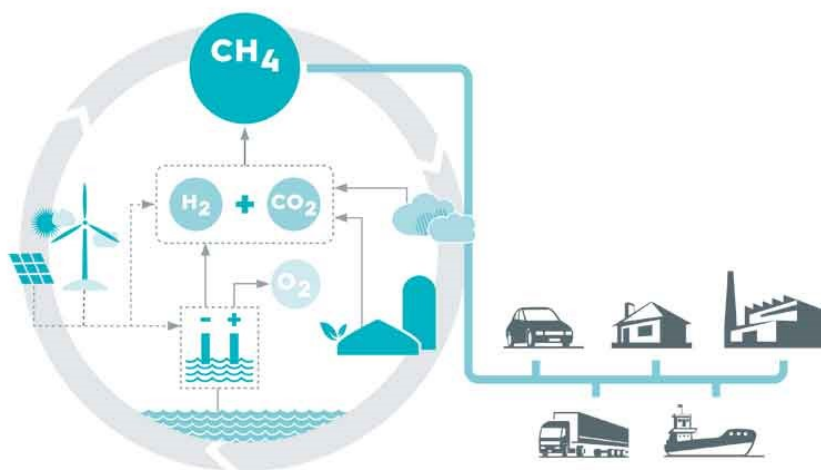


6



ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ CO₂

Αντικείμενο Μελέτης: Αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργαστηριακής άσκησης είναι η καταλυτική αντίδραση μεθανοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα.

Βασικές Έννοιες: Δέσμευση CO₂, Αξιοποίηση CO₂, Παραγωγή H₂, Συνθετικό Φυσικό Αέριο, Υδρογόνωση, Καταλύτες Υδρογόνωσης, Αλληλεπίδραση Μετάλλου-Υποστρώματος

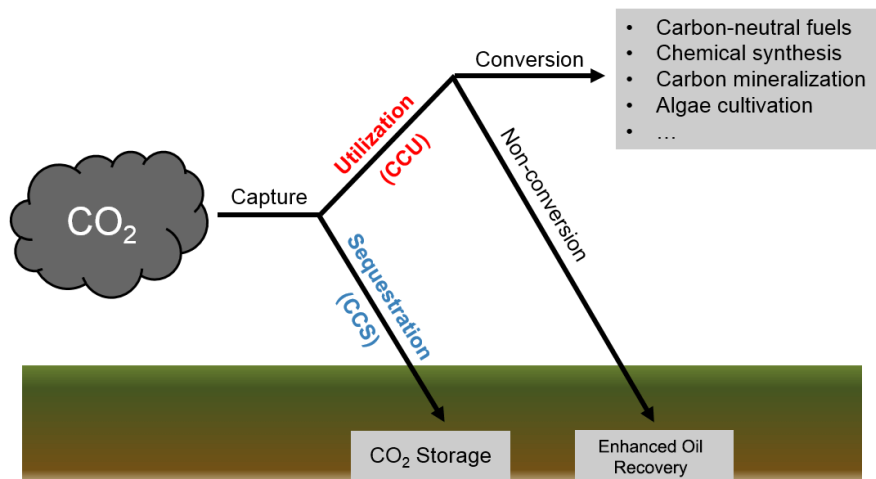
Επισήμανση: Ακολουθούνται αυστηρά οι οδηγίες χρήσης του εξοπλισμού, καθώς και οι τυποποιημένες διαδικασίες ασφαλείας του εργαστηρίου.



5.1 Εισαγωγή

5.1.1 Δέσμευση και αξιοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂)

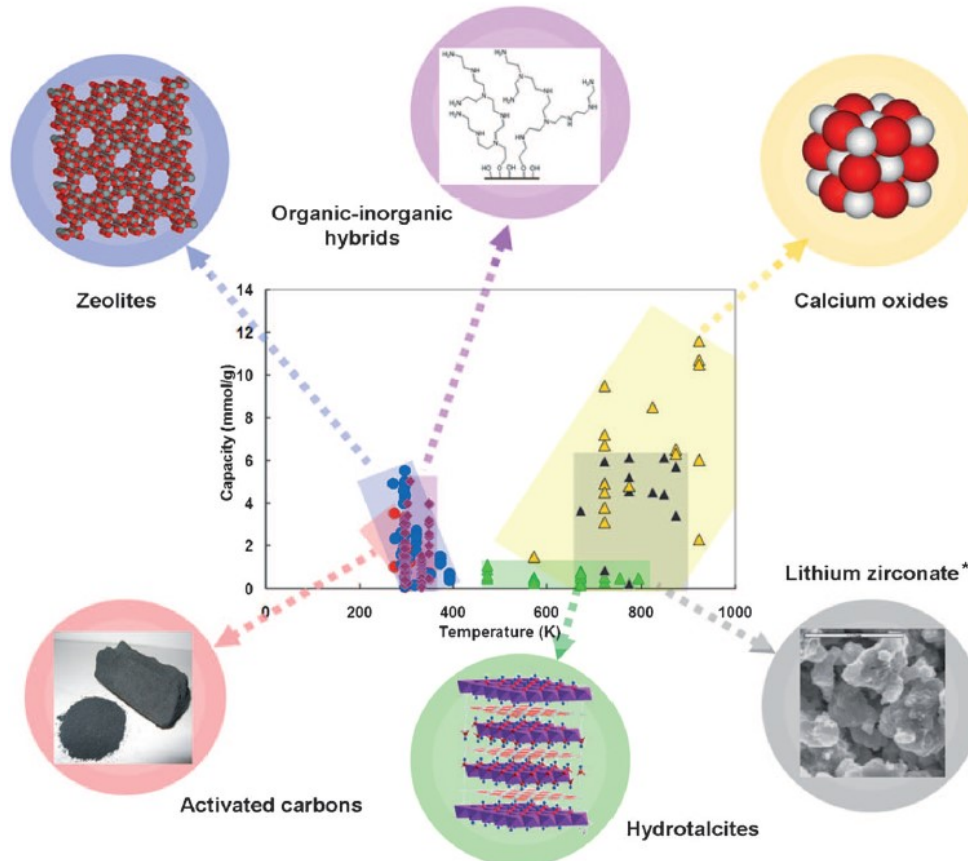
Οι **ανθρωπογενείς εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου** έχουν αυξηθεί δραματικά τα τελευταία χρόνια. Λόγω της παγκόσμιας βιομηχανοποίησης, υπάρχουν ολοένα και αυξανόμενες ενεργειακές ανάγκες που σε μεγάλο ποσοστό καλύπτονται μέσω της **καύσης ορυκτών καυσίμων**, κάτι που έχει ως αποτέλεσμα την έκλυση μεγάλων ποσοτήτων διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Το πρόβλημα αυτό μπορεί εν μέρει να αντιμετωπιστεί είτε μέσω δέσμευσης μέρους του διοξειδίου του άνθρακα που εκλύεται και στη συνέχεια αποθήκευσης του σε υπόγειες γεωλογικές δομές (**Carbon Capture and Storage or Sequestration – CCS**), είτε μέσω της μετατροπής του σε χρήσιμα προϊόντα, όπως είναι το μεθάνιο, το μονοξείδιο του άνθρακα, η μεθανόλη, καθώς και διάφορα άλλα χημικά, ακόμη και πλαστικά προϊόντα (**Carbon Capture and Utilization – CCU**). [1]



Σχήμα 5.1: Σχηματική αναπαράσταση των διαδικασιών CCS και CCU.

Η αρχική δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα (Carbon Capture) μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε μέσω της διαδικασίας της **απορρόφησής του από υγρά διαλύματα**, όπως είναι τα υδατικά διαλύματα αμινών, είτε μέσω της **προσρόφησής**

του πάνω σε στερεές επιφάνειες. Η προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα σε στερεές επιφάνειες μπορεί να διαχωριστεί σε **φυσική προσρόφηση (physical adsorption)**, αν οι αλληλεπιδράσεις προσροφητικής επιφάνειας και αερίου είναι **ασθενείς** και σε χημική προσρόφηση ή **χημειορόφηση (chemisorption)** αν υπεισέρχεται **σχηματισμός χημικών δεσμών** μεταξύ CO₂ και ροφητή. [2]



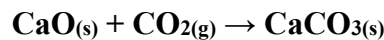
Σχήμα 5.2: Τυπικά υλικά που χρησιμοποιούνται για τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) [2].

Η φυσική προσρόφηση πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με πιο γρήγορη κινητική προσρόφησης. Υλικά που χρησιμοποιούνται για τη φυσική προσρόφηση του CO₂ είναι συνήθως **ζεόλιθοι και ενεργοί άνθρακες**, όπου συμβαίνει **διάχυση και συγκράτηση των μορίων CO₂ στους πόρους των υλικών αυτών**. Οι ζεόλιθοι είναι **μικροπορώδη αργιλοπυριτικά υλικά** όπου το αρνητικό φορτίο που υπάρχει λόγω των ατόμων Al, αντισταθμίζονται με την παρουσία αντισταθμιστικών, θετικά φορτισμένων ιόντων (π.χ. αλκάλια, αλκαλικές γαίες). Τα φυσικοχημικά αυτά χαρακτηριστικά αυτά των ζεολιθών σε συνδυασμό με την παρουσία μικροπόρων επιτρέπουν τη συγκράτηση πλήθους αερίων, όπως του CO₂ και του H₂S. Οι ενεργοί

άνθρακες με τη σειρά τους αποτελούνται από **άτακτα δομημένους μικρο- και μεσοπόρους** και είναι ιδιαίτερα ελκυστικοί στη βιομηχανία λόγω του χαμηλού τους κόστους, καθώς μπορούν να παραχθούν από διάφορες πρώτες ύλες, όπως είναι ο λιγνίτης, υπολείμματα πλαστικών, πίσσα, αλλά και υπολείμματα βιομάζας. Ο τρόπος παρασκευής των ενεργών ανθράκων μπορεί να επηρεάσει σημαντικά το πορώδες τους και τα χαρακτηριστικά προσρόφησης του CO₂.

