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο και τους αναλυτές αερίων, στην ίδια φάση. Ο εξατμιστήρας όπου λαμβάνει χώρα η ομογενοποίηση του μίγματος είναι τοποθετημένος σε φούρνο 1000W και η θερμοκρασία του διατηρείται σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Κατά την έξοδό του από το θερμαινόμενο εξατμιστήρα το αέριο μίγμα διέρχεται από θερμαινόμενες γραμμές και

εισέρχεται στον αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας είναι τοποθετημένος σε όμοιο φούρνο και διατηρείται στην επιθυμητή κάθε φορά θερμοκρασία.

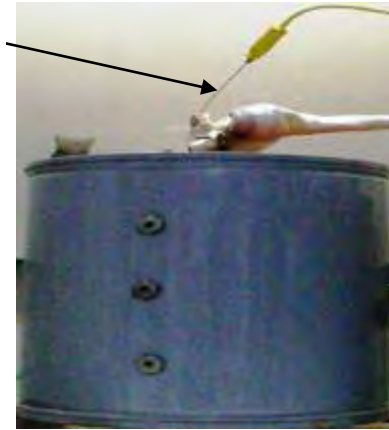


Σχήμα 4.8: Φούρνος θέρμανσης εξατμιστήρα

Θερμοστοιχείο
ελέγχου
θερμοκρασίας
καταλυτικής
κλίνης

Θερμοστοιχείο
ελέγχου
θερμοκρασίας
θερμαντικού
μανδύα

Θερμοστοιχείο
ελέγχου
θερμοκρασίας
εξατμιστήρα



Σχήμα 4.9: Φούρνος θέρμανσης αντιδραστήρα

Μετά την έξοδό τους από τον αντιδραστήρα τα αέρια προϊόντα διέρχονται από θερμαινόμενες γραμμές και οδηγούνται στον αέριο χρωματογράφο και τους αναλυτές προς ανάλυση. Η θέρμανση των γραμμών πραγματοποιείται με θερμαντικούς μανδύες ισχύος 500W (Horst Heating Tape HBS της Aldrich). Η θερμοκρασία τους διατηρείται σταθερή στους 150 – 180°C, έτσι ώστε να μην υπάρχει περίπτωση υγροποίησης του μίγματος σε όλο το μήκος της διάταξης.

4.4.2 Έλεγχος της θερμοκρασίας

Για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του κάθε φούρνου χρησιμοποιείται σύστημα ελέγχου που περιλαμβάνει ένα θερμοστοιχείο και ένα θερμορυθμιστή. Στην περίπτωση του συστήματος ομογενοποίησης, το θερμοστοιχείο τοποθετείται στο κέντρο του φούρνου όπου ακουμπάει στο κέντρο του εξατμιστήρα, ενώ στην περίπτωση του αντιδραστήρα τοποθετείται στο κέντρο της καταλυτικής κλίνης. Με τον θερμορυθμιστή ορίζεται η επιθυμητή θερμοκρασία και μέσω ενός συστήματος μεταβλητής τάσης (variac) επιτυγχάνεται η επιθυμητή θερμοκρασία. Με σύστημα μεταβλητής τάσης ρυθμίζεται και η θερμοκρασία των θερμαντικών ταινιών.

4.5 Βελτιστοποίηση λειτουργίας του συστήματος ομογενοποίησης

Η πρώτη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή του πειράματος περιλάμβανε αντί της αντλίας υγρού και τους συστήματος ομογενοποίησης (εξατμιστήρας), τον γυάλινο κορεστή που εικονίζεται στο Σχήμα 4.10.



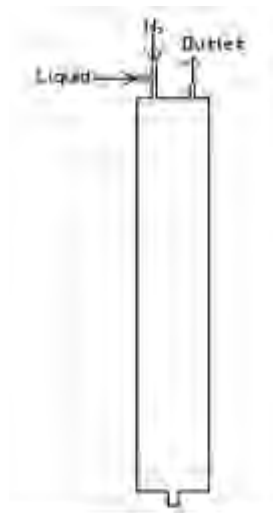
Σχήμα 4.10: Κορεστής

Κατά τη λειτουργία της διάταξης με τον κορεστή, το υγρό διάλυμα $H_2O/EtOH$ τοποθετείται στον κορεστή, το ρεύμα του αζώτου εισέρχεται και συμπαρασύρει ατμούς νερού και αιθανόλης κατά το πέρασμά του και στη συνέχεια εισέρχεται στον αντιδραστήρα. Η επίτευξη του λόγου $H_2O/EtOH \geq 3$ γίνεται με την προσθήκη μίγματος νερού και αιθανόλης και δοκιμαστικές αναλύσεις στον αέριο χρωματογράφο σε θέση bypass. Όπως διαπιστώθηκε, οι μετρήσεις ήταν ασταθείς και μη επαναλήψιμες, καθώς ο κορεσμός του αζώτου σε αιθανόλη και νερό εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος και οποιαδήποτε μεταβολή της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος χώρου (άνοδος θερμοκρασίας φούρνων, κτλ.) επηρεάζει τις μετρήσεις. Επιπλέον, με την πάροδο του χρόνου ένα μέρος της αιθανόλης του μίγματος εξατμίζεται και η ποσότητα στον κορεστή χρειάζεται συμπλήρωση με νέο μίγμα, με αποτέλεσμα την εμφάνιση αστάθειας στις αναλύσεις. Η αναλογία του μίγματος $H_2O/EtOH$ που τοποθετήθηκε κατά τις πρώτες δοκιμαστικές μετρήσεις ήταν 43 ml $H_2O/5$ ml $EtOH$. Ο λόγος που επιτεύχθηκε ήταν ~ 3 και τα ποσοστά (%) του νερού και της αιθανόλης ήταν της τάξης του 3% και 1%, αντίστοιχα. Η ύπαρξη μικρών μερικών πιέσεων είναι ένας ακόμη παράγοντας που συνεισφέρει στην αστάθεια των μετρήσεων και που απομακρύνει τη λειτουργία της διάταξης από τις πραγματικές συνθήκες. Για το λόγο αυτό αναζητήθηκε μια λύση που να έχει ως

αποτέλεσμα την ύπαρξη μεγαλύτερων μερικών πιέσεων και την καλύτερη ομογενοποίηση του μίγματος, για σταθερότητα στις μετρήσεις.

Ο κορεστής αντικαταστάθηκε από την αντλία υγρού και προστέθηκε στη διάταξη ο θερμαινόμενος εξατμιστήρας. Η ροή της αντλίας υπολογίστηκε έτσι ώστε ο όγκος του εξατμιστήρα να είναι επαρκής για να χωρέσει το μίγμα $H_2O/EtOH$ στην αέρια φάση και το άζωτο και να ομογενοποιηθούν. Για τη βελτιστοποίηση της λειτουργίας του συστήματος ομογενοποίησης εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές διατάξεις, που περιγράφονται αναλυτικά στη συνέχεια:

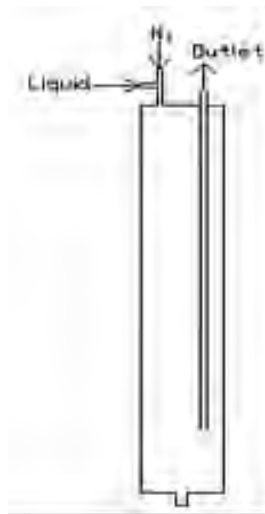
Στην πρώτη διάταξη το μίγμα $H_2O/EtOH$ εισέρχεται σε υγρή μορφή από την είσοδο διατομής $1/8''$ στο πάνω μέρος του εξατμιστήρα. Το άζωτο εισέρχεται από την ίδια είσοδο με ταυ. Στο εσωτερικό του εξατμιστήρα, όπου η θερμοκρασία είναι στους $175^{\circ}C$, το αέριο πλέον μίγμα $H_2O/EtOH$ αναμιγνύεται με το άζωτο και το ομογενοποιημένο μίγμα εξέρχεται από την έξοδο διατομής $1/8''$ στο πάνω μέρος του εξατμιστήρα. Η διάταξη εικονίζεται στο Σχήμα 4.11. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε υγρό μίγμα με 55 ml H_2O και 45 ml $EtOH$. Δοκιμάστηκαν τρεις ροές υγρού μίγματος 0.05, 0.1 και 0.2 ml/min. Οι ροές του αζώτου που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 18, 36 και 50 ml/min.



Σχήμα 4.11: Πρώτη διάταξη ομογενοποίησης μίγματος.

Σε όλες τις περιπτώσεις οι μετρήσεις των ποσοστών του νερού και της αιθανόλης στο χρωματογράφο ήταν σταθερές και επαναλήψιμες. Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε υγρό μίγμα σύστασης 70 ml $H_2O/30$ ml $EtOH$ στις ίδιες συνθήκες. Στην περίπτωση αυτή οι μετρήσεις παρουσίασαν αστάθεια και η επαναληψιμότητα επιτεύχθηκε μετά από αρκετές μετρήσεις. Για το λόγο αυτό αναζητήθηκε κάποια

άλλη διάταξη η οποία μπορεί να προσφέρει σταθερές μετρήσεις και σε πιο αραιά μίγματα $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ παρέχοντας κατ' αυτό τον τρόπο ευελιξία στη χρήση μιγμάτων. Στη δεύτερη διάταξη το μίγμα $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ εισέρχεται σε υγρή μορφή από την είσοδο διατομής $\frac{1}{8}$ " στο πάνω μέρος του εξατμιστήρα. Το άζωτο εισέρχεται από την ίδια είσοδο με ταυ. Στη διάταξη αυτή η έξοδος από όπου εξέρχεται το ομογενοποιημένο μίγμα συνδέεται με χαλκοσωλήνα διατομής $\frac{1}{8}$ " και το μίγμα διέρχεται από το σωλήνα πριν εξέλθει από τον εξατμιστήρα. Η διάταξη εικονίζεται στο Σχήμα 4.12.



Σχήμα 4.12: Δεύτερη διάταξη ομογενοποίησης μίγματος

Στη διάταξη αυτή χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες συνθήκες με την πρώτη περίπτωση, αλλά οι μετρήσεις ήταν εξαιρετικά ασταθείς, ακόμα και στην περίπτωση του πυκνού μίγματος σύστασης 55 ml $\text{H}_2\text{O}/45$ ml EtOH . Στη συνέχεια διακόπηκε η ροή του αζώτου και στην περίπτωση αυτή οι μετρήσεις ήταν σταθερές γεγονός που δείχνει ότι τα μόρια του αζώτου κινούνται πιο γρήγορα από αυτά των άλλων αερίων, ακόμα και σε χαμηλές ροές αζώτου, και εισέρχονται πρώτα στο σωλήνα που οδηγεί στην έξοδο. Η διάταξη απορρίφθηκε αφού δεν επιτρέπει τη χρήση φέροντος αερίου στις μετρήσεις.

Στην τρίτη διάταξη το μίγμα $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ εισέρχεται σε υγρή μορφή σε χαλκοσωλήνα διατομής $\frac{1}{8}$ ", ο οποίος είναι περιελγμένος (σπιδάλ) γύρω από τον εξατμιστήρα και καταλήγει στην είσοδο διατομής $\frac{1}{4}$ " στο κάτω μέρος του. Η διάταξη αυτή είναι η μοναδική στην οποία το υγρό μίγμα εξατμίζεται πριν εισέλθει στον εξατμιστήρα και εισέρχεται σ' αυτόν σε αέρια μορφή. Το άζωτο εισέρχεται από την είσοδο στο πάνω μέρος του εξατμιστήρα και διέρχεται από χαλκοσωλήνα διατομής

1/8" ο οποίος καταλήγει στο μέσο του. Κατ' αυτό τον τρόπο το αέριο μίγμα H₂O/EtOH έχει τον απαιτούμενο χρόνο ώστε να καταλάβει το χώρο στον εξατμιστήρα πριν παρασυρθεί από το άζωτο και όταν παρασυρθεί από αυτό το μίγμα έχει τον απαιτούμενο χρόνο ώστε να ομογενοποιηθεί. Η έξοδος του μίγματος βρίσκεται στο πάνω μέρος του εξατμιστήρα. Η διάταξη εικονίζεται στο Σχήμα 4.13.



Σχήμα 4.13: Τρίτη διάταξη ομογενοποίησης μίγματος

Στη διάταξη αυτή χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες συνθήκες με την πρώτη περίπτωση, και οι μετρήσεις ήταν σταθερές και επαναλήψιμες σε όλες τις ροές υγρού μίγματος και αζώτου και για όλα τα μίγματα H₂O/EtOH που χρησιμοποιήθηκαν.

Η διάταξη αυτή χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων, καθώς και για τη βαθμονόμηση του χρωματογράφου η οποία προηγήθηκε των μετρήσεων. Κατ' αυτό τον τρόπο, οι καμπύλες βαθμονόμησης που χρησιμοποιούνται για τη λήψη των χρωματογραφημάτων, προέκυψαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες και στην ίδια ακριβώς διάταξη με αυτή του πειράματος.

Κεφάλαιο 5

Πειραματικά Αποτελέσματα

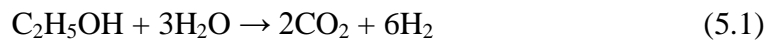
5.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο, που αποτελεί το κύριο τμήμα της μεταπτυχιακής εργασίας, παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν στην καταλυτική αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό, με χρήση καταλυτών Ni και Cu σε δύο διαφορετικούς φορείς, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και AlCeO_3 . Παρατίθενται οι μέθοδοι παρασκευής και οι μέθοδοι χαρακτηρισμού κάθε καταλύτη, με στοιχεία που αφορούν στη μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας, στον όγκο των πόρων και στην κατά βάρος σύσταση του καταλύτη. Στα αποτελέσματα παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στα χαρακτηριστικά μεγέθη της αντίδρασης όπως η μετατροπή της αιθανόλης, η εκλεκτικότητα σε προϊόντα, οι συγκεντρώσεις των προϊόντων και ο λόγος H_2/CO . Επιπλέον, παρουσιάζονται οι ενέργειες ενεργοποίησης που προέκυψαν από μετρήσεις του ρυθμού της αντίδρασης αναμόρφωσης σε ορισμένους καταλύτες. Τέλος, επιλέγεται ο καταλύτης που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη απόδοση σε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα και μελετάται η επίδραση της ροής των αντιδρώντων σε μια

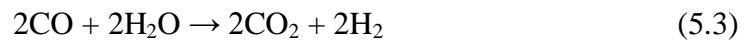
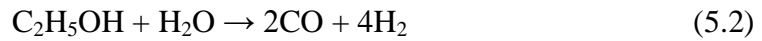
ορισμένη θερμοκρασία, καθώς και η σταθερότητα του καταλύτη συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης (time on stream), μελετώντας τα προϊόντα της.

5.2 Σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση – Μηχανισμός αντιδράσεων αναμόρφωσης

Η αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης περιγράφεται από την αντίδραση:



που αποτελεί άθροισμα των δύο επιμέρους αντιδράσεων:



Στην πραγματικότητα λαμβάνει χώρα ένας μεγάλος αριθμός ενδιάμεσων αντιδράσεων, ο οποίος διαφέρει ανάλογα με τη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση της αναμόρφωσης. Για το λόγο αυτό κρίνεται σκόπιμη η παράθεση στοιχείων για τις δύο περιπτώσεις όπου η αναμόρφωση λαμβάνει χώρα σε υψηλές και σε χαμηλές θερμοκρασίες.

5.2.1 Αναμόρφωση αιθανόλης σε υψηλές θερμοκρασίες

Η αντίδραση αναμόρφωσης σε υψηλές θερμοκρασίες έχει γίνει αντικείμενο εκτενούς μελέτης. Ο επικρατέστερος μηχανισμός αντιδράσεων, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, παρατίθεται στον Πίνακα 5.1.

Παρατηρείται ότι η αντίδραση αναμόρφωσης είναι ισχυρά ενδόθερμη με πρότυπη διαφορά ενθαλπίας (ΔH), 173.3 kJ/mol. Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης προκύπτει ότι για την παραγωγή 1 mol υδρογόνου απαιτούνται 28.8 kJ/mol. Το υψηλό ΔH της αντίδρασης έχει σαν απόρροια, όπως είναι αναμενόμενο, η μέγιστη απόδοση να παρουσιάζεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα κύρια προϊόντα που βρίσκονται σε ισορροπία στην έξοδο του αντιδραστήρα είναι τα H_2 , CO , CO_2 και CH_4 . Η απόδοση της διεργασίας ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες, υψηλούς λόγους αιθανόλης/νερού και χαμηλές πιέσεις, ενώ η παραγωγή υδρογόνου αυξάνεται ραγδαία σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 650°C. Για την αποφυγή του σχηματισμού άνθρακα

απαιτούνται θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 650°C και λόγος αιθανόλης/νερού μεγαλύτερος του 3. Για τη διεργασία αναμόρφωσης της αιθανόλης σε υψηλές θερμοκρασίες έχουν μελετηθεί εκτενώς στη βιβλιογραφία διάφοροι καταλύτες.

Πίνακας 5.1: Πιθανές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αναμόρφωση αιθανόλης με ατμό σε υψηλές θερμοκρασίες.

Αντιδράσεις	ΔH° (298K) kJ/mol
<i>Αναμόρφωση αιθανόλης:</i>	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$ (5.4)	497.5
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$ (5.5)	173.3
<i>Αφυδρογόνωση αιθανόλης:</i>	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$ (5.6)	68.5
<i>Αφυδάτωση αιθανόλης:</i>	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (5.7)	45.3
<i>Διάσπαση αιθανόλης:</i>	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ (5.8)	49.4
<i>Αντίδραση μετατόπισης:</i>	
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (5.9)	-41.1
<i>Αναμόρφωση ακεταλδεΐδης:</i>	
$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 3\text{H}_2$ (5.10)	187.1
<i>Διάσπαση ακεταλδεΐδης:</i>	
$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ (5.11)	-19.0
<i>Αναμόρφωση μεθανίου:</i>	
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (5.12)	206
<i>Εναπόθεση άνθρακα:</i>	
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ (5.13)	74.9
$2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ (5.14)	-172.5
$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{κωκ}$ (5.15)	

Στον Πίνακα 5.2 παρατίθενται ενδεικτικά καταλύτες που έχουν εξεταστεί πρόσφατα στη βιβλιογραφία και δεδομένα που αφορούν στη μετατροπή της αιθανόλης και την εκλεκτικότητα σε υδρογόνο που παρουσιάζουν:

Πίνακας 5.2: Συγκεντρωτικός πίνακας καταλυτών για αναμόρφωση αιθανόλης με ατμό

Καταλύτης	X _{EtOH} (%)	S _{H2} (%)	T (°C)	Πηγή
5% wt.Pd/Al ₂ O ₃	100	95	700	Goula et al. [64]
20% wt.Ni/Al ₂ O ₃	100	99	750	Fierro et al. [65]
20% wt.Ni/La ₂ O ₃	100	95	800	Fatsikostas et al. [66]
3.8% wt.Ni/Al ₂ O ₃ (πύρωση@700°C)	100	87.4	650	Fajardo et al. [67]
20% wt.Ni-0.65% wt.Cr/Al ₂ O ₃	98	74	750	Fierro et al. [65]
2% wt.Cu-14% wt.Ni/Al ₂ O ₃	99.2	50.1	600	Viscaino et al. [68]
2% wt.Cu-14% wt.Ni/SiO ₂	100	71.5	600	Viscaino et al. [68]
10% wt.Co-1% wt.Fe/ZnO	100	68	500	Torres et al. [69]
10% wt.Co-0.78% wt.Na/ZnO	100	74.2	400	Llorca et al. [70]
2% wt.Rh/Al ₂ O ₃	100	96	800	Liguras et al. [71]
3% wtRh/MgO	99	91	650	Frusteri et al. [72]

5.2.2 Αναμόρφωση αιθανόλης σε χαμηλές θερμοκρασίες

Η αναμόρφωση αιθανόλης με υδρατμό σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι μια διεργασία για την οποία η έρευνα βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο και για το λόγο αυτό δεν υπάρχουν εκτενείς αναφορές στη βιβλιογραφία. Στην ουσία πρόκειται για την κλασική αντίδραση αναμόρφωσης, αλλά σε θερμοκρασιακό εύρος που περιορίζεται μεταξύ 300 και 400°C. Προφανώς, υπάρχει διαφοροποίηση στις ενδιάμεσες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στις θερμοκρασίες αυτές, άρα και στην κατανομή των προϊόντων [73]. Οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο εύρος αυτό είναι η διάσπαση, η αφυδρογόνωση και σε μικρό βαθμό και η αναμόρφωση της αιθανόλης. Επιπλέον, η αντίδραση μετατόπισης του μονοξειδίου του άνθρακα είναι επίσης μια από τις κύριες αντιδράσεις στις θερμοκρασίες αυτές. Το αέριο μίγμα στην έξοδο του αντιδραστήρα αποτελείται κυρίως από H₂, CH₄, CO₂ και CO και η διαφορά ενθαλπίας της συνολικής διεργασίας είναι περίπου μηδενική. Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζεται ο επικρατέστερος μηχανισμός αντιδράσεων, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.

Οι καταλύτες που έχουν μελετηθεί στη βιβλιογραφία για τη συγκεκριμένη διεργασία είναι περιορισμένοι σε αριθμό. Στη συνέχεια αναφέρονται συγκεντρωτικά οι εργασίες που αφορούν στους πιο συνηθισμένους καταλύτες που έχουν μελετηθεί για την αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Πίνακας 5.3: Πιθανές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αναμόρφωση αιθανόλης με ατμό σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Αντιδράσεις	ΔH° (298K) kJ/mol
Διάσπαση αιθανόλης: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$	49.4
Αφυδρογόνωση αιθανόλης: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$	68.5
Διάσπαση ακεταλδεΐδης: $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$	-19.0
Αντίδραση μετατόπισης: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41.1
Αναμόρφωση αιθανόλης: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	497.5
Αφυδάτωση αιθανόλης: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	45.3

Καταλύτες νικελίου (Ni). Καταλύτες Ni αναπτύχθηκαν από τους Sun et al. [74] και συγκεκριμένα οι Ni/La₂O₃, Ni/Y₂O₃ και Ni/Al₂O₃. Βρέθηκε ότι η ενεργότητα, η σταθερότητα και η εκλεκτικότητα προς παραγωγή υδρογόνου των καταλυτών αυτών ακολουθεί τη σειρά: Ni/La₂O₃ > Ni/Y₂O₃ > Ni/Al₂O₃, η οποία σχετίζεται με τις ενέργειες ενεργοποίησης και το μέγεθος των κρυσταλλιτών νικελίου των τριών καταλυτών. Ο καταλύτης Ni/Al₂O₃ μελετήθηκε και από τους Comas et al. [75]. Στη συγκεκριμένη εργασία διερευνήθηκε το πιθανό δίκτυο αντιδράσεων σε συνθήκες αναμόρφωσης της αιθανόλης σε θερμοκρασία 300-500°C και διαπιστώθηκε ότι υψηλές θερμοκρασίες και υψηλοί λόγοι νερού/αιθανόλης ευνοούν την παραγωγή υδρογόνου.

