

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



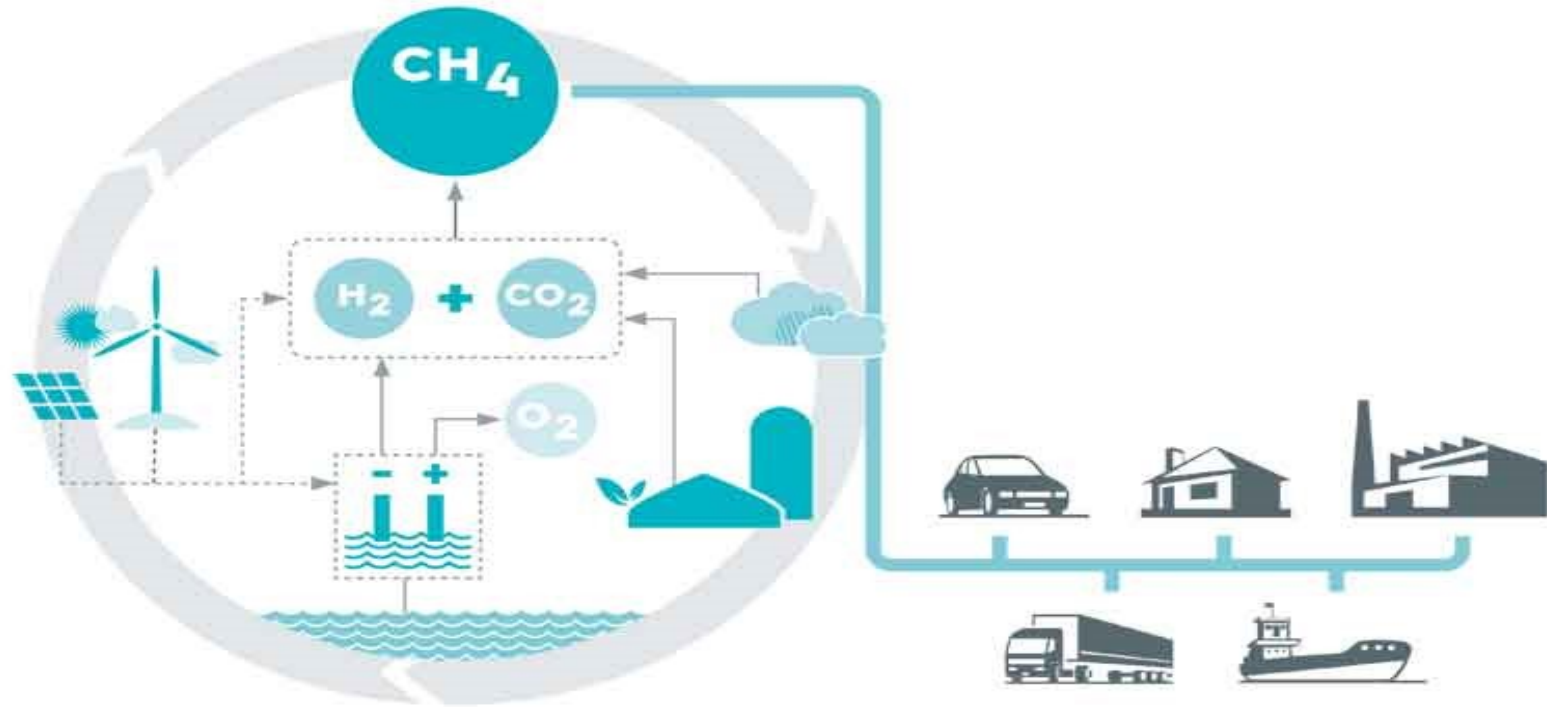
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΙΙ



Νικόλαος Χαρισίου
Επικ. Καθηγητής Τμ. Χημικών Μηχανικών
ncharisiou@uowm.gr



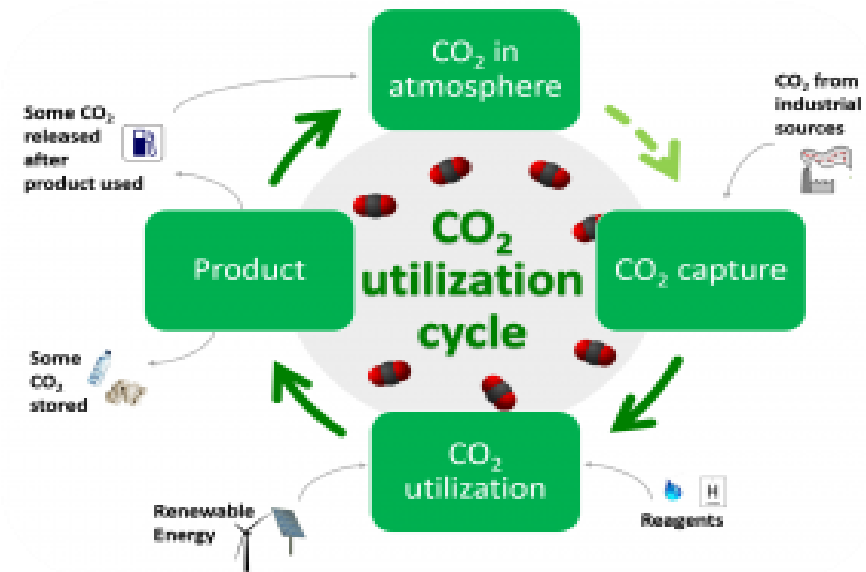
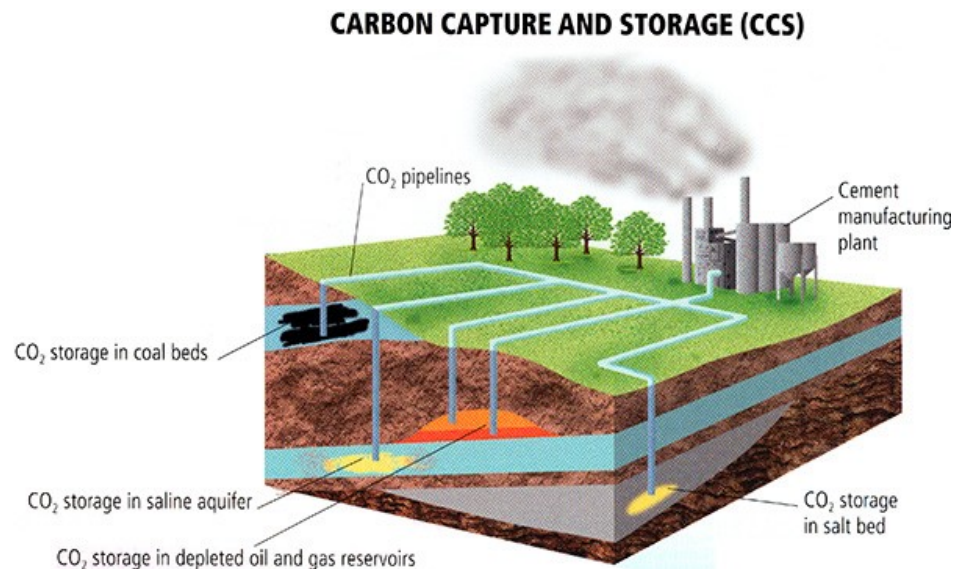
ΜΕΘΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ CO₂



Μάθημα 6^ο

Carbon Capture and Storage (CCS) and Carbon Capture and Utilization (CCU)

- 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).



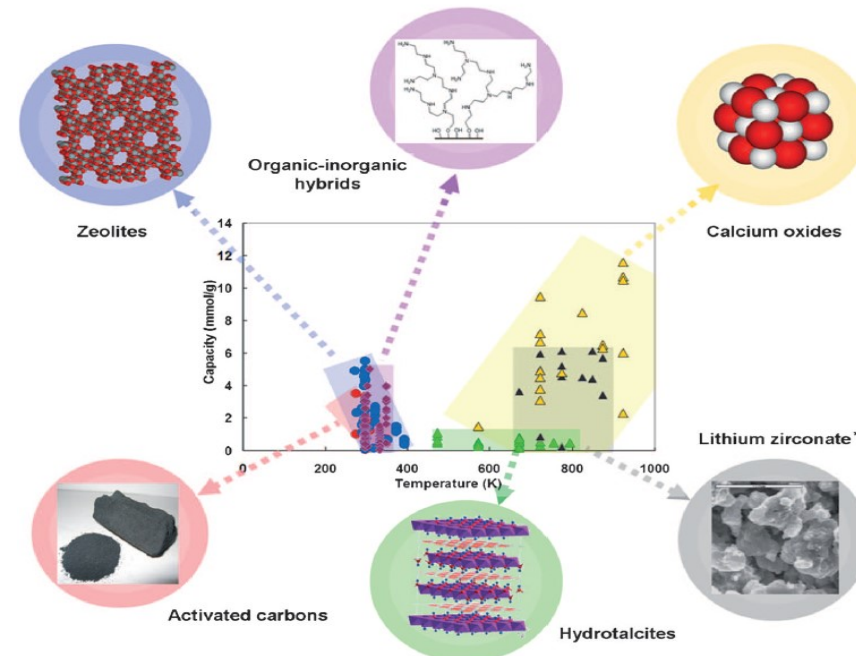
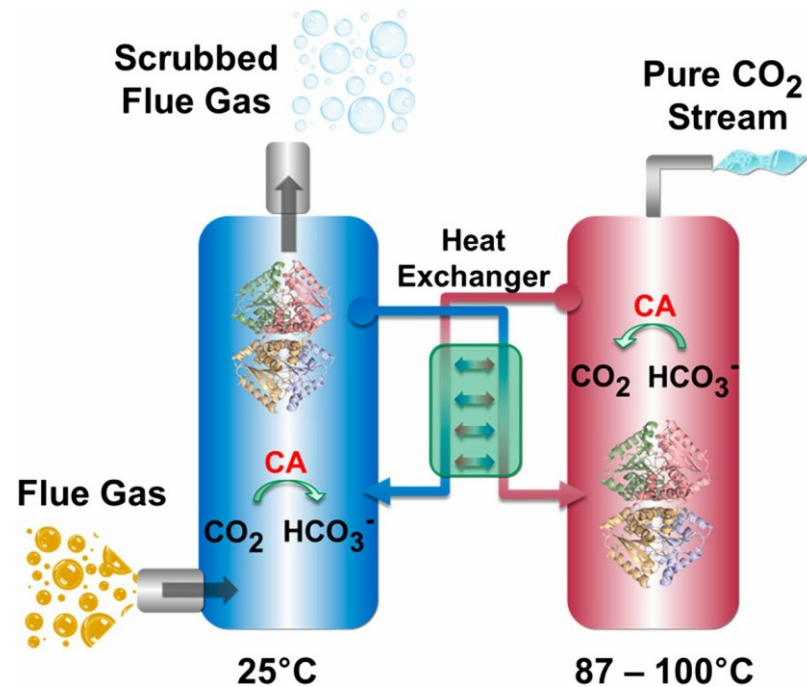


Δέσμευση του CO₂ (Carbon Capture)

Η αρχική δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα (Carbon Capture) μπορεί να πραγματοποιηθεί:

- Είτε μέσω της διαδικασίας της απορρόφησής του από υγρά διαλύματα (absorption), όπως είναι τα υδατικά διαλύματα αμινών
- Είτε μέσω της προσρόφησής του πάνω σε στερεές επιφάνειες (adsorption).

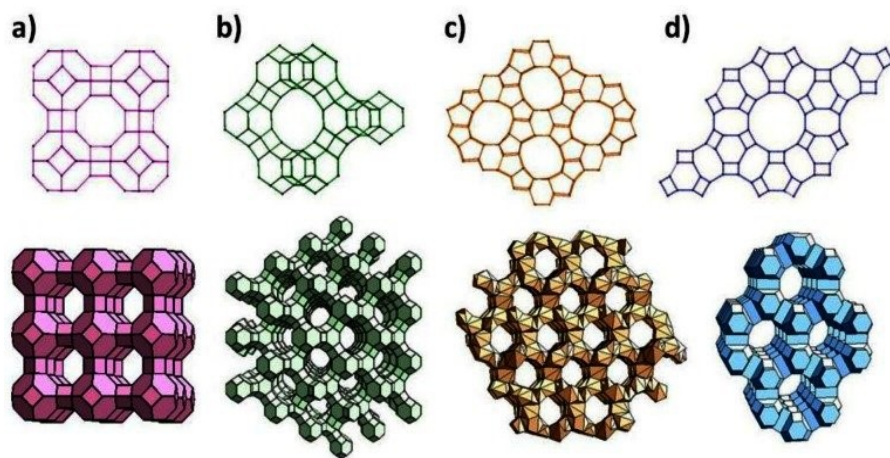
Η προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα σε στερεές επιφάνειες μπορεί να διαχωριστεί σε φυσική προσρόφηση (physical adsorption), αν οι αλληλεπιδράσεις προσροφητικής επιφάνειας και αερίου είναι ασθενείς και σε χημική προσρόφηση ή χημειορόφηση (chemisorption) αν υπεισέρχεται σχηματισμός χημικών δεσμών μεταξύ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





Φυσική προσρόφηση

- 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).
- Οι **ενεργοί άνθρακες** με τη σειρά τους αποτελούνται από **άτακτα δομημένους μικρο- και μέσοπόρους** 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.