Σε αντίθεση, η χημειορόφηση λαμβάνει χώρα σε υψηλότερες θερμοκρασίες και μπορεί να οδηγήσει σε **μεγαλύτερη χωρητικότητα προσρόφησης**, που συνήθως μετριέται σε **mol ροφημένου CO₂ ανά kg ροφητή**. Στα υλικά που χρησιμοποιούνται για τη χημειορόφηση του CO₂ συγκαταλέγονται **μεταλλικά οξείδια** (CaO, MgO), **ανθρακικά άλατα** (Na₂CO₃, K₂CO₃), **κεραμικά υλικά** (Li₂ZrO₃, Na₂ZrO₃, Li₄SiO₄), **υδροταλσίτες** και **υβριδικά υλικά** όπως είναι οι οργανικά τροποποιημένες σίλικες και τα μεταλλοοργανικά πλέγματα [2].

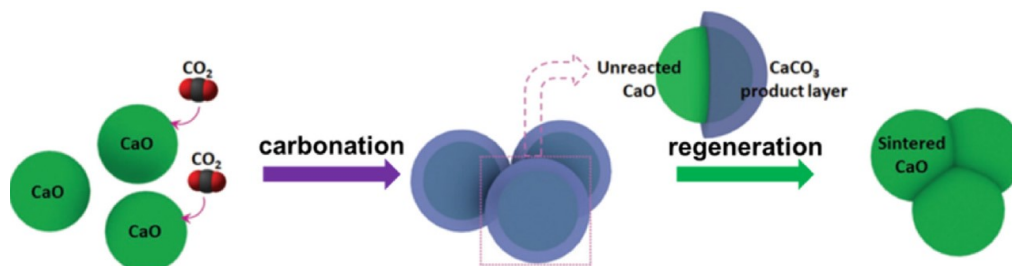
Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα υλικού που χρησιμοποιείται για τη ρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα είναι το **οξείδιο του ασβεστίου (CaO)** [3]. Η δέσμευση του CO₂ από το CaO (ονομάζεται και **ανθρακοποίηση**) είναι μία **εξώθερμη αντίδραση** και πραγματοποιείται μετά από επαφή στερεού CaO με απαέρια καύσης σε υψηλή θερμοκρασία (650 – 750 °C):



Στη συνέχεια πραγματοποιείται η **ενδόθερμη αντίδραση** της αποδέσμευσης του CO₂ (ονομάζεται και **απανθράκωση**) με αύξηση της θερμοκρασίας στους 800 – 950 °C υπό ροή αέρα:



Η χρήση του CaO προσφέρει το πλεονέκτημα της **πολύ υψηλής χωρητικότητας ρόφησης** με θεωρητική τιμή τα 17,8 mol/kg, ωστόσο έχει το μειονέκτημα της χαμηλής κινητικής προσρόφησης και της **υποβάθμισης (degradation) του ενεργού ροφητή λόγω πυροσυσσωμάτωσης των κόκκων του CaO** μετά από διαδοχικούς κύκλους προσρόφησης/ αναγέννησης. Ένας τρόπος αντιμετώπισης αυτού του προβλήματος είναι η προσθήκη μετάλλων σταθεροποιητών, όπως το Zr, με στόχο την αύξηση της σταθερότητας του ενεργού ροφητή.



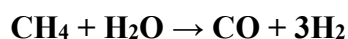
Σχήμα 5.3: Διαδικασία ανθρακοποίησης και απανθράκωσης του CaO, με εμφανή το αποτέλεσμα της υποβάθμισης του ροφητή μετά από πυρωσσωμάτωση των κόκκων CaO [4].

Μετά τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα, μπορεί να επακολουθήσει όπως προαναφέρθηκε είτε αποθήκευσή του σε υπόγεια πετρώματα, είτε **μετατροπή του σε κάποιο χρήσιμο συστατικό (Carbon Capture and Utilization – CCU)**. Η μετατροπή αυτή λαμβάνει κυρίως χώρα **μέσω αναγωγής του CO₂ με τη χρήση αερίου υδρογόνου (υδρογόνωση)**. Τα πιθανά προϊόντα της υδρογόνωσης του CO₂ είναι **το μεθάνιο (CH₄) ή συνθετικό φυσικό αέριο, το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) μέσω της αντίδρασης της αντίστροφης μετατόπισης του ύδατος (RWGS), η μεθανόλη (CH₃OH), καθώς και ανώτεροι υδρογονάνθρακες (C₂₊ hydrocarbons)**. Για να είναι η υδρογόνωση του δεσμευμένου διοξειδίου του άνθρακα περιβαλλοντικά επωφελής, θα πρέπει η παραγωγή του υδρογόνου να πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. [1]

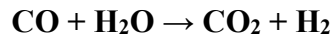
5.1.2 Παραγωγή και αποθήκευση του υδρογόνου (H₂)

Το υδρογόνο έχει χαρακτηριστεί πολλές φορές ως καύσιμο του μέλλοντος. Είναι ένα αέριο που κατά την καύση του **παράγει μόνο νερό και όχι διοξείδιο του άνθρακα**, συμβάλλοντας στην μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Ως καύσιμο κύρια χρήση του είναι στις κυψέλες καυσίμου όπου γίνεται ηλεκτροχημική “καύση” του υδρογόνου με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. [5]

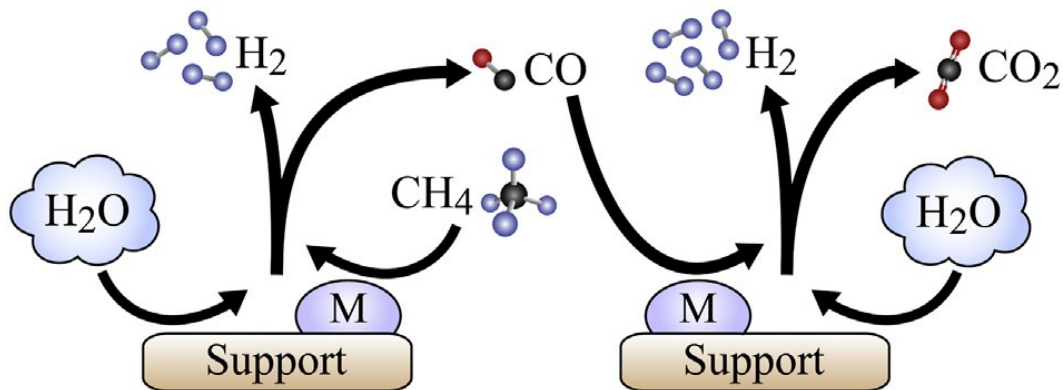
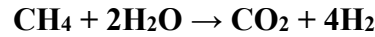
Έως και σήμερα, το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής του υδρογόνου γίνεται με μη-πράσινες διαδικασίες. **Η κυριότερη μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου είναι η ατμοαναμόρφωση του μεθανίου (Methane Steam Reforming - MSR):**



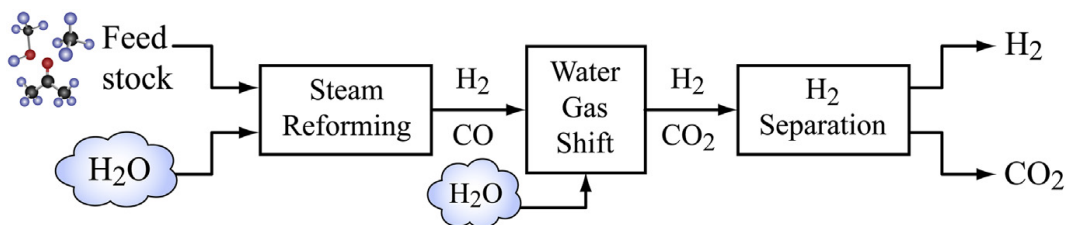
Με σκοπό την αύξηση του παραγόμενου υδρογόνου, η ατμοαναμόρφωση του μεθανίου ακολουθείται συχνά από την **αντίδραση μετατόπισης του ύδατος (Water Gas Shift – WGS)**: [6]



Έτσι η συνολική αντίδραση παραγωγής του υδρογόνου από μεθάνιο είναι η:

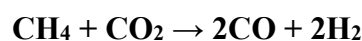


Σχήμα 5.4: Συνολική διαδικασία παραγωγής υδρογόνου από μεθάνιο με τη χρήση ενός υποστηριζόμενου καταλύτη, μέσω συνδυασμού των αντιδράσεων ατμοαναμόρφωσης του μεθανίου (MSR) και μετατόπισης του ύδατος (WGS) [6].



Σχήμα 5.5: Επιμέρους στάδια παραγωγής υδρογόνου από μεθάνιο, μέσω συνδυασμού των αντιδράσεων ατμοαναμόρφωσης του μεθανίου (MSR) και μετατόπισης του ύδατος (WGS) [6].

Καθώς μαζί με το υδρογόνο παράγεται και διοξείδιο του άνθρακα, η διαδικασία αυτή δεν είναι πράσινη/ οικολογικά οφέλιμη. Μία πιο ελκυστική αντίδραση είναι αυτή της **ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (Dry Methane Reforming - DMR)** για παραγωγή αερίου σύνθεσης (μίγμα H₂ και CO) με χρήση πλέον του CO₂ ως αντιδρών: [7]



Το υδρογόνο μπορεί επίσης να προκύψει από τη **βιομάζα**. Αυτό μπορεί να γίνει είτε απευθείας μέσω **αεριοποίησης** ή **πυρόλυσης της βιομάζας** είτε μέσω

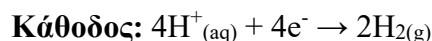
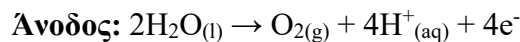
ατμοαναμόρφωσης παραγώγων της βιομάζας, όπως είναι η γλυκερόλη και το βιοέλαιο προερχόμενο από πυρόλυση. [8]

Όταν το υδρογόνο παράγεται χωρίς την εκπομπή CO₂, τότε ονομάζεται και **πράσινο υδρογόνο**. Το **πράσινο υδρογόνο παράγεται μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού με ρεύμα που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας** (ηλιακή, αιολική κτλ):

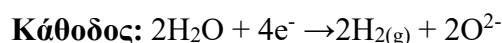
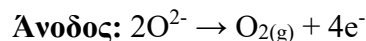