Καταλύτες Λευκοχρύσου (Pt). Οι καταλύτες λευκοχρύσου φαίνεται να είναι οι πιο ενεργοί από τους υπόλοιπους καταλύτες για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης σε χαμηλές θερμοκρασίες. Για το λόγο αυτό έχουν μελετηθεί πιο εκτενώς, τόσο με πειράματα καταλυτικής ενεργότητας, όσο και με δυναμικά πειράματα, καθώς και με πειράματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας [76, 77]. Οι συγκεκριμένοι καταλύτες μελετήθηκαν σε διάφορους φορείς όπως Al₂O₃, CeO₂ και TiO₂.

5.3 Πειραματικές τεχνικές χαρακτηρισμού

5.3.1 Μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας – Μέθοδος B.E.T.

Ο προσδιορισμός της ολικής ειδικής επιφάνειας των φορέων και των καταλυτών έγινε με φυσική ρόφηση υγρού N₂ (-196°C), με τη μέθοδο B.E.T (Brunauer, Emmet, Teller). Για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται στη συνέχεια. Το προς ανάλυση δείγμα ξηραίνεται στους 110°C για περίπου μία ώρα. Ποσότητα αυτού (~0.2-0.3g) ζυγίζεται και τοποθετείται στο ένα από τα δύο δοχεία, τα οποία ταπώνονται ώστε να μην έρθουν σε επαφή με υγρασία. Τα δύο γυάλινα δοχεία, το ένα κενό και το άλλο που περιέχει το δείγμα, συνδέονται στις αντίστοιχες θύρες. Στον ηλεκτρονικό υπολογιστή εισάγονται οι διάφορες παράμετροι (π.χ. το βάρος του δείγματος, η πίεση κορεσμού (760 mmHg), κ.α.) για τη συλλογή των δεδομένων. Επίσης, δίνεται εντολή μέτρησης του κενού όγκου, δηλαδή του όγκου στο δοχείο που περιέχει το δείγμα, με αέριο ήλιο. Στη συνέχεια, τίθεται σε λειτουργία η αντλία κενού, ανοίγονται οι παροχές των αερίων και ξεκινάει η μέτρηση, η οποία ελέγχεται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή. Τα δοχεία βυθίζονται σε λουτρό υγρού αζώτου και το αέριο ανάλυσης (άζωτο) εισέρχεται στο εσωτερικό τους με ελεγχόμενη ροή. Η διαφορά πίεσης μεταξύ των δύο δοχείων οφείλεται στη ρόφηση του αζώτου στο δείγμα. Οι μετρήσεις της σχετικής πίεσης συναρτήσει του όγκου του αερίου που ροφάται καταγράφονται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας.

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων γίνεται με τη χρήση της εξίσωσης των τέλειων αερίων και ενός διορθωτικού παράγοντα, λόγω απόκλισης από την ιδανική συμπεριφορά. Με αυτό τον τρόπο υπολογίζονται για τις διάφορες τιμές των πιέσεων ισορροπίας, P, του N₂, οι αντίστοιχες τιμές των όγκων, V, του ροφημένου N₂. Τα αποτελέσματα αυτά αντικαθίστανται στην εξίσωση B.E.T [40]:

$$\frac{P}{V \times (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{(C-1) \times P}{V_m \times C \times P_0} \quad (5.16)$$

όπου:

P: η πίεση ισορροπίας του N₂

P₀: η πίεση κορεσμού του N₂ στη θερμοκρασία του πειράματος

V: ο όγκος του ροφημένου αερίου στην πίεση P

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

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

Όταν η εξίσωση B.E.T. ικανοποιείται, το διάγραμμα του $P/V(P_0 - P)$ συναρτήσει του P/P_0 παρέχει μια ευθεία με κλίση $A=(C-1)/V_m C$ και αποτέμνουσα $B=1/V_m C$. Συνδυάζοντας τις δύο αυτές σχέσεις μπορεί να υπολογιστεί ο ροφημένος όγκος V_m :

$$V_m = \frac{1}{A+B} (\text{cm}^3/\text{g}) \quad (5.17)$$

Με τη βοήθεια της εξίσωσης (5.13) υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια του υλικού από τη σχέση:

$$S_g = 4.36 \times 10^4 \times V_m (\text{cm}^2/\text{g}) \quad (5.18)$$

5.3.2 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Τα μήκη κύματος των ακτίνων X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά, με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι να δρουν σαν φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες X. Στο Σχήμα 5.1, η δέσμη των ακτίνων X προσκρούοντας στην κρυσταλλική επιφάνεια σκεδάζεται μερικώς από τα άτομα στο πρώτο στρώμα. Ένα άλλο μέρος σκεδάζεται από το δεύτερο και συνεχίζεται η διαδικασία, με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα φαινόμενα συμβολής [78]. Η απαίτηση για να έχουμε συμβολή εκφράστηκε πρώτα από τον W. L. Bragg:

$$\begin{aligned} A \times P + P \times C &= \eta \times \lambda \\ A \times P &= P \times C = d \times \eta \mu \theta \\ \eta \times \lambda &= 2 \times d \times \eta \mu \theta \end{aligned} \quad (5.19)$$

όπου:

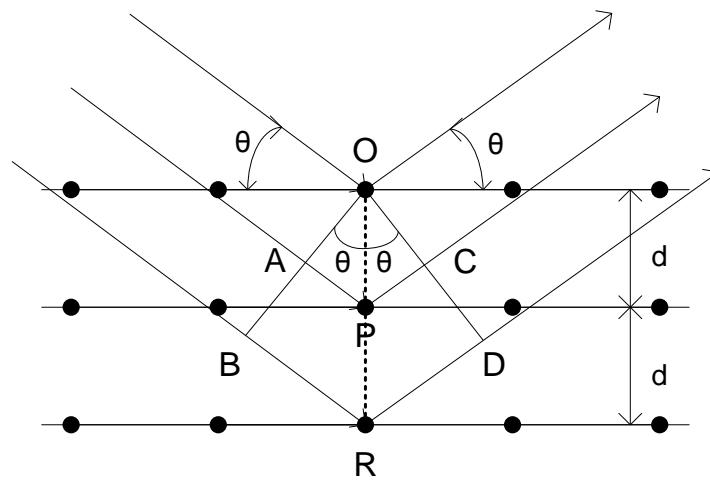
η : ένας ακέραιος που καθορίζει την τάξη της περιθλώμενης ακτινοβολίας

λ : το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων X

d : η απόσταση των επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλογραφική διεύθυνση και

θ : η γωνία ανάμεσα στην προσπίπτουσα δέσμη και στο αντανάκλαστικό κρυσταλλικό επίπεδο (γωνία Bragg).

Από την εξίσωση του Bragg (Εξ. 5.19), είναι φανερό ότι η γωνία περίθλασης εξαρτάται από την απόσταση των δικτυωτών 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 ($h k l$) του επιπέδου και τις σταθερές του πλέγματος (A, B, C). Η ακριβής σχέση εξαρτάται από το κρυσταλλικό σύστημα.



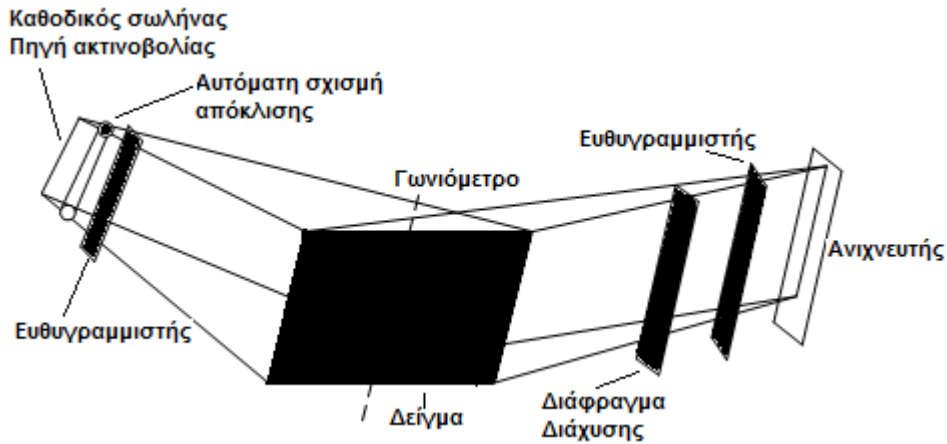
Σχήμα 5.1: Περίθλαση των ακτίνων X από ένα κρύσταλλο [79]

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (X-ray Diffraction, XRD) χρησιμοποιήθηκε για την ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση των φάσεων και του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας των φορέων, καθώς επίσης και για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών τους.

Τα φάσματα XRD ελήφθησαν με χρήση περιθλασίμετρου, εξοπλισμένου με λάμπα Cu και φίλτρο Ni (ώστε να παρέχεται η ακτινοβολία K_{α} του Cu, $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$). Η λάμπα λειτουργούσε στα 40 kV και 30 mA. Το περιθλασίμετρο σχηματικά παριστάνεται στο Σχήμα 5.2 και η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη λήψη των φασμάτων XRD περιγράφεται ακολούθως:

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 ($0.010^\circ/\text{s}$). Μια 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 φράγμα διάχυσης, από τη δευτερεύουσα διάταξη ευθυγράμμισης και καταλήγει σε έναν ανιχνευτή. Τα δεδομένα συλλέγονται με κατάλληλο λογισμικό και δίνουν το φάσμα του υπό εξέταση δείγματος.



Σχήμα 5.2: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης περιθλασίμετρου ακτίνων X

Η δομή της κρυσταλλικής ένωσης μπορεί να προσδιοριστεί με δεδομένα που παρέχονται από τη βιβλιογραφία, ενώ το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των φορέων και του μετάλλου που εναποτίθεται σε αυτά υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer [80, 81]:

$$d = \frac{0.9 \times \lambda}{B \times \cos\theta} \quad (5.20)$$

όπου:

d: η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών του φορέα (Å)

λ: το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$)

B: το πλάτος της κορυφής της περίθλασης στο ήμισυ του ύψους της (2θ , rad) και

θ: η γωνία Bragg.

5.3.3 Φασματοφωτομετρία εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP)

Η φασματοφωτομετρία εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (φασματοφωτομετρία ICP) χρησιμοποιεί ως μέσο διεγέρσεως του δείγματος πλάσμα

αργού, το οποίο έχει εξαιρετική σταθερότητα, σε αντίθεση με τις παλαιότερες φασματοσκοπικές τεχνικές εκπομπής τόξου και εκκενώσεως. Με την τεχνική αυτή είναι δυνατός ο σύγχρονος προσδιορισμός μέχρι και 60 στοιχείων, με υψηλή ευαισθησία και ασυνήθιστα μεγάλη γραμμική αναλυτική περιοχή.

Η μέθοδος αυτή παρέχει μέτρηση, ποιοτική και ποσοτική, της στοιχειακής σύστασης των υλικών. Τα δείγματα μπορούν να είναι οποιασδήποτε προέλευσης, σε στερεά ή υγρή κατάσταση. Μπορεί να προσδιορισθεί με τη μέθοδο φασματοφωτομετρίας εκπομπής ICP η συγκέντρωση περισσότερων από 40 στοιχείων. Τα κατώτερα όρια ανίχνευσης κυμαίνονται από 50 ppb έως και 1 ppb και εξαρτώνται από τα προς ανίχνευση στοιχεία και ιόντα.

5.3 Παρασκευή φορέων και καταλυτών

5.3.1 Παρασκευή φορέων

Οι φορείς που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των καταλυτών παρατίθενται στον Πίνακα 5.4:

Πίνακας 5.4: Χαρακτηριστικά καταλυτικών φορέων

Φορέας	BET (m ² /g)	Όγκος Πόρων V _p (cm ³ /g)
Al ₂ O ₃ - (Πύρωση στους 800°C)	195	0,65
AlCeO ₃	48	0,29

5.3.2 Παρασκευή καταλυτών

Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν και οι ιδιότητές τους παρατίθενται στον Πίνακα 5.5. Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να παρατεθούν κάποιες λεπτομέρειες που αφορούν στη μέθοδο παρασκευής του ξηρού εμποτισμού, η οποία χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή όλων των καταλυτών που εξετάστηκαν.

Στον ξηρό εμποτισμό ο όγκος του παρασκευαζόμενου διαλύματος είναι ακριβώς ίσος προς τον όγκο των πόρων του φορέα. Αυτό έχει ως συνέπεια να γεμίζουν μόνο οι πόροι των μικροτεμαχιδίων και να μην περισσεύει διάλυμα για να γεμίσει τα κενά που υπάρχουν ανάμεσα στα μικροτεμαχίδια. Έτσι, κατά τη διάρκεια της ξήρανσης αποφεύγονται συγκολλήσεις μικροτεμαχιδίων. Η σκοπιμότητα της επιλογής του ξηρού εμποτισμού είναι η όσο το δυνατό πιο ήπια και χωρίς σημαντικές μεταβολές στην υφή των μικροτεμαχιδίων μεταφορά της πρόδρομης ένωσης. Κατά τη διάρκεια

του εμποτισμού πρέπει να γίνεται ταχύτατη μηχανική ανακίνηση του στερεού, ώστε να υγρανθεί και το τελευταίο μικροτεμαχίδιο του φορέα.

Κατ' αρχάς ο φορέας έρχεται στην κατάλληλη κοκκομετρία 350 – 500 μm (για αποφυγή φαινομένων διάχυσης) και ξηραίνεται σε θερμοκρασία 120°C, για την απομάκρυνση της υγρασίας, πριν χρησιμοποιηθεί για παρασκευή καταλυτών με εμποτισμό. Κατά την τεχνική του ξηρού εμποτισμού παρασκευάζεται όγκος (υδατικού) διαλύματος, ίσος προς τον όγκο των πόρων της συγκεκριμένης ποσότητας του φορέα. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια προχοϊδας, προστίθεται αργά το διάλυμα στο φορέα, ο οποίος έχει τοποθετηθεί σε μια πορσελάνινη κάψα, ενώ ταυτόχρονα υπάρχει συνεχής ανακίνηση με μία σπάτουλα, έτσι ώστε αυτό να υγραίνεται ομοιόμορφα. Όταν προστεθεί η κατάλληλη ποσότητα του διαλύματος, το στερεό δεν φαίνεται ότι έχει υγρανθεί, καθώς το διάλυμα έχει εισέλθει στο εσωτερικό των πόρων του φορέα.

Το πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι ότι κατά τη διάρκεια της ξήρανσης καθιζάνει η πρόδρομη ένωση και το νερό εξατμίζεται μόνο από το εσωτερικό των μικροτεμαχιδίων και όχι από την εξωτερική τους επιφάνεια, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε συγκόλληση των μικροτεμαχιδίων και στο φράξιμο πόρων που περιέχουν την πρόδρομη ένωση.

Πίνακας 5.5: Χαρακτηριστικά καταλυτών

<i>Καταλύτης</i>	<i>Μέθοδος Παρασκευής</i>	<i>BET (m²/g)</i>	<i>Όγκος Πόρων V_p (cm³/g)</i>	<i>XRD</i>	<i>ICP</i>
5 %Ni/ γ -Al ₂ O ₃	Ξηρός Εμποτισμός	164*	0,59	1-κορυφή γ - Al ₂ O ₃	5,03 %κ.β.Ni
5 %Cu/ γ -Al ₂ O ₃	Ξηρός Εμποτισμός	150*	0,59	1-κορυφή γ - Al ₂ O ₃	5,1 %κ.β.Cu
5%Ni/AlCeO ₃	Ξηρός Εμποτισμός	45	0,27	2 κορυφές: Al ₂ O ₃ , CeO ₂	4,1%κ.β.Ni
5%Cu/AlCeO ₃	Ξηρός Εμποτισμός	44	0,30	2 κορυφές: Al ₂ O ₃ , CeO ₂	5,7 %κ.β Cu

* (πύρωση αλουμίνας - 800°C)

Ξηρός εμποτισμός μετάλλου Ni σε φορέα γ -Al₂O₃, για την παρασκευή καταλύτη 5%wt. Ni/ γ -Al₂O₃

Για την παρασκευή του καταλύτη 5%wt.Ni/ γ -Al₂O₃ χρησιμοποιήθηκε ένυδρο άλας Ni(NO₃)₂·6H₂O, με MB = 290,81 g/gmol. Για χρήση 10 g φορέα αλουμίνας με όγκο πόρων 0,65 mL/g, ο όγκος του διαλύματος που πρέπει να καταναλωθεί θα είναι

ίσος με 6,5 mL. Για την παρασκευή 5% κ.β. Ni, στα 10 g του φορέα θα έχουμε 0,5 g Ni. Στο ένυδρο άλας περιέχονται 58,71 g Ni (A.B. Ni) και επομένως τα 0,5 g Ni θα περιέχονται σε 2,48 g άλατος, τα οποία θα αντιστοιχούν στα 6,5 mL του διαλύματος. Χρησιμοποιώντας ογκομετρική φιάλη των 25 mL, η ποσότητα του άλατος που τελικά ζυγίζεται στο ζυγό ακριβείας είναι 9,5 g.

Τα 9,5 g του άλατος τοποθετούνται σε φιάλη των 25 mL με απεσταγμένο νερό και το δείγμα αναδεύεται. Ζυγίζονται 10 g του έτοιμου φορέα και τοποθετούνται σε μια κάψα. Σε μια προχοΐδα των 10 mL τοποθετείται αρκετή ποσότητα του διαλύματος που παρασκευάστηκε. Από την ποσότητα αυτή μόνο τα 6,5 mL προστίθενται με μεγάλη προσοχή και πολύ αργά στα 10 g του φορέα, με συνεχή ανάδευση. Σύμφωνα με τη μέθοδο του εμποτισμού, η πρόδρομη ένωση μεταφέρεται στο εσωτερικό του φορέα και η παραπάνω ποσότητα του διαλύματος είναι επαρκής για την κάλυψη των πόρων του χρησιμοποιούμενου φορέα.

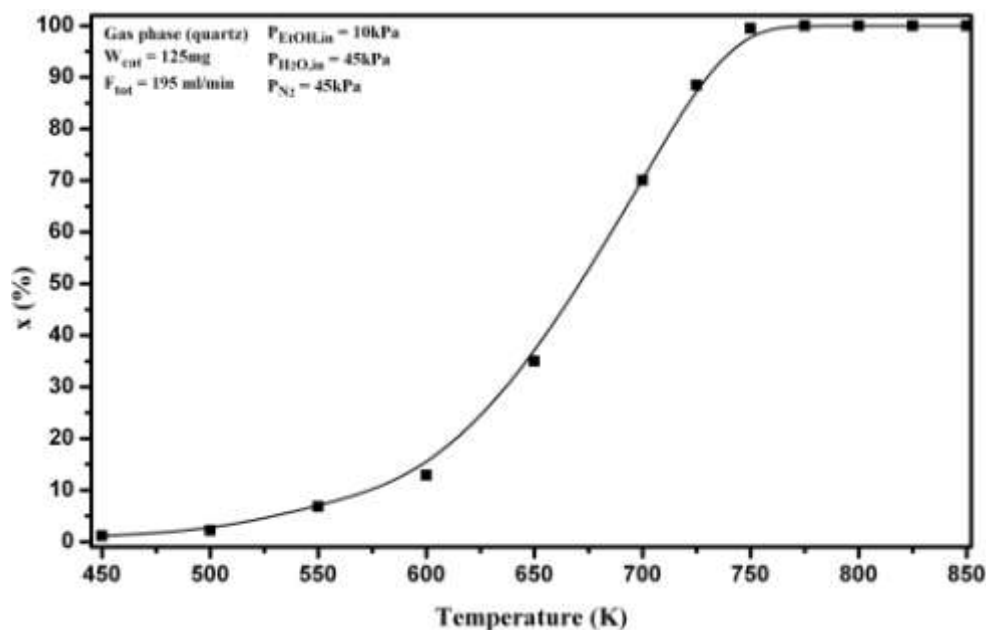
Ακολουθεί ξήρανση του καταλύτη σε φούρνο στους 120°C, περίπου για 12 ώρες, έτσι ώστε να εξαμιστεί ο διαλύτης, να μετακινηθεί η υγρή φάση στο πορώδες σύστημα του φορέα, να διαχυθεί η διαλυμένη ουσία στο πορώδες του φορέα και να υποστεί καθίζηση η φάση που περιέχει το ενεργό ιόν. Την ξήρανση διαδέχεται η πύρωση του καταλύτη στους 800°C για 5 h, που αποσκοπεί κυρίως στη δημιουργία της ενεργής φάσης. Στη διάρκεια της πύρωσης το ενεργό στοιχείο αποκτάει τα τελικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά του. Για μεταλλικό καταλύτη Ni είναι απαραίτητη η αναγωγή της οξειδικής φάσης μέσω της διεργασίας της ενεργοποίησης, η οποία γίνεται με συνεχή ροή υδρογόνου πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη.

Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και για την παρασκευή του καταλύτη 5% wt.Ni/AlCeO₃. Για την παρασκευή των καταλυτών χαλκού στους φορείς γ-Al₂O₃ και AlCeO₃, ακολουθείται η ίδια διαδικασία και χρησιμοποιείται το ένυδρο άλας Cu(NO₃)₂·3H₂O.

5.5 Αντιδράσεις στην αέρια φάση (απουσία καταλύτη)

Αρχικά, μελετήθηκε η δυνατότητα πραγματοποίησης αντιδράσεων σε συνθήκες αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό απουσία καταλύτη (“τυφλό” πείραμα), με σκοπό την εύρεση της συνεισφοράς των ομογενών αντιδράσεων. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα στα οποία ο αντιδραστήρας περιείχε σταθεροποιημένη κλίνη σωματιδίων χαλαζία, σε συνθήκες όμοιες με αυτές στις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα καταλυτικής συμπεριφοράς. Η ποσότητα χαλαζία που

τοποθετήθηκε στον αντιδραστήρα ήταν ίση με 125 mgr και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε εύρος θερμοκρασιών 450–850°C. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρατίθενται στη συνέχεια. Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζεται η μετατροπή της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Παρατηρείται ότι η μετατροπή της αιθανόλης είναι μικρή έως τους 600°C, έως 10%. Από τους 650°C η ομογενής ενεργότητα γίνεται σημαντική και όπως φαίνεται η μετατροπή είναι στο 35%. Στους 700°C η μετατροπή αυξάνεται σημαντικά (70%) και η αιθανόλη μετατρέπεται πλήρως σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 750°C.