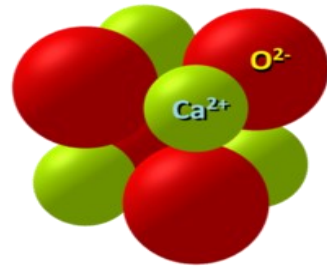
Ζεόλιθοι



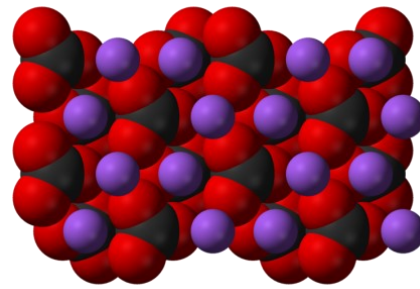
Ενεργοί άνθρακες

Χημειορόφηση

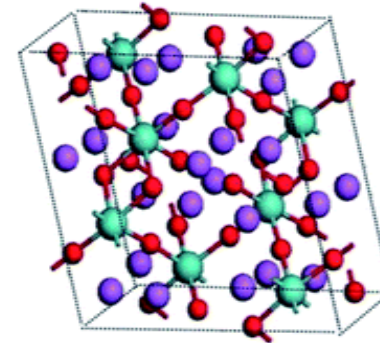
Η χημειορόφηση λαμβάνει χώρα σε υψηλότερες θερμοκρασίες και μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερη χωρητικότητα προσρόφησης, που συνήθως μετριέται σε mol ροφημένου CO₂ ανά kg ροφητή. Στα υλικά που χρησιμοποιούνται για τη χημειορόφηση του CO₂ συγκαταλέγονται **μεταλλικά οξείδια** (CaO, MgO), **ανθρακικά άλατα**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



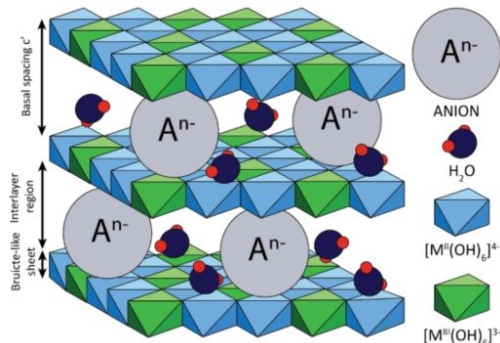
Οξείδιο του Ασβεστίου
(Calcium oxide)



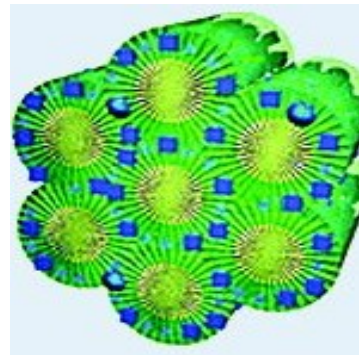
Ανθρακικό Νάτριο
(Sodium carbonate)



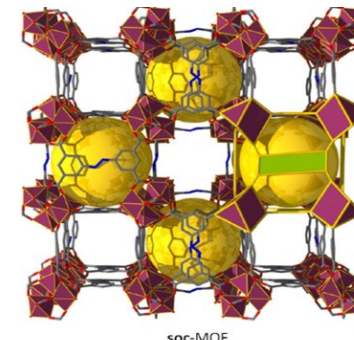
Ζιρκονικό Λίθιο
(Lithium zirconate)



Υδροταλσίτες
(Hydrotalcites)



Υβριδικά υλικά
(Hybrid Materials)



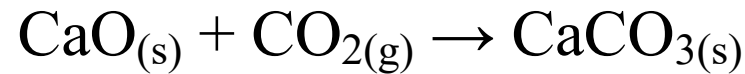
Μεταλλοοργανικά πλέγματα
(Metal Organic Frameworks)



Χημειορόφηση: CaO

Το **CaO** είναι ένα από τα σημαντικότερα οξείδια που χρησιμοποιούνται για τη χημειορόφηση του CO₂

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):



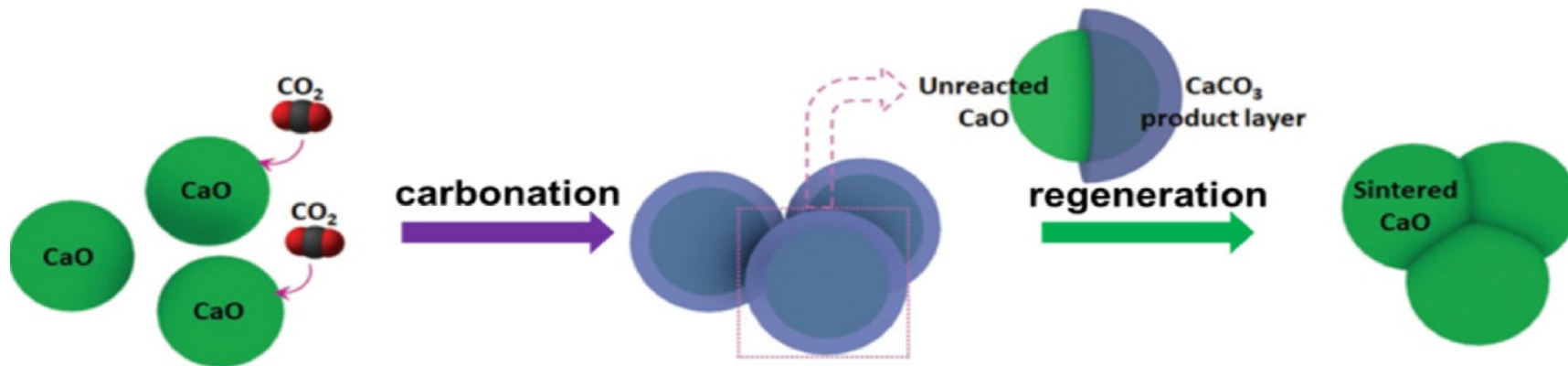
Στη συνέχεια πραγματοποιείται η **ενδόθερμη αντίδραση** της αποδέσμευσης του CO₂ (ονομάζεται και **απανθράκωση**) με αύξηση της θερμοκρασίας στους 800 – 950 °C υπό ροή αέρα:



Χημειορόφηση: CaO

Η χρήση του CaO προσφέρει το πλεονέκτημα της πολύ υψηλής χωρητικότητας ρόφησης με θεωρητική τιμή τα $17,8 \text{ mol/kg}$, ωστόσο έχει το μειονέκτημα της χαμηλής κινητικής προσρόφησης και της υποβάθμισης (degradation) του ενεργού ροφητή λόγω πυρροσυσσωμάτωσης 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.

Παρακάτω φαίνεται η διαδικασία ανθρακοποίησης και απανθράκωσης του CaO, με εμφανή το αποτέλεσμα της υποβάθμισης του ροφητή μετά από πυρροσυσσωμάτωση των κόκκων CaO.

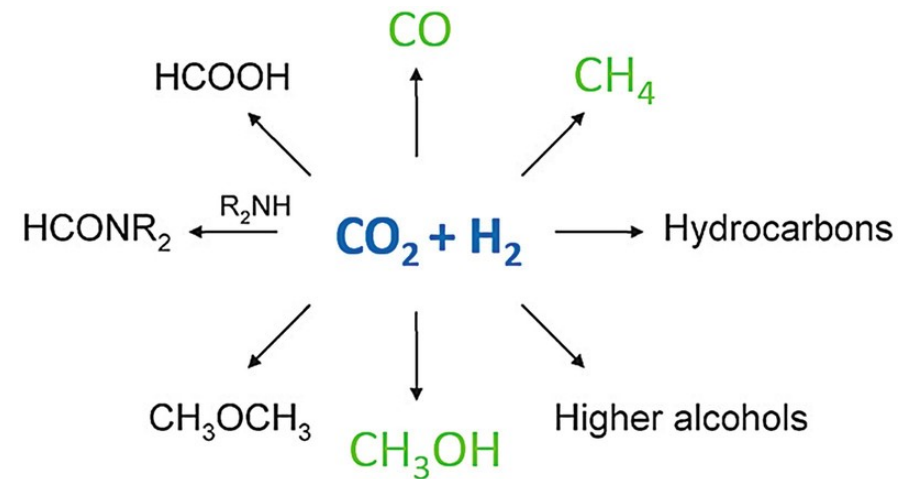
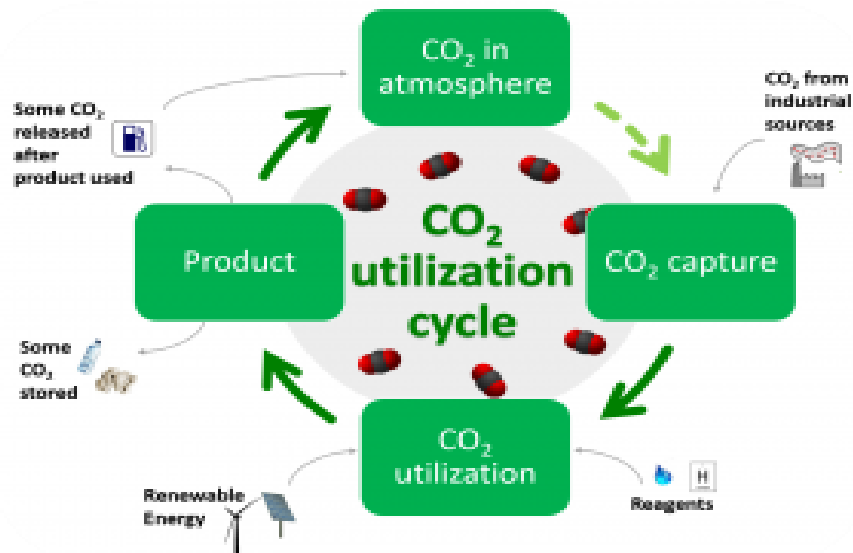


Δέσμευση και αξιοποίηση του CO₂ (CCU)

Μετά τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα, μπορεί να επακολουθήσει:

- Η αποθήκευσή του σε υπόγεια πετρώματα (Carbon Capture and Storage– CCS),
- 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.



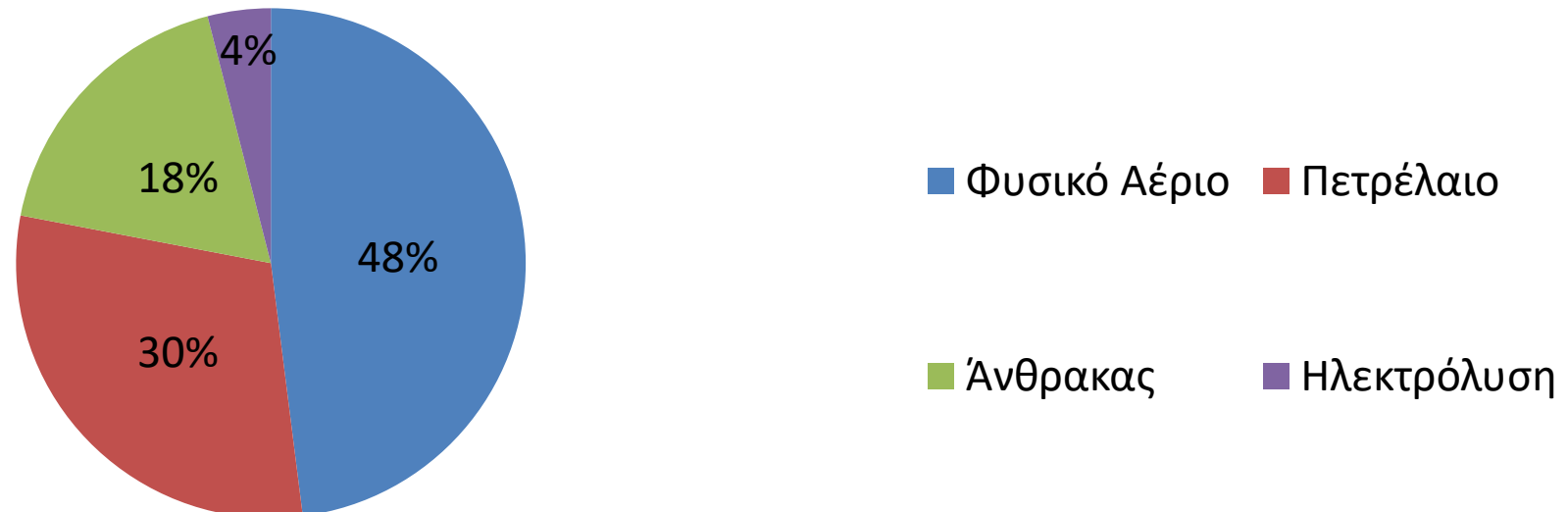


Παραγωγή υδρογόνου

Το υδρογόνο είναι ένα αέριο που κατά την καύση του παράγει μόνο νερό και όχι διοξείδιο του άνθρακα, συμβάλλοντας στην μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Από το 2020, η πλειονότητα του υδρογόνου (~95%) παράγεται από ορυκτά καύσιμα με αναμόρφωση του ατμού φυσικού αερίου, μερική οξείδωση μεθανίου και αεριοποίηση άνθρακα. Υπάρχουν τέσσερις κύριες πηγές για την εμπορική παραγωγή υδρογόνου:

- Φυσικό Αέριο
- Πετρέλαιο
- Άνθρακας
- Με τη μέθοδο της Ηλεκτρόλυσης

Ποσοστά Παγκόσμιας Παραγωγής Υδρογόνου από Διάφορες Πηγές

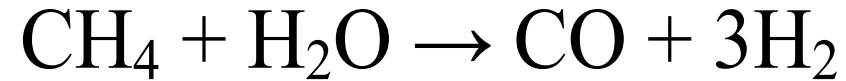




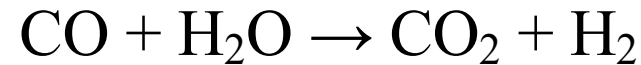
Παραγωγή υδρογόνου από φυσικό αέριο



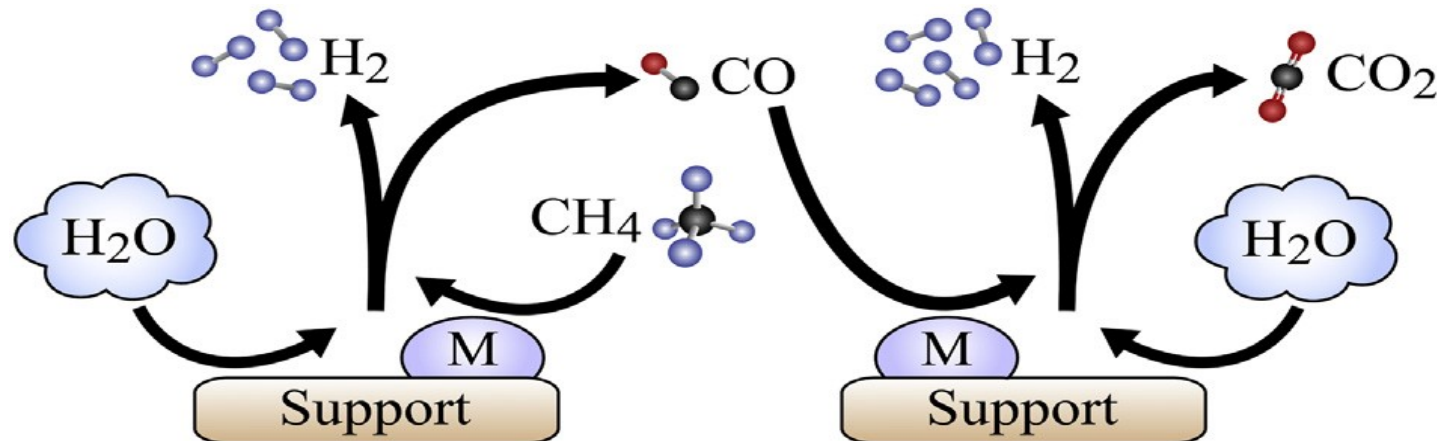
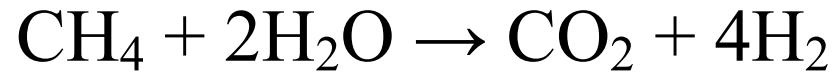
Η κυριότερη μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου σήμερα είναι η **ατμοαναμόρφωση του μεθανίου (Methane Steam Reforming)**:



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

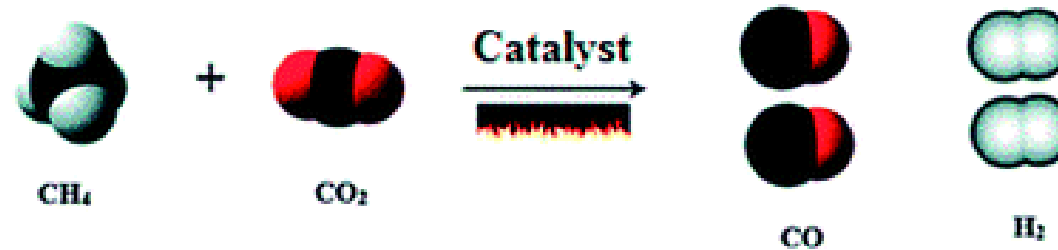
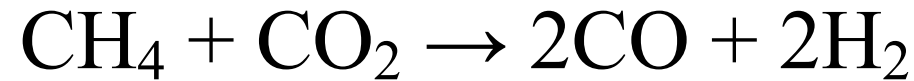


Έτσι η συνολική αντίδραση παραγωγής του υδρογόνου από μεθάνιο είναι η:

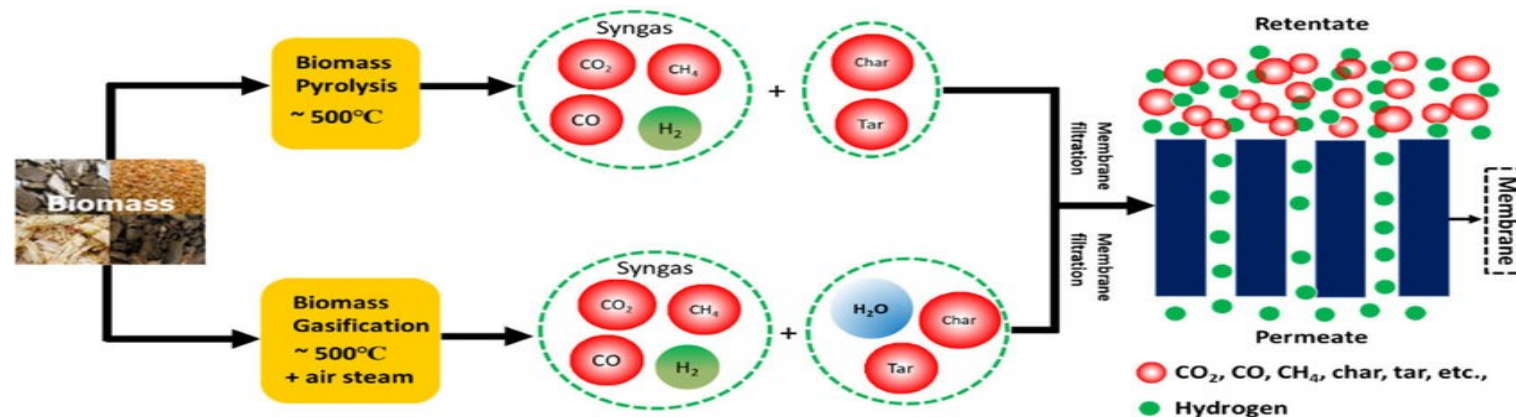


Εναλλακτικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου

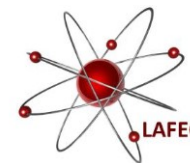
Με τη μέθοδο της ατμοαναμόρφωσης του μεθανίου, παράγεται και διοξείδιο του άνθρακα, άρα μία πιο ελκυστική αντίδραση είναι αυτή της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (**Dry Methane Reforming - DMR**) για παραγωγή αερίου σύνθεσης (μίγμα H_2 και CO) με χρήση πλέον του CO_2 ως αντιδρών:



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.

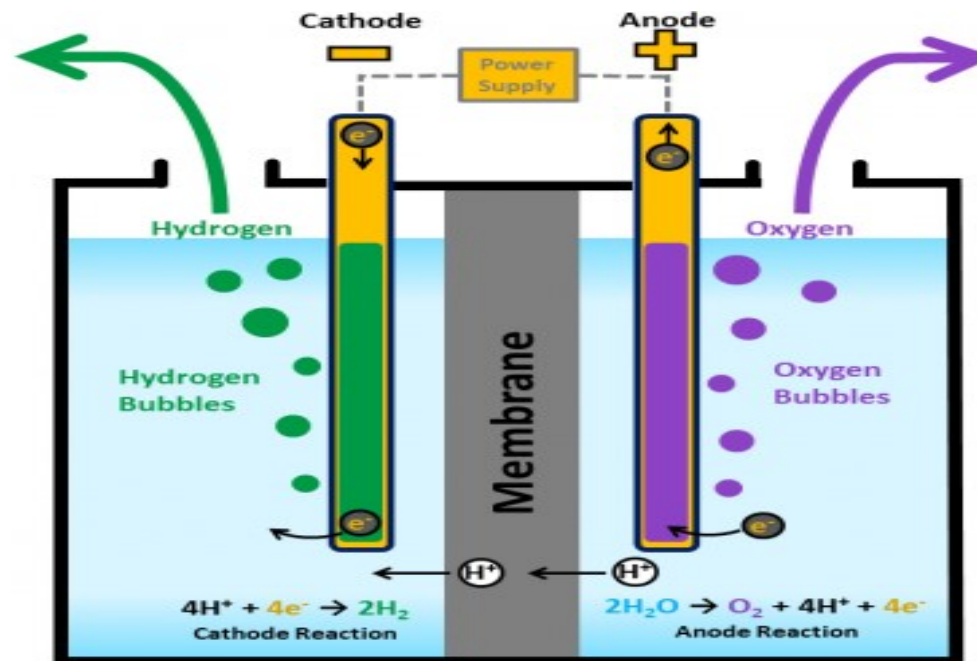
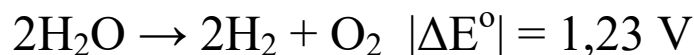


Παραγωγή υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης νερού



Η ηλεκτρόλυση είναι η διαδικασία **χρήσης ηλεκτρισμού για τη διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο**. Αν μία πηγή ηλεκτρικής ισχύος DC συνδέεται με δύο ηλεκτρόδια ή δύο πλάκες (συνήθως περιέχουν κάποιο ευγενές μέταλλο όπως πλατίνα ή ιρίδιο) που τοποθετούνται στο νερό. Το υδρογόνο θα εμφανιστεί στην κάθοδο (όπου τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στο νερό) και το οξυγόνο θα εμφανιστεί στην άνοδο.

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):



Συσκευές ηλεκτρόλυσης (electrolyzers)

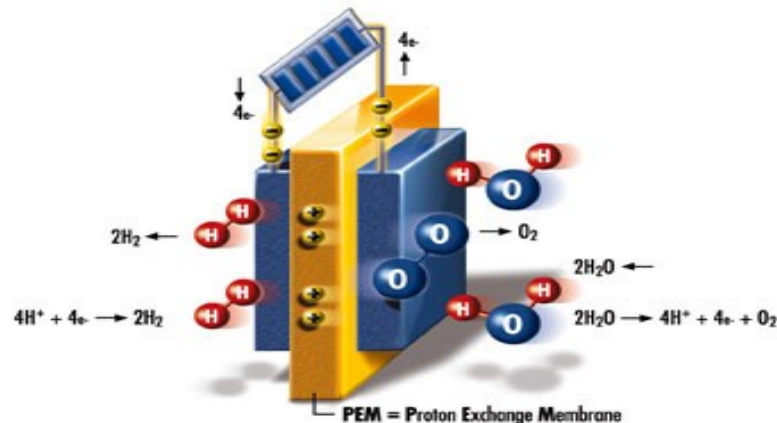
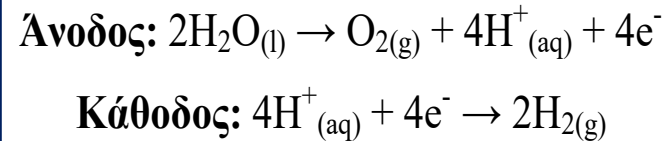
Οι συσκευές όπου πραγματοποιείται η ηλεκτρόλυση του νερού ονομάζονται electrolyzers και λειτουργούν διασπώντας το νερό (Water Splitting), για παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου με τη χρήση ηλεκτρικού ρεύματος. Για τη λειτουργία των συσκευών ηλεκτρόλυσης **απαιτείται η διαφορά δυναμικού να ξεπερνάει τα 1,23 V** (ανάλογα με τις ενεργειακές απώλειες μπορεί να κυμαίνεται μέχρι και τα 1,48 V).