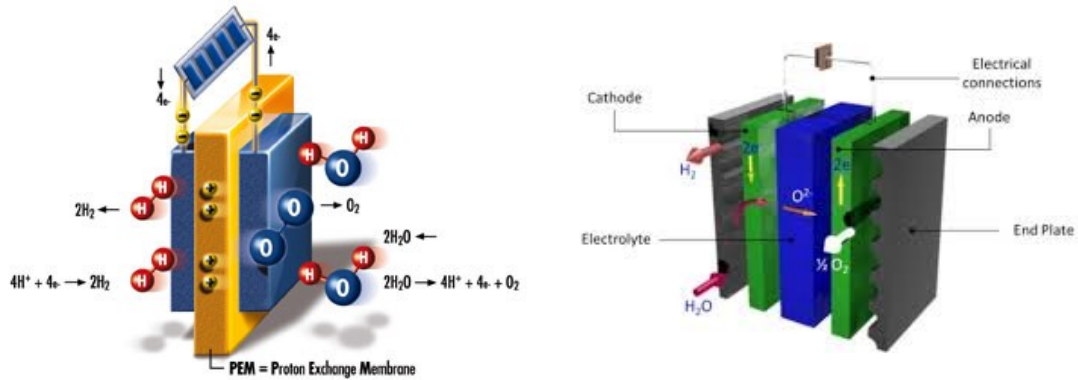
Οι συσκευές όπου πραγματοποιείται η ηλεκτρόλυση του νερού ονομάζονται **electrolyzers** και λειτουργούν με αντίστροφο τρόπο από τις κυψέλες καυσίμου. Στους electrolyzers πραγματοποιείται **διάσπαση του νερού (water splitting)** για παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου με τη χρήση ηλεκτρικού ρεύματος. Για τη λειτουργία των συσκευών ηλεκτρόλυσης **απαιτείται η διαφορά δυναμικού να ξεπερνάει τα 1,23 V** και ανάλογα με τις ενεργειακές απώλειες μπορεί να κυμαίνεται μέχρι και τα 1,48 V. [9]

Υπέρχουν δύο κύρια είδη συσκευών ηλεκτρόλυσης. Το ένα από αυτά είναι οι **συσκευές ηλεκτρόλυσης πολυμερικής μεμβράνης (PEM electrolyzers)**, όπου ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από μία ιοντικά αγωγίμη πολυμερική μεμβράνη που άγει κατιόντα υδρογόνου (H⁺). Οι επιμέρους αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια είναι:



Το άλλο είδος είναι οι **συσκευές ηλεκτρόλυσης στερεών οξειδίων (Solid oxide electrolysis cells)**, όπου ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από μικτά στερεά οξείδια που άγουν ανιόντα οξυγόνου (O²⁻) σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι επιμέρους αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια είναι:



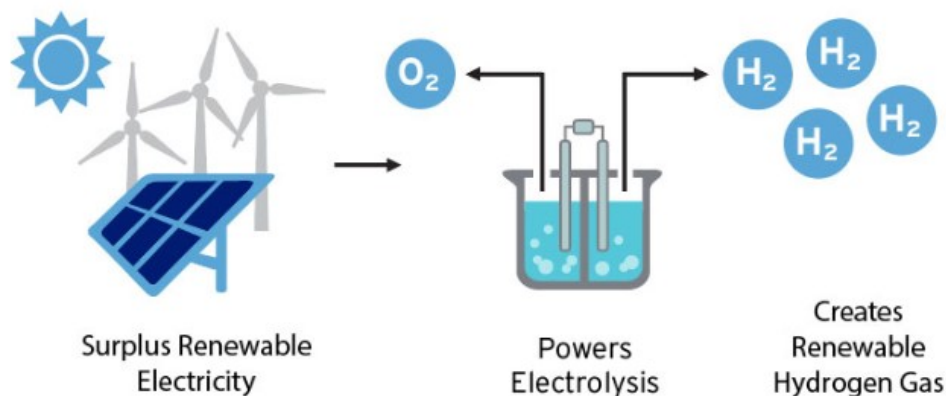


Σχήμα 5.6: Συσκευή ηλεκτρόλυσης νερού με ηλεκτρολύτη τύπου πολυμερικής μεμβράνης (PEM electrolyzer) (αριστερά) και ηλεκτρολύτη τύπου στερεών οξειδίων (δεξιά) για την παραγωγή πράσινου υδρογόνου.

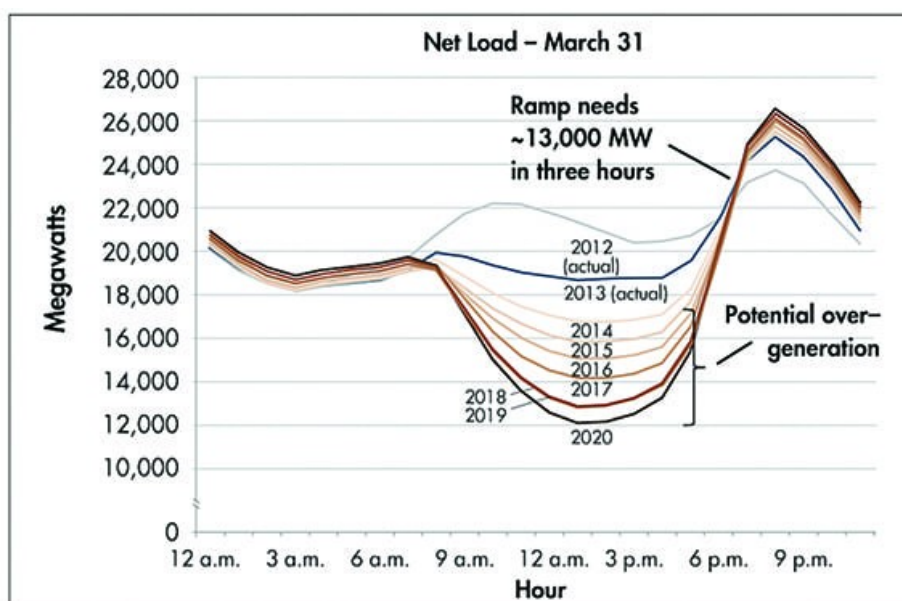
Η αποθήκευση του παραγόμενου υδρογόνου είναι επίσης μία δύσκολη υπόθεση και αντικείμενο συνεχούς έρευνας. Το υδρογόνο, καταλαμβάνει σε θερμοκρασία δωματίου μεγάλο όγκο και συνεπώς έχει **χαμηλή ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα**. Η αποθήκευση του μπορεί να γίνει είτε με συμβατικές τεχνικές, όπως είναι η **χρήση υγροποιημένου υδρογόνου** σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ($-253\text{ }^{\circ}\text{C}$) και η **αποθήκευση σε δοχεία υπό αυξημένη πίεση** (εώς και 700 bar), που όμως έχει το μειονέκτημα των πολύ μεγάλων απαιτήσεων όσον αφορά τη μηχανική αντοχή των υλικών των χρησιμοποιούμενων δοχείων. Εναλλακτικές μορφές αποθήκευσης που ερευνώνται είναι η χρήση στερεών ροφητών όπως είναι τα μεταλλικά υδρίδια και τα μεγαλοοργανικά πλέγματα. Το πρόβλημα αποθήκευσης του υδρογόνου θα μπορούσε να αντιμετωπιστεί μέσω της μετατροπής του σε έναν άλλο ενεργειακό φορέα μεγαλύτερης ενεργειακής πυκνότητας [10].

Η παραγωγή και η αποθήκευση του πράσινου υδρογόνου παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στις τεχνολογίες **“Power-to-Gas”**. Μέσω του κόνσεπτ **“Power-to-Gas”** ή **“Power-to-Hydrogen”** η **περίσσεια ανανεώσιμης ενέργειας μπορεί να αποθηκευτεί σε μορφή υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης νερού, το οποίο με τη σειρά του μπορεί να χρησιμοποιηθεί αργότερα για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος μέσω των κυψελών καυσίμου**. Αυτό είναι απαραίτητο λόγω της διαλείπουσας φύσεως των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Για παράδειγμα, η αυξημένη παραγωγή ηλιακής ενέργειας τις μεσημεριανές ώρες απαιτείται να αποθηκευτεί με τη μορφή ενός ενεργειακού φορέα ώστε να αντισταθμίσει τη

μειωμένη παραγωγή σε ώρες αυξημένης ζήτησης, όπως είναι απογευματινές ώρες της ημέρας.



Σχήμα 5.7: “Power-to-Hydrogen” - Αποθήκευση της περίσσειας ανανεώσιμης ενέργειας με τη μορφή υδρογόνου, μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού.



Σχήμα 5.8: Το λεγόμενο διάγραμμα “πάπια” (duck curve). Ο y άξονας αντιστοιχεί στα Megawatt ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται με συμβατικές μεθόδους. Η πτώση της απαιτούμενης συμβατικής ενέργειας τις μεσημεριανές ώρες οφείλεται στην αυξημένη παραγωγή ηλιακής ενέργειας. Αντίστοιχα, η απαιτούμενη συμβατική ενέργεια αυξάνει δραστικά τις απογευματινές ώρες, λόγω ελλείψεως ηλιοφάνειας.

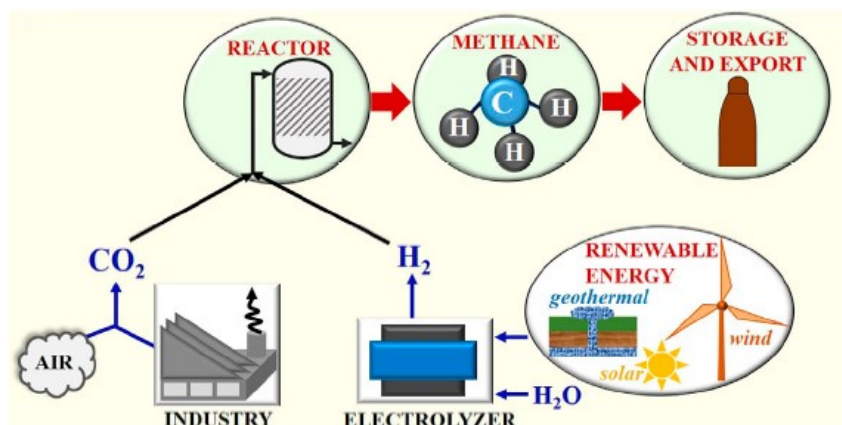
5.1.3 Μεθανοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂ methanation)

Η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα που δεσμεύεται από απαέρια καύσης και του πράσινου υδρογόνου που παράγεται μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού σε μεθάνιο, ονομάζεται μεθανοποίηση του CO₂ (CO₂ methanation). Η αντίδραση της μεθανοποίησης του CO₂ πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 200 – 500 °C, είναι εξώθερμη και ονομάζεται επίσης αντίδραση Sabatier:

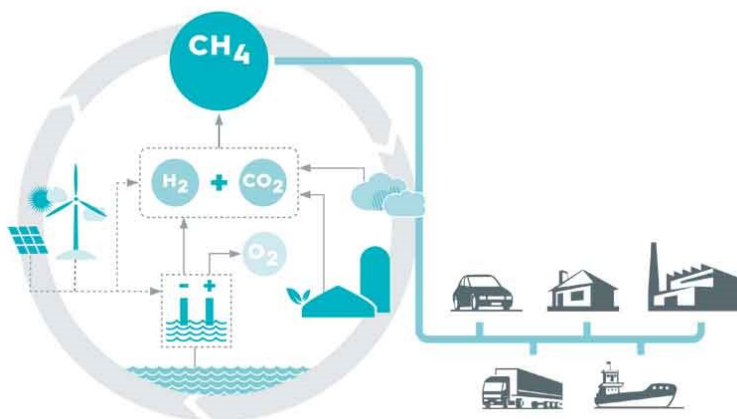


Η αντίδραση αυτή έχει αποκτήσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μειώσει το ανθρακικό μας αποτύπωμα, σχηματίζοντας έναν κλειστό κύκλο άνθρακα. Αυτό συμβαίνει, διότι το αντιδρών διοξείδιο του άνθρακα προκύπτει μετά από δέσμευσή του από απαέρια καύσης συμβατικών μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, απαέρια τσιμεντοβιομηχανιών είτε ακόμη και από κινητές πηγές εκπομπής. Επιπρόσθετα, η αντίδραση Sabatier έχει χαρακτηριστεί ως ιδιαίτερης σημασίας για διαστημικές αποστολές στον Άρη, λόγω της πλούσιας σε CO₂ ατμόσφαιρας του κόκκινου πλανήτη και της δυνατότητας παραγωγής υδρογόνου μέσα από μικρές συσκευές ηλεκτρόλυσης [11,12].

Η αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ έχει ιδιαίτερη σημασία για τις τεχνολογίες “Power-to-Gas” καθώς επιτρέπει την αποθήκευση της ανανεώσιμης ενέργειας μέσω ενός αξιόπιστου ενεργειακού φορέα με μεγάλη ενεργειακή πυκνότητα, που είναι το μεθάνιο ή το συνθετικό φυσικό αέριο (synthetic natural gas – SNG). Το μεθάνιο είναι ιδιαίτερα εύχρηστο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών (π.χ. αιθυλενίου μέσω οξειδωτικής σύζευσης), ή ακόμη και για οικιακή χρήση, ενώ υπάρχει ήδη εκτεταμένο δίκτυο φυσικού αερίου για τη μεταφορά και την αποθήκευσή του. Επιπρόσθετα, μέσω της χημικής αποθήκευσης της περίσσειας ανανεώσιμης ενέργειας με τη μορφή μεθανίου και όχι υδρογόνου, παρακάμπονται τα προβλήματα που εμφανίζονται κατά τη μεταφορά και μακρόχρονη αποθήκευση του υδρογόνου [13].

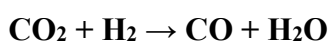


Σχήμα 5.9: Συνολικό κόνσεπτ μεθανοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα για παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου [13].



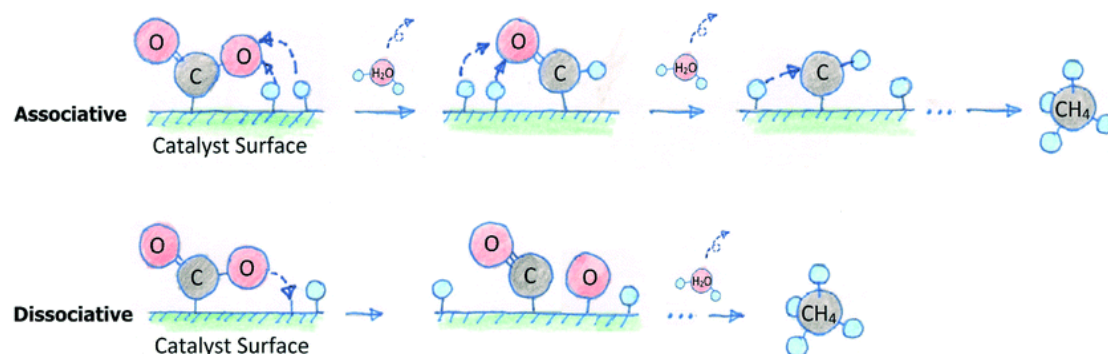
Σχήμα 5.10: “Power-to-Methane” - Αποθήκευση της περίσσειας ανανεώσιμης ενέργειας με τη μορφή μεθανίου.

Ως παράπλευση αντίδραση της μεθανοποίησης είναι αυτή της αντίστροφης **αντίδρασης μετατόπισης του ύδατος (Reverse Water Gas Shift – RWGS)** όπου το διοξείδιο του άνθρακα ανάγεται μερικώς προς **μονοξείδιο του άνθρακα**. Η αντίδραση RWGS ευνοείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (> 500 °C) και συνήθως καταλύεται από καταλύτες που περιέχουν χαλκό (Cu) ή λευκόχρυσο (Pt): [12]



Υπάρχουν 2 πιθανοί μηχανισμοί μεθανοποίησης του CO₂. **Στον έναν σχηματίζεται ως ενδιάμεσο το καρβοξύλιο - formate** (associative mechanism) και **στον άλλο το καρβονύλιο** (dissociative mechanism). Το καθορίζουν την ταχύτητα

στάδιο (rate determining step – rds) μπορεί να θεωρηθεί πως είναι η διάσπαση του δεσμού C-O υποβοηθούμενη από γειτονικό άτομο υδρογόνου (H). [14]



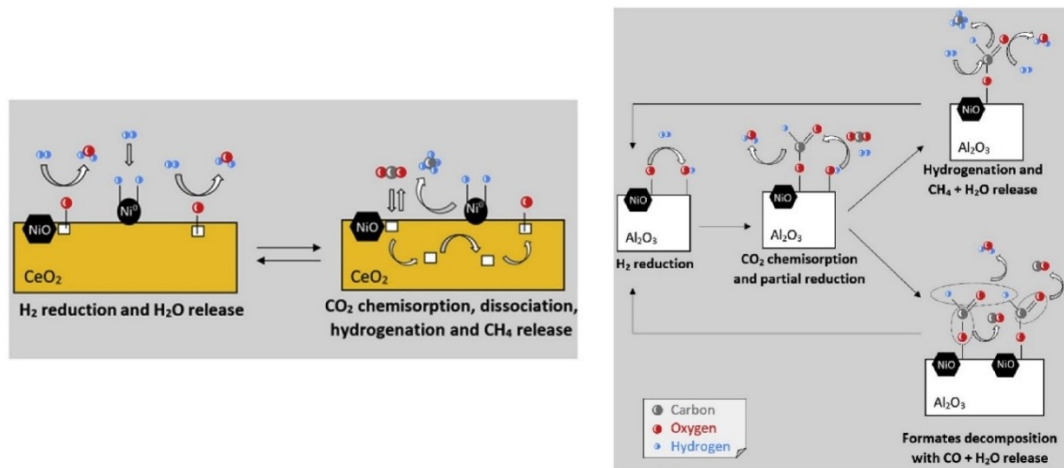
Σχήμα 5.11: Πιθανοί μηχανισμοί της αντίδρασης μεθανοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα [14].

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την αντίδραση της μεθανοποίησης περιέχουν **συνήθως νικέλιο (Ni), ρουθίνιο (Ru) ή και ρόδιο (Rh) ως ενεργά μέταλλα**. Οι καταλύτες από ευγενή μέταλλα **Ru και Rh παρουσιάζουν υψηλή ενεργότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες και αυξημένη σταθερότητα**, ωστόσο δεν είναι ελκυστικοί λόγω του **υψηλού κόστους τους**. Το κόστος του Ru είναι αρκετά πιο χαμηλό από του Rh και παρουσιάζει παρόμοια ενεργότητα, οπότε είναι το συνιθέστερα χρησιμοποιούμενο από τα ευγενή μέταλλα για καταλύτες μεθανοποίησης. **Το Ni είναι φθηνό και εύκολα διαθέσιμο μέταλλο**, ωστόσο παρουσιάζει κάποια σημαντικά **μειονεκτήματα** σε σχέση με το Ru, όπως είναι η **χαμηλότερη ενεργότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες και η πυροσυσσωμάτωση νανοσωματιδίων Ni κατά τη διάρκεια της αντίδρασης**. Παρ' όλα αυτά το Ni παραμένει **το πιο δημοφιλές μέταλλο για χρήση ως ενεργή φάση σε καταλύτες μεθανοποίησης**. [15]

Στους καταλύτες που χρησιμοποιούνται για τη μεθανοποίηση, το ενεργό μέταλλο ή ενεργή φάση (Ni, Ru) βρίσκονται **υποστηριζόμενα με τη μορφή νανοσωματιδίων πάνω σε υποστρώματα μεταλλικών οξειδίων**. Τα πιο τυπικά οξείδια που χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα καταλυτών είναι η **αλούμινα (Al₂O₃)**, η **σίλικα (SiO₂)**, η **ζirkονία (ZrO₂)** και η **δημητρία ή ceria (CeO₂)**. Από τα υποστρώματα αυτά, η **ceria (CeO₂) είναι το δημοφιλέστερο υπόστρωμα** για καταλύτες νικελίου και παρατηρείται δραστική διαφορά στην ενεργότητα καταλυτών

νικελίου υποστηριζόμενους σε ceria, σε σχέση με καταλύτες νικελίου υποστηριζόμενους σε άλλα υποστρώματα. [16]