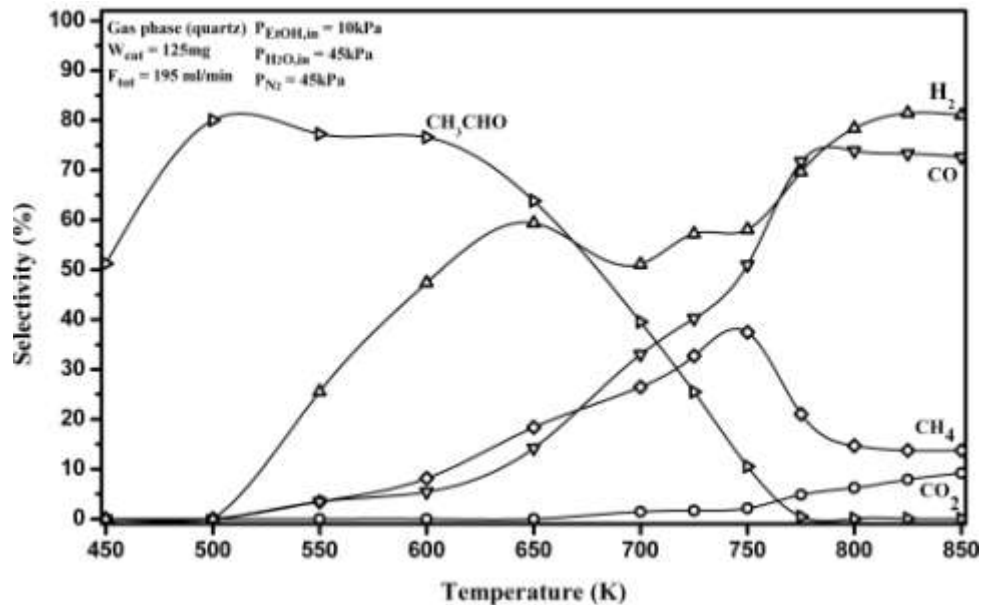
Σχήμα 5.3: Μετατροπή της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την αντίδραση στην αέρια φάση, σε quartz. $P_{tot}=1\text{atm}$, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

Τα κύρια προϊόντα που λαμβάνονται είναι το υδρογόνο, η ακεταλδεΐδη, το μεθάνιο και το μονοξείδιο του άνθρακα, λόγω των αντιδράσεων αφυδρογόνωσης (5.3) και διάσπασης (5.5).

Οι εκλεκτικότητες των προϊόντων παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.4, σε εύρος θερμοκρασιών 450-850°C.

Όπως φαίνεται στο σχήμα, η εκλεκτικότητα του υδρογόνου είναι αρχικά κοντά στο μηδέν και στους 550°C αυξάνεται στο 25%. Ακολουθεί αυξητική πορεία έως τους 650°C ενώ στους 700°C μειώνεται, κατά 6% περίπου. Η μείωση αυτή οφείλεται στην αντίδραση μετατόπισης (5.9), η οποία ευνοείται στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Από

τους 725°C και έπειτα η εκλεκτικότητα αυξάνεται και πάλι έως τους 850°C, ώσπου η εκλεκτικότητα φτάνει στη μέγιστη τιμή της, περίπου 80%.



Σχήμα 5.4: Επίδραση της θερμοκρασίας στις εκλεκτικότητες των CO, CO₂, H₂, Ac και CH₄ κατά την αντίδραση στην αέρια φάση, σε quartz. P_{tot}=1atm. παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

Η εκλεκτικότητα του μονοξειδίου του άνθρακα αυξάνεται συνεχώς, έως τους 850°C. Στις θερμοκρασίες 650-700 °C παρουσιάζει σημαντική αύξηση, που οφείλεται στην αντίδραση μετατόπισης, όπως προαναφέρθηκε. Μία ακόμη σημαντική αύξηση της εκλεκτικότητάς του εμφανίζεται στο εύρος θερμοκρασιών 750-775°C, όπου η εκλεκτικότητα αυξάνεται περίπου κατά 20%. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου (5.12), η οποία ευνοείται σε αυτές τις θερμοκρασίες και έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου.

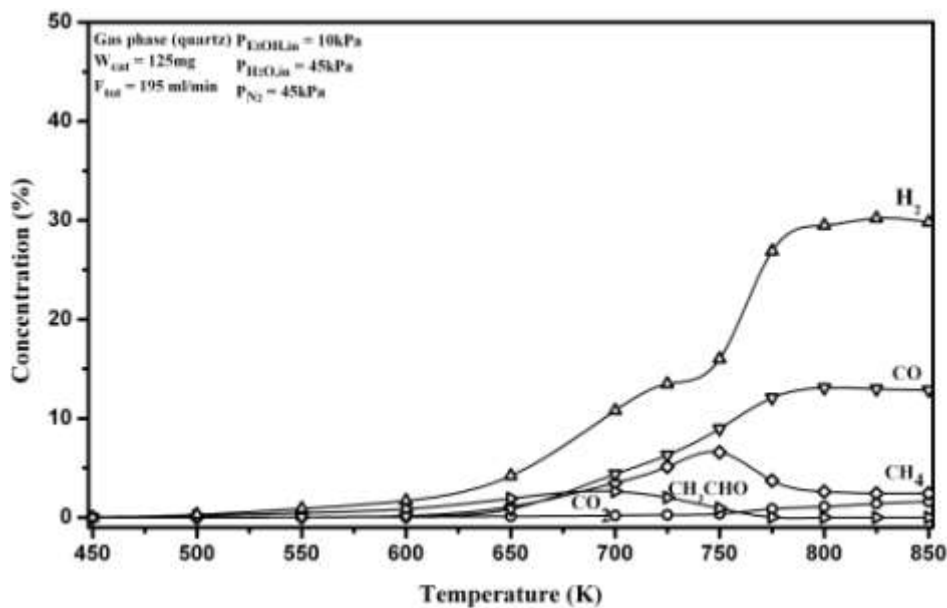
Η εκλεκτικότητα του μεθανίου αυξάνεται έως τους 750°C, λόγω της αντίδρασης διάσπασης της αιθανόλης και της ακεταλδεύδης (5.8 και 5.11, αντίστοιχα). Από εκεί και έπειτα η εκλεκτικότητά του μειώνεται αρκετά, αφού λόγω της αντίδρασης αναμόρφωσης καταναλώνεται σημαντικό μέρος του.

Η ακεταλδεύδη γίνεται φανερό ότι αποτελεί το κύριο προϊόν της ομογενούς (μη καταλυτικής) αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης στις χαμηλές θερμοκρασίες (450 και 500°C), καθώς η εκλεκτικότητά της προσεγγίζει το 80% στους 500°C. Από εκεί και έπειτα η εκλεκτικότητά της ελαττώνεται, καθώς λόγω των αντιδράσεων αναμόρφωσης

και διάσπασης (5.10 και 5.11) δίνει ως προϊόντα υδρογόνο, μονοξείδιο και μεθάνιο. Η εκλεκτικότητα της προσεγγίζει το μηδέν στους 775°C.

Η εκλεκτικότητα του CO₂ παραμένει αρκετά χαμηλή σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών. Μέχρι τους 650°C η εκλεκτικότητα είναι κοντά στο μηδέν και η μέγιστη τιμή στους 850°C φτάνει στο 10%.

Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των προϊόντων αναμόρφωσης.



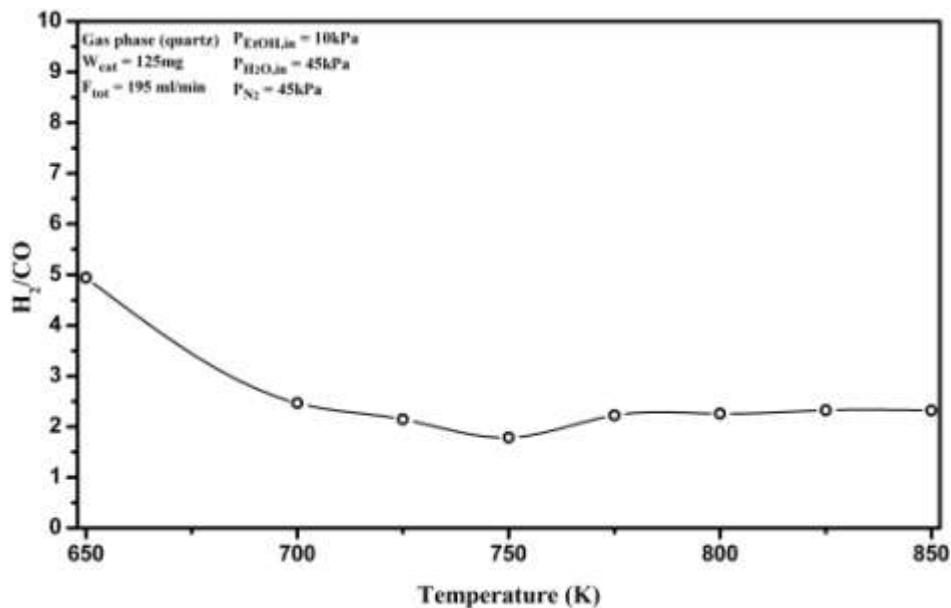
Σχήμα 5.5: Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των CO, CO₂, H₂, Ac και CH₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε quartz. P_{tot}=1atm, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

Όπως φαίνεται στο σχήμα, η συγκέντρωση του υδρογόνου ακολουθεί αυξητική πορεία έως τους 850°C. Αυξάνεται απότομα μετά τους 750°C και στη συνέχεια παραμένει σχεδόν σταθερή, ίση περίπου με 30%. Η αύξηση αυτή οφείλεται κυρίως στην αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου (5.12), η συγκέντρωση του οποίου από τους 750°C αρχίζει και μειώνεται αισθητά.

Η συγκέντρωση του μονοξειδίου του άνθρακα παρουσιάζει επίσης μια αύξηση της τάξης του 10% από τους 700°C στους 775°C, ενώ στη συνέχεια παραμένει σχεδόν σταθερή. Η αύξηση της συγκέντρωσής του οφείλεται στην αναμόρφωση του μεθανίου αλλά και στην αντίδραση διάσπασης της ακεταλδεΐδης (5.11).

Η συγκέντρωση του μεθανίου αυξάνεται μέχρι τους 750°C λόγω της διάσπασης της ακεταλδεΐδης και εν συνεχεία ελαττώνεται, λόγω της αντίδρασης αναμόρφωσης, όπως προαναφέρθηκε.

Το επιθυμητό αποτέλεσμα κατά τη λειτουργία ενός καταλύτη είναι η επίτευξη κατά το δυνατό μεγάλων ποσοστών υδρογόνου και μικρών ποσοστών μονοξειδίου του άνθρακα. Ο γραμμομοριακός λόγος H_2/CO αποτελεί μέτρο της απόδοσης ενός καταλύτη, καθώς όσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος, τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του υδρογόνου και μικρότερο το ποσοστό του CO . Στο Σχήμα 5.6 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στο λόγο H_2/CO για θερμοκρασίες 650-850°C. Ο λόγος δεν παρουσιάζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, καθώς όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.5, η συγκέντρωση του μονοξειδίου είναι σχεδόν μηδέν σε αυτές τις θερμοκρασίες.



Σχήμα 5.6: Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στο λόγο H_2/CO , κατά την αντίδραση στην αέρια φάση, σε quartz. $P_{cat}=1 \text{ atm}$, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm^3/min .

Όπως φαίνεται στο σχήμα, ο γραμμομοριακός λόγος H_2/CO είναι ίσος με 5 στους 650°C, όπου η συγκέντρωση του μονοξειδίου είναι ακόμη πολύ μικρή. Στη συνέχεια μειώνεται στο 2.5 στους 700°C και έως τους 750°C και πέφτει στο 2. Το γεγονός αυτό πιθανότατα οφείλεται στην αντίδραση διάσπασης της ακεταλδεΐδης που συνεπάγεται αύξηση της εκλεκτικότητας σε μονοξείδιο (5.11). Στη συνέχεια ο λόγος παραμένει σχεδόν σταθερός και ίσος με 2,5 σε όλες τις θερμοκρασίες, έως τους 850°C.

5.6 Επίδραση της θερμοκρασίας

Στην παράγραφο αυτή μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της αιθανόλης, στις εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης και στο λόγο H_2/CO , σε διαφορετικούς καταλύτες. Για την αποφυγή σχηματισμού καναλιών

προτίμησης, με άλλα λόγια για τη καλύτερη διέλευση των αντιδρώντων μέσα από τον καταλύτη και κατά συνέπεια την καλύτερη αξιοποίησή του, για την δημιουργία της καταλυτικής κλίνης, εκτός του καταλύτη, χρησιμοποιήθηκε αδρανής για την αντίδραση χαλαζία (quartz). Συγκεκριμένα, σε όλες τις περιπτώσεις ο όγκος της καταλυτικής κλίνης ήταν περίπου 0.2 cm^3 και το βάρος της 125 mg.

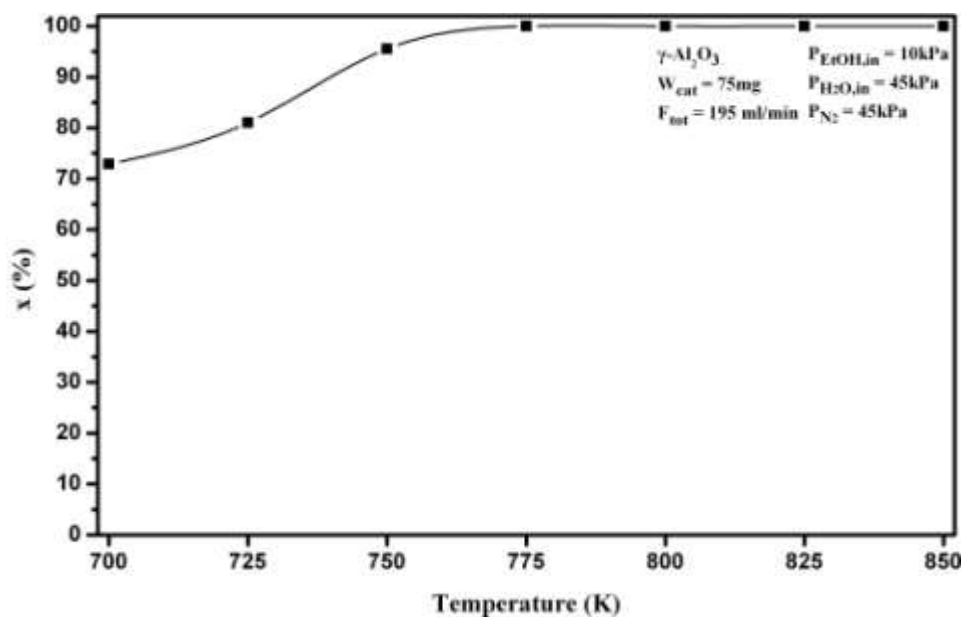
5.6.1 Καταλύτες νικελίου (Ni) και χαλκού (Cu) σε φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Στην παράγραφο αυτή περιγράφεται η συμπεριφορά καταλυτών Ni και Cu σε φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, υπό συνθήκες αναμόρφωσης αιθανόλης με ατμό και παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα.

Αρχικά εξετάστηκε μόνο ο φορέας $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ στην αντίδραση αναμόρφωσης. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν 75mg Al_2O_3 και 50mg χαλαζία και πραγματοποιήθηκε η αντίδραση αναμόρφωσης σε εύρος θερμοκρασιών $700\text{-}850^\circ\text{C}$. Η αντίδραση μελετήθηκε για σταθερή ογκομετρική παροχή $F_{\text{tot}} = 195 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για λόγο νερού/αιθανόλης περίπου 4.5, στην αέρια φάση.

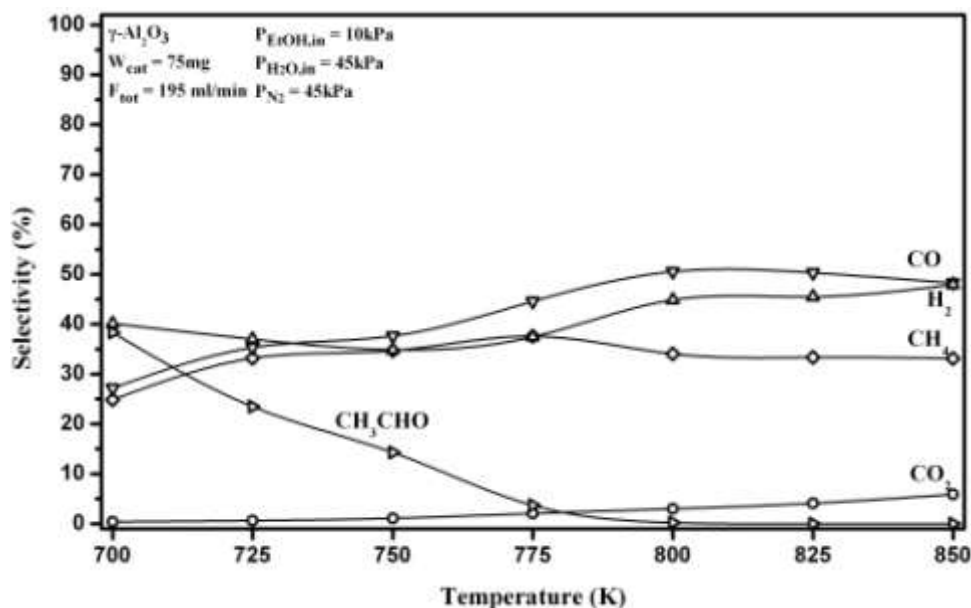
Φορέας $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Στο Σχήμα 5.7 παρουσιάζεται η μετατροπή της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Όπως γίνεται φανερό η μετατροπή της αιθανόλης στους 700°C είναι κοντά στο 70%, περίπου όσο ήταν και στην αντίδραση σε χαλαζία, στην ίδια θερμοκρασία. Η πλήρης μετατροπή της επιτυγχάνεται στους 775°C .



Σχήμα 5.7: Μετατροπή της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. $P_{\text{tot}}=1\text{atm}$, παροχή υγρού μίγματος $0.1 \text{ ml}/\text{min}$, συνολική παροχή στην αέρια φάση $195 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στις εκλεκτικότητες των προϊόντων.

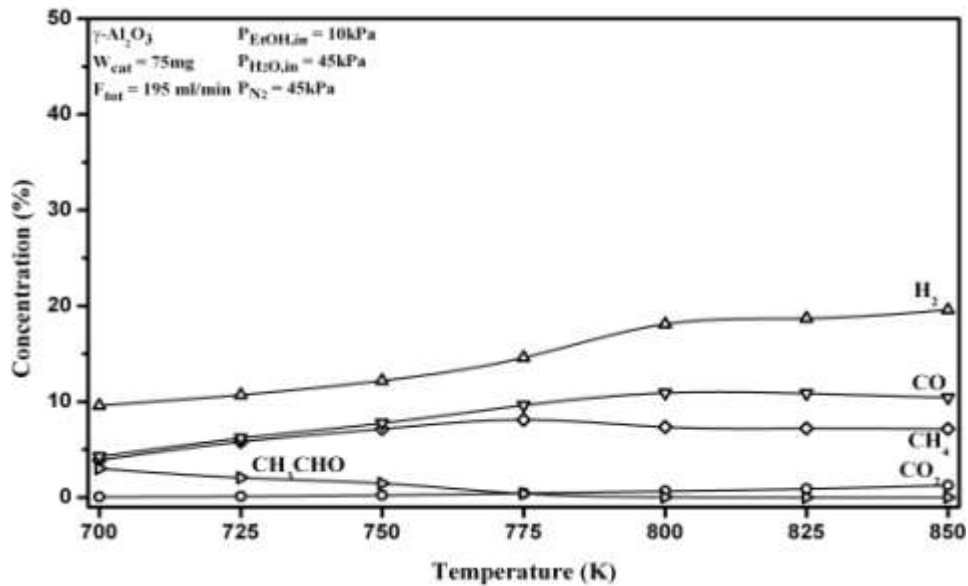


Σχήμα 5.8: Επίδραση της θερμοκρασίας στις εκλεκτικότητες των CO, CO₂, H₂, Ac και CH₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. $P_{\text{tot}}=1\text{atm}$. παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

Από το Σχήμα 5.8 γίνεται φανερό ότι η εκλεκτικότητα του υδρογόνου είναι ιδιαίτερα χαμηλή και μάλιστα από τους 750°C και έπειτα, είναι χαμηλότερη από την εκλεκτικότητα του μονοξειδίου, το οποίο αποτελεί ανεπιθύμητο προϊόν. Ταυτόχρονα, η εκλεκτικότητα σε μεθάνιο είναι αξιοσημείωτα υψηλή, σε όλες τις θερμοκρασίες, καθώς και η εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης, η οποία ξεκινάει από υψηλή τιμή στους 700°C.

Η συμπεριφορά που παρατηρείται ερμηνεύεται με βάση τις αντιδράσεις που αποτελούν το μηχανισμό της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης. Η αιθανόλη αντιδρά και με βάση τις αντιδράσεις αφυδρογόνωσης και διάσπασης (5.6 και 5.11), δίνει ακεταλδεΐδη, υδρογόνο, μεθάνιο και μονοξείδιο. Η εκλεκτικότητα του διοξειδίου του άνθρακα είναι ακόμη μηδενική στους 700°C. Στη συνέχεια, όπως είναι φανερό, ευνοείται ιδιαίτερα η αντίδραση διάσπασης της ακεταλδεΐδης προς μονοξείδιο και μεθάνιο (5.11), καθώς επίσης και η αντίδραση αναμόρφωσης της ακεταλδεΐδης (5.10), η οποία δίνει υδρογόνο, αλλά οδηγεί και στην παραγωγή επιπλέον μονοξειδίου του άνθρακα.

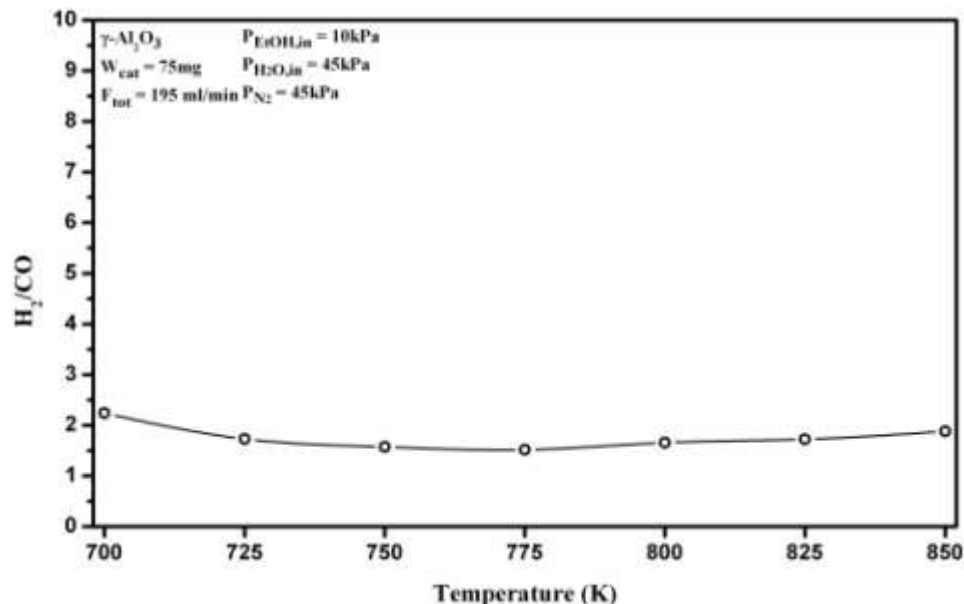
Το γεγονός ότι η εκλεκτικότητα του διοξειδίου αυξάνεται ελάχιστα και μόνο μετά τους 775°C είναι ενδεικτικό του ότι η αντίδραση μετατόπισης (5.9) δεν ευνοείται ιδιαίτερα. Στο Σχήμα 5.9 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των προϊόντων.