Υπάρχουν δύο κύρια είδη συσκευών ηλεκτρόλυσης:

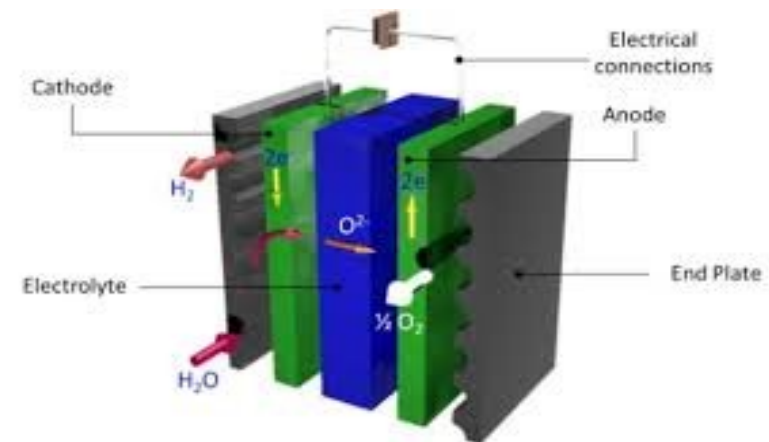
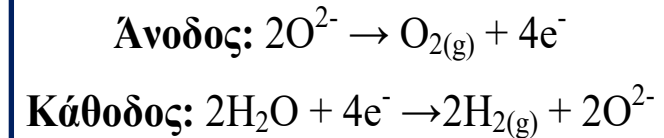
- Οι συσκευές ηλεκτρόλυσης πολυμερικής μεμβράνης (PEM electrolyzers)
- Οι συσκευές ηλεκτρόλυσης στερεών οξειδίων (Solid oxide electrolysis cells, SOEC)

Οι επιμέρους αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια είναι:

PEM Electrolyzers



Solid Oxide Electrolysis Cells



Αποθήκευση του υδρογόνου

Η αποθήκευση του παραγόμενου υδρογόνου είναι επίσης μία δύσκολη υπόθεση και αντικείμενο συνεχούς έρευνας. Η αποθήκευση του μπορεί να γίνει με τη χρήση υγροποιημένου υδρογόνου σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (-253 °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.

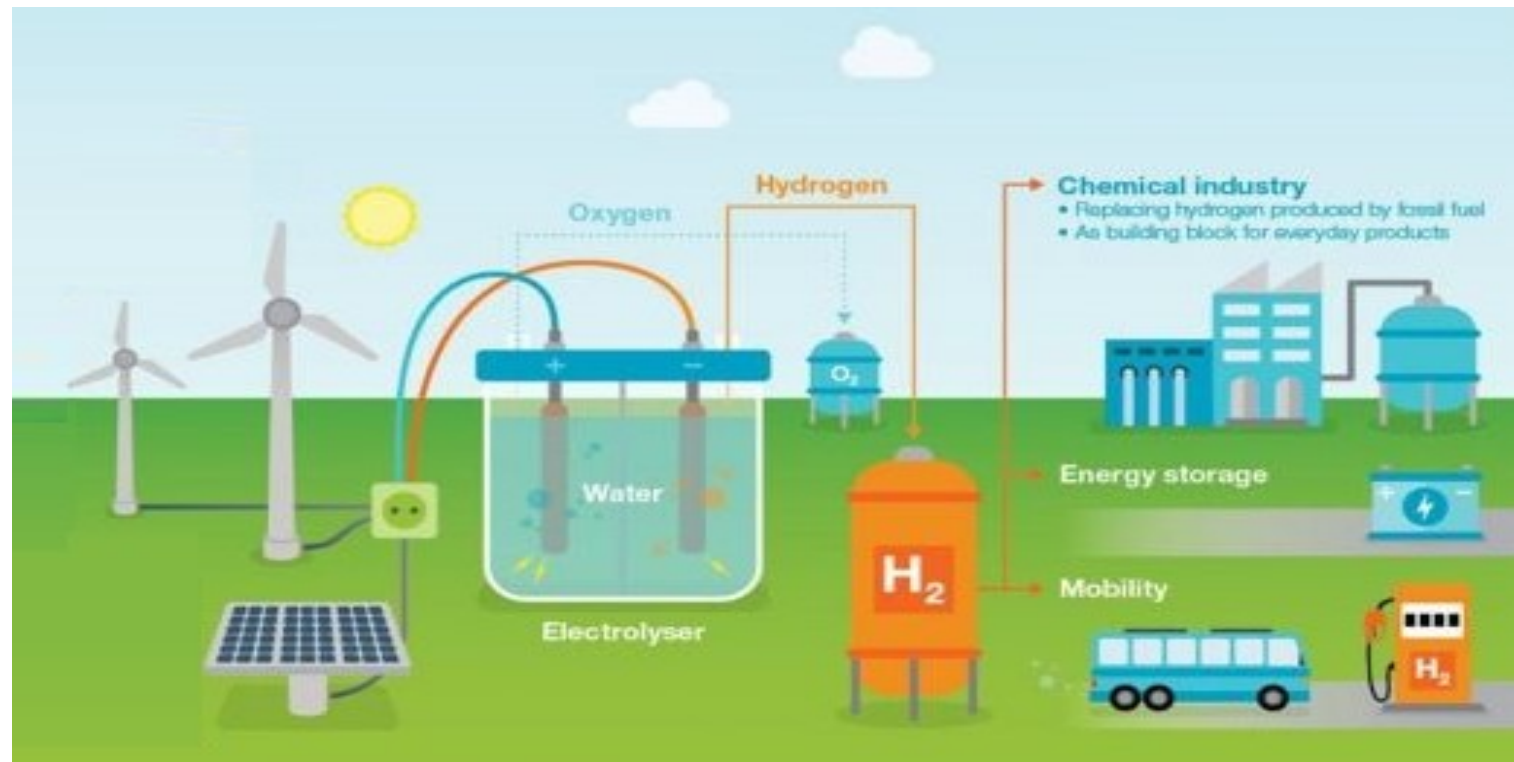


Εναλλακτικές μορφές αποθήκευσης που ερευνώνται είναι η χρήση στερεών ροφητών όπως είναι τα μεταλλικά υδρίδια και τα μεγαλοοργανικά πλέγματα. Το πρόβλημα αποθήκευσης του υδρογόνου θα μπορούσε να αντιμετωπιστεί μέσω της μετατροπής του σε έναν άλλο ενεργειακό φορέα μεγαλύτερης ενεργειακής πυκνότητας.



Power-to-Gas: Power-to-Hydrogen

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.

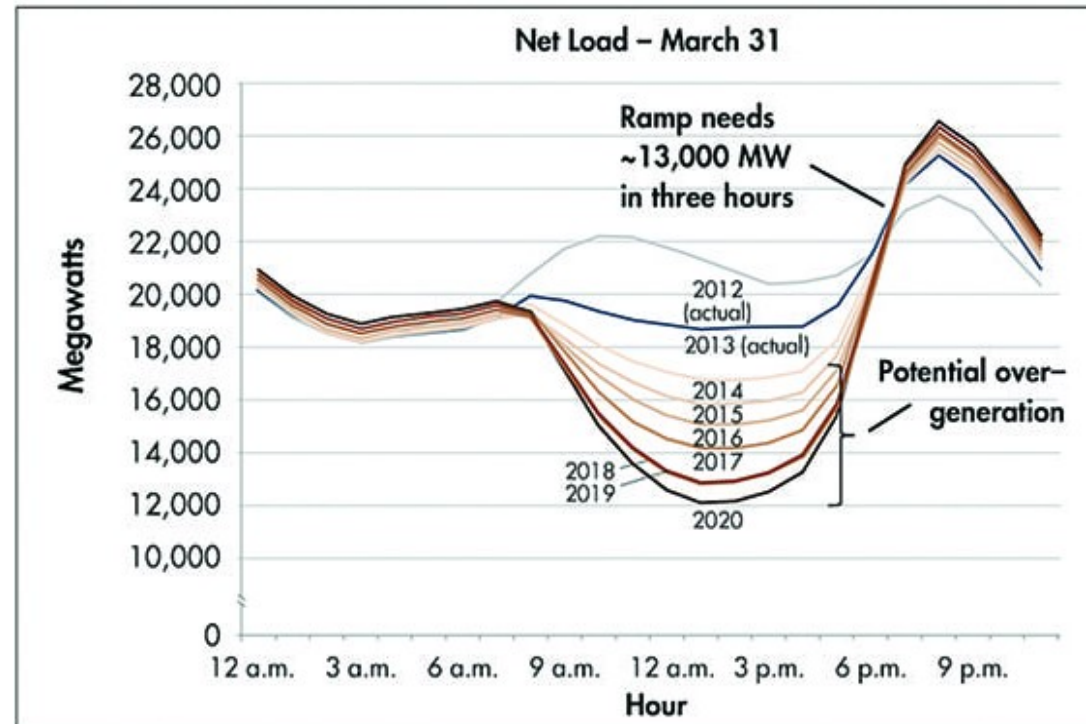




Power-to-Gas: Ανανεώσιμη ενέργεια



Με τον όρο **διαλείπουσα φύση** της ανανεώσιμης ενέργειας εννοείται πως η πηγή ενέργειας είναι **διαθέσιμη μόνο σε συγκεκριμένες ώρες και τόπους** χωρίς δηλαδή να παράγει ενέργεια συνεχώς. Ο όρος αυτός εξηγεί μερικώς το παρακάτω γράφημα.



Στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας κλίμακας χρησιμότητας, η καμπύλη “πάπιας” (duck curve) είναι ένα γράφημα της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας κατά τη διάρκεια μιας ημέρας που δείχνει την ανισορροπία χρονισμού μεταξύ της αιχμής ζήτησης και της παραγωγής ανανεώσιμης ενέργειας. 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.



Μεθανοποίηση του CO₂

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 είναι η παρακάτω:

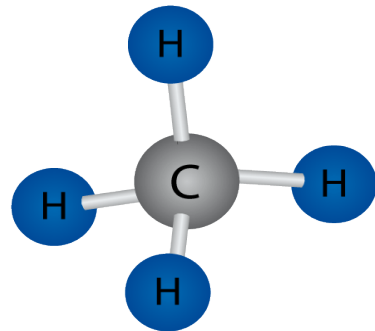
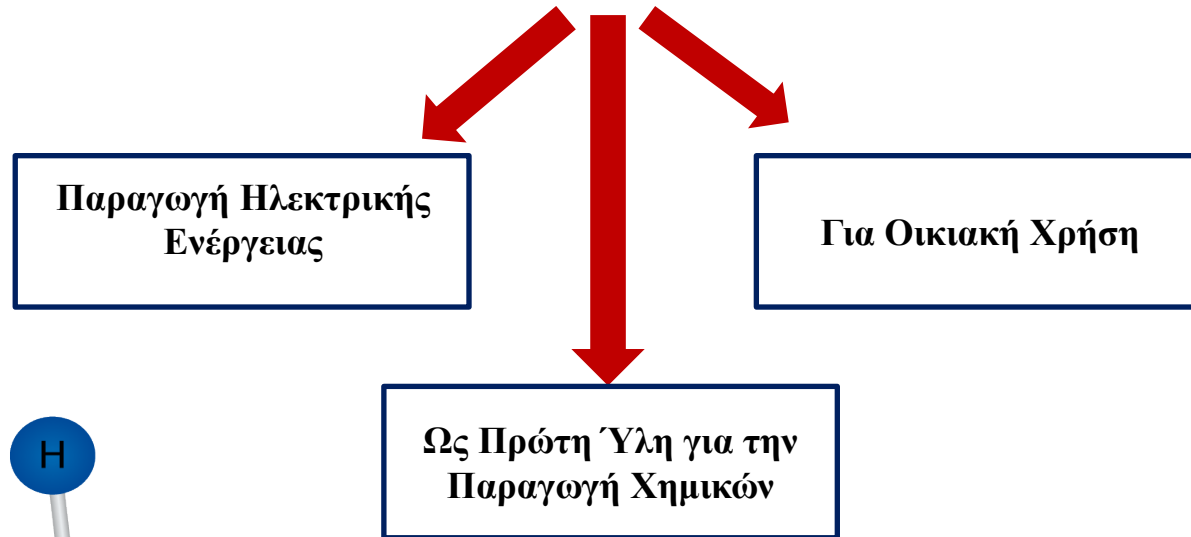


Η αντίδραση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να **μειώσει το ανθρακικό μας αποτύπωμα**, σχηματίζοντας έναν **κλειστό κύκλο άνθρακα**. Αυτό συμβαίνει, διότι το αντιδρών διοξείδιο του άνθρακα προκύπτει μετά από **δέσμευσή του από απαέρια καύσης** συμβατικών μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Επιπρόσθετα, 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.



