



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

## Διπλωματική Εργασία

«Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη της ενεργότητας των καταλυτών Ni υποστηριγμένων σε φορέα νανοδημητριάς στην αντίδραση αναγωγής CO<sub>2</sub> προς παραγωγή CH<sub>4</sub>»

Μαντέλα Ευρυδίκη

Επιβλέπων Καθηγητής: Γεώργιος Μαρινέλλος

2020

## Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία σκοπεύει στη μελέτη της ενεργότητας καταλυτών νικελίου (Ni) διαφορετικής φόρτισης υποστηριγμένων σε φορέα οξειδίου του δημητρίου με μορφολογία νανοράβδων (CeO<sub>2</sub>-NR) κατά την αντίδραση της υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα προς παραγωγή μεθανίου. Πιο συγκεκριμένα, οι καταλύτες που αναφέρονται στη συνέχεια ελέγχθηκαν ως προς την μετατροπή του CO<sub>2</sub> και την εκλεκτικότητα ως προς CH<sub>4</sub> και CO. Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση των μετάλλων μετάπτωσης Fe, Co, Ni, Cu υποστηριγμένων σε νανοράβδους οξειδίου του δημητρίου,. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε εύρος θερμοκρασιών 200-450° C, σε στοιχειομετρική αναλογία H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=4 και σε ατμοσφαιρική πίεση. Τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου πειράματος έδειξαν πως ο καταλύτης Ni/CeO<sub>2</sub>-NR εμφάνισε τα υψηλότερα ποσοστά μετατροπής CO<sub>2</sub> και εκλεκτικότητας ως προς CH<sub>4</sub> σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα. Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της μορφολογίας του φορέα, επαναλαμβάνοντας το ίδιο πείραμα για Ni υποστηριγμένο σε εμπορικό οξείδιο του δημητρίου και σε νανοράβδους οξειδίου του δημητρίου, αποδεικνύοντας την καταλυτική υπεροχή του Ni/CeO<sub>2</sub>-NR για ακόμη μια φορά. Έπειτα, κατασκευάστηκαν καταλύτες με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού με διαφορετικούς λόγους Ni/Ce (0.10, 0.25, 0.50, 1.00, 1.50) για τη μελέτη της επίδρασης της φόρτισης του Ni (loading effect). Ωστόσο, πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων αυτών, μελετήθηκε η επίδραση της κατάλληλης προεπεξεργασίας του καταλύτη που έδειξε πως η ροή H<sub>2</sub> για τέσσερις ώρες ανάγει τα παρασκευασμένα δείγματα X-NiCe (όπου X: ο ατομικός λόγος Ni/Ce) και ενεργοποιεί περισσότερο τους εκάστοτε καταλύτες. Κατόπιν, επαναλαμβάνοντας τις ίδιες συνθήκες με τα προηγούμενα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας, που αφορούσαν στην επίδραση της ενεργού φάσης, τα αποτελέσματα έδειξαν πως ο καταλύτης 1.00-NiCe εμφανίζει τα μεγαλύτερα ποσοστά μετατροπής CO<sub>2</sub> και την εκλεκτικότητα ως προς CH<sub>4</sub>. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν χαρακτηρισμοί BET και XRD για την ανάλυση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των παρασκευασθέντων δειγμάτων.

## Abstract

In the present dissertation, the catalytic performance of as-synthesized Ni/CeO<sub>2</sub>-NR catalysts with varied nickel loading was evaluated, striving to explore the effect of nickel loading on the catalytic behavior in the reaction of CO<sub>2</sub> hydrogenation. In particular, the aforementioned catalysts' activity was investigated in terms of CO<sub>2</sub> conversion and product distribution as a function of temperature. The experiments were carried out in the temperature range of 200-450 °C, at a reactant ratio of H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 4 and at atmospheric pressure. Prior to the synthesis of the catalysts, a preliminary screening of various parameters was conducted. Firstly, the effect of different transition metals (Fe, Co, Ni, Cu) with a metal content of ca. 8% wt. supported on CeO<sub>2</sub> of distinct nanomorphology (nanorods - NR) as well as the effect of the morphology on the optimum catalyst supported on commercial CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-NR was examined. The obtained results demonstrated the superiority of the Ni-based catalyst compared to the other transition metals and subsequently the superiority of CeO<sub>2</sub>-NR over the commercial cerium oxide. Moreover, a preliminary study regarding the effect of the pretreatment conditions was also conducted by investigating the effect of pretreatment with He, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> on the catalytic activity over Ni/CeO<sub>2</sub>-NR. Consequently, catalysts of different atomic ratios (Ni/Ce) were synthesized using the wet impregnation method. The samples were denoted as X-NiCe, where X stands for the Ni/Ce atomic ratio (X = 0.10, 0.25, 0.50, 1.00, 1.50) and were catalytically evaluated under CO<sub>2</sub> hydrogenation conditions. It was demonstrated that 1.00-NiCe sample presented the highest CO<sub>2</sub> conversion values and CH<sub>4</sub> selectivity. Last but not least, a correlation between the catalytic performance of the synthesized samples with the physicochemical characteristics of the samples is performed.

## Ευχαριστίες

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ – ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ) (κωδικός έργου: Τ1ΕΔΚ-00094).

Η εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Γεώργιο Μαρνέλλο για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος και για την καθοδήγησή του σε κάθε βήμα της διπλωματικής μου εργασίας με τις ωφέλιμες συμβουλές του. Επιπλέον, θα ήθελα να εκφράσω την εκτίμησή μου στην κα. Ελένη Πάπιστα για την καίρια συνεισφορά της κατά τη συγγραφή της εργασίας και τις πολύτιμες γνώσεις που μου μετέδωσε κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας. Από τις ευχαριστίες δεν θα μπορούσα να αποκλείσω τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Γεώργιο Βαρβούτη για τη συνεργασία, για την καθοδήγηση που μου προσέφερε κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων και για όλες τις υποδείξεις και τις συμβουλές του.

Οφείλω, επίσης, να ευχαριστήσω του φίλους μου για την ηθική υποστήριξη αλλά και να εκφράσω την απεριόριστη ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου που πάντα στέκεται δίπλα μου και με στηρίζει.



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Ταμείο  
Περιφερειακής Ανάπτυξης

ΕΠΑνΕΚ 2014-2020  
ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ  
ΕΠΙΧΕΙΡΗΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ  
ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

## Περιεχόμενα

Ενότητα 1: Εισαγωγή και σκοπός .....	7
1.1. Εισαγωγή .....	7
1.2. Περιορισμός του ατμοσφαιρικού CO <sub>2</sub> .....	9
1.2.1. Χρήσεις του CO <sub>2</sub> .....	11
1.2.2. Μετατροπή του CO <sub>2</sub> σε χημικά και καύσιμα .....	11
1.3. Υδρογόνωση του CO <sub>2</sub> .....	13
1.3.1. Το “πράσινο” υδρογόνο .....	14
1.3.2. Η διάσπαση του διοξειδίου του άνθρακα σε μονοξείδιο .....	16
1.3.3. Η διαδικασία Fischer-Tropsch .....	17
1.3.4. Μεθανοποίηση του CO <sub>2</sub> .....	18
1.3.4.1. Η θερμοδυναμική της αντίδρασης του Sabatier .....	19
1.3.4.2. Εφαρμογές της αντίδρασης Sabatier .....	21
1.4. Σκοπός εργασίας .....	23
Ενότητα 2: Θεωρητικό Μέρος .....	24
2.1. Ετερογενής Κατάλυση .....	24
2.2. Έννοια, μηχανισμοί και είδη της κατάλυσης .....	24
2.2.1. Τα χαρακτηριστικά ενός καταλύτη .....	25
2.2.1.1. Η ρόφηση .....	25
2.2.1.2. Ο χρόνος ζωής .....	26
2.2.1.3. Η ενεργότητα και η εκλεκτικότητα .....	27
2.2.2. Η δομή και η μορφολογία ενός καταλύτη .....	28
2.3. Το νικέλιο σαν ενεργός φάση .....	29
2.4. Το οξείδιο του δημητρίου σαν φορέας .....	31
Ενότητα 3: Πειραματικό μέρος .....	33
3.1. Πειραματική Διάταξη .....	33
3.2. Σύνθεση καταλυτών .....	35
3.3. Μέθοδοι χαρακτηρισμού καταλυτών .....	39