Σχήμα 5.9: Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των CO, CO₂, H₂, Ac και CH₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. $P_{\text{tot}}=1\text{atm}$, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

Από το σχήμα γίνεται φανερό ότι η συγκέντρωση του υδρογόνου αυξάνεται κατά 10% περίπου από τους 700°C έως τους 800°C ενώ στη συνέχεια παραμένει σχεδόν σταθερή. Η συγκέντρωση του μεθανίου κυμαίνεται σε υψηλό επίπεδο, ενώ η συγκέντρωση του διοξειδίου είναι πολύ μικρή σε όλες τις θερμοκρασίες.

Στο Σχήμα 5.10 παρουσιάζεται ο λόγος H₂/CO, συναρτήσει της θερμοκρασίας.



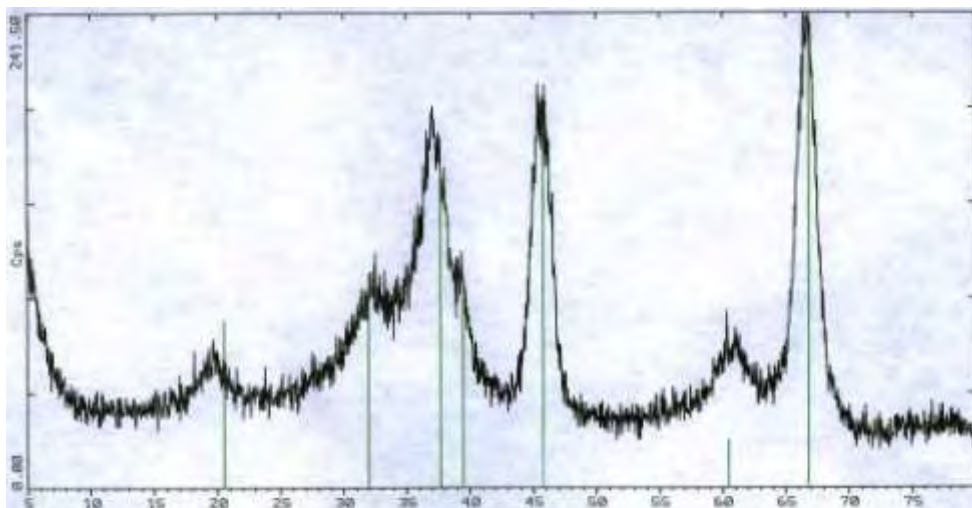
Σχήμα 5.10: Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στο λόγο H₂/CO, κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. $P_{\text{tot}}=1\text{atm}$, παροχή υγρού μίγματος 0.1ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

Όπως φαίνεται στο σχήμα, ο λόγος είναι στο 2.2 στους 700°C και σε όλες τις επόμενες θερμοκρασίες είναι χαμηλότερος και κυμαίνεται στο 1.5. Η ελάττωση αυτή οφείλεται στη μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου, με την ταυτόχρονη, μικρή, αύξηση της συγκέντρωσης του υδρογόνου, όπως φάνηκε και στο Σχήμα 5.9.

Καταλύτης Ni/γ-Al₂O₃

Μετά την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης στο φορέα γ-Al₂O₃, εξετάστηκε ο καταλύτης Ni στο φορέα της αλουμίνας. Η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στην καταλυτική κλίνη ήταν 75mg και προστέθηκαν και 50mg. Πριν από την έναρξη της αντίδρασης ο καταλύτης ανάχθηκε με H₂ (F_{H₂} = 50 cm³/min), στους 700°C, για μία ώρα (1h).

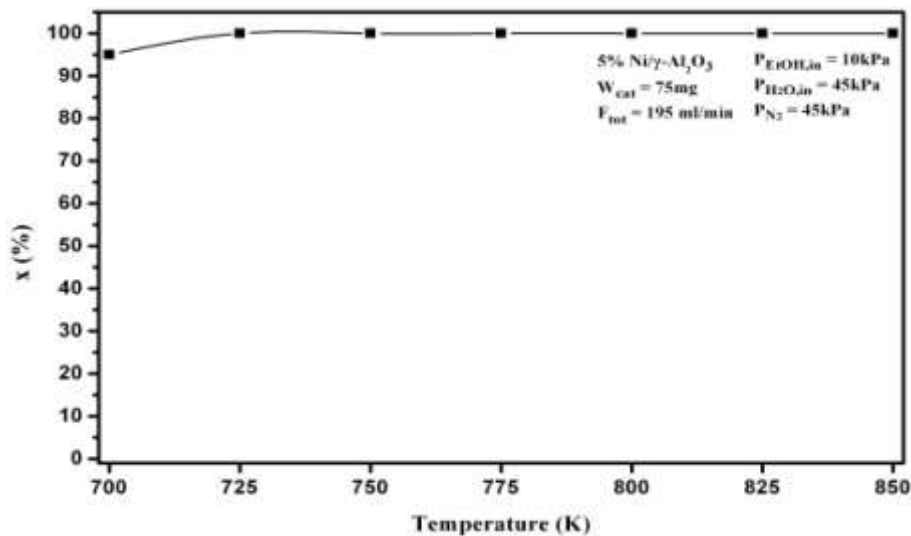
Στο Σχήμα 5.11 παρουσιάζεται το διάγραμμα XRD για τον καταλύτη 5%Ni/γ-Al₂O₃.



Σχήμα 5.11: XRD φάσμα του δείγματος 5%wt.Ni/γ-Al₂O₃

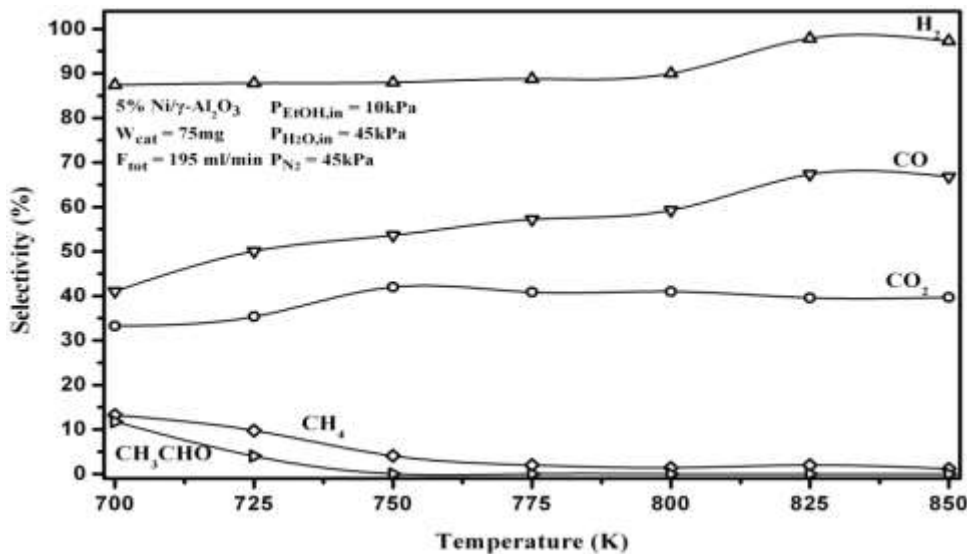
Στο Σχήμα 5.12 παρουσιάζεται η μετατροπή της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας για καταλυτική αναμόρφωση αιθανόλης πάνω στην επιφάνεια καταλύτη 5%Ni/γ-Al₂O₃, σε θερμοκρασιακό εύρος 700-850°C. Η αντίδραση μελετήθηκε για σταθερή ογκομετρική παροχή F_{tot} = 195 cm³/min και για λόγο νερού/αιθανόλης περίπου 4.5, στην αέρια φάση.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.12, η μετατροπή της αιθανόλης είναι κοντά στο 100% από τους 700°C, ενώ τελικά η πλήρης μετατροπή της επιτυγχάνεται στους 725°C, σε αντίθεση με την μη-καταλυτική αντίδραση όπου η πλήρης μετατροπή πραγματοποιείται στους 750°C.



Σχήμα 5.12: Μετατροπή της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Ni/γ-Al₂O₃. P_{tot}=1atm, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

Όσον αφορά στις εκλεκτικότητες των προϊόντων συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.13.



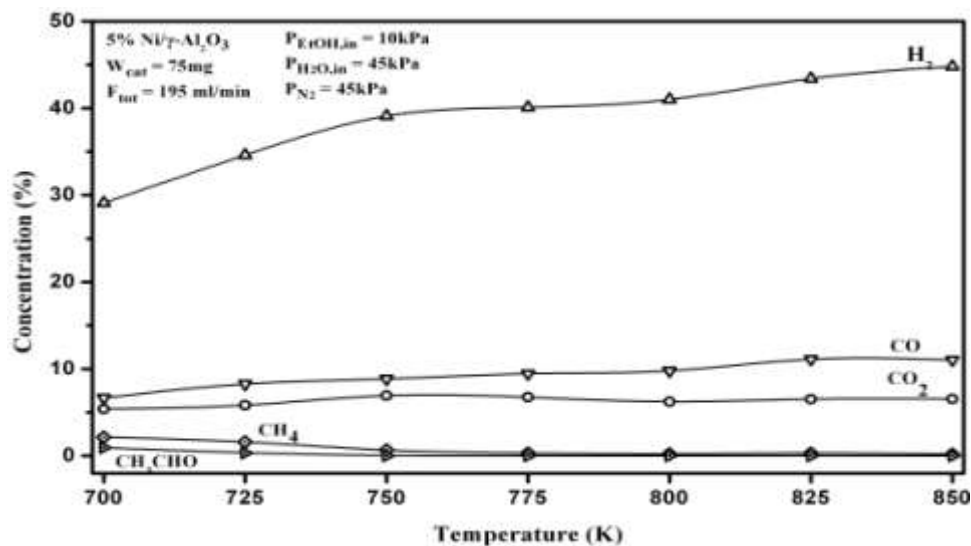
Σχήμα 5.13: Επίδραση της θερμοκρασίας στις εκλεκτικότητες των CO, CO₂, H₂, Ac και CH₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Ni/γ-Al₂O₃. P_{tot}=1atm, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

Όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει, το βασικό προϊόν της αντίδρασης είναι το υδρογόνο, η εκλεκτικότητα του οποίου πλησιάζει το 90% από τους 700°C και παραμένει σχεδόν σταθερή, ενώ προσεγγίζει το 100% πάνω από τους 800°C. Το CO παρουσιάζει σταδιακή αύξηση από τους 700°C ενώ ταυτόχρονα το CH₄ μειώνεται, σύμφωνα με την αντίδραση (5.12). Η ακεταλδεΐδη διασπάται πλήρως στους 750°C, ενώ η εκλεκτικότητα

του CO₂ παρουσιάζει μικρή, σταδιακή αύξηση, έως τους 750 °C και στη συνέχεια παραμένει σχεδόν σταθερή.

Συγκρίνοντας το Σχήμα 5.13 με το Σχήμα 5.8 όπου παρουσιάστηκαν οι εκλεκτικότητες των προϊόντων στην αντίδραση αναμόρφωσης στον φορέα γ-Al₂O₃, γίνεται αντιληπτό ότι το μεθάνιο έχει καταναλωθεί όλο προς μονοξείδιο και υδρογόνο με βάση την αντίδραση αναμόρφωσής του. Επιπλέον, η εκλεκτικότητα του διοξειδίου είναι εμφανώς αυξημένη, γεγονός που φανερώνει ότι ο καταλύτης ευνοεί την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης (5.5)

Στο Σχήμα 5.14 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των προϊόντων.

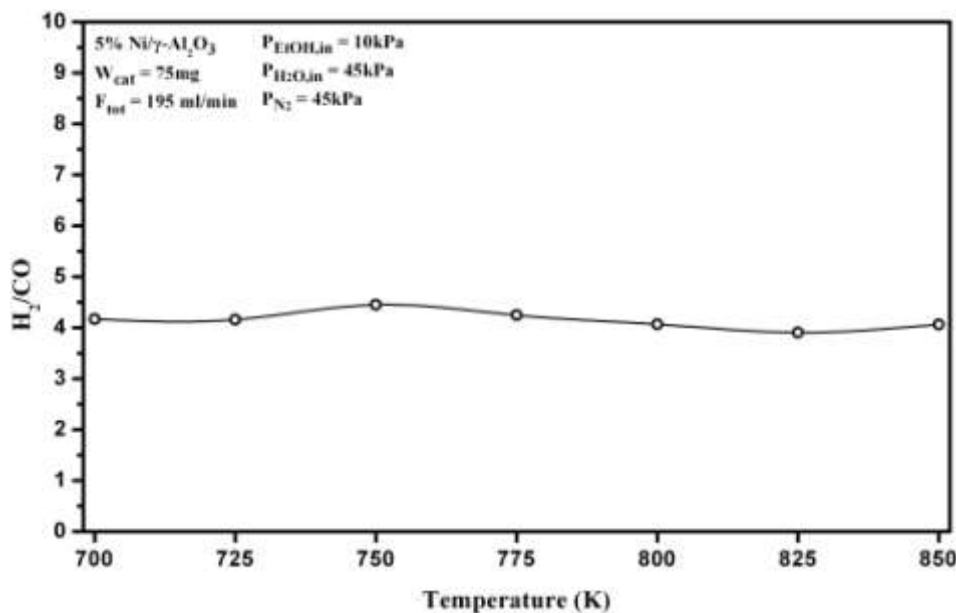


Σχήμα 5.14: Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των CO, CO₂, H₂, Ac και CH₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5 wt.%Ni/γ-Al₂O₃. P_{tot}=1atm, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

Γίνεται φανερό ότι η συγκέντρωση του υδρογόνου, που είναι και το επιθυμητό προϊόν, ξεκινά από υψηλά επίπεδα, της τάξης του 30% και στους 850°C προσεγγίζει το 45%. Η συμπεριφορά αυτή αντικατοπτρίζεται και στο Σχήμα 5.13, με την υψηλή εκλεκτικότητα του υδρογόνου. Η επίδραση της θερμοκρασίας στο λόγο H₂/CO παρατίθεται στο Σχήμα 5.15.

Όπως φαίνεται στο σχήμα ο λόγος H₂/CO κυμαίνεται ανάμεσα σε 4 και 4,5. Παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή στους 750°C, γεγονός που ερμηνεύεται από το διάγραμμα των συγκεντρώσεων (Σχήμα 5.14), όπου παρατηρεί κανείς τη μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης του υδρογόνου με μικρότερη, ταυτόχρονη, αύξηση της συγκέντρωσης του μονοξειδίου. Μετά από αυτή τη θερμοκρασία ελαττώνεται πολύ λίγο και παραμένει σχεδόν σταθερός και ίσος με 4,5. Σε σύγκριση με την αντίδραση στην αέρια φάση, όπου ο λόγος κυμαίνεται στο 2,5 (Σχήμα 5.6), προκύπτει ότι ο

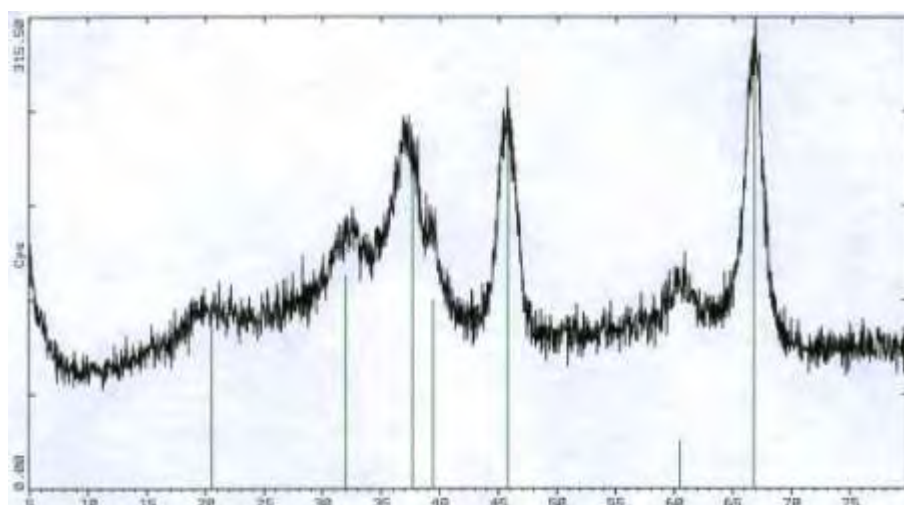
λόγος είναι περίπου διπλάσιος, γεγονός που αναδεικνύει την ικανότητα του καταλύτη στην αντίδραση οξειδωσης της αιθανόλης.



Σχήμα 5.15: Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στο λόγο H₂/CO, κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Ni/γ-Al₂O₃. P_{tot}=1atm, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

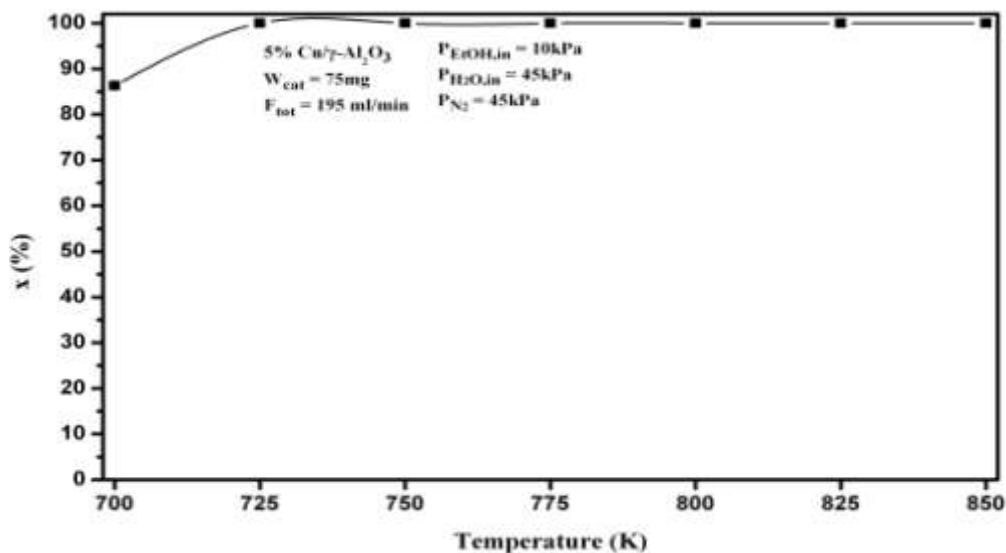
Καταλύτης Cu/γ – Al₂O₃

Μετά τον καταλύτη Ni στο φορέα γ-Al₂O₃, εξετάστηκε ο καταλύτης Cu, στον ίδιο φορέα. Η ποσότητα του καταλύτη στην καταλυτική κλίνη ήταν 75mg και 50mg χαλαζία. Πριν την αντίδραση αναμόρφωσης ο καταλύτης ανάχθηκε με H₂ (F_{H2} = 50 cm³/min), στους 700°C, για μία ώρα (1h). Στο Σχήμα 5.16 παρουσιάζεται το διάγραμμα XRD για τον καταλύτη 5%Cu/γ-Al₂O₃.



Σχήμα 5.16: XRD φάσμα του δείγματος 5%wt.Cu/γ-Al₂O₃

Στο Σχήμα 5.17 παρουσιάζεται η μετατροπή της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας για καταλυτική αναμόρφωση αιθανόλης πάνω στην επιφάνεια καταλύτη 5%Cu/γ-Al₂O₃, σε θερμοκρασιακό εύρος 700-850°C.



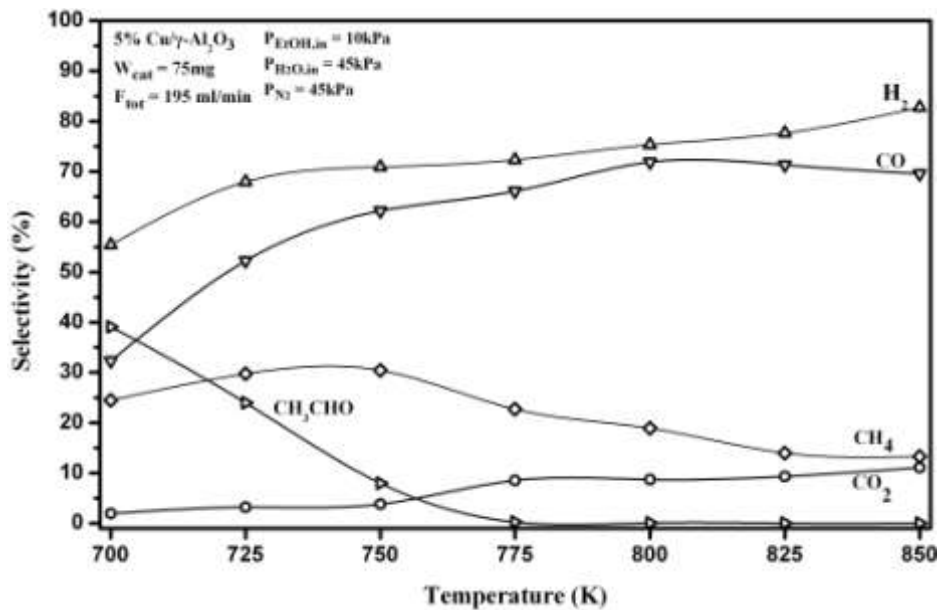
Σχήμα 5.17: Μετατροπή της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5 wt.%Cu/γ-Al₂O₃, P_{tot}=1 atm, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

Όπως γίνεται φανερό ο καταλύτης 5%Cu/γ-Al₂O₃ είναι λιγότερο ενεργός από τον καταλύτη 5%Ni/γ-Al₂O₃, καθώς στη θερμοκρασία των 700°C, η μετατροπή της αιθανόλης που παρουσιάζει είναι μικρότερη και κυμαίνεται στο 85%. Από τους 725°C και έπειτα η αιθανόλη μετατρέπεται πλήρως, όπως και στον προηγούμενο καταλύτη.

Οι εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης αναμόρφωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρατίθενται στο Σχήμα 5.18.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.18 η εκλεκτικότητα του υδρογόνου είναι χαμηλή στους 700°C, σε σχέση με αυτή του καταλύτη Ni, αυξάνεται σταδιακά και αποκτά μέγιστη τιμή ίση περίπου με 75% στους 850°C. Η μέγιστη τιμή της εκλεκτικότητας του υδρογόνου είναι πολύ κοντά στη μέγιστη τιμή της εκλεκτικότητας της αντίδρασης σε χαλαζία (Σχήμα 5.4). Η ακεταλδεΐδη διασπάται πλήρως στους 775°C, ενώ στους 700°C έχει τιμή εκλεκτικότητας ίδια με αυτή της αντίδρασης σε χαλαζία.