Μεθανοποίηση του CO₂ : Εφαρμογές

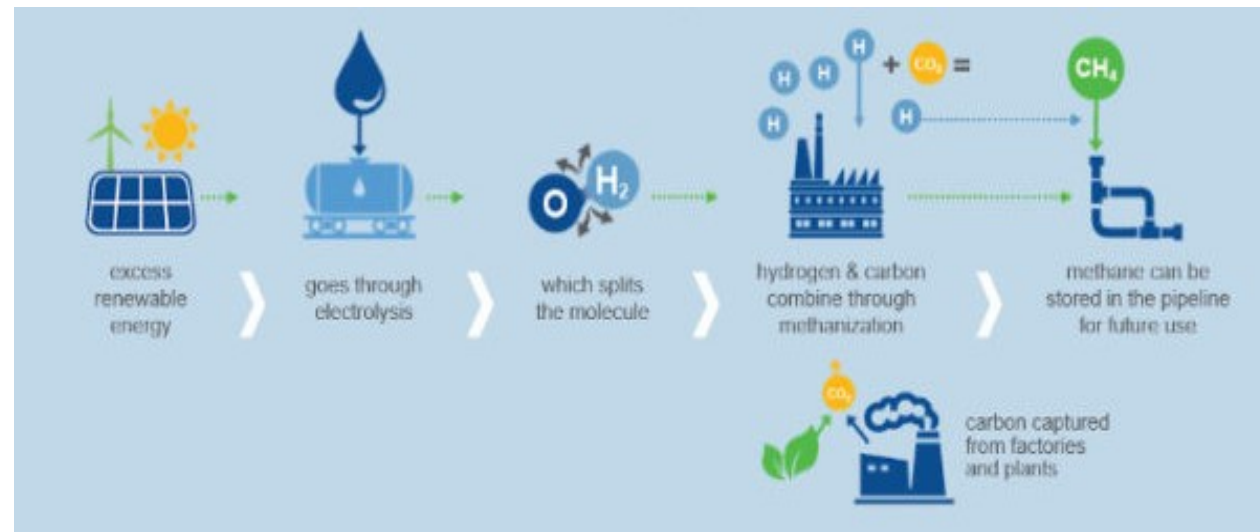
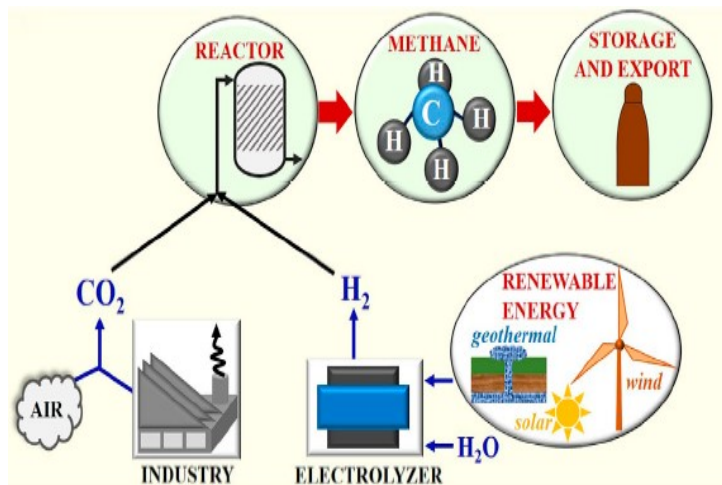
Το μεθάνιο είναι ιδιαίτερα εύχρηστο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για:



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

Μεθανοποίηση του CO₂ : Εφαρμογές

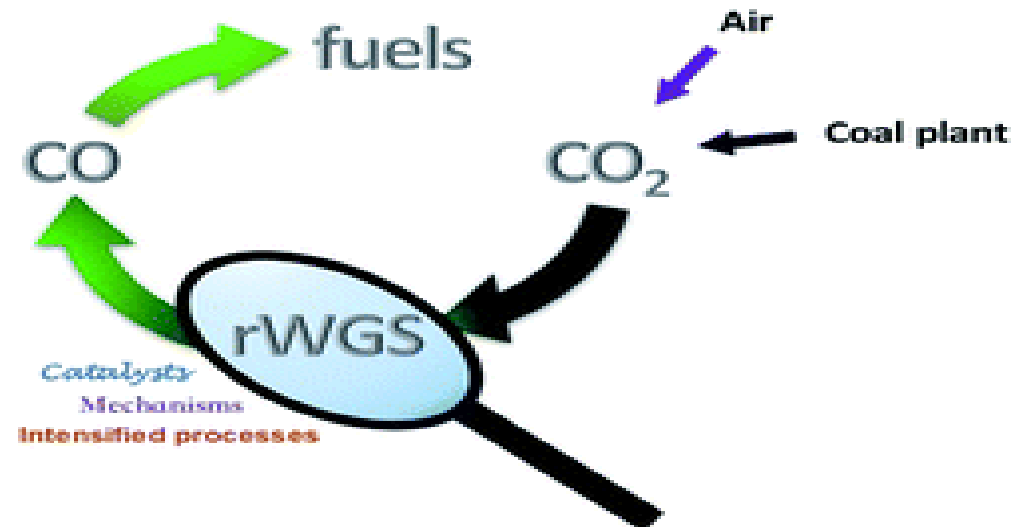
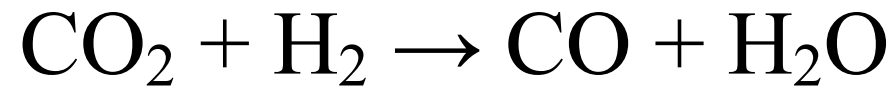
- Σύμφωνα με τη γενική ιδέα του “Power-to-Methane”, η ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε χημική ενέργεια χρησιμοποιώντας CO₂ και H₂. Η ιδέα αυτή παρουσιάζει τη δυνατότητα σύνδεσης του ηλεκτρικού δικτύου σε διαφορετικούς τομείς, όπου απαιτείται CH₄ όπως η μετακίνηση και η βιομηχανία.
- Σε περιοχές, όπου υπάρχει υποδομή φυσικού αερίου, η ιδέα Power-to-Methane είναι μια πολλά υποσχόμενη επιλογή για εκμετάλλευση του πλεονάσματος των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Τα σχήματα παρακάτω δείχνουν την αρχή της ιδέας του Power-to-Methane και κάποιες εφαρμογές για αυτό.



Παράπλευρες αντιδράσεις: Αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του ύδατος

Κατά την αντίστροφη μετατόπιση του ύδατος (Reverse Water Gas Shift – RWGS) το διοξείδιο του άνθρακα ανάγεται μερικώς προς μονοξείδιο. Η αντίδραση RWGS ευνοείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (> 500 °C) και συνήθως καταλύεται από καταλύτες που περιέχουν χαλκό (Cu) ή λευκόχρυσο (Pt). Το μονοξείδιο του άνθρακα βρίσκει επίσης πολλές εφαρμογές για σύνθεση χημικών, όπως καύσιμα ή μεθανόλη.

Η αντίδραση είναι η εξής:

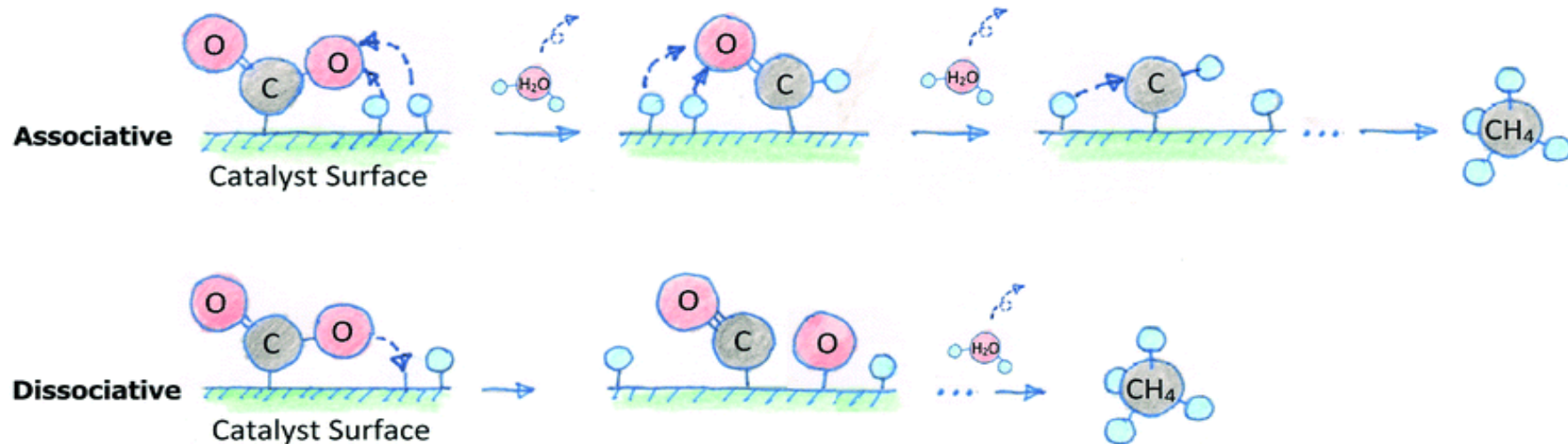


Μεθανοποίηση του CO₂ : Πιθανοί μηχανισμοί

Υπάρχουν 2 πιθανοί μηχανισμοί μεθανοποίησης του CO₂

Σχηματίζεται ως ενδιάμεσο
το καρβοξύλιο - formate
(associative mechanism)

Σχηματίζεται ως ενδιάμεσο
το καρβονύλιο (dissociative
mechanism)

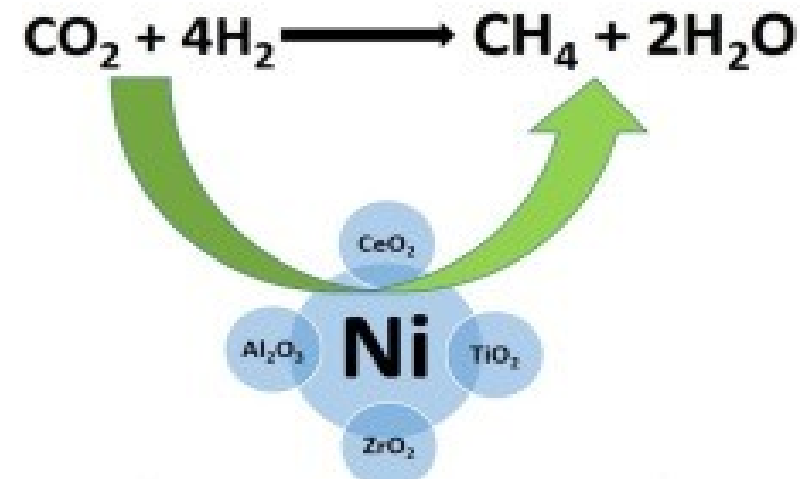


Το καθορίζον την ταχύτητα στάδιο (rate determining step – rds) μπορεί να θεωρηθεί πως είναι η διάσπαση του δεσμού C-O υποβοηθούμενη από γειτονικό άτομο υδρογόνου (H)