3.3.1. Προσδιορισμός ειδική επιφάνειας (μέθοδος BET) .....	39
3.3.2. Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD) .....	40
3.4. Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας.....	40
Ενότητα 4: Αποτελέσματα πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας και συζήτηση.....	42
4.1. Αποτελέσματα καταλυτικής ενεργότητας.....	42
4.1.1. Η επίδραση της ενεργού φάσης .....	42
4.1.2. Επίδραση της μορφολογίας του φορέα.....	45
4.2. Περεταίρω διερεύνηση του καταλύτη Ni/CeO <sub>2</sub> -NR.....	47
4.2.1. Αποτελέσματα ανάλυσης BET .....	48
4.2.2. Αποτελέσματα ανάλυσης XRD .....	48
4.2.3. Η επίδραση της μεθόδου προεπεξεργασίας .....	50
4.2.1. Η επίδραση της συγκέντρωσης Ni.....	51
Ενότητα 5: Συμπεράσματα.....	54
Βιβλιογραφία .....	56

## Πίνακας Εικόνων

Εικόνα 1. 1: Η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας το διάστημα 1880-2020 [13] .....	9
Εικόνα 1. 2:Οι εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου ανά τομέα [19] .....	11
Εικόνα 1. 3:Τα κυριότερα προϊόντα της υδρογόνωσης του CO <sub>2</sub> [26] .....	13
Εικόνα 1. 4:Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας Power-to-X [32] .....	14
Εικόνα 1. 5:Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας Power to Gas [58] .....	22
Εικόνα 2. 1:Σχηματική απεικόνιση του βέλτιστου ροφητικού δυναμικού.....	25
Εικόνα 3. 1:Διάλυμα ενεργού φάσης.....	38
Εικόνα 3. 2:Διάλυμα φορέα.....	38
Εικόνα 3. 3:Μίγμα πρόδρομων ενώσεων.....	38
Εικόνα 3. 4:Σχηματισμός λάσπης του μίγματος των πρόδρομων ενώσεων.....	38
Εικόνα 3. 5:Συλλογή έναπομένουσας σκόνης μετά την εξάτμιση του νερού.....	38
Εικόνα 3. 6: Θερμοβαρυτική Ανάλυση του Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O [94].....	38

## Πίνακας Σχημάτων

Σχήμα 1. 1: a) Η μετατροπή του CO <sub>2</sub> σε στοιχειομετρικές συνθήκες για εύρος πιέσεων 1-100 atm, b) Η εκλεκτικότητα του CO <sub>2</sub> ως προς CH <sub>4</sub> σε στοιχειομετρικές συνθήκες για εύρος πιέσεων 1-100 atm .....	20
Σχήμα 4. 1: Ποσοστό μετατροπής του CO <sub>2</sub> για τα δείγματα CeO <sub>2</sub> -NR, Ni/CeO <sub>2</sub> -NR, Co/CeO <sub>2</sub> -NR, Fe/CeO <sub>2</sub> -NR, Cu/CeO <sub>2</sub> -NR.....	43
Σχήμα 4. 2: Εκλεκτικότητα ως προς CH <sub>4</sub> για τα δείγματα CeO <sub>2</sub> -NR, Ni/CeO <sub>2</sub> -NR, Co/CeO <sub>2</sub> -NR, Fe/CeO <sub>2</sub> -NR, Cu/CeO <sub>2</sub> -NR.....	44
Σχήμα 4. 3: Ποσοστό μετατροπής του CO <sub>2</sub> για τα δείγματα Ni/CeO <sub>2</sub> -NR και Ni/CeO <sub>2</sub> -comm.....	45
Σχήμα 4. 4.: Εκλεκτικότητα ως προς CH <sub>4</sub> για τα δείγματα Ni/CeO <sub>2</sub> -NR και Ni/CeO <sub>2</sub> -comm.....	46
Σχήμα 4. 5: Αποτελέσματα ανάλυσης XRD για τα δείγματα X-NiCe.....	49
Σχήμα 4. 6: Η επίδραση της προεπεξεργασίας των δειγμάτων με ροή He, H <sub>2</sub> και αέρα στην ενεργότητα του καταλύτη.....	51
Σχήμα 4. 7: Ποσοστό μετατροπής του CO <sub>2</sub> για τα δείγματα X-NiCe και CeO <sub>2</sub> -NR.....	52
Σχήμα 4. 8: Εκλεκτικότητα ως προς CH <sub>4</sub> για τα δείγματα X-NiCe και CeO <sub>2</sub> -NR.....	52

## Ενότητα 1: Εισαγωγή και σκοπός

### 1.1. Εισαγωγή

Η κατανάλωση των ορυκτών καυσίμων συνδέεται άρρηκτα με την ευημερία, την ανάπτυξη της οικονομίας και την αναβάθμιση του βιοτικού επιπέδου. Ωστόσο, η εκτεταμένη χρήση των ορυκτών πόρων κατά τη βιομηχανική επανάσταση προκάλεσε την αρχή της πλανητικής υπερθέρμανσης ενώ ακόμη και σήμερα τα ορυκτά καύσιμα κυριαρχούν για την παραγωγή ποικίλων μορφών ενέργειας, παρά το υψηλό περιβαλλοντικό τίμημα που επιφέρουν. Το συγκεκριμένο τίμημα προκύπτει καθώς η αξιοποίηση των ορυκτών πόρων προϋποθέτει την καύση αυτών, διαδικασία που απελευθερώνει στην ατμόσφαιρα εκπομπές αερίων γνωστές ως αέρια του θερμοκηπίου (Greenhouse gases, GHG).

Τα αέρια του θερμοκηπίου είναι οι υδρατμοί ( $H_2O$ ), οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs), το υποξείδιο του αζώτου ( $N_2O$ ), το τροποσφαιρικό όζον ( $O_3$ ), το μεθάνιο ( $CH_4$ ) και το διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ) [1]. Η ύπαρξη αυτών των αερίων είναι ουσιαστική για τη συγκράτηση της θερμότητας που επιφέρει η ηλιακή ακτινοβολία, ώστε να υπάρχει μια ευνοϊκή θερμοκρασία για τη διατήρηση της ζωής, καθώς χωρίς το συγκεκριμένο φαινόμενο η θερμοκρασία του πλανήτη θα ήταν ίση με  $-18^\circ C$ . Ωστόσο, οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες οδηγούν στην αύξηση της συγκέντρωσης των αερίων αυτών και συνεπώς στην εκθετική αύξηση της μέσης θερμοκρασίας (Σχήμα 1.1).