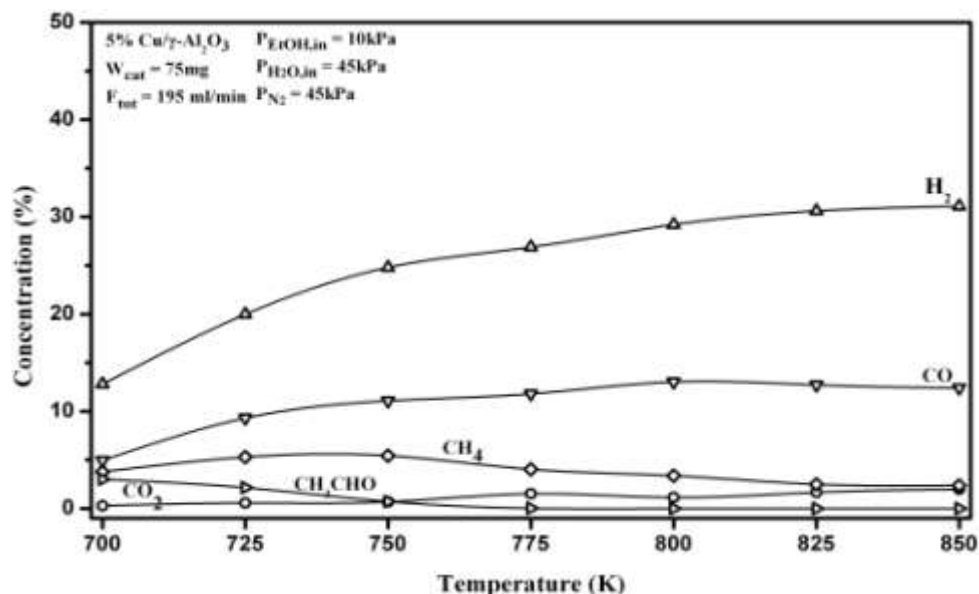
Η εκλεκτικότητα του CO₂ ξεκινά από χαμηλή τιμή στους 700°C καθώς ευνοείται η αντίδραση μετατόπισης (5.9) προς τα αριστερά. Λόγω της αντίδρασης αυτής κάποια ποσότητα υδρογόνου και διοξειδίου καταναλώνονται προς σχηματισμό μονοξειδίου και νερού. Το γεγονός αυτό αντικατοπτρίζεται στη μειωμένη εκλεκτικότητα υδρογόνου αλλά και στη μεγάλη εκλεκτικότητα που παρουσιάζει το μονοξείδιο.



Σχήμα 5.18: Επίδραση της θερμοκρασίας στις εκλεκτικότητες των CO, CO₂, H₂, Ac και CH₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με αιμό, σε καταλύτη 5 wt.% Cu/γ-Al₂O₃. P_{tot}=1atm, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

Αξιοσημείωτη είναι και η αυξημένη εκλεκτικότητα μεθανίου. Μέχρι τους 750°C η εκλεκτικότητα σε μεθάνιο αυξάνεται λόγω της αντίδρασης διάσπασης της ακεταλδεΐδης. Μετά από αυτή τη θερμοκρασία η εκλεκτικότητα του CH₄ ελαττώνεται καθώς αυτό αντιδρά με το νερό, σύμφωνα με την αντίδραση αναμόρφωσης, προς σχηματισμό μονοξειδίου του άνθρακα.

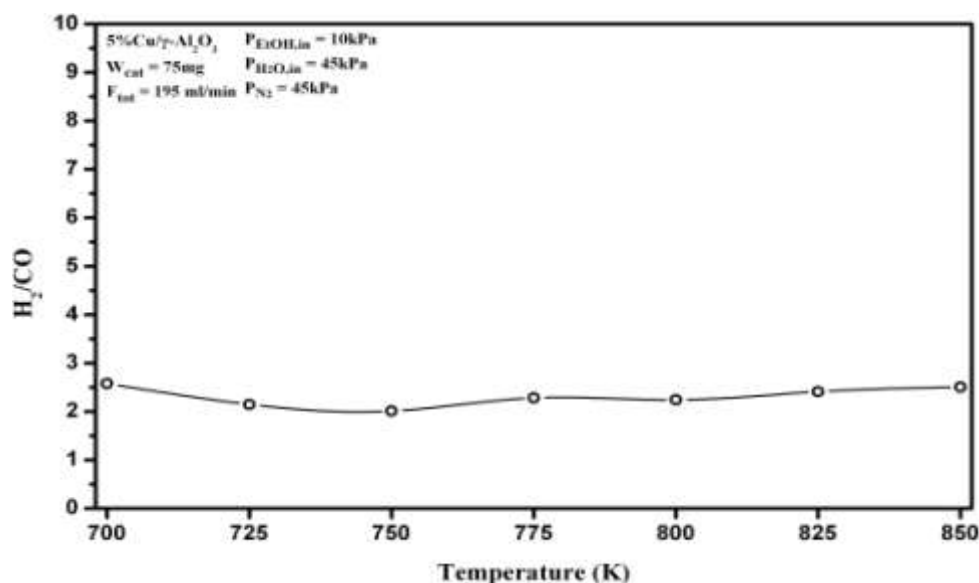
Στο Σχήμα 5.19 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των προϊόντων της αντίδρασης αναμόρφωσης.



Σχήμα 5.19: Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των CO, CO₂, H₂, Ac και CH₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με αιμό, σε καταλύτη 5 wt.% Cu/γ-Al₂O₃. P_{tot}=1atm, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

Από το Σχήμα 5.19 γίνεται φανερό ότι η συγκέντρωση υδρογόνου στον καταλύτη 5%Cu/γ-Al₂O₃ είναι αισθητά μικρότερη από αυτή που παρουσιάζει ο καταλύτης Ni (Σχήμα 5.14). Η μέγιστη τιμή που προσεγγίζει η συγκέντρωση είναι 30% στους 850°C, ενώ στον καταλύτη του Ni η συγκέντρωση προσεγγίζει τη συγκεκριμένη τιμή από τους 700°C. Επιπλέον, η συγκέντρωση του CO₂, το οποίο αποτελεί το άλλο τελικό προϊόν της αντίδρασης αναμόρφωσης, κυμαίνεται σε χαμηλότερα επίπεδα από ότι στον καταλύτη Ni. Η μείωση αυτή αντισταθμίζεται με αύξηση της συγκέντρωσης του CH₄, το οποίο αποτελεί ένα από τα ανεπιθύμητα προϊόντα της αντίδρασης.

Στο Σχήμα 5.20 παρουσιάζεται ο λόγος H₂/CO για τον καταλύτη 5%Cu/γ-Al₂O₃. Ο λόγος ξεκινά περίπου από το 2.5 στους 700°C και ελαττώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 750°C. Η συμπεριφορά αυτή αντικατοπτρίζεται και στο Σχήμα 5.19 όπου παρουσιάζεται η ολοένα αυξανόμενη συγκέντρωση του CO. Σε όλο το εύρος των εξεταζόμενων θερμοκρασιών, ο λόγος διατηρεί μια τιμή 2,5-3 η οποία βρίσκεται πολύ κοντά σε αυτή που παρουσιάζει κατά την ομογενή αντίδραση αναμόρφωσης σε χαλαζία (gas-phase reaction).



Σχήμα 5.20: Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στο λόγο H₂/CO, κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Cu/γ-Al₂O₃. P_{tot}=1atm, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

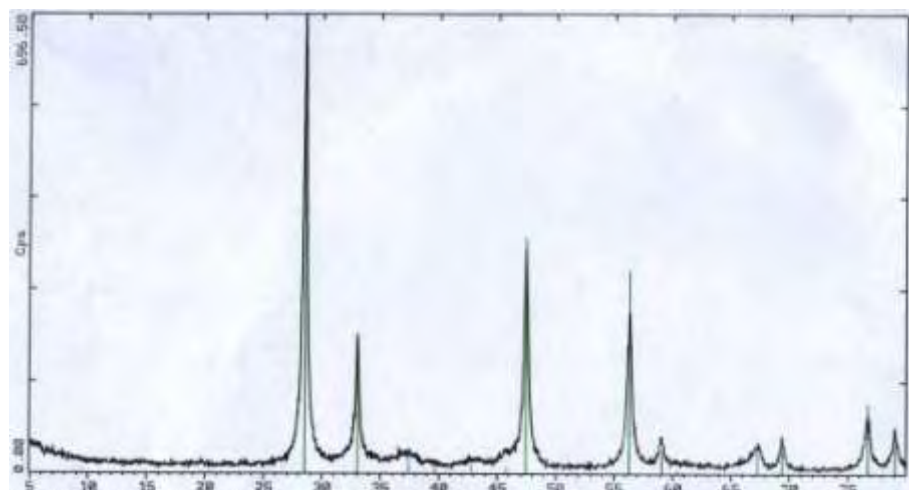
5.6.2 Καταλύτες νικελίου (Ni) και χαλκού (Cu) σε φορέα AlCeO₃

Στην παράγραφο αυτή περιγράφεται η συμπεριφορά καταλυτών Ni και Cu σε φορέα AlCeO₃ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης αιθανόλης με ατμό και παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα. Οι ποσότητες καταλύτη που χρησιμοποιήθηκαν

ήταν 75mg και προστέθηκαν 50mg χαλαζία. Πριν από την έναρξη της αντίδρασης οι καταλύτες ανάχθηκαν με H_2 ($F_{H_2} = 50\text{cm}^3/\text{min}$), στους 700°C , για μία ώρα.

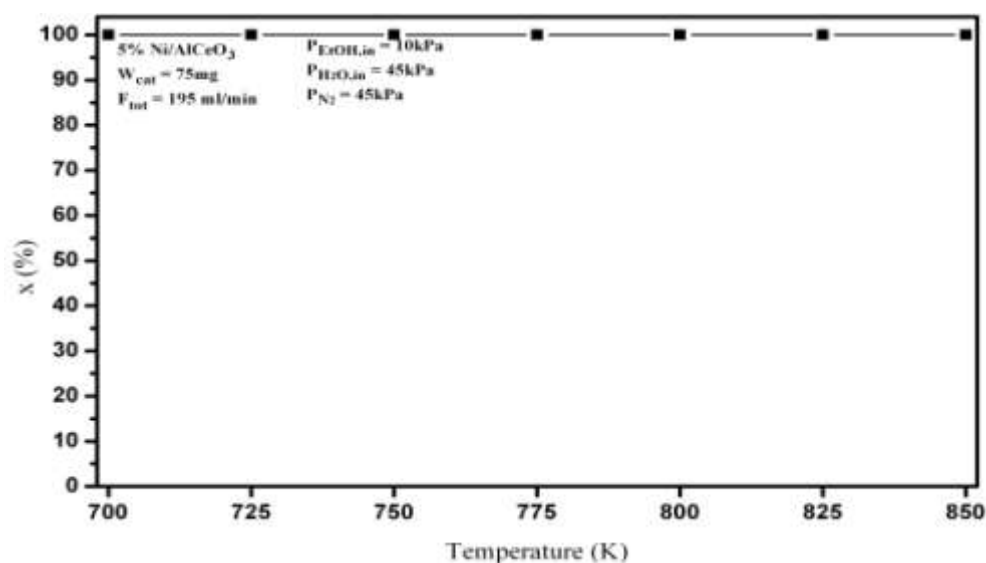
Καταλύτης Ni/AlCeO₃

Στο Σχήμα 5.21 παρουσιάζεται το διάγραμμα XRD για τον καταλύτη 5%Ni/AlCeO₃.



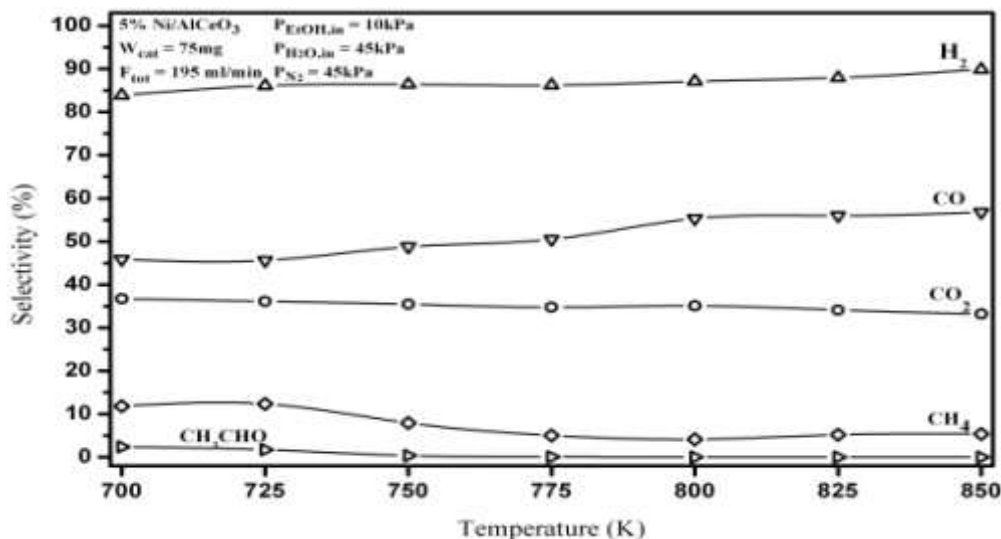
Σχήμα 5.21: XRD φάσμα του δείγματος 5%wt.Ni/AlCeO₃.

Στο Σχήμα 5.22 παρουσιάζεται η μετατροπή της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση της καταλυτικής αναμόρφωσης της αιθανόλης πάνω στην επιφάνεια καταλύτη 5%Ni/AlCeO₃, στο θερμοκρασιακό εύρος $700\text{-}850^\circ\text{C}$. Η αντίδραση μελετήθηκε για σταθερή ογκομετρική παροχή $F_{\text{tot}} = 195\text{ cm}^3/\text{min}$ και για λόγο νερού/αιθανόλης περίπου 4.5, στην αέρια φάση.



Σχήμα 5.22: Μετατροπή της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Ni/AlCeO₃. $P_{\text{tot}}=1\text{atm}$, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση $195\text{ cm}^3/\text{min}$.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.22 η αιθανόλη μετατρέπεται πλήρως ήδη στους 700°C, γεγονός που αποδεικνύει τη μεγάλη ενεργότητα του καταλύτη για την αναμόρφωση της αιθανόλης με ατμό, στο συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών. Στο Σχήμα 5.23 παρατίθενται οι εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης.



Σχήμα 5.23: Επίδραση της θερμοκρασίας στις εκλεκτικότητες των CO, CO₂, H₂, Ac και CH₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Ni/AlCeO₃. P_{tot}=1atm, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

Παρατηρείται ότι η εκλεκτικότητα του H₂ είναι υψηλή από τους 700°C και αυξάνεται έως περίπου 91% στους 850°C. Η εκλεκτικότητα είναι περίπου ίδια με αυτή του καταλύτη 5%Ni/γ-Al₂O₃, με τη διαφορά ότι στο φορέα της αλουμίνας η εκλεκτικότητα υδρογόνου για το Ni είναι ελαφρώς μεγαλύτερη πάνω από τους 800°C και πάνω (Σχήμα 5.13).

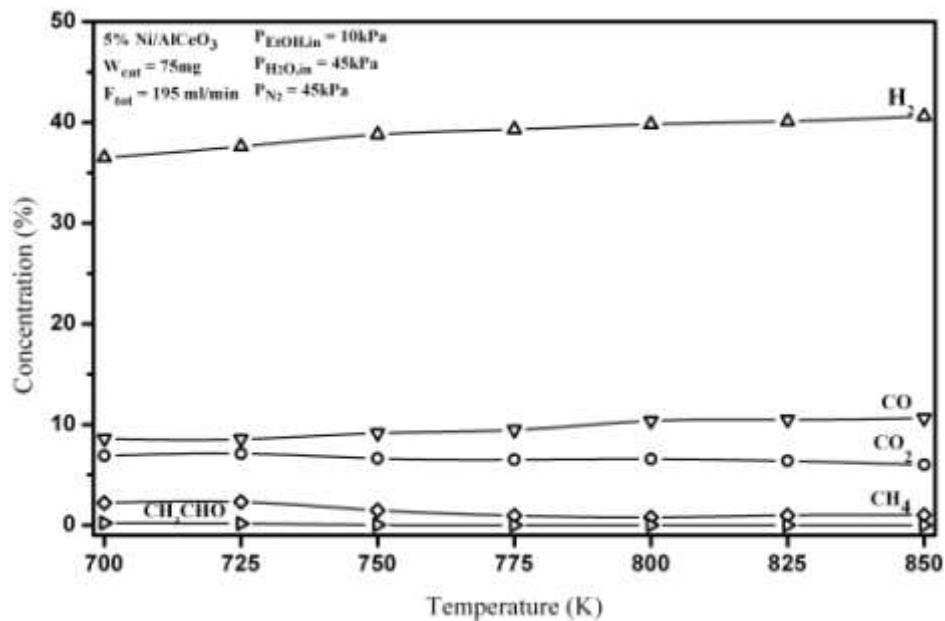
Η εκλεκτικότητα σε ακεταλδεΐδη είναι χαμηλή στους 700°C και όπως φαίνεται στο σχήμα η ακεταλδεΐδη διασπάται πλήρως στους 750°C. Σε σύγκριση με τον καταλύτη 5%Ni/γ-Al₂O₃ (Σχήμα 5.13) είναι εμφανές ότι ο καταλύτης 5%Ni/AlCeO₃ παρουσιάζει μικρότερη εκλεκτικότητα σε ακεταλδεΐδη στους 700°C (2,5% για τον καταλύτη Ni/AlCeO₃, έναντι 13% για τον καταλύτη 5%Ni/γ-Al₂O₃).

Η εκλεκτικότητα του CO κυμαίνεται από 45-56% για το εξεταζόμενο εύρος θερμοκρασιών και είναι μικρότερη από αυτή του καταλύτη 5%Ni/γ-Al₂O₃ (40-66%, στις ίδιες θερμοκρασίες).

Η εκλεκτικότητα του CO₂ διατηρεί σχεδόν σταθερή τιμή, της τάξης του 35%, σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών. Τέλος, η εκλεκτικότητα του μεθανίου μειώνεται αρχικά και διατηρεί σχεδόν σταθερή τιμή από τους 775°C (5%). Ο καταλύτης 5%Ni/γ-

Al_2O_3 (Σχήμα 5.13) παρουσιάζει μικρότερη εκλεκτικότητα μεθανίου στις ίδιες θερμοκρασίες (1,5%). Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με τις αυξημένες εκλεκτικότητες H_2 και CO που παρουσιάζει ο καταλύτης 5%Ni/γ- Al_2O_3 στις θερμοκρασίες 800-850°C, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι στις συνθήκες αυτές ευνοείται η αναμόρφωση του μεθανίου.

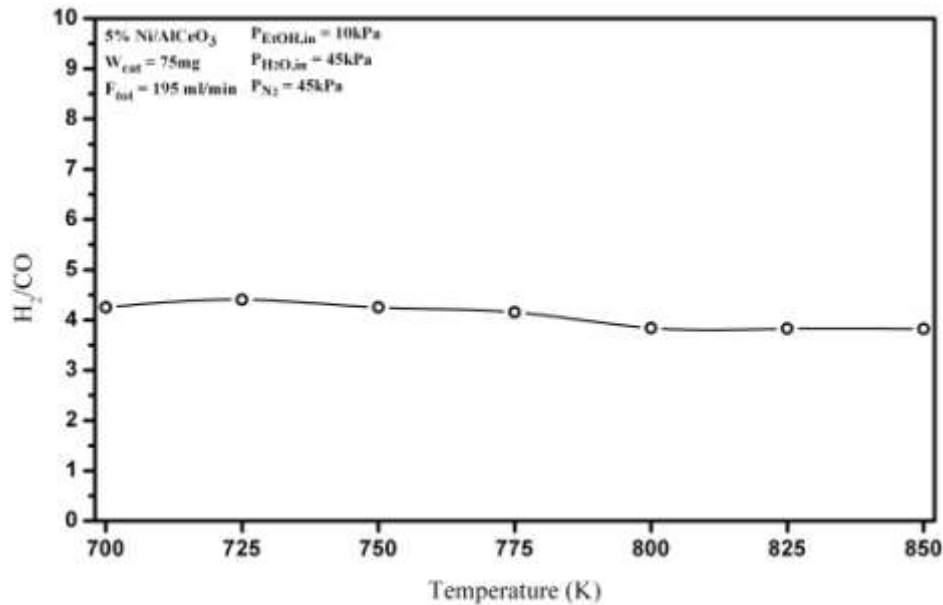
Στο Σχήμα 5.24 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των προϊόντων για τον καταλύτη 5%Ni/AlCeO₃.



Σχήμα 5.24: Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των CO , CO_2 , H_2 , Ac και CH_4 κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Ni/AlCeO₃. $P_{\text{tot}}=1\text{atm}$, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

Στο Σχήμα 5.24 φαίνεται ότι η συγκέντρωση του H_2 παρουσιάζει μικρή αύξηση (από 36% στους 700°C σε 41% στους 850°C). Η συγκέντρωση του CO αυξάνεται κατά όμοιο τρόπο, ενώ η συγκέντρωση του CO_2 παραμένει σχεδόν σταθερή. Τέλος, η συγκέντρωση του CH_4 μειώνεται ελαφρά μετά τους 725°C.

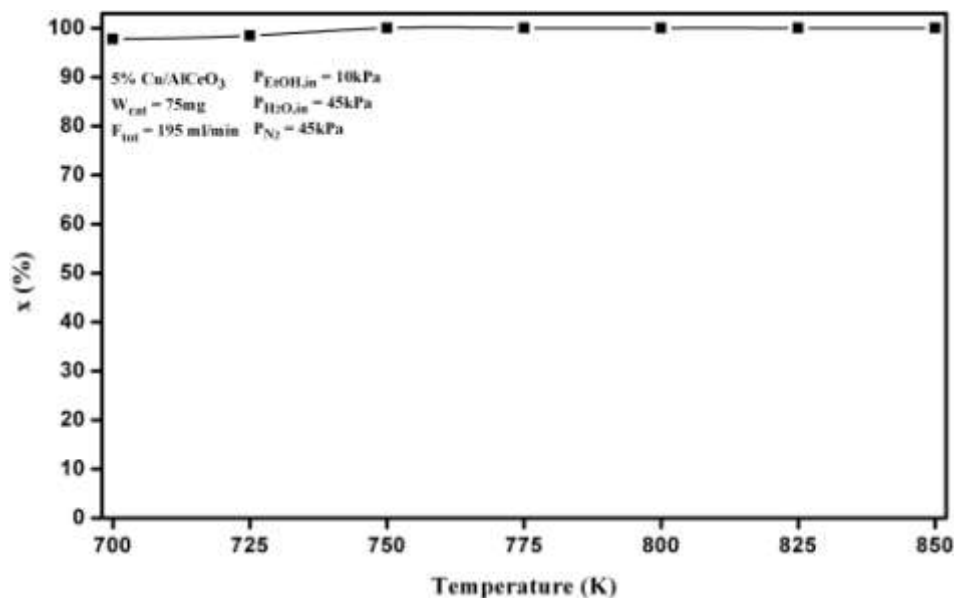
Στο Σχήμα 5.25 παρατίθεται η επίδραση της θερμοκρασίας στο λόγο H_2/CO για τον καταλύτη 5%Ni/AlCeO₃. Παρατηρείται ότι ο λόγος κυμαίνεται σε όλο το εύρος των εξεταζόμενων θερμοκρασιών, σε τιμή μεγαλύτερη από 4. Η τιμή του λόγου είναι η ίδια με αυτή που παρουσιάζει το Ni στο φορέα γ- Al_2O_3 . Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι το Ni παρουσιάζει μεγάλη ενεργότητα στην αναμόρφωση της αιθανόλης, ανεξαρτήτως φορέα.