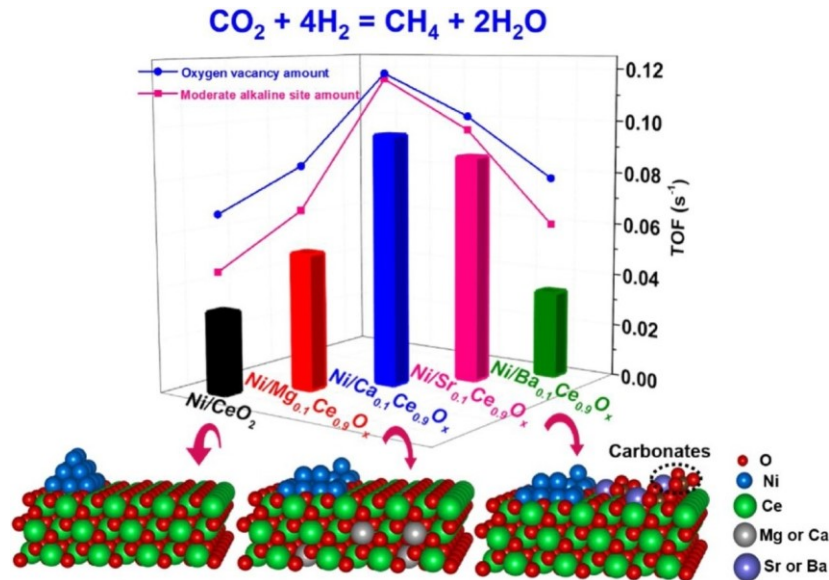
Η εξήγηση αυτής της διαφοράς ενεργότητας οφείλεται στην **ιδιότητα του οξειδίου του δημητρίου να εμφανίζει κενές θέσεις ή οπές οξυγόνου (oxygen vacancies – $\text{Vo}^{2\cdot}$)**, λόγω της εναλλαγής της οξειδωτικής κατάστασης του δημητρίου από **Ce(IV) σε Ce(III)**. Οι κενές θέσεις οξυγόνου και οι βασικές θέσεις στην επιφάνεια του υποστρώματος ευνοούν την **προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα** στην επιφάνεια του οξειδίου και άρα την περαιτέρω αναγωγή του σε μεθάνιο. Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι τα είδη οξυγόνου που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μεθανοποίησης μπορούν να μετακινούνται μέσω του κρυσταλλικού πλέγματος της ceria και να μη συσσωρεύονται σε συγκεκριμένες ενεργές θέσεις (διεπιφάνεια μετάλλου- υποστρώματος). Πολλές έρευνες συνεπώς έχουν δείξει πως καταλύτες Ni/CeO₂ είναι πολύ πιο δραστικοί από καταλύτες νικελίου σε άλλα υποστρώματα (π.χ. Ni/Al₂O₃). [17]



Σχήμα 5.12: Σχηματική αναπαράσταση της αντίδρασης διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου σε καταλύτες Ni/CeO₂ και Ni/Al₂O₃ [17].

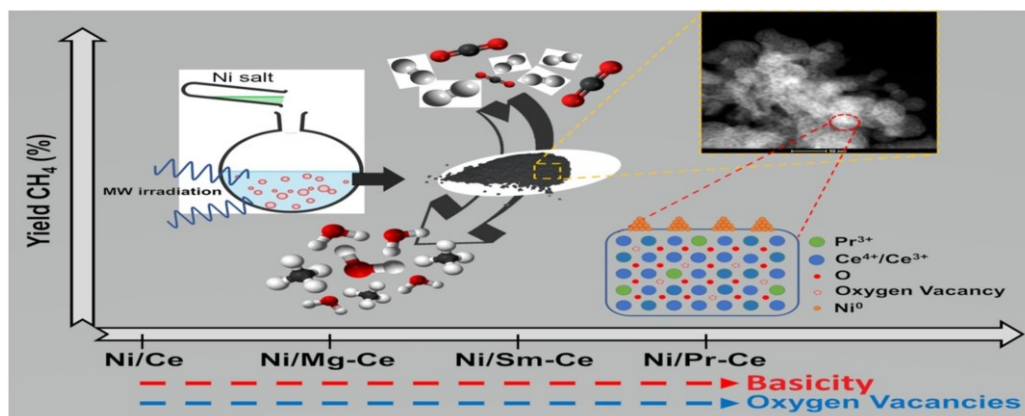
Ένας άλλος τρόπος αύξησης της ενεργότητας των καταλυτών μεθανοποίησης είναι η τροποποίηση των υποστρωμάτων με κάποιο στοιχείο, το οποίο μπορεί να είτε είτε ένα αλκάλια/ αλκαλική γαία (Li, Na, K, Mg, Ca, Sr), είτε μία σπάνια γαία (La, Ce, Pr, Sm, Gd). Η τροποποίηση των υποστρωμάτων με **αλκάλια/ αλκαλικές γαίες** έχει ως στόχο να **αυξήσει τη βασικότητά τους, άρα και την ικανότητα δέσμευσης του CO₂**. Για παράδειγμα, η τροποποίηση υποστρώματος CeO₂ με Ca και Sr μπορεί να αυξήσει τον αριθμό των βασικών θέσεων μετρίας ισχύος και να οδηγήσει σε μεγαλύτερη καταλυτική ενεργότητα των καταλυτών Ni υποστηριζόμενα σε CeO₂

τροποποιημένη με Ca και Sr. Επιπλέον, η τροποποίηση υποστρώματος ZrO₂ με Ca οδηγεί στην υποκατάσταση μέρους των ατόμων Zr με Ca (CaZr²⁺) κάτι που αντισταθμίζεται με την εμφάνιση κενών θέσεως οξυγόνου (V_O²⁺) που ευνοούν επίσης τη χημειορόφηση του CO₂ [11,18].



Σχήμα 5.13: Αύξηση καταλυτικής ενεργότητας καταλυτών Ni υποστηριζόμενους σε CeO₂, μετά από τροποποίηση του υποστρώματος με αλκαλικές γαίες (Ca, Sr) [18].

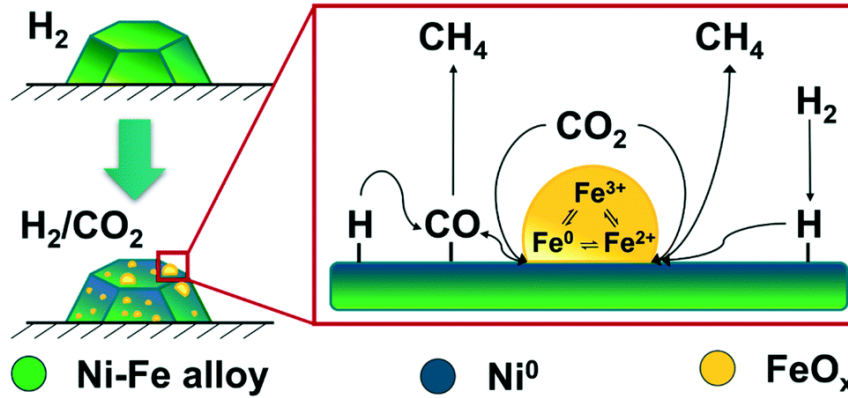
Από τη άλλη μεριά, οι σπάνιες γαίες ή λανθανίδες (La, Ce, Pr, Sm, Gd) έχουν επίσης ευεργετική επίδραση στην καταλυτική ενεργότητα. Για παράδειγμα, η τροποποίηση υποστρώματος Al₂O₃ με CeO₂ μπορεί να αυξήσει ραγδαία τη δραστηριότητα του υποστρώματος, κρατώντας το κόστος του τελικού καταλύτη σχετικά χαμηλό. Επιπρόσθετα, η τροποποίηση της CeO₂ με άλλες λανθανίδες (Pr, Sm) επίσης οδηγεί σε μεγάλη αύξηση της ενεργότητας (ειδικά στην περίπτωση του Pr), λόγω της αύξησης της διασποράς του Ni και της δημιουργίας επιπλέον κενών θέσεων οξυγόνου [12].



Σχήμα 5.14: Αύξηση καταλυτικής ενεργότητας καταλυτών Ni υποστηριζόμενους σε CeO_2 , μετά από τροποποίηση του υποστρώματος με λανθανίδες (Pr,Sm) [12].

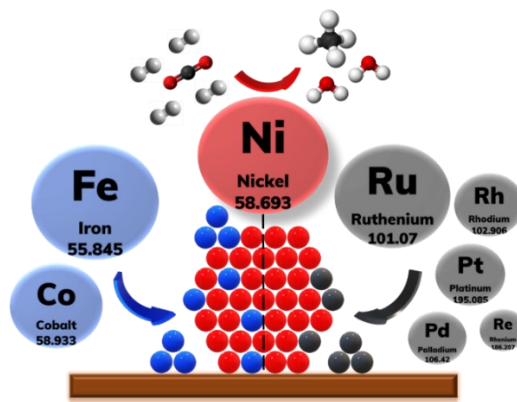
Επιπλέον, ένας ακόμα τρόπος αύξησης της καταλυτικής ενεργότητας είναι η εισαγωγή μίας δευτέρας ενεργής μεταλλικής φάσης για τη δημιουργία διμεταλλικών καταλυτών. Η φάση αυτή μπορεί να είναι είτε κάποιο άλλο μεταβατικό μέταλλο (Fe, Co), είτε κάποιο ευγενές μέταλλο (Ru, Rh, Pt, Pd, Re) [19].

Ο Fe και το Co σε συνδυασμό με το Ni οδηγούν σε δημιουργία κραμάτων NiFe και NiCo. Για παράδειγμα, η δημιουργία κράματος Ni_3Fe με μοριακή αναλογία 75 % Ni και 25 % Fe οδηγεί σε αλλαγή των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων του Ni και σε αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας, αλλά και της σταθερότητας. Ωστόσο μεγαλύτερα ποσοστά σιδήρου (> 50%) οδηγούν σε καταλυτική απενεργοποίηση. Η αύξηση της ενεργότητας και της σταθερότητας πιθανών να οφείλεται στην “αποκραμμάτωση” του Fe κατά τη διάρκεια της αντίδρασης με τη δημιουργία μικρών clusters FeO_x στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Τα clusters αυτά ενδεχεται να ευνοούν τη χημειορόφηση και ενεργοποίηση του CO_2 , ενώ παράλληλα προστατεύουν το Ni από πιθανή οξείδωση [19,20,21].



Σχήμα 5.15: Πιθανός μηχανισμός μεθανοποίησης του CO₂ από υποστηριζόμενα κράματα NiFe [21].