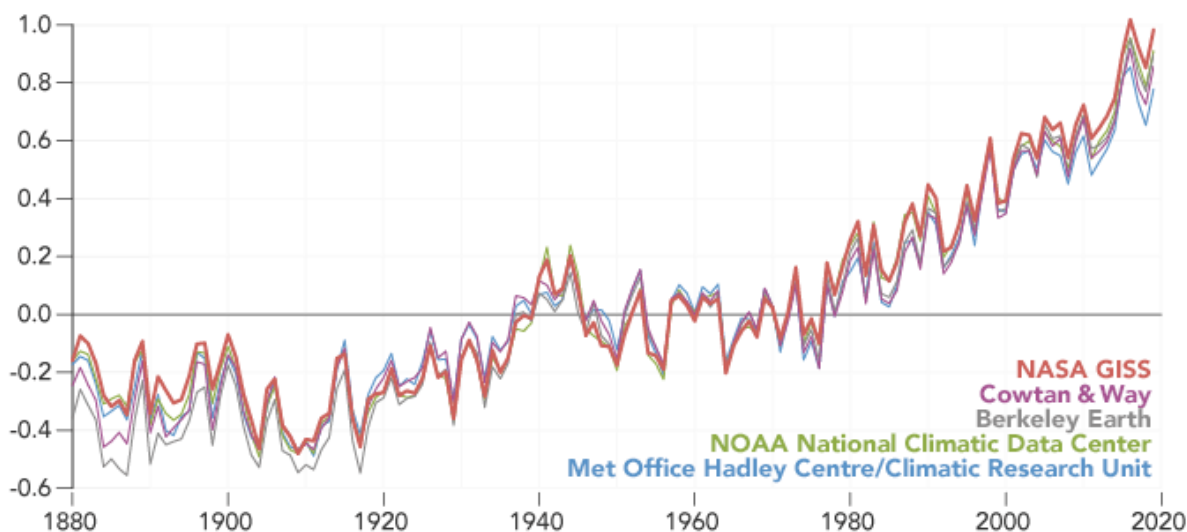
Από το 1970 έως σήμερα οι αυξημένες εκπομπές  $CH_4$  και  $N_2O$  έδωσαν τη θέση τους στο  $CO_2$ , το οποίο είναι σήμερα το κυριότερο αέριο του θερμοκηπίου. Αυτό συνέβη, καθώς κατά την εξέλιξη της κοινωνίας από αγροτική σε βιομηχανική, απελευθερώθηκαν λιγότερες ποσότητες  $CH_4$  και  $N_2O$  στην ατμόσφαιρα, εκπομπές που σχετίζονται με τον πρωτογενή τομέα [2]. Έτσι, οι εκπομπές των  $CH_4$  και  $N_2O$  μειώθηκαν κατά 19% και 6% αντίστοιχα, ενώ παράλληλα οι εκπομπές του  $CO_2$  αυξήθηκαν κατά 13%. Στην ατμόσφαιρα πλέον εκλύονται 46.4 Gton  $CO_2$  eq/year, ποσότητα κατά 91% μεγαλύτερη από την αντίστοιχη κατά το 1970. Συνεπώς, η ανάγκη διαχείρισης των συγκεκριμένων εκπομπών είναι επιβεβλημένη [3,4].



Είναι αδιαμφισβήτητο πως οι επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής θα προκαλέσουν ραγδαίες μεταβολές στο παρόν οικοσύστημα και στην οικονομία. Πιο συγκεκριμένα, με την αύξηση της θερμοκρασίας δημιουργούνται συνθήκες που ευνοούν την ανάπτυξη και την επιδείνωση των τυφώνων. Επιπλέον, επιταχύνεται η τήξη των πολικών πάγων που έχει σαν συνέπεια την αύξηση της στάθμης των υδάτων ενώ αυτόματα μειώνεται η αξιοποιήσιμη χερσαία έκταση και επηρεάζεται η αγροτική οικονομία [5]. Γι' αυτόν το λόγο, η Συμφωνία του Παρισιού το 2016 έθεσε ως στόχο τον περιορισμό της αύξησης της θερμοκρασίας μέχρι 1.5° C από τα επίπεδα θερμοκρασίας πριν τη βιομηχανική εποχή [6].

Αν και τα CH<sub>4</sub> και N<sub>2</sub>O δύνανται να απορροφήσουν την υπερίσθια ακτινοβολία πιο αποτελεσματικά από το CO<sub>2</sub> [7], η ρύθμιση των επιπέδων του ατμοσφαιρικού CO<sub>2</sub> αποτελεί προτεραιότητα. Το CO<sub>2</sub> είναι το κύριο αέριο του θερμοκηπίου, καθώς όχι μόνο απαρτίζει το 60% των εκπεμπόμενων αερίων που συμβάλλουν στην πλανητική υπερθέρμανση αλλά παραμένει και περισσότερο χρόνο στην ατμόσφαιρα [8,9]. Αυτό προκύπτει επειδή κατά την εξόρυξη και την καύση των ορυκτών πόρων σε συνδυασμό με την αποψίλωση των τροπικών δασών και την ηφαιστειακή δράση, απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα μεγάλες ποσότητες CO<sub>2</sub> [1,10,11]. Παράλληλα, εκτός από τη συνεισφορά της καύσης των ορυκτών πόρων για τη λειτουργία ενός εργοστασίου, μεγάλες ποσότητες CO<sub>2</sub> απελευθερώνονται και από την τσιμεντοβιομηχανία κατά τη θερμική διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου σε οξείδιο του ασβεστίου και διοξείδιο του άνθρακα, όπως φαίνεται και στην Εξίσωση 1.1 [12].





Εικόνα 1. 1: Η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας το διάστημα 1880-2020 [13]

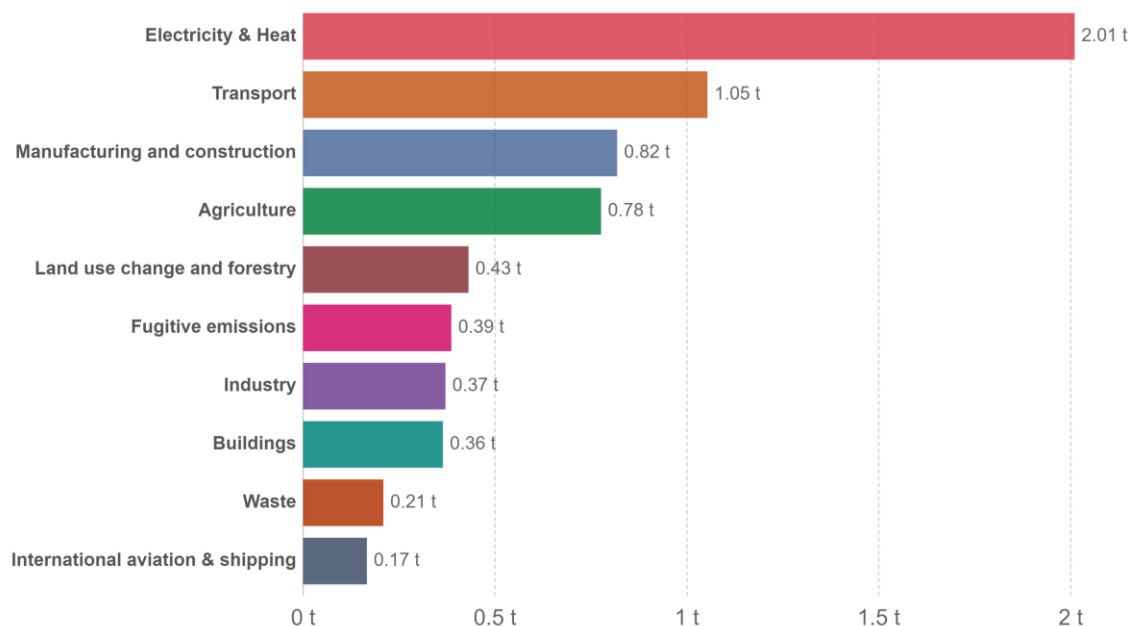
## 1.2. Περιορισμός του ατμοσφαιρικού CO<sub>2</sub>

Η μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα μπορεί να επιτευχθεί με την ελάττωση των ενεργειακών απαιτήσεων, τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας αντί των ορυκτών καυσίμων ή, τέλος, τη δέσμευση του CO<sub>2</sub> [14]. Στην Εικόνα 1.2 παρατηρούνται οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου ανά τομέα. Είναι εμφανές ότι οι απαιτήσεις θέρμανσης και ηλεκτρισμού ευθύνονται για το μεγαλύτερο ποσοστό των συγκεντρώσεων, ενώ ακολουθούν οι μεταφορές και ο κατασκευαστικός τομέας (συνήθως παραγωγή τσιμέντου ή άλλων ορυκτών όπως δολομίτης, μαγνησίτης, ανκερίτης, ανθρακικός σίδηρος κ.α. [1,15]).