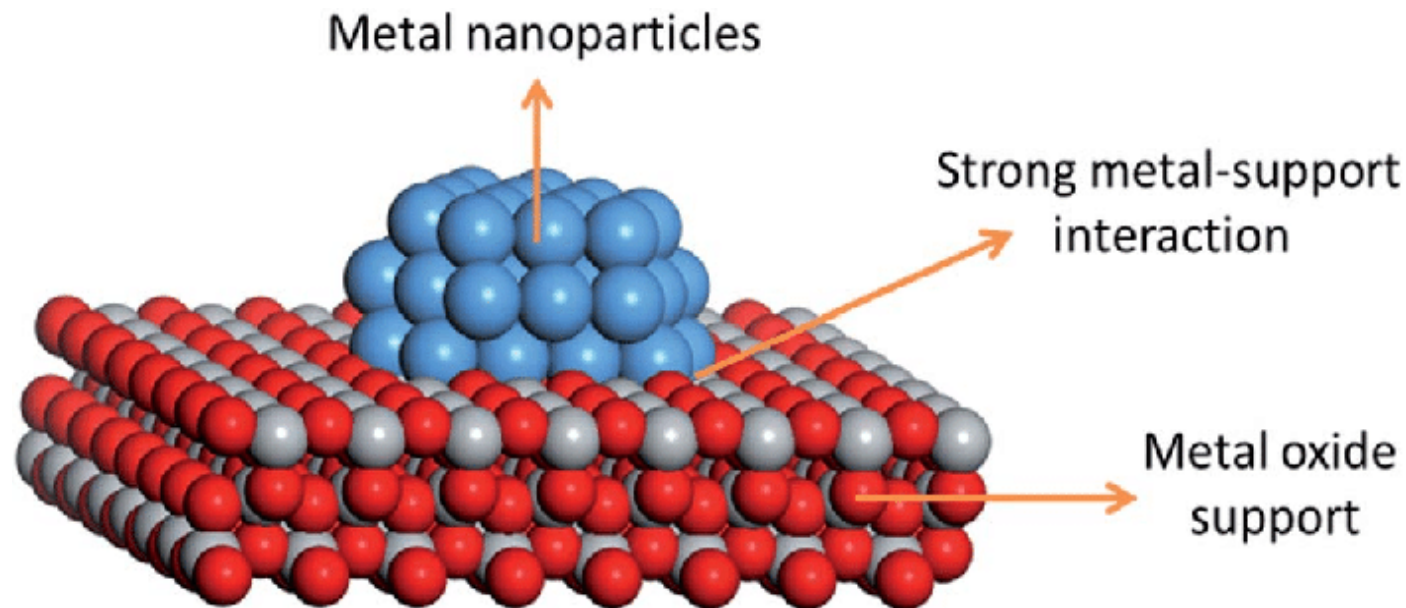
Μεθανοποίηση του CO₂ : Καταλύτες

- 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 Ni είναι φθινό 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.



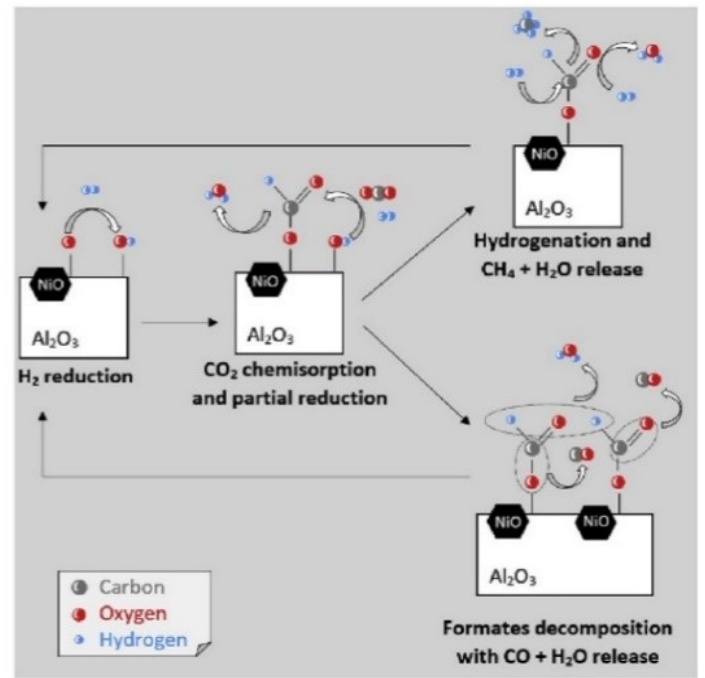
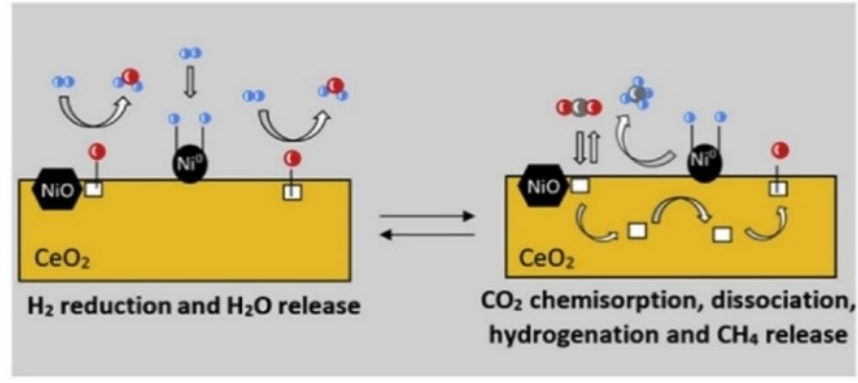
Μεθανοποίηση του CO₂ : Υποστρώματα

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 síλικά (SiO₂), η ζirkονία (ZrO₂) και την δημήτρια ή ceria (CeO₂). Το δημοφιλέστερο υπόστρωμα λόγω διαφοράς στην ενεργότητα καταλυτών νικελίου είναι ceria (CeO₂), . Η αλληλεπίδραση μετάλλου-υποστρώματος είναι μία πολύ σημαντική παράμετρος που μπορεί να καθορίσει την ενεργότητα ενός καταλύτη.



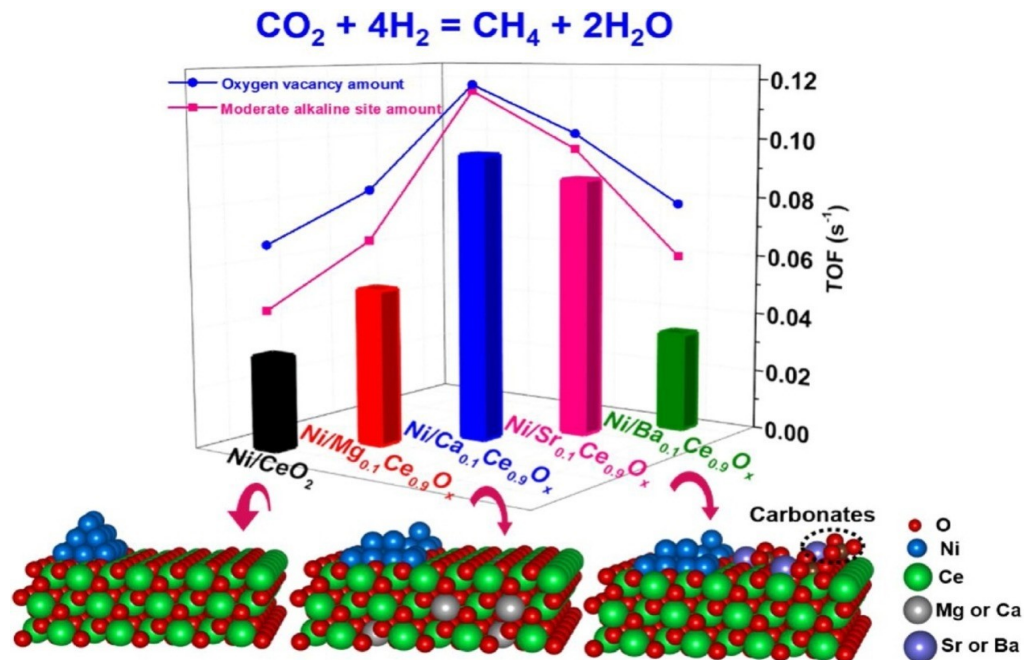
Υποστρώμα CeO₂

Η ceria παρουσιάζει διαφορά στην ενεργότητα που οφείλεται στην **ιδιότητα του οξειδίου του δημητρίου να εμφανίζει κενές θέσεις ή οπές οξυγόνου (oxygen vacancies – V_O^{2·})**, 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 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).



Τροποποίηση υποστρωμάτων με αλκάλια/ αλκαλικές γαίες

Η τροποποίηση των υποστρωμάτων με **αλκάλια/ αλκαλικές γαίες** έχει ως στόχο να **αυξήσει τη βασικότητά τους, άρα και την ικανότητα δέσμευσης του CO₂**. Η τροποποίηση υποστρώματος CeO₂ με Ca και Sr μπορεί να αυξήσει τον αριθμό των βασικών θέσεων μετρίασης ισχύος και να οδηγήσει σε μεγαλύτερη καταλυτική ενεργότητα των καταλυτών Ni υποστηριζόμενα σε CeO₂ τροποποιημένη με Ca και Sr. Επιπλέον, η τροποποίηση υποστρώματος CeO₂ με Ca οδηγεί στην υποκατάσταση μέρους των ατόμων Ce με Ca (Ca_{Ce}²⁺) κάτι που αντισταθμίζεται με την εμφάνιση κενών θέσεων οξυγόνου (V_O²⁺) που ευνοούν επίσης τη χημειορόφηση του CO₂.

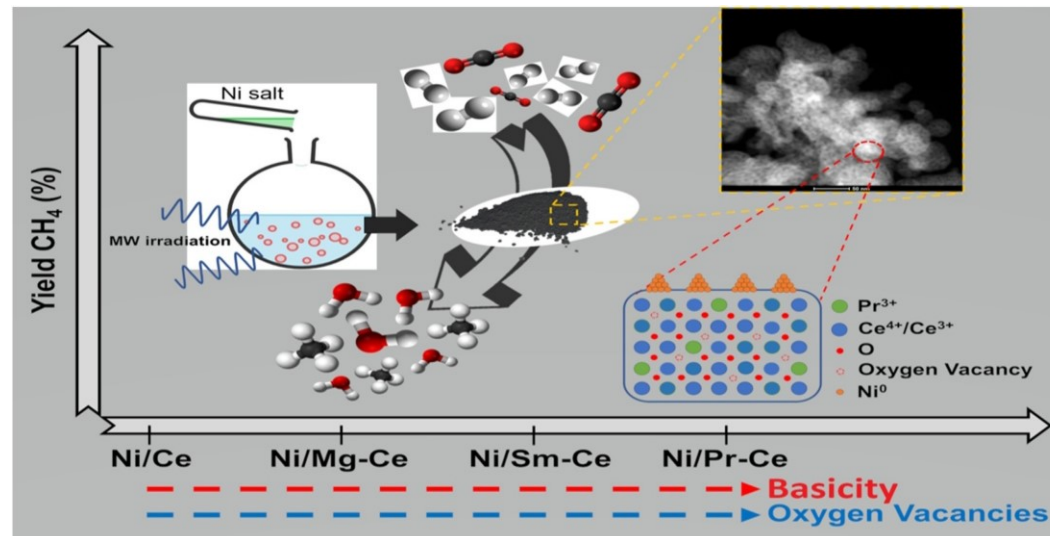


Τροποποίηση υποστρωμάτων με σπάνιες γαίες (λανθανίδες)

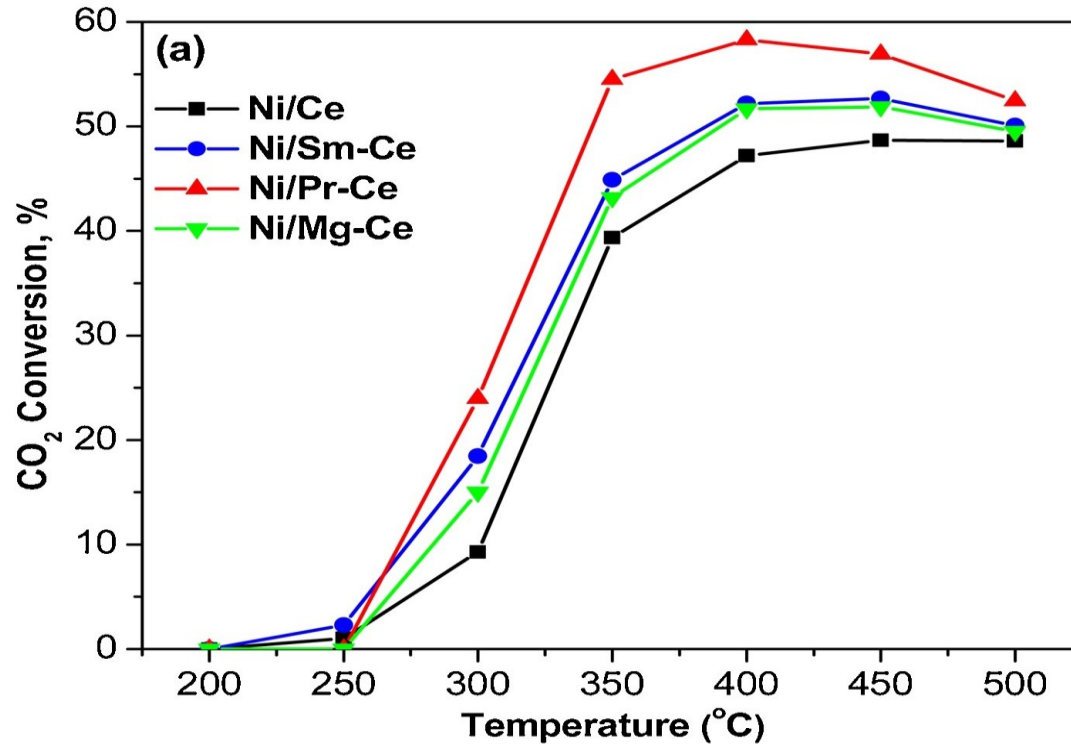


Οι σπάνιες γαίες ή λανθανίδες (La, Ce, Pr, Sm, Gd) έχουν επίσης ευεργετική επίδραση στην καταλυτική ενεργότητα. Π.χ. η τροποποίηση της CeO_2 με άλλες λανθανίδες (Pr, Sm) επίσης οδηγεί σε μεγάλη αύξηση της ενεργότητας (ειδικά στην περίπτωση του Pr), λόγω της αύξησης της διασποράς του Ni και της δημιουργίας επιπλέον κενών θέσεων οξυγόνου.