Τα ευγενή μέταλλα (Ru, Rh, Pt, Pd, Re), όταν προστίθεται σε μικρό ποσοστό (< 1% του βάρους του καταλύτη) σε καταλύτες Ni επίσης μπορούν να αυξήσουν την αναγωγισιμότητα του Ni, τη σταθερότητα και την καταλυτική ενεργότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ανάμεσα σε αυτά, το Ru είναι το πιο δημοφιλές, καθώς φαίνεται πως αυξάνει την καταλυτική ενεργότητα των καταλυτών Ni σε όλες τις περιπτώσεις (ανεξάρτητα από το είδος του υποστρώματος και την αναλογία Ru/Ni), χωρίς να είναι απαραίτητη η χρήση μεγάλων ποσοτήτων του ευγενούς αυτού μετάλλου. Η χρήση του Rh οδηγεί σε αντιφατικά αποτελέσματα, ενώ το κόστος του είναι επίσης πολύ υψηλό. Όσον αφορά το λευκόχρυσο (Pt), παρότι η μονομεταλλική φάση του οδηγεί σε παραγωγή CO έναντι CH₄, όταν βρίσκεται σε κράμα με το Ni σε πολύ μικρό ποσοστό (Pt/Ni < 0,05) οδηγεί σε αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας [19, 22].



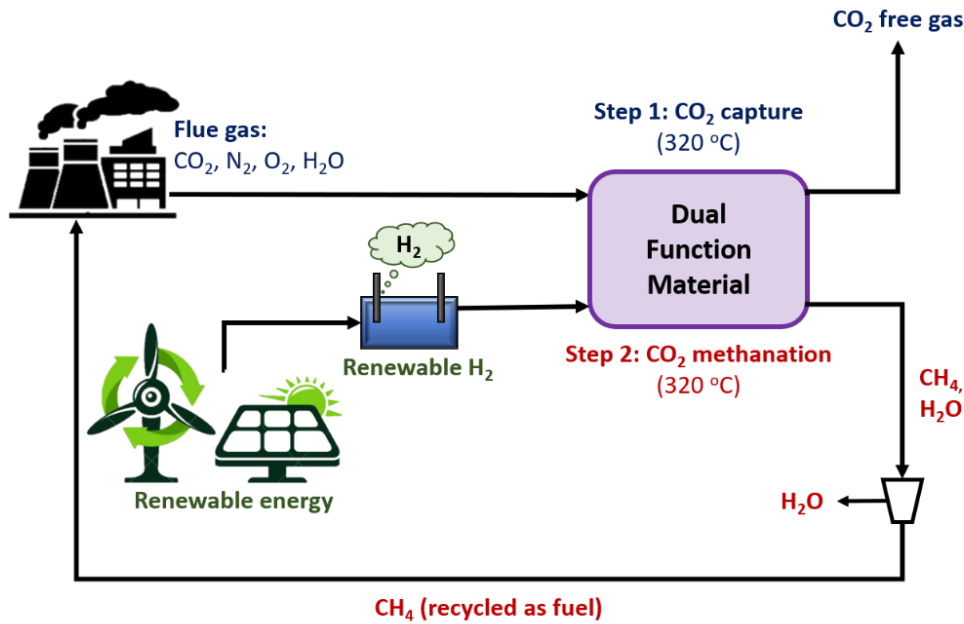
Σχήμα 5.16: Χρήση διμεταλλικών καταλυτών βασισμένων στο Ni για την αύξηση της ενεργότητας στην αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ [19].

Συνοπτικά, μπορούμε να πούμε πως ανάμεσα στους **παράγοντες που καθορίζουν την ενεργότητα ενός καταλύτη για την αντίδραση μεθανοποίησης** είναι: [11]

- i. **Το είδος της ενεργής μεταλλικής φάσης (π.χ. Ni, Ru, Rh ή κράμα αυτών κτλ.).**
- ii. **Το είδος του υποστρώματος (π.χ. CeO₂, ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂ κτλ.).**
- iii. **Η τροποποίηση με κάποιο δεύτερο μέταλλο**
- iv. **Η αλληλεπίδραση μετάλλου-υποστρώματος.**
- v. **Το μέγεθος και η διασπορά των μεταλλικών νανοσωματιδίων.**
- vi. **Η διαθεσιμότητα κενών θέσεων οξυγόνου και βασικών θέσεων στην επιφάνεια του υποστρώματος.**
- vii. **Το πορώδες (ειδική επιφάνεια) του καταλύτη κ.α.**

5.1.4 Συνδυασμένη δέσμευση και μεθανοποίηση του CO₂

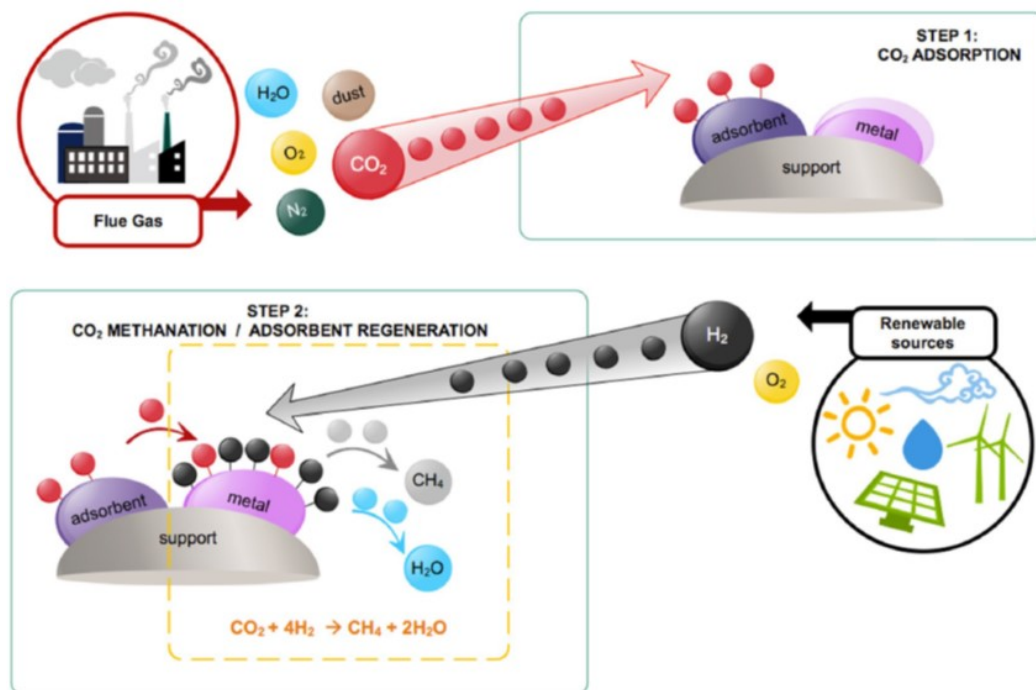
Μέχρι τώρα έχουμε αναφερθεί στις διαδικασίες δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα από απαέρια καύσης και μεθανοποίησης του υπό ροή υδρογόνου ως δύο διαφορετικές διεργασίες. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί υλικά που μπορούν να πραγματοποιήσουν και τις δύο αυτές διεργασίες (της προσρόφησης και της μεθανοποίησης του CO₂). Τα υλικά αυτά ονομάζονται και διλειτουργικά υλικά (**Dual-Function Materials or DFMs**). Κατά τη διαδικασία της συζευμμένης προσρόφησης και μεθανοποίησης του CO₂, αρχικά διαβιβάζεται στον αντιδραστήρα που περιέχει το διλειτουργικό υλικό, ρεύμα απαερίων καύσης πλούσιο σε CO₂. Το CO₂ στο αέριο προσροφάται από τις ροφητικά ενεργές θέσεις του υλικού. Στη συνέχεια διαβιβάζεται στον αντιδραστήρα ρεύμα αερίου πράσινου υδρογόνου όπου και πραγματοποιείται **μεθανοποίηση του ροφημένου CO₂ από τις καταλυτικά ενεργές θέσεις του υλικού**. Η συνολική διεργασία οδηγεί στη δημιουργία ενός κλειστού κύκλου άνθρακα με μηδενικό ανθρακικό αποτύπωμα (C-footprint) [11, 23].



Σχήμα 5.17: Σχηματική αναπαράσταση της χρήσης διλειτουργικών υλικών (DFMs) για τη ρόφηση CO₂ από απαέρια καύσης και της αντίδρασής του με ανανεώσιμο H₂.

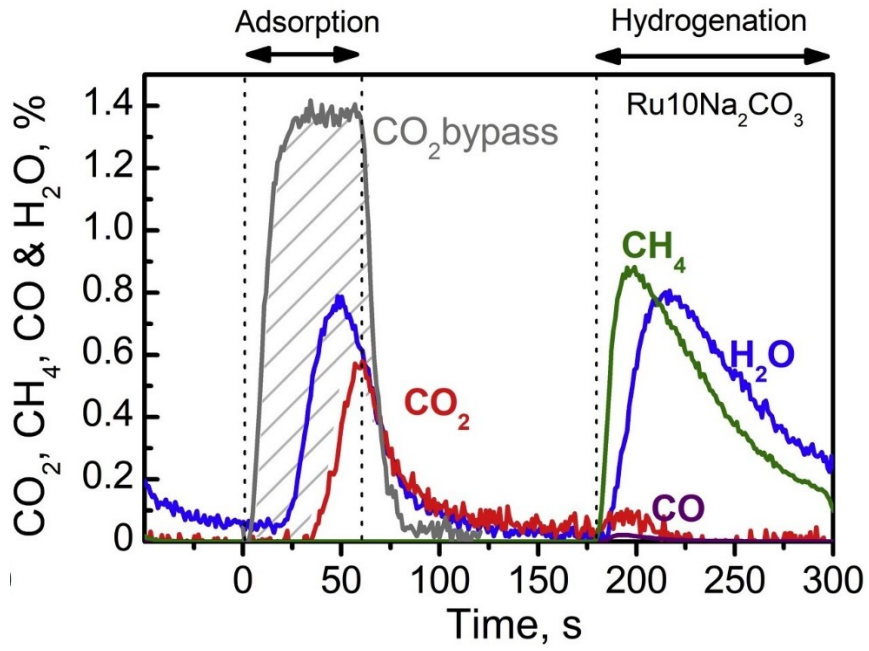
Το παραγόμενο CH₄ επαναχρησιμοποιείται για την παραγωγή ενέργειας, σχηματίζοντας έτσι έναν κλειστό κύκλο άνθρακα [11].