Συμπεραίνεται ότι ο περιορισμός των ενεργειακών απαιτήσεων θα μείωνε τις εκπομπές CO<sub>2</sub> σε σημαντικό ποσοστό, ωστόσο αυτό προϋποθέτει τη χρήση πιο αποδοτικών συστημάτων σε συνδυασμό με ήπιες μορφές ενέργειας. Εντούτοις, αυτό το σενάριο είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί καθώς δεν είναι εύκολη η κάλυψη όλων των απαιτήσεων από πράσινη ενέργεια. Επιπλέον, φαντάζει σχεδόν αδύνατο να επιδιωχθεί η μείωση των ενεργειακών απαιτήσεων καθώς με την πάροδο του χρόνου ο πληθυσμός της Γης αυξάνεται και οι χώρες συνεχίζουν να αναπτύσσονται παράλληλα με την εξέλιξη της τεχνολογίας. Όσον αφορά τον τομέα των μεταφορών, η αύξηση της αποδοτικότητας ενός οχήματος μπορεί να οδηγήσει στην κατά

κόρον χρήση του, καθώς αυτή θα συμφέρει περισσότερο, οδηγώντας σε μεγαλύτερη αύξηση των εκπομπών.

Η ελάττωση των ενεργειακών απαιτήσεων και η αναβάθμιση της απόδοσης αποτελούν απλώς μια αντιμετώπιση ενός συμπτώματος του φαινομένου του θερμοκηπίου, χωρίς να λύνεται ουσιαστικά το πρόβλημα της παγκόσμιας υπερθέρμανσης. Είναι γεγονός πως όσο υπάρχει η ανάγκη για χρήση της ενέργειας θα εκλύονται ποσότητες CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα, συνεπώς συνίσταται η ρύθμιση των εκπομπών αντί του περιορισμού τους. Όσον αφορά στις εκπομπές των βιομηχανιών που οφείλονται είτε στην ενεργειακή τροφοδοσία της παραγωγής είτε στο CO<sub>2</sub> που απελευθερώνεται κατά την παραγωγική διαδικασία, υπάρχει η δυνατότητα δέσμευσής του πριν φτάσει στην ατμόσφαιρα. Για τον συγκεκριμένο σκοπό οι κύριες τεχνικές μπορούν να χωριστούν σε τρεις γενικότερες κατηγορίες, ήτοι: α) δέσμευση πριν από την καύση, β) δέσμευση από τα προϊόντα της καύσης και γ) πραγματοποίηση καύσης υπό συνθήκες καθαρού οξυγόνου (oxy-fuel combustion) [15,16]. Μέχρι σήμερα το μεγαλύτερο ποσοστό του δεσμευόμενου CO<sub>2</sub> αποθηκεύονταν κάτω από το έδαφος ή στους ωκεανούς [17]. Εντούτοις, η μετατροπή του υπεδάφους ή των ωκεανών σε έναν τεράστιο ταμιευτήρα δεν λύνει το πρόβλημα των εκπομπών, παρά μόνο μετατοπίζει το χρονικό περιθώριο αντιμετώπισης του προβλήματος. Αξίζει επίσης να σημειωθεί πως η τεχνική αυτή ενέχει κινδύνους διαρροής [16], γεγονός που υποδεικνύει πως η απευθείας αξιοποίηση του CO<sub>2</sub> ή η χημική μετατροπή του σε καύσιμα και υλικά [18] είναι προτιμότερη.



**Εικόνα 1. 2:Οι εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου ανά τομέα [19]**

### 1.2.1. Χρήσεις του CO<sub>2</sub>

Το CO<sub>2</sub> έχει ένα ευρύ φάσμα χρήσεων που δεν απαιτούν τη μετατροπή του σε κάποια άλλη ένωση. Η πιο γνωστή χρήση του είναι στα θερμοκήπια για την φωτοσύνθεση των φυτών. Οι αντίστοιχες χρήσεις δεν εξαλείφουν τις εκπομπές του συγκεκριμένου αερίου στην ατμόσφαιρα, ωστόσο τις περισσότερες φορές αντικαθιστούν τη χρήση ενώσεων που θα προκαλούσαν την εκπομπή μεγαλύτερων ποσοτήτων CO<sub>2</sub> [1]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η χρήση του διοξειδίου του άνθρακα σαν ψυκτικό μέσο, αντικαθιστώντας αρκετούς υδροφθοράνθρακες, όπως το ψυκτικό υγρό R134a. Επίσης βρίσκει εφαρμογές στη βιομηχανία τροφίμων για την διαδικασία επεξεργασίας ή συντήρησης ή ακόμη και στα ανθρακούχα αναψυκτικά. Τέλος, το CO<sub>2</sub> λόγω της μη επικίνδυνης φύσης του για τον άνθρωπο χρησιμοποιείται σαν αέριο συγκολλήσεων αλλά και σαν μέσο πυρόσβεσης. [16,20,21]

### 1.2.2. Μετατροπή του CO<sub>2</sub> σε χημικά και καύσιμα

Για τη μείωση του ανθρακικού αποτυπώματος με την εκμετάλλευση του CO<sub>2</sub>, η χρήση του σαν πρώτη ύλη και η μετατροπή του σε άλλες ενώσεις είναι μια δυνητικά υποσχόμενη διαδικασία. Για

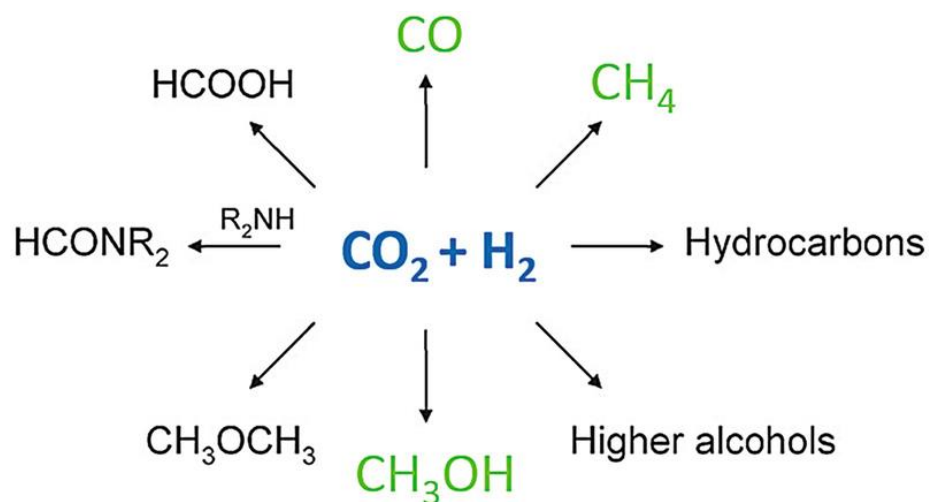
να πραγματοποιηθεί αυτό, το μόριο του CO<sub>2</sub> κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης διασπάται είτε σε άνθρακα (C) είτε σε μονοξείδιο του άνθρακα (CO) ή αντιδρά με άλλες ενώσεις για την παραγωγή πιο σύνθετων μορίων (π.χ. υδρογονάνθρακες) [22]. Μέσω αυτής της διαδικασίας παράγεται μια μεγάλη ποικιλία πολυμερών όπως η πολυουρεθάνη, με ευρεία εφαρμογή στην καθημερινότητα. Άλλα χρήσιμα χημικά προϊόντα είναι η ουρία, η οποία χρησιμοποιείται στα λιπάσματα, το σαλικυλικό οξύ για την βιομηχανία παραγωγής φαρμάκων και το μεθανικό οξύ στη μελισσοκομία. [14, 23–25]

Επιπλέον, ο άνθρακας που εμπεριέχεται στο μόριο του CO<sub>2</sub> μπορεί να αποτελέσει το δομικό υλικό σύνθεσης υδρογονανθράκων κατά την αντίδραση του CO<sub>2</sub> με H<sub>2</sub>. Η διαδικασία παραγωγής αυτών γίνεται μέσω έμμεσων μεθόδων αλλά και άμεσων, που είναι πιο οικονομικές και οικολογικές. Η έμμεσες μέθοδοι περιλαμβάνουν, είτε την μετατροπή του σε CO μέσω της Reverse Water Gas Shift (Εξίσωση 1.5), είτε τη μετατροπή του CO<sub>2</sub> σε μεθανόλη και μετέπειτα τη μετατροπή εκείνων των ενώσεων σε υδρογονάνθρακες. Αντίστοιχα, στις άμεσες μεθόδους κατόπιν της Reverse Water Gas Shift, το CO υδρογονώνεται μέσω της Fischer Tropsch προς παραγωγή υδρογονανθράκων (Εξίσωση 1.7, 1.8) [24]. Τα προϊόντα αυτών των αντιδράσεων δύνανται να χρησιμοποιηθούν σαν πρώτες ύλες για την παραγωγή άλλων ενώσεων ή και σαν καύσιμα [26] (Σχήμα 1.3). Μέσω αυτής της διαδικασίας, η χρήση του CO<sub>2</sub> για την παραγωγή καυσίμων επιλύει το πρόβλημα των πεπερασμένων αποθεμάτων των ορυκτών πόρων.