Σχήμα 5.25: Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των CO, CO₂, H₂, Ac και CH₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5 wt.%Ni/AlCeO₃. P_{tot}=1atm, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

Καταλύτης Cu/AlCeO₃

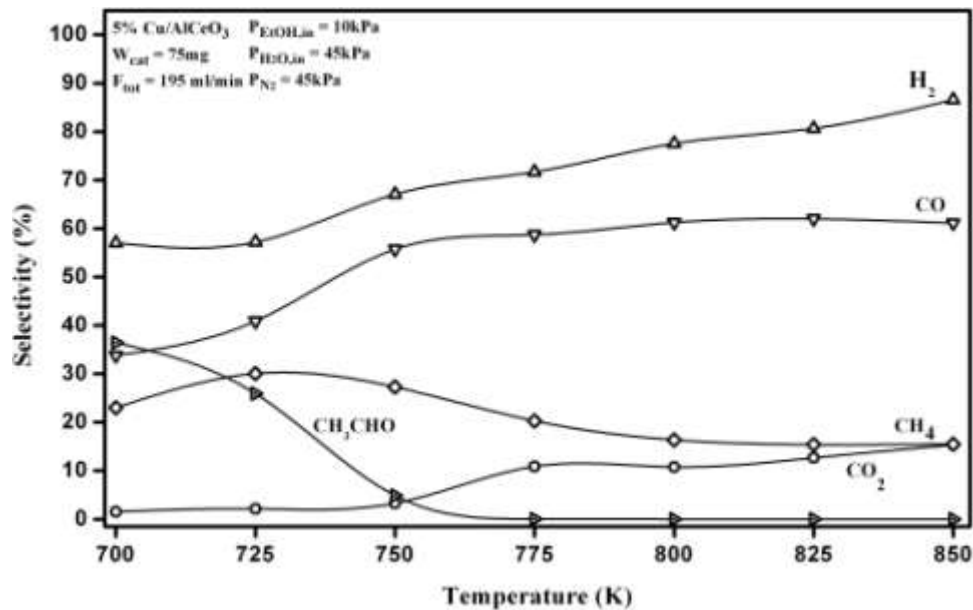
Στο Σχήμα 5.26 παρουσιάζεται η μετατροπή της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση της καταλυτικής αναμόρφωσης της αιθανόλης πάνω στην επιφάνεια καταλύτη 5%Cu/AlCeO₃, στο θερμοκρασιακό εύρος 700-850°C. Η αντίδραση μελετήθηκε για σταθερή ογκομετρική παροχή F_{tot} = 195 cm³/min και για λόγο νερού/αιθανόλης περίπου 4.5, στην αέρια φάση.



Σχήμα 5.26: Μετατροπή της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Cu/AlCeO₃. P_{tot}=1atm, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

Από το Σχήμα 5.26 γίνεται φανερό ότι η αιθανόλη μετατρέπεται πλήρως στους 725 °C, ενώ σε σύγκριση με τον καταλύτη Ni στον ίδιο φορέα προκύπτει ότι ο καταλύτης του Cu είναι λιγότερο ενεργός στη θερμοκρασία των 700°C.

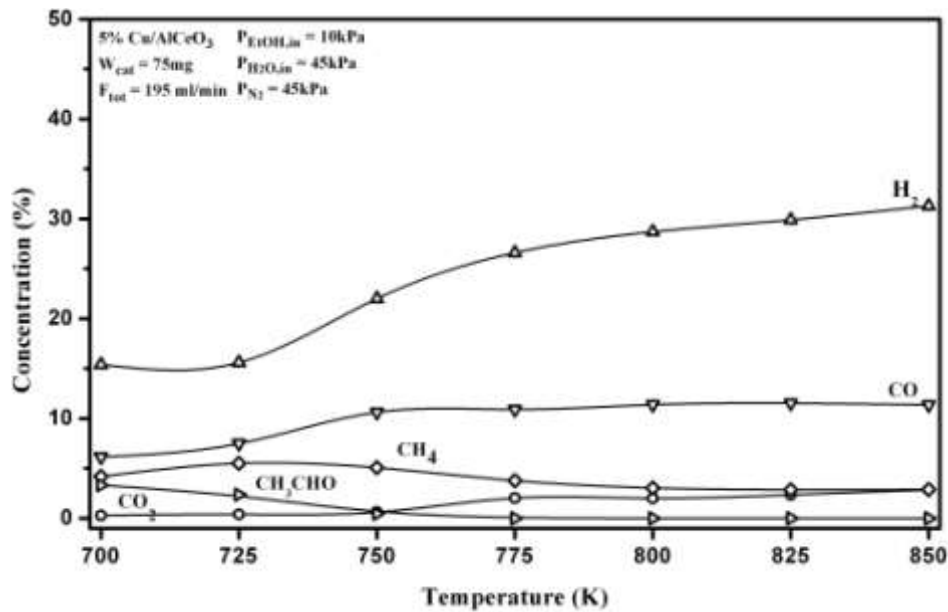
Στο Σχήμα 5.27 παρατίθενται οι εκλεκτικότητες των προϊόντων συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 5.27: Επίδραση της θερμοκρασίας στις εκλεκτικότητες των CO, CO₂, H₂, Ac και CH₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5 wt.% Cu/AlCeO₃. P_{tot}=1atm, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

Όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει στο Σχήμα 5.27 η εκλεκτικότητα του υδρογόνου εμφανίζεται χαμηλή στο εξεταζόμενο εύρος θερμοκρασιών (58-80%). Η εκλεκτικότητα του CO αυξάνεται σταθερά έως τους 850°C, ενώ η εκλεκτικότητα του μεθανίου ξεκινά από υψηλά επίπεδα στους 700°C, της τάξης του 23% και παρά το γεγονός ότι μειώνεται στη συνέχεια, παραμένει σε υψηλά επίπεδα (15%). Η εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης είναι υψηλή στους 700°C και παρατηρείται ότι αργά να διασπαστεί πλήρως (775°C). Τέλος, η εκλεκτικότητα του CO₂, το οποίο αποτελεί ένα από τα επιθυμητά προϊόντα, κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών (1-15%).

Στο Σχήμα 5.28 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των προϊόντων της αντίδρασης.

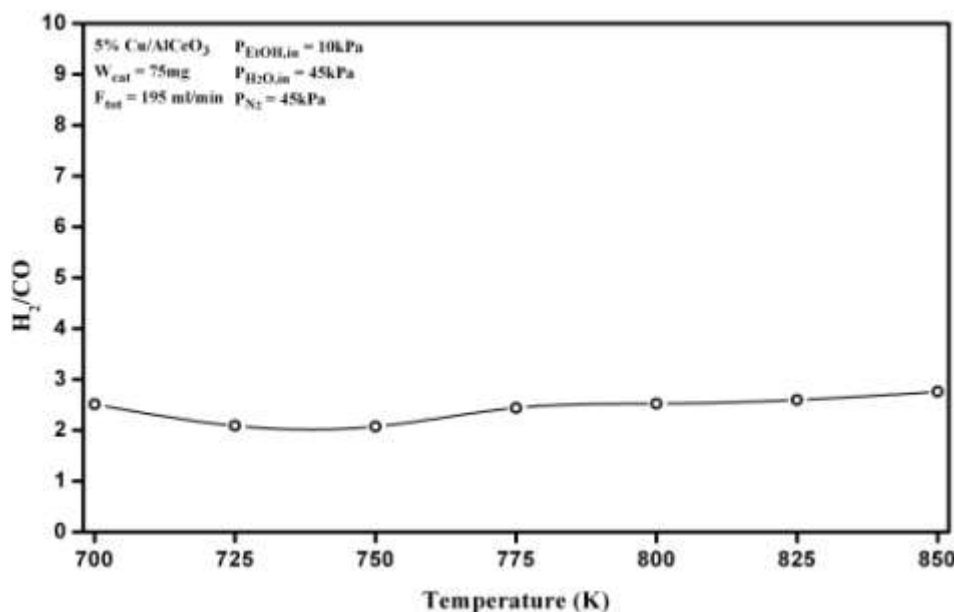


Σχήμα 5.28: Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των CO, CO₂, H₂, Ac και CH₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Cu/AlCeO₃. P_{tot}=1atm, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

Όπως φαίνεται στο σχήμα, η συγκέντρωση του υδρογόνου πλησιάζει το 30% από τους 800°C και πάνω, ενώ είναι πολύ μικρότερη από τη συγκέντρωση υδρογόνου που παρουσιάζει ο καταλύτης Ni στον ίδιο φορέα (Σχήμα 5.24). Συγκρίνοντας με το ποσοστό του H₂ του καταλύτη 5%Cu/γ-Al₂O₃ (Σχήμα 5.19) προκύπτει ότι οι δύο καταλύτες παρουσιάζουν παρόμοιο ποσοστό στις μεγάλες θερμοκρασίες (800-850°C), αλλά ο καταλύτης 5%Cu/AlCeO₃ παρουσιάζει μεγαλύτερο ποσοστό υδρογόνου στις θερμοκρασίες 700-800°C.

Η συγκέντρωση του CO₂ είναι ιδιαίτερα χαμηλή, της τάξης του 3% στις θερμοκρασίες 775-850°C, δηλαδή κατά πολύ μικρότερη από αυτή που παρουσιάζει ο καταλύτης Ni στον ίδιο φορέα. Αντίθετα, η συγκέντρωση του CH₄, το οποίο αποτελεί ανεπιθύμητο προϊόν είναι αυξημένη, γεγονός που υποδηλώνει ότι ένα μέρος της ακεταλδεΐδης διασπάται προς CH₄ και CO, σύμφωνα με την αντίδραση διάσπασης της ακεταλδεΐδης.

Στο Σχήμα 5.29 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στο λόγο H₂/CO για τον καταλύτη 5%Cu/AlCeO₃. Όπως φαίνεται, ο λόγος H₂/CO είναι χαμηλός, της τάξης του 2.5, στις θερμοκρασίες 700-750°C και στη συνέχεια αυξάνεται και πλησιάζει το 3. Η συμπεριφορά αυτή εξηγείται με βάση το διάγραμμα των συγκεντρώσεων (Σχήμα 5.29), όπου φαίνεται καθαρά η μεγάλη αύξηση του υδρογόνου και η ταυτόχρονη μικρότερη αύξηση του μονοξειδίου από τους 750°C και μετά. Η τιμή του λόγου είναι άμεσα συγκρίσιμη με αυτή της αντίδρασης στην αέρια φάση.



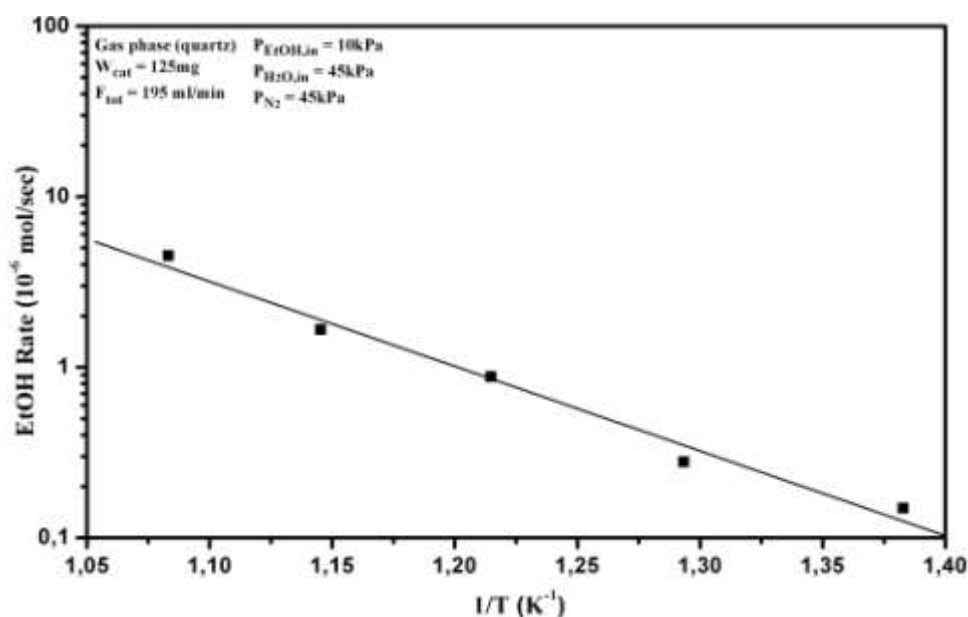
Σχήμα 5.29: Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στο λόγο H₂/CO, κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Cu/AlCeO₃. P_{tot}=1atm, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

5.7 Ενέργεια ενεργοποίησης

Ο προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης μιας αντίδρασης αποτελεί απαραίτητο στοιχείο της συνολικότερης ανάλυσης και χαρακτηρισμού αυτής. Ο προσδιορισμός αυτός πραγματοποιείται με τον πειραματικό υπολογισμό του ρυθμού αντίδρασης και του διαγράμματος Arrhenius. Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας υπολογίστηκαν οι ενέργειες ενεργοποίησης της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης, για την ομογενή αντίδραση στην αέρια φάση και για τις καταλυτικές αντιδράσεις των Ni και Cu σε φορέα AlCeO₃. Οι ενέργειες ενεργοποίησης υπολογίστηκαν σε εύρος θερμοκρασιών τέτοιο ώστε η μετατροπή της αιθανόλης να είναι έως 20%. Σε μεγαλύτερες μετατροπές ο ρυθμός αυξάνεται απότομα και δεν αντιπροσωπεύει μόνο το ρυθμό της χημικής αντίδρασης αλλά κι άλλων εμπλεκόμενων φαινομένων, όπως είναι η μεταφορά μάζας των αντιδρώντων στις καταλυτικά ενεργές περιοχές.

Χαλαζίας (quartz)

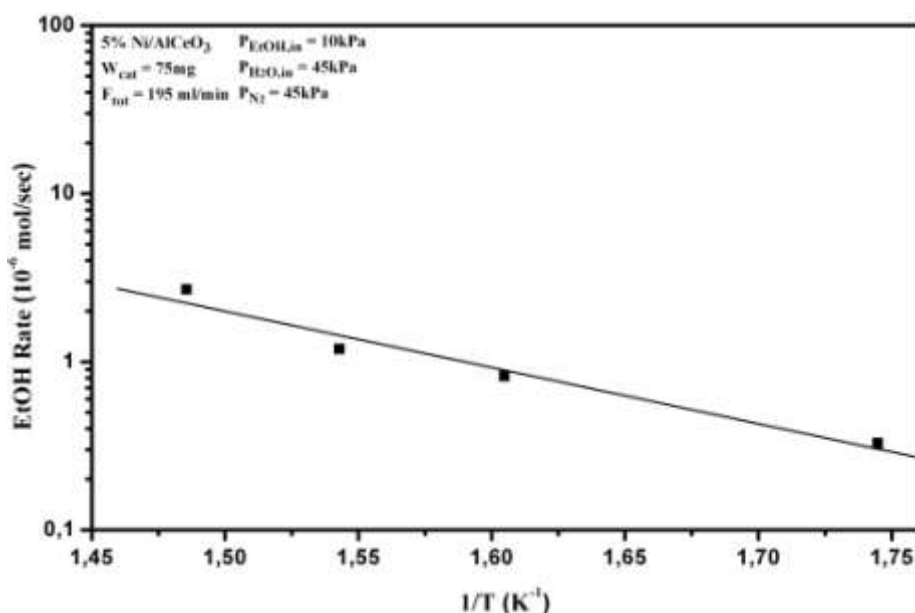
Η περιοχή θερμοκρασιών η οποία επιλέχθηκε για τον υπολογισμό της E_a στην περίπτωση του χαλαζία ήταν από 450–650°C. Το διάγραμμα Arrhenius για το χαλαζία παρατίθεται στο Σχήμα 5.30.



Σχήμα 5.30: Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής της αιθανόλης κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε χαλαζία (quartz). $P_{\text{tot}}=1\text{atm}$, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

Καταλύτης Ni/AlCeO₃

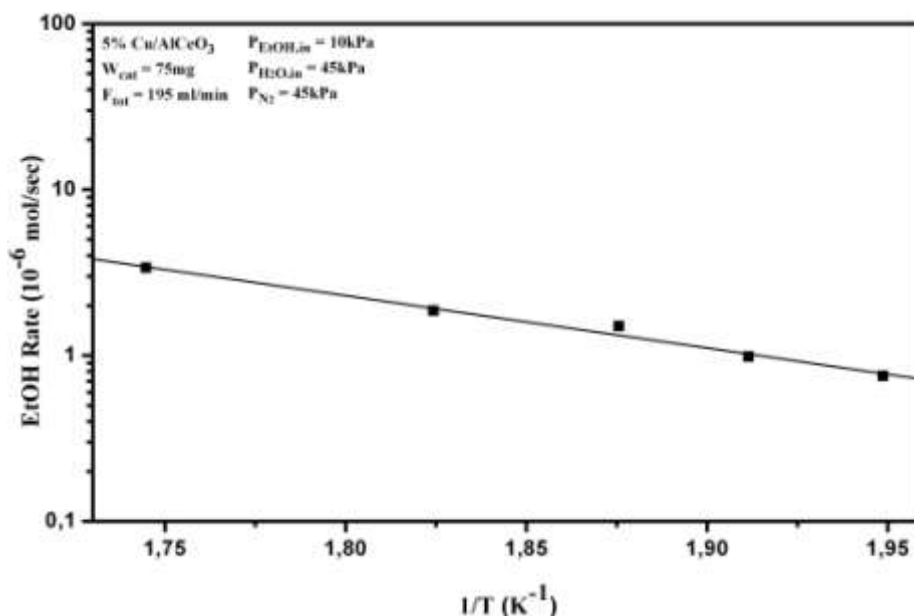
Η περιοχή θερμοκρασιών η οποία επιλέχθηκε για τον υπολογισμό της E στην περίπτωση του καταλύτη 5%Ni/AlCeO₃ ήταν από 300–400°C. Το διάγραμμα Arrhenius για τον καταλύτη 5%Ni/AlCeO₃ παρατίθεται στο Σχήμα 5.31.



Σχήμα 5.31: Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής της αιθανόλης κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε φορέα 5%wt.Ni/AlCeO₃. $P_{\text{tot}}=1\text{atm}$, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

Καταλύτης Cu/AlCeO₃

Η περιοχή θερμοκρασιών η οποία επιλέχθηκε για τον υπολογισμό της E στην περίπτωση του καταλύτη 5%Cu/AlCeO₃ ήταν από 240–300°C. Το διάγραμμα Arrhenius για τον καταλύτη 5%Cu/AlCeO₃ παρατίθεται στο Σχήμα 5.32.



Σχήμα 5.32: Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού μετατροπής της αιθανόλης κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε φορέα 5%wt.Cu/AlCeO₃. $P_{\text{tot}}=1\text{atm}$, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

Συνολικά οι ενέργειες ενεργοποίησης των καταλυτών που εξετάστηκαν παρατίθενται στον Πίνακα 5.6.

Πίνακας 5.6: Ενέργειες ενεργοποίησης

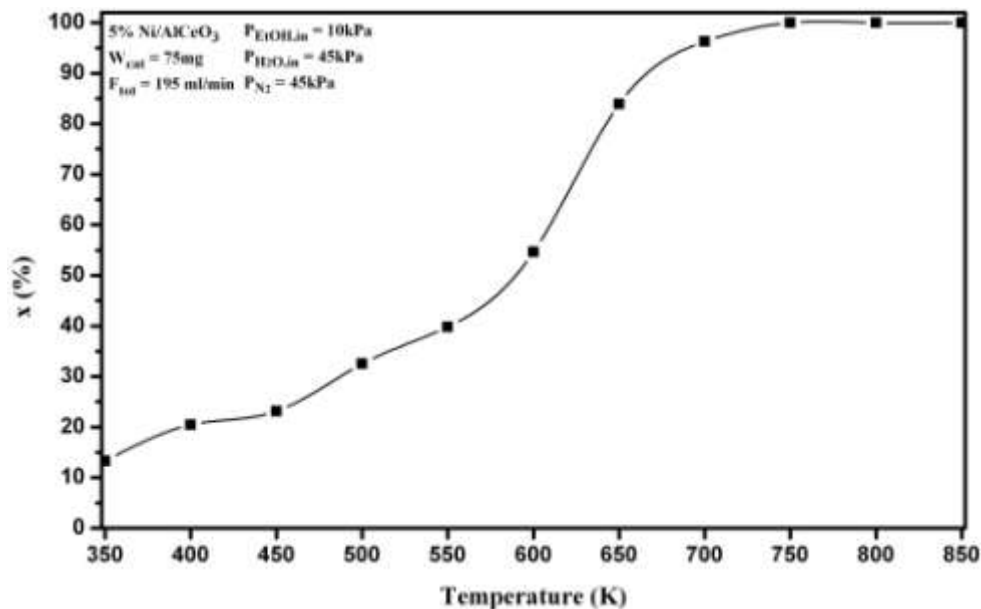
Καταλύτης	E_a (kJ/mol)	E_a (kcal/mol)
Χαλαζίας (quartz)	87.779	21
5%Ni/AlCeO ₃	64.009	15.313
5%Cu/AlCeO ₃	60.443	14.46

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.6, οι ενέργειες ενεργοποίησης για τους καταλύτες 5%Ni/AlCeO₃ και 5%Cu/AlCeO₃ είναι παρόμοιες, 15.3 και 14.4 kcal/mol, αντίστοιχα, οπότε γίνεται φανερό ότι η φύση του μετάλλου δεν παίζει ιδιαίτερο ρόλο. Η ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση σε χαλαζία, όπως είναι αναμενόμενο, είναι μεγαλύτερη από τις υπόλοιπες (21 kcal/mol), καθώς λόγω της απουσίας καταλύτη είναι δυσκολότερη η πραγματοποίηση της αντίδρασης.

5.8 Επιλογή του καλύτερου καταλύτη

Από τους καταλύτες που εξετάστηκαν και περιγράφηκαν προηγουμένως, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο καταλύτης 5%Ni/AlCeO₃. Παρουσιάζει μεγάλη εκλεκτικότητα σε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα, που είναι τα επιθυμητά προϊόντα της αντίδρασης και επιπλέον είναι ο μόνος στον οποίο η μετατροπή της αιθανόλης είναι ήδη στο 100%, από τους 700°C. Για το λόγο αυτό αποτέλεσε τον καταλύτη που επιλέχθηκε για περαιτέρω διερεύνηση. Στη συνέχεια παρατίθενται αποτελέσματα που αφορούν στη λειτουργία του καταλύτη σε εύρος θερμοκρασιών 350-850°C.