Ένα τυπικό παράδειγμα διλειτουργικού υλικού είναι το **Ru, CaO/ Al₂O₃**, το οποίο περιέχει ροφητικά ενεργή φάση οξειδίου του ασβεστίου (CaO) και καταλυτικά ενεργή φάση ρουθηνίου (Ru) υποστηριζόμενες σε ένα αδρανές υπόστρωμα με μεγάλη ειδική επιφάνεια (Al₂O₃). Αρχικά πραγματοποιείται η ρόφηση του CO₂ από τις ροφητικά ενεργές θέσεις του υλικού (CaO) ως CaCO₃ ή και ασθενώς δεσμευμένο CO₂ στην επιφάνεια του υποστηριγμένου CaO ως CaO···CO₂. Παράλληλα, λόγω του O₂ που περιέχεται στα απαέρια καύσης, λαμβάνει χώρα οξείδωση του Ru προς το σχηματισμό μίας στρώσης RuO_x. Με διαβίβαση αναγωγικού αερίου που περιέχει πράσινο H₂ (που παρήχθει από ανανεώσιμη ενέργεια), λαμβάνει αρχικά χώρα αναγωγή της οξειδωμένης στρώσης RuO_x προς μεταλλικό Ru. Στη συνέχεια, H₂ χημειοροφάται και δίσταται στην επιφάνεια του Ru. Έπειτα, λαμβάνει χώρα η μεταφορά των ροφημένων μορίων CO₂ από τη ροφητικά ενεργή φάση στην καταλυτικά ενεργή φάση μέσω μίας διαδικασίας που καλείται spillover. Τέλος, τα χημειοροφημένα αντιδρώντα αντιδρούν στην καταλυτική επιφάνεια του Ru προς την παραγωγή CH₄ και H₂O. [23,24]



Σχήμα 5.18: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας ρόφησης και μεθανοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα με τη βοήθεια διλειτουργικών υλικών (DFMs) [24].

Άλλου τύπου ροφητικά ενεργές φάσεις στα DFMs είναι αυτή του MgO , καθώς και Na_2CO_3 και K_2CO_3 υποστηριζόμενες σε Al_2O_3 ή άλλα υποστηρικτικά υλικά. Το DFM Ru, Na_2CO_3/Al_2O_3 για παράδειγμα με ενεργή ροφητική φάση το Na_2CO_3 μπορεί να συγκρατήσει περισσότερο CO_2 και να το μετατρέψει σε CH_4 σε σχέση με το DFM Ru, CaO/Al_2O_3 . Το Ni μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως ενεργή μεταλλική φάση, ωστόσο είναι αρκετά δύσκολη η αναγωγή του μετά από οξείδωση κατά το στάδιο ρόφησης CO_2 από τα απαέρια καύσης. Σε αντίθεση, το Ru είναι αρκετά πιο αναγωγίσιμο και η οξειδωμένη του μορφή RuO_x μπορεί να αναχθεί σε αρκετά χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η αναγωγισιμότητα του Ni στα DFMs ωστόσο μπορεί να βελτιωθεί μετά από εισαγωγή ενός ευγενούς μετάλλου (Ru, Pt) σε μικρό ποσοστό (< 1%).



Σχήμα 5.19: Προφίλ συγκέντρωσης των αερίων CO_2 , H_2O , CH_4 και CO κατά τη διάρκεια ενός κύκλου ρόφησης και μεθανοποίησης του CO_2 στους $370\text{ }^\circ\text{C}$ για DFM 4% Ru, 10% $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [25].

5.2 Πειραματικό μέρος

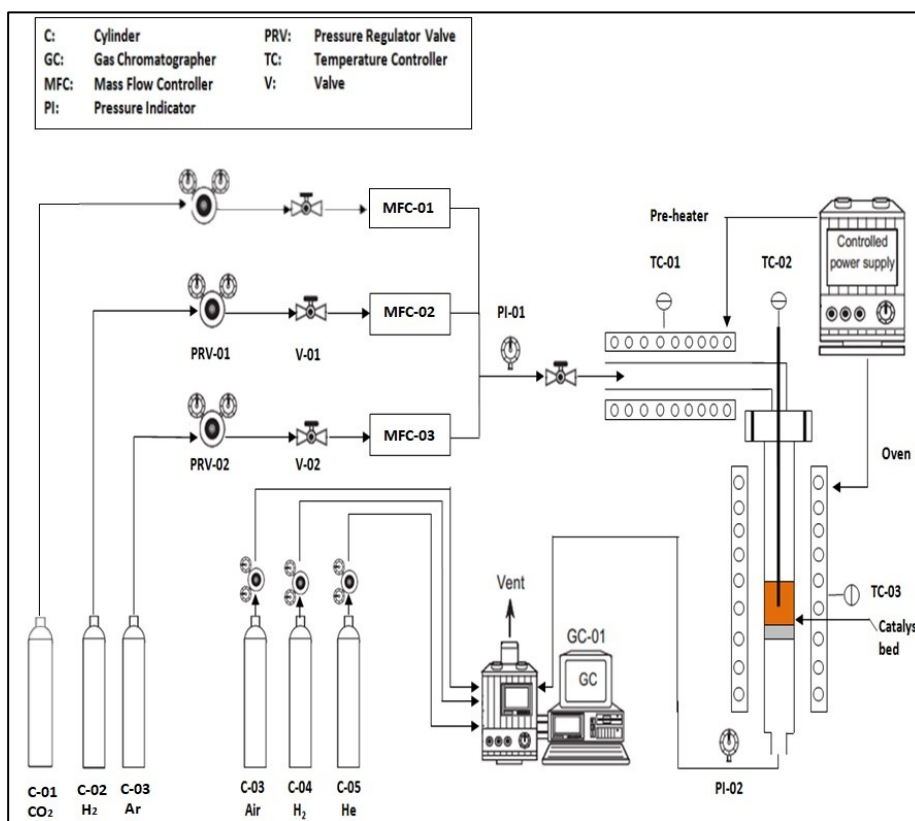
5.2.1 Πειραματική Διάταξη

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

Για την αντίδραση χρησιμοποιούνται 3 αέρια τροφοδοσίας, το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το υδρογόνο (H_2) και ένα φέρον αέριο που στην περίπτωση μας είναι το αργό (Ar). Οι ροές των αερίων ελέγχονται μέσω ανοξείδωτων βαλβίδων μέτρησης (mass flow controllers – MFC) και μετρούνται σχολαστικά με τη χρήση φουσαλιδόμετρου πριν από την έναρξη κάθε πειράματος. Η σύσταση του αερίου μίγματος τροφοδοσίας είναι η εξής: 10 ml/min για το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), 40 ml/min για το υδρογόνο (H_2) και 50 ml/min για το αργό (Ar). Η γραμμομοριακή αναλογία μεταξύ υδρογόνου και άνθρακα (H/C) είναι 1:4 (σε αναλογία με τη στοιχειομετρία της συγκεκριμένης αντίδρασης), ενώ ο λόγος των αντιδρώντων αερίων ως προς το φέρον αέριο είναι 1:1.

Στην κλίνη του αντιδραστήρα στερεώνεται μαλλί χαλαζία και στη συνέχεια τοποθετείται ο καταλύτης σε συγκεκριμένη ποσότητα. Ανάλογα με το πείραμα μπορεί να γίνει αραίωση του καταλύτη με μία ορισμένη ποσότητα σκόνης χαλαζία, ώστε να αυξηθεί ο όγκος της κλίνης. Η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα μετριέται με ένα θερμοστοιχείο τύπου K, το οποίο έχει τοποθετηθεί στο κέντρο του. Η θερμοκρασία του φούρνου ελέγχεται επίσης με θερμοστοιχείο τύπου K και κατά τη διάρκεια του πειράματος μεταβάλλεται μεταξύ 200 και 500 °C.

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



Σχήμα 5.20: Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης αντίδρασης μεθανοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα.



Σχήμα 5.21: Φωτογραφίες της καταλυτικής μονάδας και του χρωματογράφου, όπου γίνεται ανάλυση του αερίου μίγματος.

5.2.2 Μεθοδολογία

Οι παράμετροι που υπολογίζονται στα πειράματα μεθανοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα είναι οι μετατροπές των αντιδρώντων (κυρίως η μετατροπή του CO₂), καθώς και οι εκλεκτικότητες και αποδόσεις ως προς τα διάφορα πιθανά προϊόντα της αντίδρασης (κυρίως μεθάνιο (CH₄) και μονοξείδιο του άνθρακα (CO)). Η μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) (όπως και για κάθε αντιδρών σε καταλυτικά πειράματα), υπολογίζεται ως εξής:

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}^{in} - F_{CO_2}^{out}}{F_{CO_2}^{in}} \times 100\%$$

Όπου με F συμβολίζονται οι ροές (flow) ως ποσοστά επί τις συνολικής ροής βάσει των ποσοτικών αποτελεσμάτων του αναλυτή GC-TCD. Με F_{CO₂,in} συμβολίζεται η ροή του CO₂ στην είσοδο του αντιδραστήρα. Υπολογίζεται στην αρχή του κάθε πειράματος μέσω λήψης μέτρησης bypass, δηλαδή μέσω παράκαμψης της ροής της τροφοδοσίας του αερίου μίγματος εκτός του αντιδραστήρα και κατευθείαν στον αναλυτή GC-TCD. Ιδανικά το bypass θα μας δώσει την αναλογία αερίων που θα προκύψει μετά από μέτρηση των ροών με τη χρήση φουσαλιδομέτρου. Η μέτρηση bypass λαμβάνεται στην αρχή και η ροή C_{CO₂,in} θεωρείται ως σταθερή καθόλη τη διάρκεια του πειράματος. Με F_{CO₂,out} συμβολίζεται η ροή του CO₂ στην έξοδο του αντιδραστήρα. Η ροή αυτή μετριέται ποσοτικά μετά από διαβίβαση του αερίου μίγματος που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα στον αναλυτή GC-TCD.