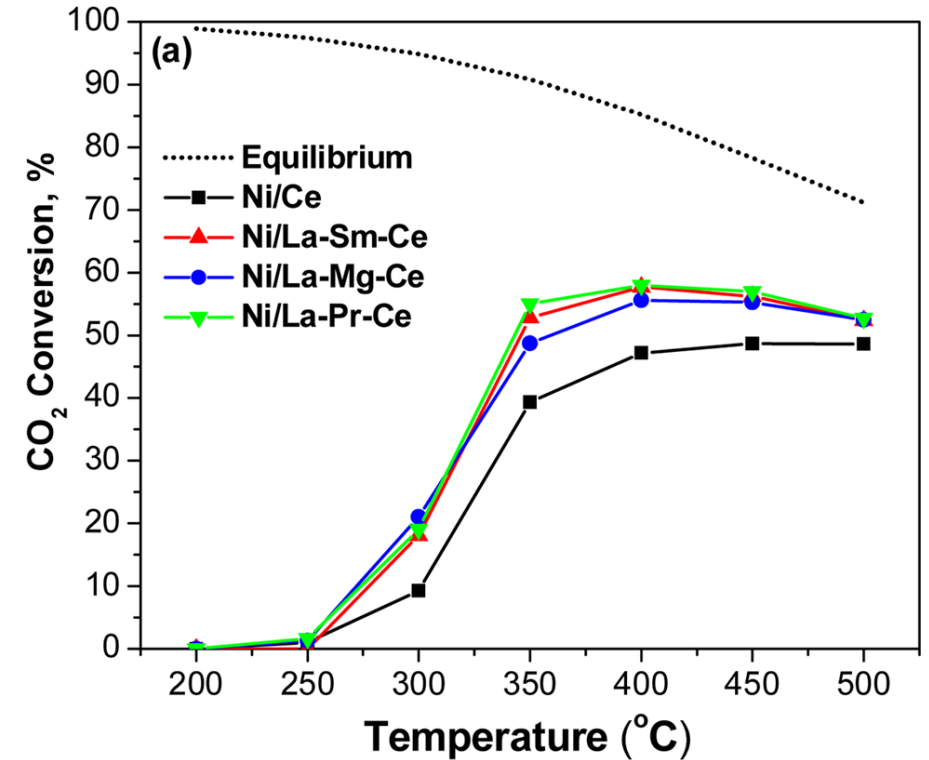
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Lanthanum 138.906	Cerium 140.125	Praseodymium 140.908	Neodymium 144.24	Promethium 144.913	Samarium 150.36	Europium 151.964	Gadolinium 157.25	Terbium 158.925	Dysprosium 162.50	Holmium 164.930	Erbium 167.26	Thulium 168.934	Ytterbium 173.04	Lutetium 174.967



Τροποποίηση υποστρώματος CeO_2 με La, Mg, Sm και Pr



SIAKAVELAS, Georgios I., et al. Highly selective and stable nickel catalysts supported on ceria promoted with Sm_2O_3 , Pr_2O_3 and MgO for the CO_2 methanation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 282: 119562.



SIAKAVELAS, Georgios I., et al. Highly selective and stable Ni/La-M (M=Sm, Pr, and Mg)- CeO_2 catalysts for CO_2 methanation. *Journal of CO_2 Utilization*, 2021, 51: 101618.

Διμεταλλικοί καταλύτες

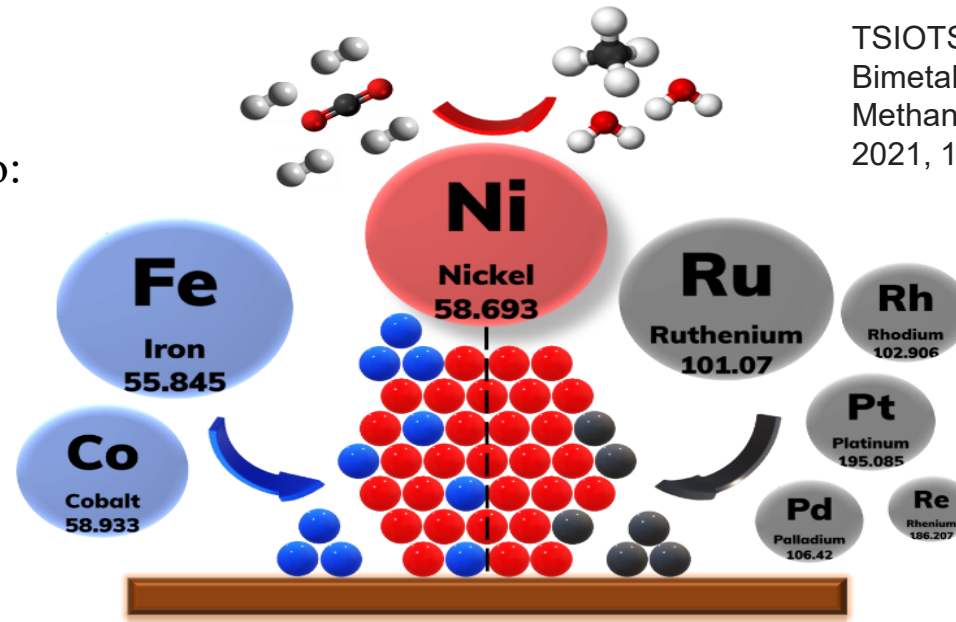
Ένας ακόμα τρόπος αύξησης της καταλυτικής ενεργότητας είναι η εισαγωγή μίας δεύτερης ενεργής μεταλλικής φάσης για τη δημιουργία διμεταλλικών καταλυτών.

Η φάση αυτή μπορεί να είναι είτε κάποιο άλλο μεταβατικό μέταλλο:

- Fe
- Co

Είτε κάποιο ευγενές μέταλλο:

- Ru
- Rh
- Pt
- Pd
- Re

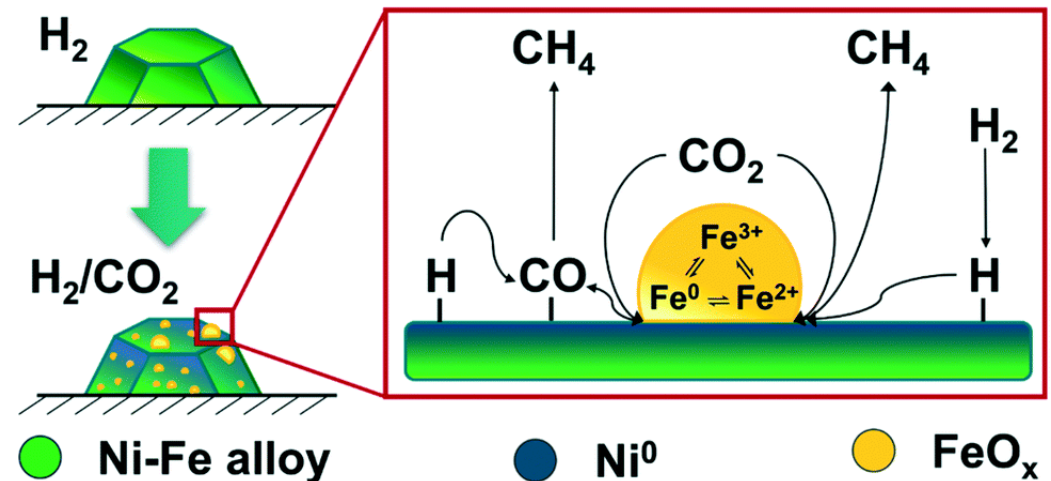
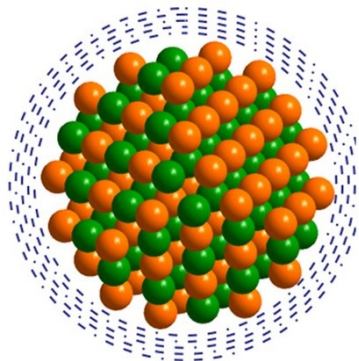


TSIOTSIAS, Anastasios I., et al.
Bimetallic Ni-Based Catalysts for CO₂
Methanation: A Review. *Nanomaterials*,
2021, 11.1: 28.

Η δημιουργία διμεταλλικών καταλυτών στοχεύει στη βελτίωση των ιδιοτήτων της μεταλλικής φάσης του Νί, όπως αναγωγισιμότητα, διασπορά και αντοχή στην οξείδωση και πυροσυσσωμάτωση.

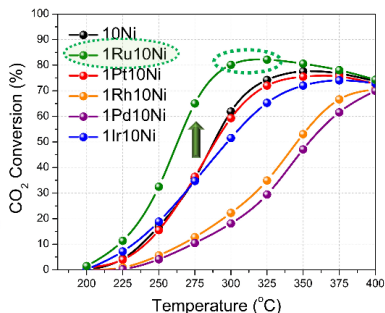
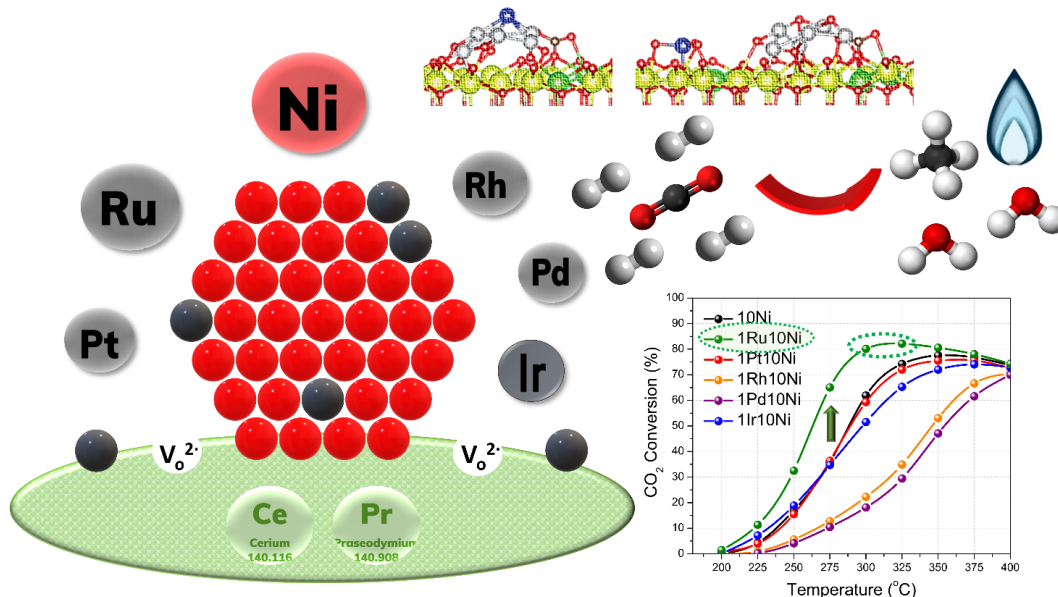
Διμεταλλικοί καταλύτες Ni με κάποιο μεταβατικό μέταλλο (Fe, Co)

- Ο Fe και το Co σε συνδυασμό με το Ni οδηγούν σε δημιουργία κραμάτων NiFe και NiCo.
- Η δημιουργία κράματος Ni₃Fe 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 νανοδομημάτων. Τα clusters αυτά ενδεχεται να ευνοούν τη χημιορρόφηση και ενεργοποίηση του CO₂ ή και να προστατεύουν το Ni από πιθανή οξείδωση



Διμεταλλικοί καταλύτες Ni με κάποιο ευγενές μέταλλο (Ru, Rh, Pt, Pd, Ir)

- Στους διμεταλλικούς καταλύτες Ni όταν προστεθούν ευγενή μέταλλα, **αυξάνεται η αναγωγισιμότητα του Ni, η σταθερότητα και η 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



Ru Promoter

- ❖ Is highly dispersed over the support and the Ni NPs
- ❖ Promotes the metal dispersion, reducibility and moderate basicity
- ❖ Energetically favors the CO_2 adsorption
- ❖ Drastically increases the low-temperature catalytic activity

TSIOTSIAS, Anastasios I., et al. Ni-noble metal bimetallic catalysts for improved low temperature CO_2 methanation. Applied Surface Science, 2023, 158945.