Όπως παρατηρείται στην Εικόνα 1.3. μέσω του CO<sub>2</sub> μπορεί να παραχθεί μεθανόλη, ένα προϊόν είναι χρήσιμο σε πολλές διεργασίες αλλά αποτελεί και ένα αποδοτικό καύσιμο για μηχανές εσωτερικής καύσης. Άλλο ένα προϊόν που δύναται να παραχθεί είναι ο διμεθυλαιθέρας, ο οποίος έχει επίσης διττή φύση και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο ή και ως ψυκτικό. Από τα πιο χρήσιμα, ωστόσο, προϊόντα της υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub> είναι το μονοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο λόγω των πολλαπλών εφαρμογών τους.

Το CO, ένα από τα πιο γνωστά προϊόντα της υδρογόνωσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές βιομηχανίες όπως αυτή των τροφίμων, των φαρμάκων, ενώ μπορεί να αποτελέσει την πρώτη ύλη για την παρασκευή χημικών ή ακόμη και να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο [27]. Αντίστοιχα το μεθάνιο, ένα προϊόν που έχει μελετηθεί αρκετά στη βιβλιογραφία, αποτελεί το βασικό συστατικό του φυσικού αερίου και μπορεί να μετασχηματιστεί σε συνθετικό φυσικό αέριο (SNG) ή υγρό

φυσικό αέριο (LNG). Άλλες εφαρμογές του μεθανίου περιλαμβάνουν, επίσης, τη χρήση του σαν πηγή υδρογόνου [28–30].



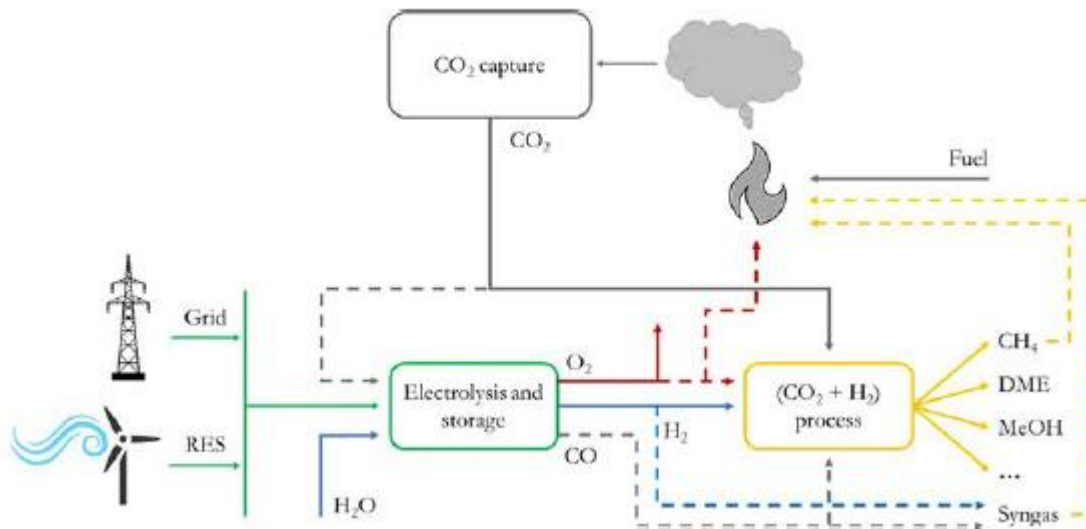
Εικόνα 1. 3:Τα κυριότερα προϊόντα της υδρογόνωσης του  $\text{CO}_2$  [26]

### 1.3. Υδρογόνωση του $\text{CO}_2$

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα θερμοδυναμικά σταθερό μόριο ( $\Delta H_f = -394 \text{ kJ/mol}$ ) συνεπώς για να τη χημική μετατροπή του απαιτείται η ύπαρξη ενός μορίου υψηλής ενέργειας και η χρήση καταλύτη [31]. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος παραγωγής χημικών ή καυσίμων από το  $\text{CO}_2$  είναι η αναγωγή του με υδρογόνο. Η διαδικασία αυτή, εκτός από τα οικονομικά οφέλη που βασίζονται κυρίως στο κέρδος από την παραγωγή καυσίμων, αποτελεί μια πολύ χρήσιμη τεχνική αξιοποίησης του  $\text{CO}_2$ , και συνεπώς μείωσης των αποθεμάτων του. Ωστόσο, η αξιοποίηση των αποθεμάτων του διοξειδίου του άνθρακα δεν θα ήταν περιβαλλοντικά ωφέλιμη αν κατά τη διαδικασία αυτή εκλύονταν εκ νέου ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα από τις επιμέρους διεργασίες, επομένως είναι απαραίτητη η χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για την τροφοδοσία αυτών.

Επιπλέον, η υδρογόνωση του  $\text{CO}_2$  αποτελεί ένα ακόμη μέσο αξιοποίησης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, και πιο συγκεκριμένα του ανανεώσιμου  $\text{H}_2$ , μέσω της διαδικασίας Power-to-X (PtX). Αυτό προκύπτει καθώς η ενέργεια που προέρχεται από την αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών είναι διαλείπουσα, δηλαδή δεν υπάρχει η δυνατότητα συνεχούς τροφοδοσίας του δικτύου με ρεύμα, οπότε η αποθήκευσή του είναι απαραίτητη. Εντούτοις, η αποθήκευση της

παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας είναι μια δύσκολη διαδικασία, συνεπώς είναι πιο ωφέλιμη η μεταφορά της σε ένα μέσο με τη μορφή καυσίμου που αποθηκεύεται και χρησιμοποιείται πιο εύκολα. Μέσω της διαδικασίας Power-to-X η ενέργεια από τις ήπιες πηγές αξιοποιείται για την ηλεκτρόλυση του νερού προς παραγωγή  $H_2$  και τη μετέπειτα παραγωγή ενός X καυσίμου, όπως φαίνεται στη συνέχεια και στην Εικόνα 1.4 [32].



**Εικόνα 1. 4:Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας Power-to-X [32]**

Το παραγόμενο υδρογόνο μπορεί να αξιοποιηθεί επίσης σαν καύσιμο (PtH<sub>2</sub>), αλλά παρουσιάζεται παρόμοια δυσκολία αποθήκευσης και μεταφοράς του, ενώ δεν θεωρείται αρκετά σταθερό για να καταστεί ασφαλές αν χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία. Συνεπώς, αξίζει να ληφθούν υπόψιν οι προαναφερθείσες παράμετροι για την επιλογή του βέλτιστου παραγόμενου καυσίμου. Σήμερα, η πιο διαδεδομένη εφαρμογή της PtX είναι η Power-to-Gas προς παραγωγή φυσικού αερίου, ενώ με την εφαρμογή αντίστοιχων μεθόδων Power-to-X μπορούν να παραχθούν πολλά προϊόντα της υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub>, όπως μεθανόλη, αέριο σύνθεσης και διμεθυλαιθέρας, οι αντιδράσεις των οποίων αναλύονται στη συνέχεια.