Για τη διόρθωση λόγω μεταβολών του όγκου πρέπει να γίνει είτε διόρθωση με βάση το Ar ως εσωτερικό πρότυπο, είτε να χρησιμοποιηθεί ο παρακάτω τύπος, όπου με C_{out} συμβολίζονται οι συγκεντρώσεις όλων των προϊόντων στην έξοδο του αντιδραστήρα, όπως αυτές καταμετρούνται από τον αναλυτή GC-TCD:

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{C_{CH_4}^{out} + C_{CO}^{out}}{C_{CO_2}^{out} + C_{CH_4}^{out} + C_{CO}^{out}} \cdot 100\%$$

Οι εκλεκτικότητες S ως προς τα διάφορα προϊόντα της αντίδρασης, δηλαδή ως προς CH₄ και CO (και σε ορισμένες περιπτώσεις CH₃OH, C₂H₆, κτλ.) υπολογίζονται ως το πηλίκο της ροής F (ή της συγκέντρωσης C) του συγκεκριμένου προϊόντος στην

έξοδο του αντιδραστήρα ως προς το συνολικό άθροισμα των ροών (ή των συγκεντρώσεων) των προϊόντων:

$$S_{CH_4} = \frac{C_{CH_4}^{out}}{C_{CO}^{out} + C_{CH_4}^{out}} \times 100\%$$

$$S_{CO} = \frac{C_{CO}^{out}}{C_{CO}^{out} + C_{CH_4}^{out}} \times 100\%$$

Όπου με C συμβολίζονται οι συγκεντρώσεις των προϊόντων στο αέριο ρεύμα στην έξοδο του αντιδραστήρα μετά από μέτρηση στον αναλυτή GC-TCD.

Οι αποδόσεις Y για το κάθε προϊόν υπολογίζονται ως το πηλίκο της ροής του προϊόντος ως προς τις ροές των αντίστοιχων αντιδρώντων από τα οποία προέρχεται. Εναλλακτικά η απόδοση Y για ένα προϊόν μπορεί να υπολογιστεί ως το γινόμενο της μετατροπής (X) του CO₂ επί την εκλεκτικότητα ως προς το συγκεκριμένο προϊόν. Για παράδειγμα η απόδοση ως προς μεθάνιο μπορεί να υπολογιστεί ως:

$$Y_{CH_4} = \frac{X_{CO_2} * S_{CH_4}}{100}$$

5.2.3 Πρωτόκολλο μετρήσεων

Οι καταλυτικές δοκιμές (testing) πραγματοποιούνται σε αντιδραστήρα σταθεροποιημένης κλίνης. Η καταλυτική κλίνη αποτελείται από μια βάση quartz wool και την ποσότητα του καταλύτη. Αρχικά πραγματοποιείται αναγωγή (ενεργοποίηση) του καταλύτη υπό ροή υδρογόνου για 1 hr. Η συνολική ροή της τροφοδοσίας που χρησιμοποιείται είναι 100 mL min⁻¹, αποτελούμενη από αέριο μείγμα 10% CO₂ / 40% H₂ / 50% Ar, που αντιστοιχεί σε ταχύτητα χώρου (WHSV) ίση με 24.000 mL g⁻¹ h⁻¹. Η συγκεκριμένη σύσταση έχει γραμμομοριακή αναλογία H₂ / CO₂ ίση με 4. Μετά την ενεργοποίηση, η θερμοκρασία μειώνεται στους 200°C υπό ροή Ar. Στη συνέχεια το μείγμα της αντίδρασης (CO₂ / H₂ / Ar) εισάγεται στον αντιδραστήρα και η θερμοκρασία του αντιδραστήρα αυξάνεται σταδιακά μέχρι τους 500°C, παραμένοντας για 30 λεπτά σε κάθε θερμοκρασία για να εξασφαλιστεί η σταθερή κατάσταση (steady state) της αντίδρασης. Η συγκεκριμένη πειραματική διάταξη αναφέρεται ως πρωτόκολλο #1. Για τα πειράματα σταθερότητας ακολουθείται αρχικά παρόμοια διαδικασία με το πρωτόκολλο #1, η μόνη διαφορά είναι η σταθερή θερμοκρασία αντίδρασης (π.χ. 350 °C) έως και 8-20 ώρες

(πρωτόκολλο #2). Οι μετρήσεις στον αέριο χρωματογράφο πραγματοποιούνταν κάθε μία (1) ώρα.

5.2.4 Πειραματική Διαδικασία

Στην παρούσα εργαστηριακή άσκηση θα μελετηθεί η παραγωγή CH_4 μέσω της μεθανοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα χρησιμοποιώντας καταλύτες οι οποίοι παρασκευάστηκαν με διάφορες τεχνικές, όπως υγρός και ξηρός εμποτισμός, microwave και citrate sol-gel.

Βήμα 1: Ζυγίζουμε 0.24 g καταλύτη στον εργαστηριακό ζυγό, χρησιμοποιώντας ένα ποτήρι ζέσεως, αφού πρώτα βρήκαμε το απόβάρό του. Τοποθετούμε quartz wool στον αντιδραστήρα και τον καταλύτη που έχουμε ζυγίσει με τη βοήθεια κωνικού χωνιού.

Βήμα 2: Τοποθετούμε τον αντιδραστήρα στη μονάδα. Ελέγχουμε τη μονάδα για διαρροές και συνεχίζουμε με αναγωγή του καταλύτη υπό ροή H_2 για 1 h.

Βήμα 3: Μετά το τέλος της αναγωγής, ρυθμίζουμε τις ροές των αερίων τροφοδοσίας χρησιμοποιώντας bubble flowmeter. Αφού έχουμε βάλει σε λειτουργία τον αέριο χρωματογράφο παίρνουμε by pass, για να ελέγξουμε ότι οι ροές των αερίων εισόδου (F_{in}) είναι οι επιθυμητές.

Βήμα 4: Αφήνουμε τη θερμοκρασία να πέσει στους 500°C . Τροφοδοτούμε τα αέρια στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και περιμένουμε 20 λεπτά ώστε να επέλθουν μόνιμες συνθήκες. Οι μετρήσεις των αερίων προϊόντων πραγματοποιούνται στον αέριο χρωματογράφο έως τους 500°C .

Βήμα 5: Τέλος, αφού έχουμε πάρει και την τελευταία μέτρηση στους 500°C , σταματάμε την αέρια τροφοδοσία. Συνεχίζουμε με καθαρισμό της μονάδας για 20 λεπτά υπό ροή Ar.

Βιβλιογραφία

- [1] AL-MAMOORI, Ahmed, et al. Carbon capture and utilization update. *Energy Technology*, 2017, 5.6: 834-849.
- [2] CHOI, Sunho; DRESE, Jeffrey H.; JONES, Christopher W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem*, 2009, 2.9: 796-854.
- [3] KIERZKOWSKA, Agnieszka M.; PACCIANI, Roberta; MÜLLER, Christoph R. CaO-based CO₂ sorbents: from fundamentals to the development of new, highly effective materials. *ChemSusChem*, 2013, 6.7: 1130-1148.
- [4] ARMUTLULU, Andac, et al. Multishelled CaO microspheres stabilized by atomic layer deposition of Al₂O₃ for enhanced CO₂ capture performance. *Advanced Materials*, 2017, 29.41: 1702896.
- [5] <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming>
- [6] LEVALLEY, Trevor L.; RICHARD, Anthony R.; FAN, Maohong. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies—a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39.30: 16983-17000.
- [7] ARAMOUNI, Nicolas Abdel Karim, et al. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 2570-2585.
- [8] PAPAGERIDIS, Kiriakos N., et al. Comparative study of Ni, Co, Cu supported on γ-alumina catalysts for hydrogen production via the glycerol steam reforming reaction. *Fuel Processing Technology*, 2016, 152: 156-175.
- [9] KUMAR, S. Shiva; HIMABINDU, V. Hydrogen production by PEM water electrolysis—A review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2019, 2.3: 442-454.
- [10] REN, Jianwei, et al. Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: a critical review. *international journal of hydrogen energy*, 2017, 42.1: 289-311.
- [11] TSIOTSIAS, Anastasios I., et al. The Role of Alkali and Alkaline Earth Metals in the CO₂ Methanation Reaction and the Combined Capture and Methanation of CO₂. *Catalysts*, 2020, 10.7: 812.
- [12] SIAKAVELAS, G. I., et al. Highly selective and stable nickel catalysts supported on ceria promoted with Sm₂O₃, Pr₂O₃ and MgO for the CO₂ methanation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 119562.
- [13] BISWAS, Saheli, et al. A Review on Synthesis of Methane as a Pathway for Renewable Energy Storage with a focus on Solid Oxide Electrolytic Cell-based Processes. *Frontiers in Energy Research*, 2020, 8: 229.

- [14] MIAO, Bin, et al. Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6.12: 4048-4058.
- [15] AZIZ, M. A. A., et al. CO₂ methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects. *Green Chemistry*, 2015, 17.5: 2647-2663.
- [16] LEE, Woo Jin, et al. Recent trend in thermal catalytic low temperature CO₂ methanation: A critical review. *Catalysis Today*, 2020.
- [17] CÁRDENAS-ARENAS, Andrea, et al. Isotopic and in situ DRIFTS study of the CO₂ methanation mechanism using Ni/CeO₂ and Ni/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 265: 118538.
- [18] LIU, Kun, et al. The distributions of alkaline earth metal oxides and their promotional effects on Ni/CeO₂ for CO₂ methanation. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 38: 113-124.
- [19] TSIOTSIAS, Anastasios I., et al. Bimetallic Ni-based Catalysts for CO₂ Methanation, Nanomaterials, Under Review
- [20] MUTZ, Benjamin, et al. Potential of an alumina-supported Ni₃Fe catalyst in the methanation of CO₂: Impact of alloy formation on activity and stability. *ACS Catalysis*, 2017, 7.10: 6802-6814.
- [21] SERRER, Marc-André, et al. Structural dynamics in Ni–Fe catalysts during CO₂ methanation—role of iron oxide clusters. *Catalysis Science & Technology*, 2020.
- [22] RENDA, Simona; RICCA, Antonio; PALMA, Vincenzo. Study of the effect of noble metal promotion in Ni-based catalyst for the Sabatier reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020.
- [23] DUYAR, Melis S.; TREVINO, Martha A. Arellano; FARRAUTO, Robert J. Dual function materials for CO₂ capture and conversion using renewable H₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 168: 370-376.
- [24] BRAVO, Paulina Melo; DEBECKER, Damien P. Combining CO₂ capture and catalytic conversion to methane. *Waste Disposal & Sustainable Energy*, 2019, 1.1: 53-65.
- [25] BERMEJO-LÓPEZ, A., et al. Mechanism of the CO₂ storage and in situ hydrogenation to CH₄. Temperature and adsorbent loading effects over Ru-CaO/Al₂O₃ and Ru-Na₂CO₃/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 256: 117845.