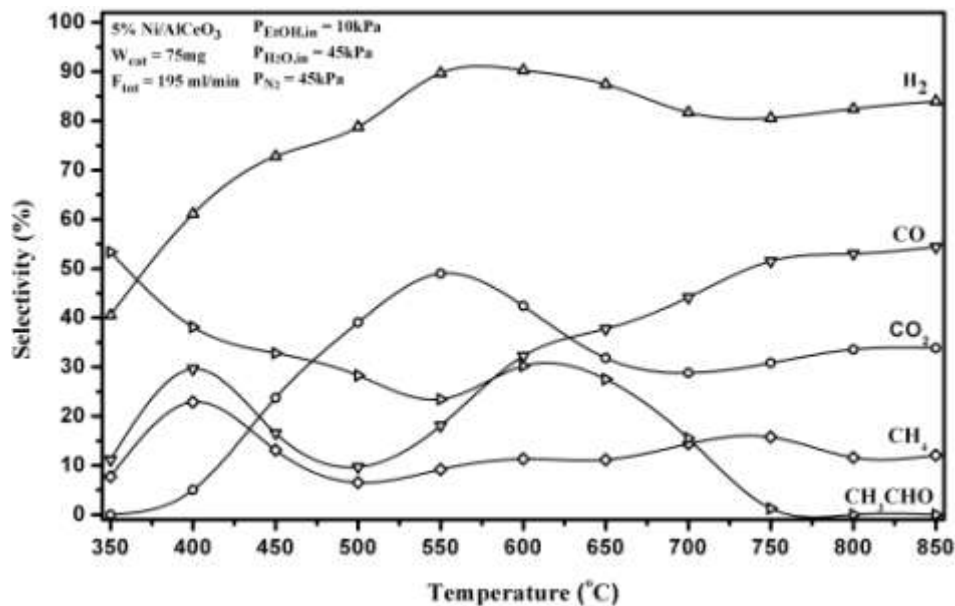
Στο Σχήμα 5.33 παρουσιάζεται η μετατροπή της αιθανόλης για την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό στον καταλύτη 5%Ni/AlCeO₃. Όπως φαίνεται η αιθανόλη δεν καταναλώνεται πλήρως στους 700°C, όπως είχε διαπιστωθεί όταν ο καταλύτης εξετάστηκε σε θερμοκρασίες 700-850°C (Σχήμα 5.22). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στις πρώτες μετρήσεις ο καταλύτης είχε αναχθεί με υδρογόνο και η αντίδραση ξεκίνησε στους 700°C, οπότε δεν υπήρχε σχηματισμός άνθρακα μέσα στην καταλυτική κλίνη.



Σχήμα 5.33: Μετατροπή της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.%Ni/AlCeO₃. P_{tot}=1atm, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

Αντίθετα, στο δεύτερο σετ μετρήσεων, όπου η αντίδραση ξεκινά σε χαμηλή θερμοκρασία (350°C), λαμβάνει χώρα σχηματισμός άνθρακα, γεγονός που οδηγεί σε μερική απενεργοποίηση του καταλύτη.

Η συμπεριφορά αυτή αντανακλάται και στο διάγραμμα με τις εκλεκτικότητες των προϊόντων, συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.34.



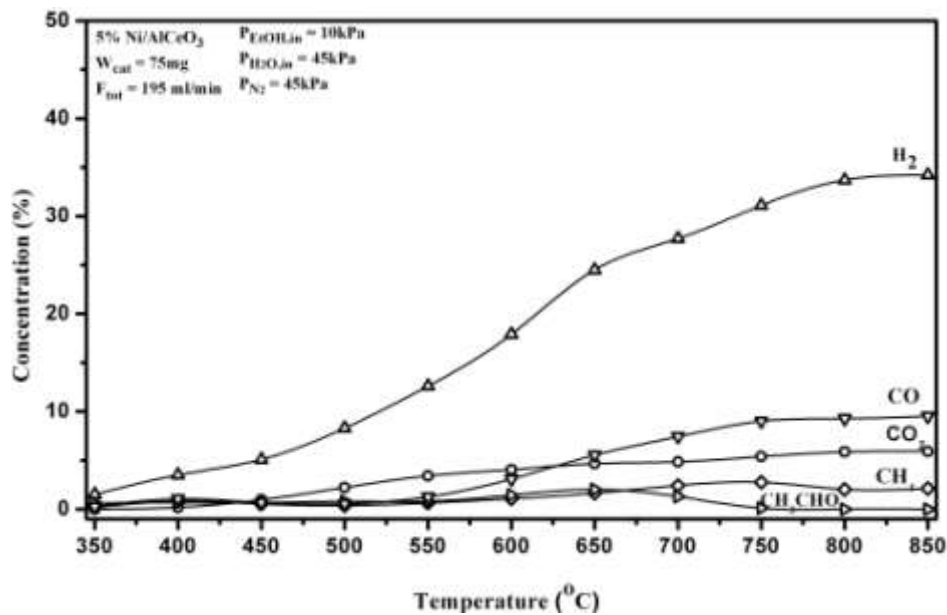
Σχήμα 5.34: Επίδραση της θερμοκρασίας στις εκλεκτικότητες των CO, CO₂, H₂, Ac και CH₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5wt.% Ni/AlCeO₃. P_{tot}=1atm, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.34, η εκλεκτικότητα του υδρογόνου αυξάνεται έως τους 600°C έως περίπου το 90% και στη συνέχεια μειώνεται έως τους 700°C, στο 80%. Η εκλεκτικότητα αυτή είναι ίδια με αυτή που παρουσίαζε ο καταλύτης στην ίδια θερμοκρασία στις προηγούμενες μετρήσεις (Σχήμα 5.23). Η διαφορά εμφανίζεται στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες, όπου θα περίμενε κανείς την εκλεκτικότητα να προσεγγίζει το 90%, αλλά η μέγιστη εκλεκτικότητά του φτάνει περίπου στο 85%. Το γεγονός ότι η εκλεκτικότητα του υδρογόνου αυξάνεται έως τους 600°C και στη συνέχεια μειώνεται, ερμηνεύεται από την αντίδραση μετατόπισης (5.9), η οποία στις θερμοκρασίες αυτές ενοείται προς τα δεξιά.

Στις θερμοκρασίες όπου η εκλεκτικότητα του υδρογόνου αυξάνεται έως 90%, η εκλεκτικότητα του CO μειώνεται απότομα και η εκλεκτικότητα του CO₂ αυξάνεται επίσης απότομα.

Η εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης παρουσιάζει μια απότομη μείωση από τους 400 έως τους 500°C και έπειτα αυξάνεται. Η συμπεριφορά αυτή ερμηνεύεται με βάση την αντίδραση αναμόρφωσης της ακεταλδεΐδης (5.10).

Στο Σχήμα 5.35 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των προϊόντων της αντίδρασης.



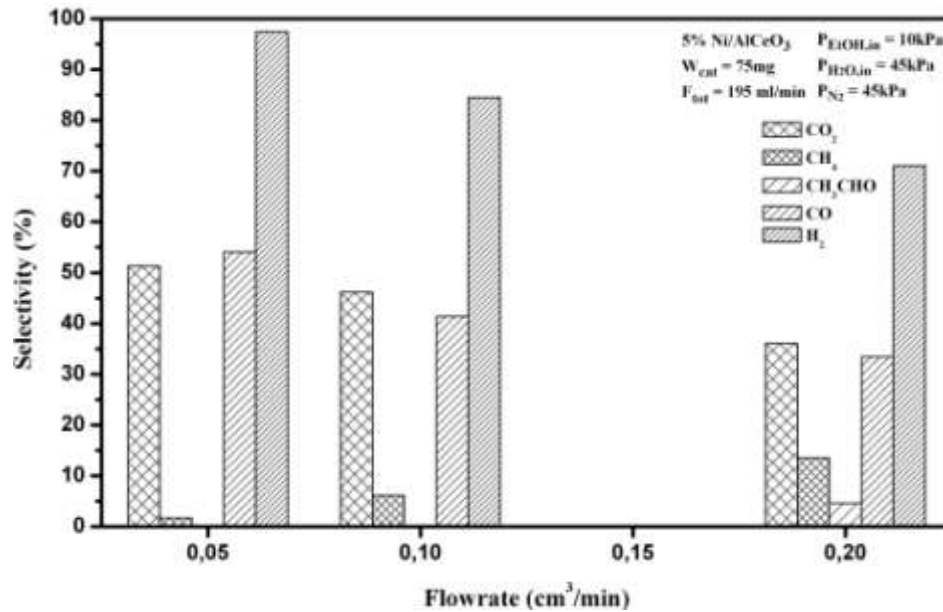
Σχήμα 5.35: Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των CO, CO₂, H₂, Ac και CH₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5 wt.%Ni/AlCeO₃. P_{tot}=1atm, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

Σύμφωνα με το Σχήμα 5.35 φαίνεται καθαρά ότι οι συγκεντρώσεις όλων των προϊόντων είναι μειωμένες, σε σχέση με τις μετρήσεις στο εύρος θερμοκρασιών 700-850°C. Η συγκέντρωση του υδρογόνου ακολουθεί συνεχώς αυξητική πορεία, αλλά στους 700°C είναι μόλις στο 27% και σαν μέγιστη τιμή έχει το 34% στους 850°C. Στο Σχήμα 5.24 φαίνεται ότι η συγκέντρωση στους 700°C είναι πάνω από 35%, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση προσεγγίζει το 41%.

Παρόμοια συμπεριφορά έχει και η εκλεκτικότητα του CO₂, ενώ αντίθετα οι εκλεκτικότητες των CO, CH₄ και CH₃CHO, που αποτελούν ανεπιθύμητα προϊόντα, είναι αυξημένες.

Επίδραση της ροής των αντιδρώντων στις εκλεκτικότητες των προϊόντων

Για να μελετηθεί η επίδραση της ροής των αντιδρώντων στα προϊόντα της αντίδρασης αναμόρφωσης σε μια ορισμένη θερμοκρασία, επιλέχθηκε η θερμοκρασία των 700°C και εξετάστηκαν τρεις ροές, 0.05, 0.1 και 0.2 ml/min υγρού μίγματος, ενώ η συνολική ροή στην αέρια φάση παρέμεινε σταθερή και ίση με 195 cm³/min, ρυθμίζοντας κατάλληλα την παροχή του αζώτου. Στο Σχήμα 5.36 παρουσιάζεται η επίδραση της ροής στις εκλεκτικότητες των προϊόντων.



Σχήμα 5.36: Επίδραση της ροής στις εκλεκτικότητες των CO, CO₂, H₂, Ac και CH₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5 wt.%Ni/AlCeO₃. P_{tot}=1atm, T=700°C, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

Όπως φαίνεται στο σχήμα, η αύξηση της ροής των αντιδρώντων ελαττώνει τις εκλεκτικότητες των επιθυμητών προϊόντων, δηλαδή του υδρογόνου και του διοξειδίου του άνθρακα. Ταυτόχρονα, αυξάνονται οι εκλεκτικότητες των ανεπιθύμητων προϊόντων της αντίδρασης, δηλαδή του μονοξειδίου, του μεθανίου και της ακεταλδεΐδης.

Σε όλες τις ροές που εξετάστηκαν η μετατροπή της αιθανόλης ήταν 100% στους 700°C και δεν εμφανίστηκε αιθανόλη στα προϊόντα. Ακόμη και όταν η ροή διπλασιάστηκε, από 0.1 ml/min που ήταν σε όλες τις μετρήσεις, σε 0.2 ml/min, δεν ήταν αρκετά γρήγορη ώστε να μην καταναλωθεί όλη η αιθανόλη.

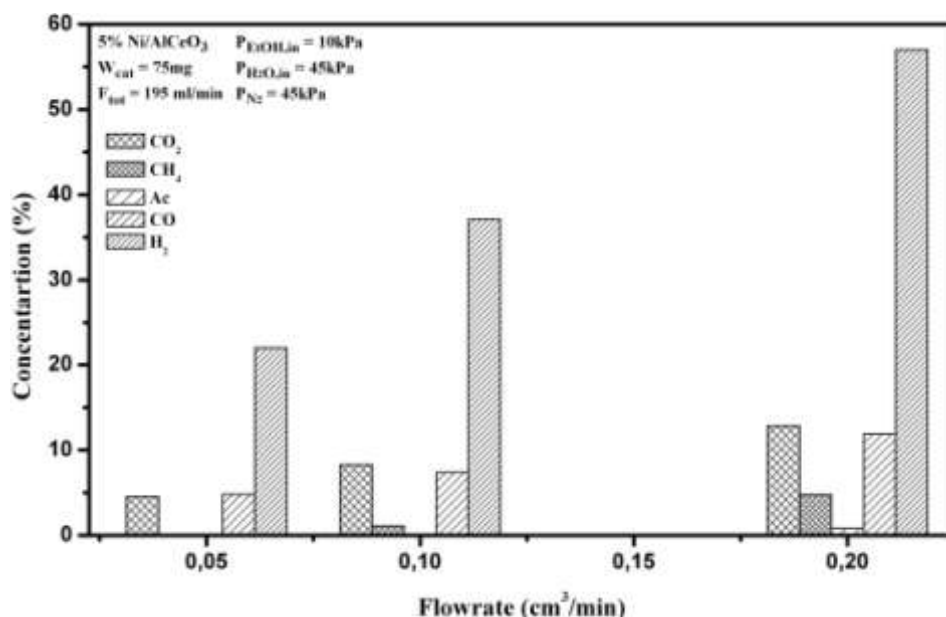
Στο Σχήμα 5.37 παρουσιάζεται η επίδραση της ροής στις συγκεντρώσεις των προϊόντων της αντίδρασης αναμόρφωσης.

Επίδραση του χρόνου στις συγκεντρώσεις

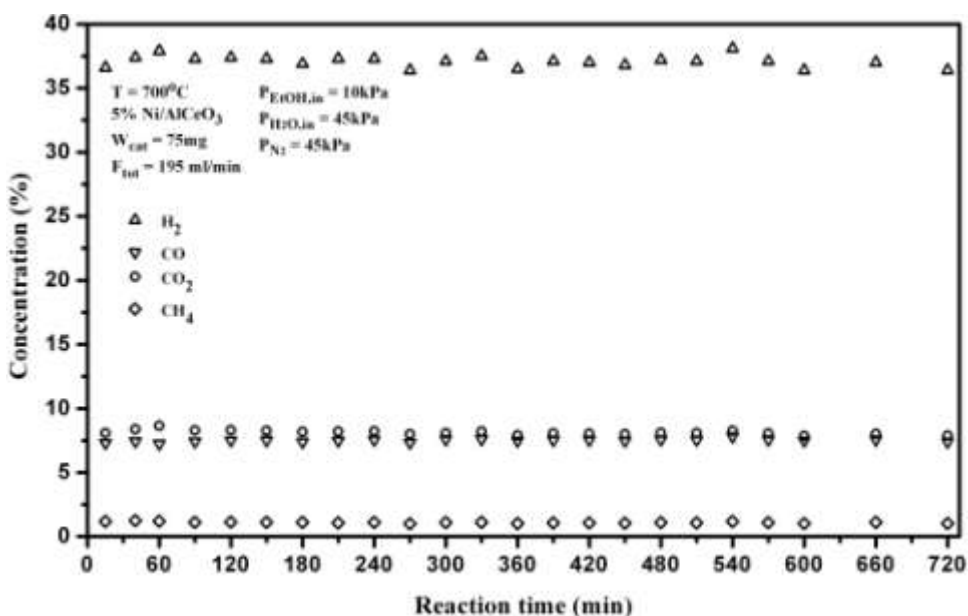
Για τη μελέτη της επίδρασης του χρόνου της αντίδρασης στις συγκεντρώσεις των προϊόντων, επιλέχθηκε η θερμοκρασία των 700°C. Ο καταλύτης ανάχθηκε με H₂ στους 700°C για μία ώρα και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η αντίδραση αναμόρφωσης για 12 h με στόχο να ελεγχθεί η σταθερότητα του καταλύτη. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.38.

Όπως φαίνεται στο σχήμα οι συγκεντρώσεις των προϊόντων μετά από 12 h παραμένουν σταθερές, γεγονός που αποδεικνύει τη σταθερότητα του καταλύτη και

συνεπώς τη μεγάλη ενεργότητα του για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης.



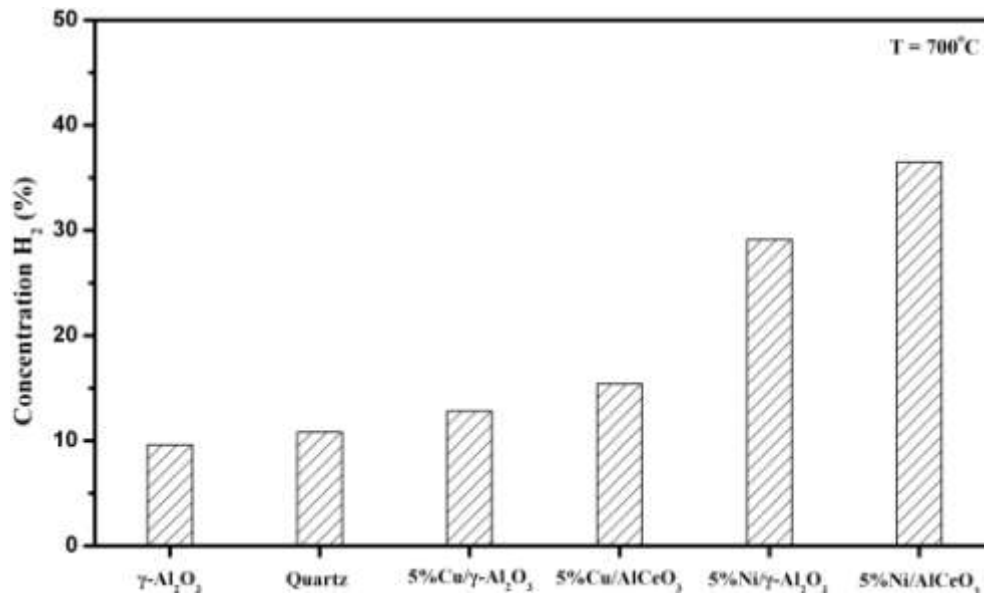
Σχήμα 5.37: Επίδραση της ροής στις συγκεντρώσεις των CO, CO₂, H₂, Ac και CH₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5 wt.%Ni/AlCeO₃. P_{tot}=1atm, T=700°C, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.



Σχήμα 5.38: Επίδραση του χρόνου στις συγκεντρώσεις των CO, CO₂, H₂, Ac και CH₄ κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό, σε καταλύτη 5 wt.%Ni/AlCeO₃. P_{tot}=1atm, παροχή υγρού μίγματος 0.1 ml/min, συνολική παροχή στην αέρια φάση 195 cm³/min.

5.9 Σύγκριση καταλυτών

Στο Σχήμα 5.39 παρουσιάζεται ένα συγκριτικό διάγραμμα που αφορά στη συγκέντρωση του παραγόμενου υδρογόνου για κάθε καταλύτη στη θερμοκρασία των 700°C.



Σχήμα 5.39: Συγκέντρωση υδρογόνου για την αντίδραση αναμόρφωσης σε χαλαζία, στο φορέα γ-Al₂O₃ και στους καταλύτες 5%Ni/γ-Al₂O₃, 5%Cu/γ-Al₂O₃, 5%Ni/AlCeO₃, 5%Cu/AlCeO₃. T=700°C.

Όπως φαίνεται στο σχήμα, τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε υδρογόνο στην εξεταζόμενη θερμοκρασία παρουσιάζει ο καταλύτης 5%Ni/AlCeO₃ (38%). Μεγάλη συγκέντρωση υδρογόνου παρουσιάζει και ο καταλύτης 5%Ni/γ-Al₂O₃, της τάξης του 30%.

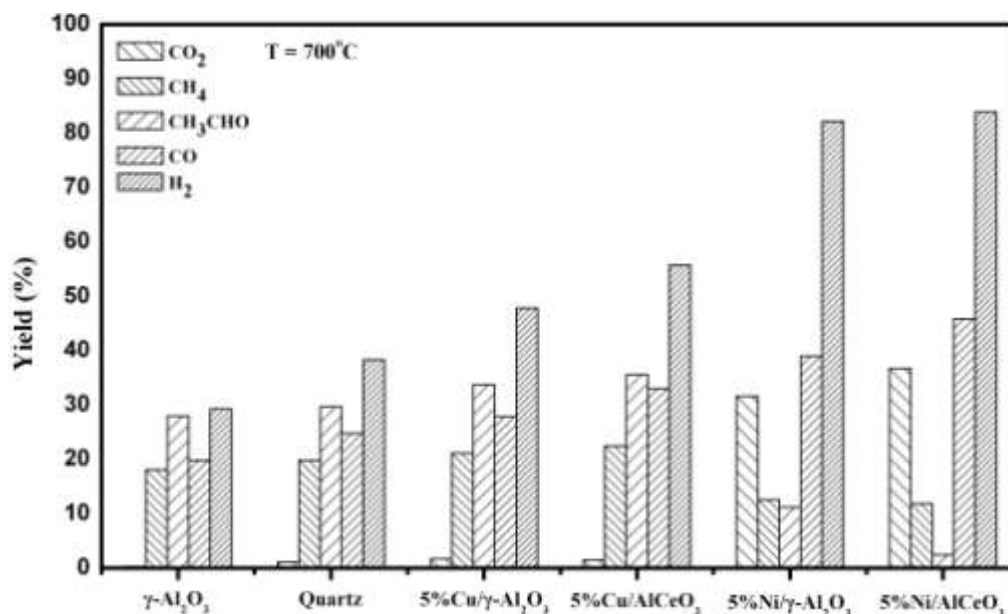
Οι καταλύτες του χαλκού παρουσιάζουν αισθητά μικρότερα ποσοστά υδρογόνου, περίπου 15%, στην εξεταζόμενη θερμοκρασία. Ο καταλύτης Cu στο φορέα AlCeO₃ παρουσιάζει ελαφρώς μεγαλύτερο ποσοστό υδρογόνου από τον καταλύτη Cu στο φορέα γ-Al₂O₃.

Ο φορέας της αλουμίνας εμφανίζει ποσοστό υδρογόνου, όμοιο με αυτό της αντίδρασης σε χαλαζία, το οποίο είναι πολύ χαμηλό.

Μια ενδιαφέρουσα σύγκριση των καταλυτών που εξετάστηκαν περιλαμβάνει την απόδοση των προϊόντων στη θερμοκρασία των 700°C. Η απόδοση των προϊόντων (yield) δίνεται από τη σχέση:

$$\text{Απόδοση} = \text{Μετατροπή} \times \text{Εκλεκτικότητα}$$

Στο Σχήμα 5.40 παρουσιάζεται η απόδοση των προϊόντων της αντίδρασης αναμόρφωσης σε χαλαζία, στο φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και στους άλλους καταλύτες που εξετάστηκαν, στη θερμοκρασία 700°C .



Σχήμα 5.40: Απόδοση προϊόντων αντίδρασης αναμόρφωσης για την αντίδραση αναμόρφωσης σε χαλαζία, στο φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και στους καταλύτες 5%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5%Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5%Ni/AlCeO₃, 5%Cu/AlCeO₃. T=700°C.