### 1.3.1. Το “πράσινο” υδρογόνο

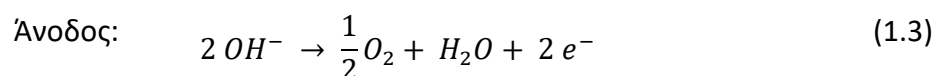
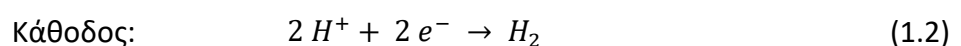
Το υδρογόνο υπάρχει άφθονο στη φύση με τη μορφή ενώσεων, αλλά όχι στη μοριακή του μορφή. Το H<sub>2</sub> μπορεί να παραχθεί από διαδικασίες που αφορούν ορυκτά καύσιμα, όπως η αναμόρφωση

του φυσικού αερίου ή η αεριοποίηση του άνθρακα. Ωστόσο, για να αποτελεί η υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα ένα μέσο ελάττωσης του ανθρακικού αποτυπώματος, είναι πολύ σημαντικό το  $H_2$  της διεργασίας να προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

“Πράσινο” θεωρείται το υδρογόνο του οποίου η παραγωγή δεν απελευθερώνει στο περιβάλλον ρύπους ή αέρια του θερμοκηπίου ως παραπροϊόντα. Μερικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται γι’ αυτόν τον σκοπό είναι η αναμόρφωση του βιοαερίου με ατμό, η αεριοποίηση του άνθρακα ή η πυρόλυση της βιομάζας. Επιπλέον, αλκοόλες όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη είναι πλούσιες σε υδρογόνο, το οποίο μπορεί να διαχωριστεί από τις συγκεκριμένες ουσίες μέσω της αναμόρφωσής τους [33]. Επίσης, υπάρχουν μέθοδοι όπως η φωτοβιολογική παραγωγή  $H_2$  που αξιοποιούν τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης από διάφορα είδη φυκιών [34]. Ωστόσο, από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους είναι η ηλεκτρόλυση του νερού μέσω ηλεκτρισμού που παράγεται από ανανεώσιμες μορφές ενέργειας, όπως η ηλιακή και η αιολική.

Η ηλεκτρόλυση είναι η διαδικασία κατά την οποία η ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε χημική μέσω της αποθήκευσης των ηλεκτρονίων στη μορφή σταθερών χημικών δεσμών [35]. Οι πιο αναπτυγμένες μέθοδοι ηλεκτρόλυσης είναι η αλκαλική ηλεκτρόλυση (ΑΕ) και η ηλεκτρόλυση σε πολυμερικής μεμβράνης ηλεκτρολύτες (PEM). Καθώς η ηλεκτρόλυση είναι μια διαδικασία υψηλού κόστους εξαιτίας των υψηλών απαιτήσεων ηλεκτρικού ρεύματος για τη διάσπαση του μορίου του νερού, προτείνεται η μέθοδος της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης επειδή ο ηλεκτρολύτης και το υλικό του ηλεκτροδίου είναι λιγότερο ακριβά και έχουν καλύτερη απόδοση από τις PEM συσκευές [36].

Στην αλκαλική ηλεκτρόλυση χρησιμοποιείται συνήθως υδατικό διάλυμα ΚΟΗ ως ηλεκτρολύτης. Ένα ηλεκτρολυτικό κελί αποτελείται από την άνοδο και την κάθοδο που χωρίζονται μέσω ενός διαφράγματος. Η διάταξη αυτή βυθίζεται στον ηλεκτρολύτη σε θερμοκρασίες 60-120° C και παρέχεται συνεχές ρεύμα τάσης περίπου 1.2 Volt. Το ρεύμα διασπά το  $H_2O$  στην άνοδο και στην κάθοδο ως εξής:





Συνεπώς η χημική αντίδραση της ηλεκτρόλυσης του H<sub>2</sub>O είναι:

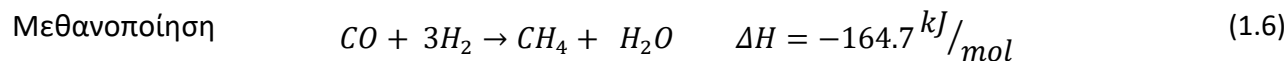
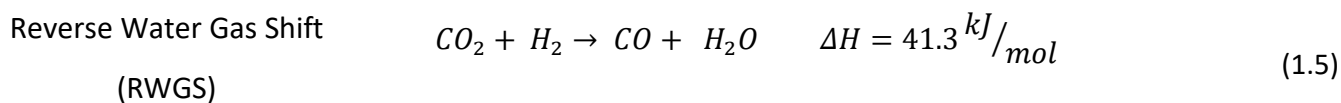


Όπως παρατηρείται και από την Εξίσωση 1.2. τα ηλεκτρόνια από τον αρνητικό ακροδέκτη πηγή τροφοδοσίας αντιδρούν με τα πρωτόνια του κατιόντος H<sup>+</sup>, για να σχηματίσουν H<sub>2</sub>. Ταυτόχρονα, τα ανιόντα OH<sup>-</sup> που παράγονται στην κάθοδο μεταφέρονται στην άνοδο όπου και απελευθερώνουν ηλεκτρόνια που επιστρέφουν στον θετικό ακροδέκτη της πηγής και έτσι κλείνει το κύκλωμα. Μέσω αυτής της διαδικασίας παράγεται υπερκάθαρο H<sub>2</sub> το οποίο δε χρειάζεται συνήθως καμία περαιτέρω επεξεργασία για να θεωρηθεί τελικό προϊόν της ηλεκτρόλυσης. Το παραγόμενο O<sub>2</sub> μπορεί είτε να απελευθερωθεί ως έχει στην ατμόσφαιρα είτε να υποστεί μία τελική επεξεργασία για την αύξηση της περιεκτικότητάς του, ανάλογα με την επικείμενη χρήση του (π.χ. ιατρικό αέριο, μέσο αεριοποίησης). [37–39]

### 1.3.2. Η διάσπαση του διοξειδίου του άνθρακα σε μονοξείδιο

Μία από τις πιθανές οδούς κατά την υδρογόνωση του CO<sub>2</sub> είναι η μετατροπή του σε CO μέσω της διαδικασίας αντίστροφης μετατόπισης του υδρατμού, “Reverse Water Gas Shift”, RWGS (Εξίσωση 1.5). Το CO αυτό καθαυτό είναι επιβλαβές για την ανθρώπινη ζωή, καθώς εφόσον εισέλθει στον οργανισμό κατά την αναπνοή δεσμεύει τα μόρια της αιμοσφαιρίνης και αποτρέπει την πρόσληψη του O<sub>2</sub> από τον οργανισμό. Το CO δεν γίνεται εύκολα αντιληπτό στον χώρο, καθώς είναι άοσμο και άχρωμο, συνεπώς μπορεί να προκαλέσει δηλητηρίαση στον άνθρωπο ενώ μπορεί να οδηγήσει ακόμη και σε θάνατο λόγω ασφυξίας.

Κατά τη RWGS, το μόριο του CO<sub>2</sub> αντιδρά με το H<sub>2</sub> και διασπάται σε CO και H<sub>2</sub>O, όπως φαίνεται και στην Εξίσωση 1.5. Το μίγμα CO και H<sub>2</sub>O που παράγεται από την RWGS ονομάζεται αέριο σύνθεσης (syngas) και χρησιμοποιείται ευρέως για την παραγωγή άλλων χημικών, όπως η αμμωνία και η μεθανόλη. Επιπλέον, η χρήση της RWGS, σε συνδυασμό με νερό και ηλεκτρισμό, ευνοεί ακόμη και την παραγωγή προϊόντων από CO<sub>2</sub> στο διάστημα. [40]

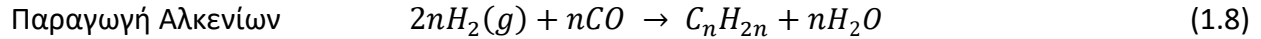


Η αντίδραση RWGS είναι ενδόθερμη και ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Η μεγαλύτερη μετατροπή του  $CO_2$  επιτυγχάνεται όσο περισσότερο αυξάνεται η θερμοκρασία και η αναλογία  $H_2/CO_2$ . Αντίστοιχα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ευνοείται η παραγωγή μεθανίου (Εξίσωση 1.6), συνεπώς ελαττώνεται η εκλεκτικότητά του ως προς  $CO$ . Η συγκεκριμένη αντίδραση, όταν χρησιμοποιείται σαν ενδιάμεσο στάδιο κατά την υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα, την ευνοεί καθώς αποτρέπει την παραγωγή νερού. Επίσης, το  $CO$  είναι πολύ πιο ενεργό από το  $CO_2$  κατά τη μετατροπή του σε οργανικές ενώσεις με έναν άνθρακα, συνεπώς ευνοείται περισσότερο η παραγωγή τους. [41–43]