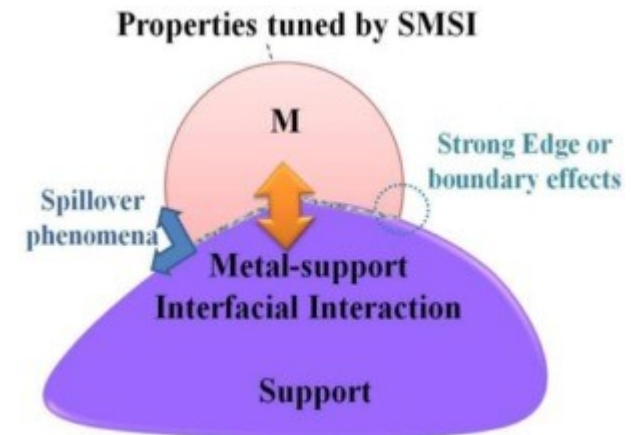


Παράγοντες που επηρεάζουν την καταλυτική ενεργότητα

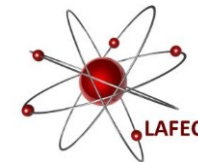


Παράγοντες που καθορίζουν την ενεργότητα ενός καταλύτη για την αντίδραση μεθανοποίησης είναι:

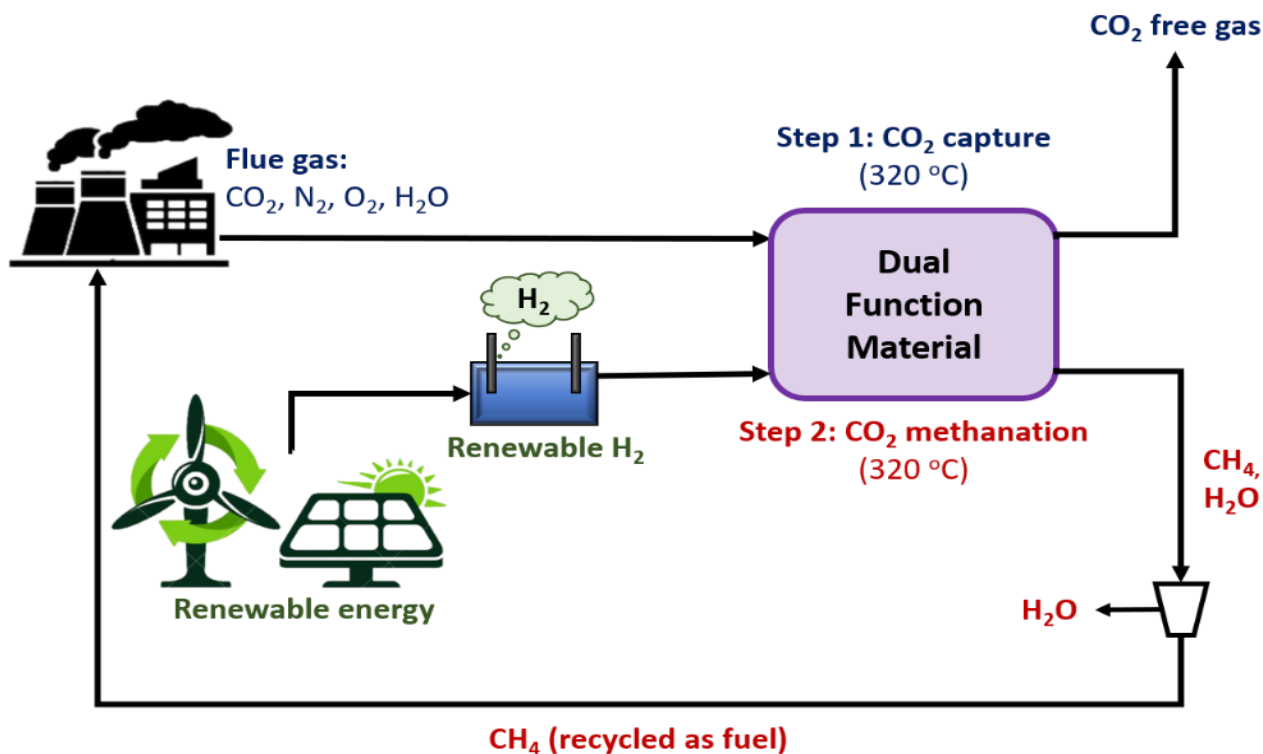
- i. Το είδος της ενεργής μεταλλικής φάσης (π.χ. Ni, Ru, Rh ή κράμα αυτών κτλ.).
- ii. Το είδος του υποστρώματος (π.χ. CeO₂, ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂ κτλ.).
- iii. Η τροποποίηση με κάποιο δεύτερο μέταλλο
- iv. Η αλληλεπίδραση μετάλλου-υποστρώματος.
- v. Το μέγεθος και η διασπορά των μεταλλικών νανοσωματιδίων.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



Διλειτουργικά υλικά (Dual Function Materials – DFMs)



Ορισμένα υλικά έχουν την δυνατότητα να πραγματοποιούν δύο διεργασίες, τη διεργασία της προσρόφησης και της μεθανοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα. Τα υλικά αυτά ονομάζονται και διλειτουργικά υλικά (Dual-Function Materials - DFMs). Η συνολική διεργασία οδηγεί στη δημιουργία ενός κλειστού κύκλου άνθρακα με μηδενικό ανθρακικό αποτύπωμα (C-footprint). Ο κλειστός κύκλος άνθρακα παρουσιάζεται στο σχήμα παρακάτω.

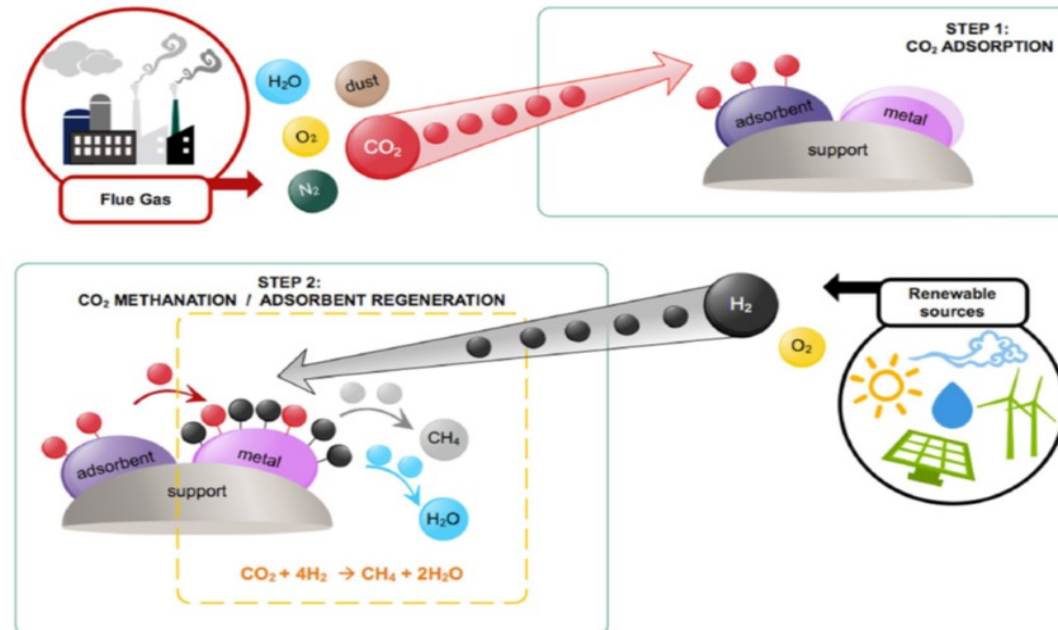


TSIOTSIAS, Anastasios I., et al. The role of alkali and alkaline earth metals in the CO_2 methanation reaction and the combined capture and methanation of CO_2 . *Catalysts*, 2020, 10.7: 812.



Διλειτουργικά υλικά (Dual Function Materials – DFMs)

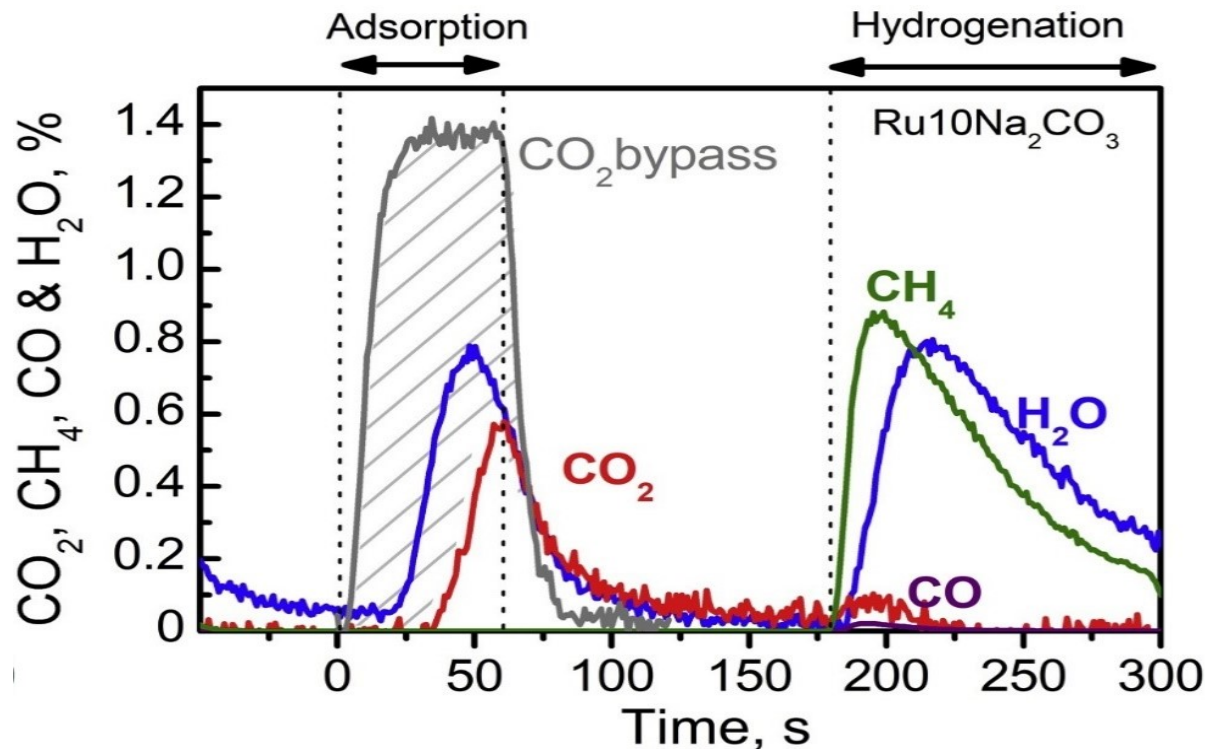
Ένα παράδειγμα διλειτουργικού υλικού είναι το Ru, CaO/ Al₂O₃, το οποίο περιέχει ροφητικά ενεργή φάση οξειδίου του ασβεστίου (CaO) και καταλυτικά ενεργή φάση ρουθηνίου (Ru) υποστηριζόμενες σε ένα αδρανές υπόστρωμα με μεγάλη ειδική επιφάνεια (Al₂O₃). Αρχικά πραγματοποιείται η ρόφηση του CO₂ από τις ροφητικά ενεργές θέσεις του υλικού (CaO) ως CaCO₃ ή και ασθενώς δεσμευμένο CO₂ στην επιφάνεια του υποστηριγμένου CaO ως CaO···CO₂. Παράλληλα, λαμβάνει χώρα οξείδωση του Ru προς το σχηματισμό μίας στρώσης RuO_x. Με διαβίβαση αναγωγικού αερίου που περιέχει πράσινο H₂, 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.



Διλειτουργικά υλικά (Dual Function Materials – DFMs)



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 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 ($< 1\%$).



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°C για DFM:

4% Ru , 10% $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$



Τέλος 5^ο μαθήματος