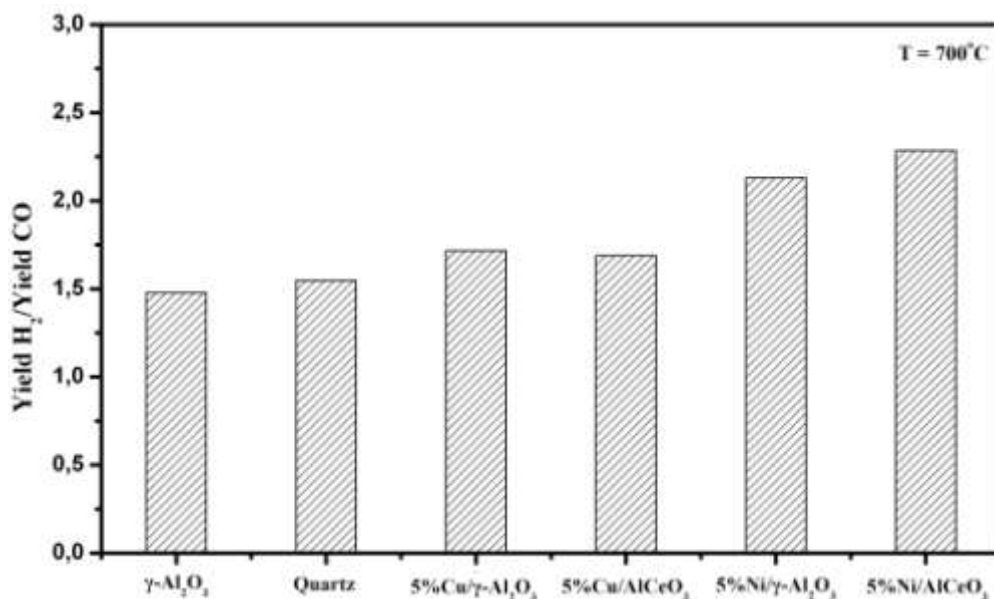
Όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει, οι δύο καταλύτες Ni παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη απόδοση σε υδρογόνο στη θερμοκρασία των 700°C . Ο καταλύτης 5%Ni/AlCeO₃ παρουσιάζει ελάχιστα μεγαλύτερη απόδοση σε υδρογόνο από τον καταλύτη 5%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ενώ η απόδοση του σε διοξείδιο είναι μεγαλύτερη κατά 5% περίπου. Ταυτόχρονα όμως παρουσιάζει και αισθητά μεγαλύτερη απόδοση σε μονοξείδιο, το οποίο αποτελεί ανεπιθύμητο προϊόν της αντίδρασης αναμόρφωσης. Η απόδοση των δύο καταλυτών σε μεθάνιο είναι σχεδόν η ίδια. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο καταλύτης 5%Ni/AlCeO₃ παρουσιάζει εμφανώς μειωμένη απόδοση σε ακεταλδεΰδη σε σύγκριση με τον καταλύτη 5%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Όσον αφορά στους καταλύτες του χαλκού, εμφανίζουν ικανοποιητικές αποδόσεις υδρογόνου, με τον καταλύτη 5%Cu/AlCeO₃ να εμφανίζει μεγαλύτερη απόδοση από τον καταλύτη 5%Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Η απόδοση και των δύο καταλυτών σε διοξείδιο του άνθρακα είναι πολύ μικρή. Ο καταλύτης Cu στο φορέα AlCeO₃ εμφανίζει μεγαλύτερη απόδοση στα παραπροϊόντα μονοξείδιο, μεθάνιο και ακεταλδεΰδη.

Η απόδοση σε όλα τα προϊόντα της αντίδρασης αναμόρφωσης σε χαλαζία και στο φορέα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ είναι πολύ μικρότερη από όλους τους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν.

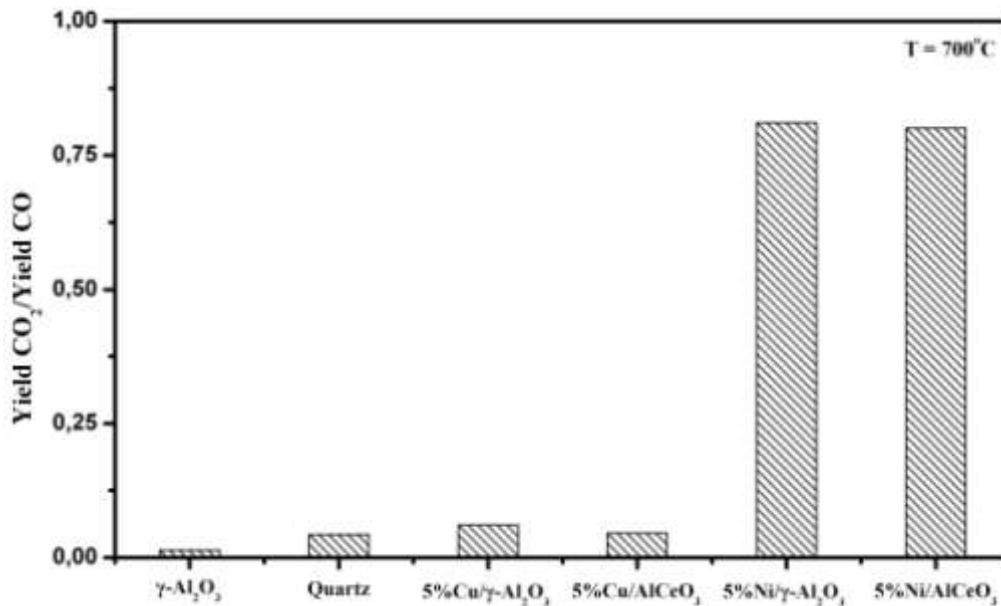
Ένα άλλο συγκριτικό διάγραμμα, απαραίτητο για την πλήρη σύγκριση της απόδοσης των καταλυτών είναι αυτό του λόγου της απόδοσης σε υδρογόνο προς την απόδοση σε μονοξείδιο του άνθρακα των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν, που παρατίθεται στο Σχήμα 5.41.

Όπως φαίνεται στο σχήμα, ο λόγος της απόδοσης υδρογόνου προς την απόδοση μονοξειδίου είναι μεγαλύτερος στον καταλύτη 5%Ni/AlCeO₃. Ακολουθεί ο καταλύτης 5%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ με ελαφρώς μικρότερο λόγο, ενώ οι καταλύτες του χαλκού παρουσιάζουν αρκετά μικρότερο λόγο. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο λόγος για τους καταλύτες του χαλκού έχει τιμή λίγο μεγαλύτερη από το λόγο της αντίδρασης αναμόρφωσης σε χαλαζία.



Σχήμα 5.41: Λόγος της απόδοσης υδρογόνου προς την απόδοση μονοξειδίου, για την αντίδραση αναμόρφωσης σε χαλαζία, στο φορέα Al_2O_3 και στους καταλύτες 5%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5%Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5%Ni/AlCeO₃, Cu/AlCeO₃, T = 700°C.

Ένα τελευταίο συγκριτικό διάγραμμα που παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.42, αφορά στο λόγο της απόδοσης σε διοξείδιο του άνθρακα προς την απόδοση σε μονοξείδιο. Όπως και ο προηγούμενος λόγος που εξετάστηκε, έτσι και αυτός ο λόγος αποτελεί ένα μέτρο της ενεργότητας των καταλυτών, αφού το υδρογόνο και το διοξείδιο αποτελούν τα επιθυμητά προϊόντα της αντίδρασης.



Σχήμα 5.42: Λόγος της απόδοσης διοξειδίου προς την απόδοση μονοξειδίου, για την αντίδραση αναμόρφωσης σε χαλαζία, στο φορέα Al₂O₃ και στους καταλύτες 5%Ni/γ-Al₂O₃, 5%Cu/γ-Al₂O₃, 5%Ni/AlCeO₃, Cu/AlCeO₃, T = 700°C.

Όπως φαίνεται στο σχήμα, οι καταλύτες Ni παρουσιάζουν το μεγαλύτερο λόγο και η τιμή είναι σχεδόν η ίδια. Η τιμή του λόγου στους καταλύτες του χαλκού είναι πολύ χαμηλή και ελάχιστα μεγαλύτερη από την τιμή του λόγου της αντίδρασης σε χαλαζία.

5.10 Συμπεράσματα

Από την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων προκύπτει ότι από τους καταλύτες που εξετάστηκαν για την αντίδραση της αναμόρφωσης της αιθανόλης, ο πιο ενεργός είναι οι καταλύτες του Ni.

Ο καταλύτης 5%Ni/AlCeO₃ είναι ο μόνος στον οποίο η αιθανόλη έχει μετατραπεί κατά 100% στους 700°C. Η εκλεκτικότητά του σε υδρογόνο είναι όμοια με αυτή του καταλύτη 5%Ni/γ-Al₂O₃ στο εύρος των θερμοκρασιών 700-800°C (90%), και μόνο στις τελευταίες θερμοκρασίες, από 800°C και πάνω, το Ni στο φορέα της αλουμίνας παρουσιάζει ελαφρώς μεγαλύτερη εκλεκτικότητα. Επιπλέον, είναι ο καταλύτης που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε CO₂, ενώ ταυτόχρονα η εκλεκτικότητά του σε ακεταλδεΐδη είναι κοντά στο μηδέν και η εκλεκτικότητα σε μεθάνιο πολύ μικρή. Από τα συγκριτικά διαγράμματα προκύπτει ότι ο καταλύτης 5%Ni/AlCeO₃ παρουσιάζει το μεγαλύτερο λόγο απόδοσης H₂ προς απόδοση CO και μεγάλο λόγο απόδοσης CO₂ προς απόδοση CO. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει τη μεγάλη ενεργότητα του καταλύτη προς την πλήρη αναμόρφωση της αιθανόλης.

Από τη λεπτομερέστερη διερεύνηση που διενεργήθηκε σε μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών προκύπτει ότι εμφανίζεται, πιθανότατα, κάποια απενεργοποίηση του καταλύτη, όταν αυτός χρησιμοποιείται για την αντίδραση αναμόρφωσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και χάνεται ένα ποσοστό από την εκλεκτικότητα σε υδρογόνο, περίπου 5%. Επίσης, ο καταλύτης εμφανίζει μεγάλη σταθερότητα με το χρόνο, αφού όπως προκύπτει (Σχήμα 5.38), μετά από 12 h λειτουργίας στους 700°C, οι συγκεντρώσεις των προϊόντων παραμένουν σταθερές και ο καταλύτης ενεργός.

Η συνολική απόδοση του καταλύτη 5%Ni/γ-Al₂O₃ είναι παρόμοια με αυτή του καταλύτη 5%Ni/AlCeO₃. Μάλιστα εμφανίζει ελαφρώς μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε υδρογόνο στις μεγάλες θερμοκρασίες. Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη, καθώς πρόκειται για ένα καταλύτη ο οποίος έχει μελετηθεί στη βιβλιογραφία και ανήκει στους πιο ενεργούς για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης. Ωστόσο, υστερεί ελαφρώς ως προς τον καταλύτη 5%Ni/AlCeO₃, καθώς η πλήρης μετατροπή της αιθανόλης εμφανίζεται σε λίγο μεγαλύτερη θερμοκρασία, ενώ επίσης και η διάσπαση της ακεταλδεΐδης επιτυγχάνεται σε υψηλότερη θερμοκρασία.

Ο λιγότερο ενεργός καταλύτης, όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα, είναι ο 5%Cu/γ-Al₂O₃. Στους 700°C παρουσιάζει τη μικρότερη απόδοση υδρογόνου (Σχήμα 5.40) και τη μεγαλύτερη απόδοση σε ακεταλδεΐδη και μεθάνιο.

Ο καταλύτης 5%Cu/AlCeO₃ εμφανίζεται καλύτερος από τον καταλύτη Cu στο φορέα της αλουμίνας. Παρουσιάζει λίγο μεγαλύτερη απόδοση σε υδρογόνο και μικρότερη εκλεκτικότητα σε μεθάνιο και ακεταλδεΐδη. Σε σύγκριση λοιπόν με τους καταλύτες Ni συμπεραίνεται ότι οι καταλύτες του Cu εμφανίζονται λιγότερο ενεργοί στην αντίδραση αναμόρφωσης.

Βιβλιογραφία:

1. Energy Information Administration (EIA), *International Energy Annual 2001*, Washington, D.C. (2003).
2. Energy Information Administration (EIA), *System for the Analysis of Global Energy Markets (2004)*.
3. www.energy.eu.
4. IEA, *World Energy Outlook, 2002*.
5. www.windpower.org.
6. www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/production/liquid_fuels
7. www.greencarcongress.com/2004/11/index
8. www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/production/biomass_gasification
9. Haavisto A., Soininen M., Varho K., MAOL-taulukot, Kemian osa, MAOL ry & Kustannusosakeyhtiö Otava, Finland 1978 (written in Finnish).
10. Nitcsch J., *Hydrogen as an Energy Carrier: Technologies, Systems, Economy*, Springer-Verlag, Germany 1988.
11. Padró C., Putsche V., *Survey of the Economics of Hydrogen Technologies*, Technical Report, National Renewable Energy Laboratory, Colorado, USA 1999.
12. Neste Corporate R&D, *New Hydrogen Technologies, Project Report: Evaluation of Technologies*, Neste Oy, Finland 1992.
13. Sherif S., Vezirôglu T., Zeytinoglu N., *Liquid Hydrogen: Potential, Problems and a Proposed Research Program*, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 22, No. 7, pp. 683-688, 1997.
14. en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_storage
15. US. DOE, 2005
16. www.hydrogen.energy.gov
17. www1.eere.energy.gov, *Hydrogen Fuel Cells Engines and Related Technologies*, 2001.
18. Stambouli, A.B., Traversa, E., *Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2002. 6(5): p. 443-455.
19. Haile, S. M., *Materials for fuel cells*, Materials Today, 2003. 6(3):p. 24-29.
20. Minh, N. Q., Takahashi, T., *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier, 2005.
21. www.tropical.gr

22. Twigg, M. V., *Catalyst Handbook*, 2nd Edition, Wolfe Publishing Ltd, London 1989.
23. Ertl, G., Knozinger, H., Weitkamp, J., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Berlin VCH 1997, vol. 4, p. 1819-1830.
24. Rostrup-Nilsen, J. R., *Catalysis Science and Technology*, Springer Verlag, Berlin, Germany, 1984, chapter 1.
25. Hohlein, B., Menzer, R., Range J., *High temperature methanation in the long-distance nuclear energy transport system*, Applied Catalysis, 1981. 1(3-4): p. 125-139.
26. Bridger, G. W., Chinchin, G. C., *Catalyst Handbook*, ICI, Wolf Scientific Books, London, 1970, chapter 5.
27. Fatsikostas, A. N., Kondarides, D. I., Verykios, X. E., *Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol*, Catalysis Today, 2002. 75(1-4): p. 145-155.
28. Effendi, A., Zhang, Z. -G., Hellgardt, K., Honda, K., Yoshida, T., *Steam reforming of a clean model biogas over Ni/Al₂O₃ in fluidized- and fixed-bed reactors*, Catalysis Today, 2002. 77(3): p. 181-189.
29. Deluga, G. A., Salge, J. R. Schmidt, L. D., Verykios, X. E., *Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming*, Science, 2004. 303 (5660):p. 993-997.
30. Ming, Q., T. Healey, L. Allen, P. Irving, *Steam reforming of hydrocarbon fuels*, Catalysis Today, 2002. 77(1-2): p. 51-64.
31. Poulianitis C., Tsiakaras P., *21st Century Scenario for Biomass and Fuel Cells Utilization. Proceedings of 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy and Industry and Climate protection*. 2004. Rome, Italy.
32. Vasudeva, K., N. Mitra, P. Umasankar, S.C. Dhingra, *Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 1996. 21(1): p. 13-18.
33. Garcia, L., R. French, S. Czernik, E. Chornet, *Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition*. Applied Catalysis A: General, 2000. 201(2): p. 225-239.
34. Fishtik, I., A. Alexander, R. Datta, D. Geana, *A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions*. International Journal of Hydrogen Energy, 2000. 25(1): p. 31-45.

35. Galvita, V.V., G.L. Semin, V.D. Belyaev, V.A. Semikolenov, P. Tsiakaras, V.A. Sobyenin, *Synthesis gas production by steam reforming of ethanol*. Applied Catalysis A: General, 2001, 220(1-2): p. 123-127.
36. Freni, S., G. Maggio, S. Cavallaro, *Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell: a thermodynamic approach*. Journal of Power Sources, 1996, 62(1): p. 67-73.
37. Marino, F., M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde, *Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/γ-Al₂O₃ catalysts. Effect of Ni*, International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26(7): p. 665-668.
38. Marino, F., E. Cerrella, S. Duhalde, M. Jobbagy, M. Laborde, *Hydrogen from steam reforming of ethanol. Characterization and performance of copper-nickel supported catalysts*, International Journal of Hydrogen Energy, 1998, 23(12): p. 1095-1101.
39. Cavallaro, S., S. Freni, *Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell. A preliminary kinetic investigation*, International Journal of Hydrogen Energy, 1996, 21(6): p. 465-469.
40. Freni, S., G. Calogero, S. Cavallaro, *Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions*, Journal of Power Sources, 2000, 87(1-2): p. 28-38.
41. Freni, S., *Rh based catalysts for indirect internal reforming ethanol applications in molten carbonate fuel cell*, Journal of Power Sources, 2001, 94(1): p. 14-19.
42. Breen, J., R. Burch, H. Coleman, *Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications*, Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 39(1): p. 65-74.
43. Aupretre, F., C. Descorme, D. Duprez, *Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts*, Catalysis Communications, 2002, 3(6): p. 263-267.
44. Galvita, V., V. Belyaev, A. Frumin, A. Demin, P. Tsiakaras, V. Sobyenin, *Performance of a SOFC fed by ethanol reforming products*, Solid State Ionics, 2002, 152-153: p. 551-554.
45. Llorca, J., N. Homs, J. Sales, P.R. de la Piscina, *Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming*, Journal of Catalysis, 2002, 209(2): p. 306-317.

46. Fierro, V., V. Klouz, O. Akdim, C. Mirodatos, *Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell application*, Catalysis Today, 2002, 75(1-4): p. 141-144.
47. Diagne, C., H. Idriss, A. Kiennemann, *Hydrogen production by ethanol reforming over Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts*, Catalysis Communications, 2002, 3(12): p. 565-571.
48. Liguras, D., D. Kondarides, X. Verykios, *Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 43(4): p. 345-354.
49. Cavallaro, S., V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello, F. Frusteri, *Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for MCFC*, Applied Catalysis A: General, 2003, 249(1): p. 119-128.
50. Cavallaro, S., V. Chiodo, A. Vita, S. Freni, *Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al₂O₃ catalyst*, Journal of Power Sources, 2003, 123(1): p. 10-16.
51. Freni, S., S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro, F. Frusteri, *Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts*, Catalysis Communications, 2003, 4(6): p. 259-268.
52. Srinivas, D., C. Satyanarayana, H. Potdar, P. Ratnasamy, *Structural studies on NiO-CeO₂-ZrO₂ catalysts for steam reforming of ethanol*, Applied Catalysis A: General, 2003, 246(2): p. 323-334.
53. Batista, M., R. Santos, E. Assaf, J. Assaf, E. Ticianelli, *Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethano*, Journal of Power Sources, 2003, 124(1): p. 99-103.
54. Comas, J., F. Marino, M. Laborde, N. Amadeo, *Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst*. Chemical Engineering Journal, 2004, 98(1-2): p. 61-68.
55. Freni, S., S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro, F. Frusteri, *Steam reforming of ethanol on Ni/MgO catalysts: H₂ production for MCFC*, Journal of Power Sources, 2002, 108(1-2): p. 53-57.
56. Marino, F., G. Baronetti, M. Jobbagy, M. Laborde, *Cu-Ni-K/γ-Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming: Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction*, Applied Catalysis A: General, 2002, 238(1): p. 41-54.

57. Fatsikostas, A., D. Kondarides, X. Verykios, *Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol*, Catalysis Today, 2002, 75(1-4): p. 145-155.
58. Klouz, V., V. Fierro, P. Denton, H. Katz, J.P. Lisse, S. Bouvot-Mauduit, C. Mirodatos, *Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimisation*, Journal of Power Sources, 2002, 105(1): p. 26-34.
59. Llorca, J., P. de la Piscina, J. Dalmon, J. Sales, N. Homs, *CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts: Effect of the metallic precursor*, Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 43(4): p. 355-369.
60. Benito, M., J. Sanz, R. Isabel, R. Padilla, R. Arjona, L. Daza, *Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production*, Journal of Power Sources, 2005, 151: p. 11-17.
61. Ishihara, T., S. Fukui, H. Nishiguchi, Y. Takita, *Mixed electronic-oxide ionic conductor of BaCoO₃ doped with La for cathode of intermediate-temperature-operating solid oxide fuel cell*, Solid State Ionics, 2002, 152-153: p. 609-613.
62. Tsiakaras P., Demin A., *Thermodynamic analysis of a solid oxide fuel cell system fuelled by ethanol*, Journal of Power Sources, 2001. 102(1-2): p. 210-217.
63. Clarke S. H., Dicks A. L., Pointon K., Smith T. A., Swann A., *Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells*, Catalysis Today, 1997. 38(4): p. 411-423.
64. Goula M., Kontou S., Tsiakaras P., *Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/γ-Al₂O₃ catalyst*, Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 49 (2): p. 135-144.
65. Fierro V., Akdim O., Provendier H., Mirodatos C., *Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts*, Journal of Power Sources, 2005, 145 (2): p. 659-666.
66. Fatsikostas A., Verykios X. *Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts*, Journal of Catalysis, 2004, 225 (2): p.439–52.
67. Fajardo, H.V., Probst, L.F.D., *Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ spherical catalysts*, Applied Catalysis A: General, 2006, 306: p. 134-141.
68. Vizcavno A.J., Carrero A., Calles J.A., *Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu–Ni supported catalysts*, Hydrogen energy, 2007, 32: p. 1452-1461.

69. Torres J.A., Llorca J., Casanovas A., Domínguez M., Salvadó J., Montané D., *Steam reforming of ethanol at moderate temperature: Multifactorial design analysis of Ni/La₂O₃-Al₂O₃, and Fe- and Mn-promoted Co/ZnO catalysts*, Journal of Power Sources, 2007, 169 (1): p. 158-166.
70. Llorca J, Homs N, Sales J, Fierro J, Piscina P., *Effect of sodium addition on the performance of Co-ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol*. Journal of Catalysis, 2004, 222: p. 470-80.
71. Liguras D., Kondarides D., Verykios X., *Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 43: p. 345-54.
72. Frusteri F., Freni S., Spadaro L., Chiodo V., Bonura G., Donato S., *H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts*, Catal Commun, 2004, 5: p. 611-5.
73. Vaidya, P., Rodrigues, A., *Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells*, Chemical Engineering Journal, 2660, 117 (1): p. 39-49.
74. Sun J., Qiu X., Wu F., Zhu W., *H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application*, International Journal of Hydrogen Energy, 2005, 30 (4): p. 437-445.
75. Comas J., Mariño F., Laborde M., Amadeo N., *Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst*, Chemical Engineering Journal, 2004, 98 (1-2): p. 61-68.
76. Raskó J., Dömök M., Baán K., Erdöhelyi A., *FTIR and mass spectrometric study of the interaction of ethanol and ethanol-water with oxide-supported platinum catalysts*, Applied Catalysis A: General, 2006, 299: p. 202-211.
77. Erdöhelyi A., Raskó J., Kecskés T., Tóth M., Dömök M., Baán K., *Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts*, Catalysis Today, 2006, 116 (3): p. 367-376.
78. Βολιώτης Σ., *Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση*, Εκδόσεις Πνευματικός Γ. Α..
79. Taylor A., *X-Ray Metallography*, John Willey and Sons, New York, 19.
80. Warren B., *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading Massachusetts, 1969.
81. Moore D., Reynolds R., *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2nd Edition, Oxford University Press, New York, 1997.