Παρόλα αυτά, το μονοξείδιο του άνθρακα έχει πολλές χρήσεις, οι περισσότερες εκ των οποίων αφορούν την σύνθεση χημικών που χρησιμοποιούνται σε πλήθος βιομηχανιών. Τα προϊόντα αυτά έχουν ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών όπως σε αρώματα, καλλυντικά, ακόμη και στη φαρμακοβιομηχανία (προπανικό οξύ). Επίσης, σημαντικό ρόλο έχουν τα προϊόντα για την κατασκευή χρωμάτων και βαφών (αιθανικό οξύ, προπενικό οξύ) ενώ βρίσκουν εφαρμογή και για την κατασκευή πολυμερών, εντομοκτόνων, υφασμάτων και για τη συντήρηση φαγητού. Επιπλέον, τα προϊόντα που μπορούν να παραχθούν από  $CO$  δύνανται να χρησιμοποιηθούν και στη βιομηχανία των καυσίμων σαν πρόσθετα ή σα φορείς υδρογόνου. [44]

### 1.3.3. Η διαδικασία Fischer-Tropsch

Το αέριο σύνθεσης μπορεί να μετατραπεί και σε πιο σύνθετες ενώσεις, δηλαδή οργανικές ενώσεις της κατηγορίας  $C_{2+}$ . Βιομηχανικά, αυτό πραγματοποιείται με μία εγνωσμένη διαδικασία η οποία ονομάζεται διεργασία Fischer-Tropsch, οι απλοποιημένες εξισώσεις της οποίας φαίνονται στις ακόλουθες εξισώσεις:



Ο μηχανισμός των εξισώσεων 1.7 και 1.8 περιλαμβάνει τη διάσπαση της κύριας μοριακής δομής προς δημιουργία μονομερών και στη συνέχεια τον πολυμερισμό τους. Συνεπώς, τα προϊόντα της αντίδρασης Fischer-Tropsch μπορούν να αποτελούνται μέχρι και από εβδομήντα άνθρακες και αν αναβαθμιστούν δύνανται να αποτελέσουν υψηλής ποιότητας καύσιμα απαλλαγμένα από θείο, όπως επίσης λιπαντικά. [45–47]

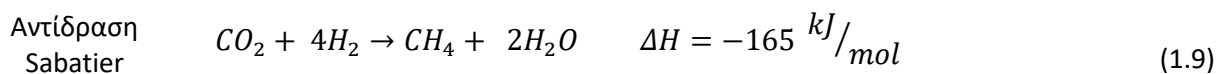
#### 1.3.4. Μεθανοποίηση του CO<sub>2</sub>

Το μεθάνιο είναι ένα ορυκτό καύσιμο το οποίο, αν και δεν είναι τοξικό για τον άνθρωπο, επιβαρύνει το περιβάλλον είτε με τις εκπομπές CO<sub>2</sub> που προκύπτουν κατά την καύση του είτε σαν ατμοσφαιρικό μεθάνιο. Οι μεγάλες ποσότητες CH<sub>4</sub> που βρίσκονται στο υπέδαφος το έχουν καταστήσει ως ένα από τα κυρίαρχα καύσιμα, καθώς αποτελεί το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου. Τα τέσσερα άτομα υδρογόνου που περιέχει ένα μόριο μεθανίου οδηγούν στην απελευθέρωση 55.7 kJ/g θερμότητας κατά την καύση του, το μεγαλύτερο ποσό ενέργειας που μπορεί να απελευθερώσει 1g ορυκτού πόρου κατά την καύση του [48].

Εκτός από την καύση, ωστόσο, το μεθάνιο καθίσταται πολύτιμο μέσο για χημικές αντιδράσεις όπως η αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό (steam reforming) για παραγωγή αερίου σύνθεσης ή η αλογόνωση του. Συνεπώς, αποτελεί μια χημική ένωση με πολλές εφαρμογές υψηλού οικονομικού ενδιαφέροντος, γεγονός που το καθιστά ένα από τα πιο χρήσιμα προϊόντα της υδρογόνωσης.

Αξίζει, επίσης, να αναφερθεί πως το παραγόμενο μεθάνιο είναι ένα καύσιμο με χαρακτηριστική ευελιξία καθώς οι εφαρμογές του ευνοούν τόσο σε οικιακό επίπεδο σαν καύσιμο, όπως και στον τομέα των μεταφορών αλλά και σε βιομηχανικό επίπεδο σαν χημικό ή σαν καύσιμο. Μερικά ακόμη χαρακτηριστικά που καθιστούν το μεθάνιο ιδανικό σαν προϊόν της υδρογόνωσης είναι η εύκολη αποθήκευσή του, καθώς υγροποιείται εύκολα και μπορεί να μετακινηθεί εύκολα με τη μορφή του LNG.

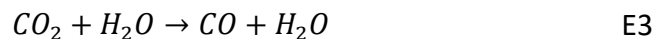
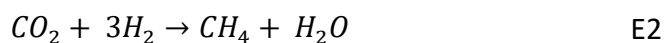
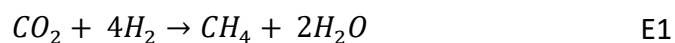
Οι Sabatier και Senderens το 1902 υπέδειξαν την αντίδραση που περιγράφει τη μεθανοποίηση του CO<sub>2</sub> (Εξίσωση 1.9).

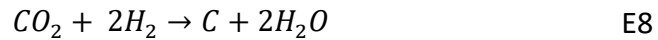
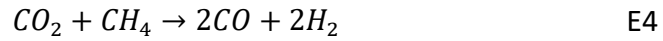


Υπάρχουν δυο προτεινόμενοι μηχανισμοί που περιγράφουν την παραγωγή μεθανίου κατά την υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα, οι οποίοι εξαρτώνται από την παρουσία του εκάστοτε καταλύτη [49]. Ο πρώτος μηχανισμός υποστηρίζει πως το μεθάνιο παράγεται απευθείας από το CO<sub>2</sub> όπως υποδεικνύεται στην Εξίσωση 1.9. Ο δεύτερος μηχανισμός που προτείνεται περιγράφει τη διάσπαση του CO<sub>2</sub> σε CO (Εξίσωση 1.5) και στη συνέχεια την υδρογόνωση του CO (Εξίσωση 1.6) προς παραγωγή μεθανίου. Αξίζει να σημειωθεί πως οι δυο επιμέρους αντιδράσεις του δεύτερου μηχανισμού συμβαίνουν ακαριαία στην αντίδραση. Αυτό σημαίνει πως το CO που παράγεται αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν της αντίδρασης το οποίο πολλές φορές δεν αντιδρά περαιτέρω με το H<sub>2</sub>, εμποδίζοντας την παραγωγή μεθανίου σαν τελικό προϊόν. Για να αποφευχθεί αυτό, η αντίδραση χρειάζεται να πραγματοποιείται βάσει των ιδανικών συνθηκών και καταλυτών που ευνοούν τη μεθανοποίηση του CO<sub>2</sub> και του CO.

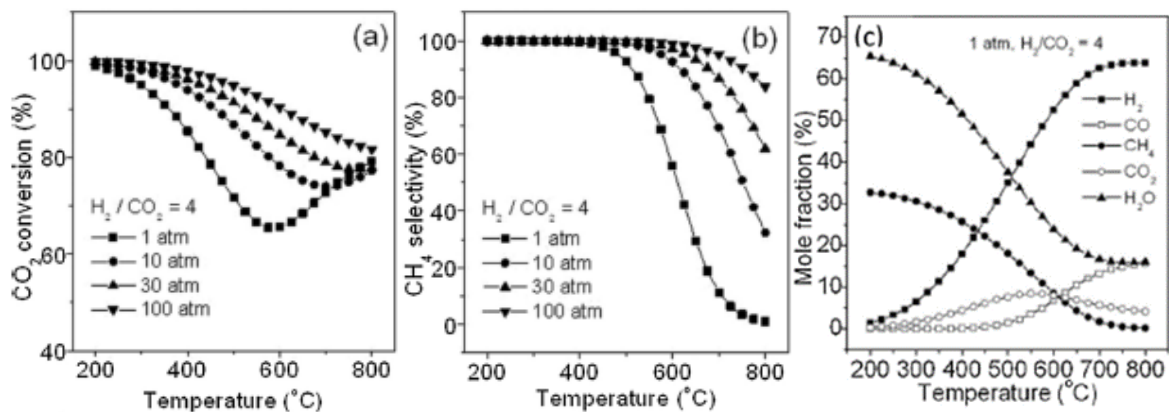
#### 1.3.4.1. Η θερμοδυναμική της αντίδρασης του Sabatier

Οι Lee et al, πρότειναν πως κατά τη διαδικασία της υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub> προς παραγωγή μεθανίου πραγματοποιούνται οι ακόλουθες επιμέρους αντιδράσεις, η επίδραση των οποίων στην μετατροπή του CO<sub>2</sub> και στην εκλεκτικότητά του ως προς το CH<sub>4</sub> θα αναλυθεί στη συνέχεια:





Η αντίδραση της μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub> είναι ισχυρά εξώθερμη και ευνοείται θερμοδυναμικά σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις. Το θερμοκρασιακό εύρος της εξαρτάται από την αντίστοιχη φάση της μεθανοποίησης. Συνεπώς, στην υγρή φάση λαμβάνει χώρα στους 40-70° C ενώ στην αέρια φάση, η οποία εξετάζεται στην παρούσα διπλωματική εργασία, πραγματοποιείται στους 200-450° C. Είναι προφανές πως η παραγωγή του μεθανίου ευνοείται στις αντιδράσεις E1 και E2, συνεπώς πρέπει να περιοριστεί η παραγωγή των προϊόντων των υπόλοιπων επιμέρους αντιδράσεων.



**Σχήμα 1. 1:** a) Η μετατροπή του CO<sub>2</sub> σε στοιχειομετρικές συνθήκες για εύρος πιέσεων 1-100 atm  
 b) Η εκλεκτικότητα του CO<sub>2</sub> ως προς CH<sub>4</sub> σε στοιχειομετρικές συνθήκες για εύρος πιέσεων 1-100 atm

Επίσης, η αύξηση της πίεσης οδηγεί στη μετατόπιση της αντίδρασης προς τα προϊόντα, λόγω της αρχής του Le Chatelier, εφόσον από τη στοιχειομετρία της Εξίσωσης 1.9 προκύπτει ότι 5 mol αντιδρώντων παράγουν 3 mol. Αντίστοιχα, η αύξηση της θερμοκρασίας έχει το αντίθετο

αποτέλεσμα, καθώς σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 450° C ευνοείται θερμοδυναμικά η RWGS (E3) που έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και τη μείωση της εκλεκτικότητας του διοξειδίου του άνθρακα ως προς το μεθάνιο. Όταν η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από τους 600° C αρχίζει να κυριαρχεί πλέον η RWGS αντί της αντίδρασης του Sabatier, φτάνοντας στη μέγιστη εκλεκτικότητα του CO<sub>2</sub> σε CO.[14, 50–52]

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η παραγωγή CH<sub>4</sub> αυξάνεται όσο αυξάνεται η αναλογία H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, με απαραίτητη προϋπόθεση να μην είναι μικρότερη της στοιχειομετρικής (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4) ώστε να αποφευχθεί η παραγωγή στοιχειακού άνθρακα. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί το συμπέρασμα των Jiajian et al. πως κατά την υδρογόνωση του CO<sub>2</sub> δεν παρατηρούνται επικαθήσεις άνθρακα επειδή η παρουσία ατμού αποτρέπει την παραγωγή του.

#### **1.3.4.2. Εφαρμογές της αντίδρασης Sabatier**

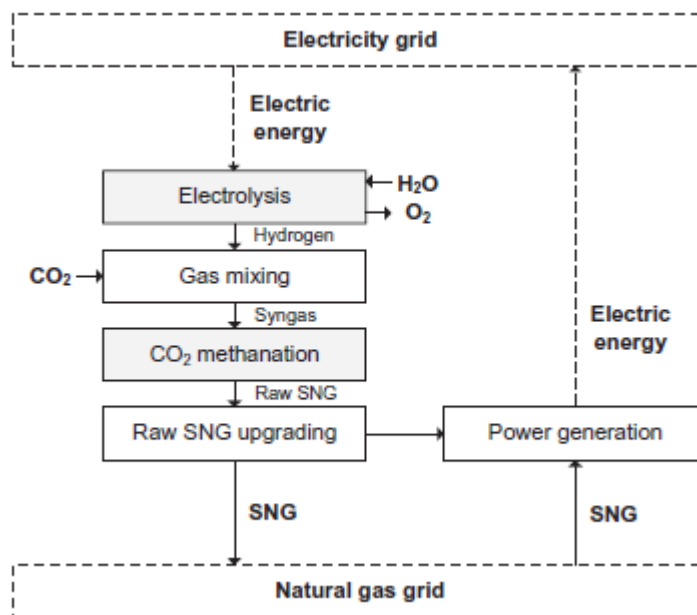
Η μεθανοποίηση του CO<sub>2</sub> βρίσκει και άλλες εφαρμογές εκτός από την ανανεώσιμη παραγωγή του CH<sub>4</sub>. Μια χρήσιμη εφαρμογή είναι η παραγωγή νερού στο διάστημα, αντιμετωπίζοντας την ανάγκη μεταφοράς του από τη Γη και μειώνοντας το βάρος των προμηθειών, όταν πρόκειται για επανδρωμένες αποστολές. Στο μέλλον, η σταθερότητα που εμφανίζει το μόριο του CH<sub>4</sub> αντί του H<sub>2</sub> στο διάστημα μπορεί να αποτελέσει τα θεμέλια για την τροφοδοσία των αποστολών σε άλλους πλανήτες [53].

Επιπλέον η αντίδραση του Sabatier μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μεθανίου μέσω της διαδικασίας Power-to-Methane (PtM). Η διαδικασία αυτή δεν αποτελεί μια καινούργια τεχνολογία, αν και οι εφαρμογές της σε μη πλοτικό στάδιο είναι περιορισμένες εξαιτίας του υψηλού κόστους της ηλεκτρόλυσης. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια παρουσιάζεται έντονο ενδιαφέρον γύρω από τη χρήση της τεχνολογίας αυτής σαν μέσο αξιοποίησης του δεσμευμένου CO<sub>2</sub>, ειδικά σε χώρες που η χρήση της ηλιακής και της αιολικής ενέργειας είναι κύριος παράγοντας της οικονομίας, όπως η Γερμανία, η Δανία, η Σουηδία και η Ολλανδία [54].

Η υδρογόνωση του CO<sub>2</sub> για την παραγωγή μεθανίου είναι η λύση που λύνει τρία επιμέρους προβλήματα αν συνδυαστεί με τη μέθοδο Power to Gas. Αρχικά, παράγεται μεθάνιο, το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου του οποίου τα αποθέματά αναμένεται να εξαντληθούν μέσα στις

επόμενες δεκαετίες, αλλάζοντας σημαντικά την παρούσα ενεργειακή κατάσταση. Επιπλέον, η πηγή του CO<sub>2</sub> δύναται να αποτελεί το δεσμευμένο CO<sub>2</sub> γεγονός που, σε συνδυασμό με το «πράσινο» υδρογόνο, καθιστά αποτελεσματική την αξιοποίησή του με σκοπό την αντιμετώπιση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου. Επίσης, η αξιοποίησή του δεν συνεπάγεται επιπλέον κόστος καθώς μπορεί να αξιοποιηθεί σαν καύσιμο της ίδιας της μονάδας ή και, κατόπιν αναβάθμισης, να διαμοιραστεί στο υπάρχον δίκτυο φυσικού αερίου [55,56]

Η παραγωγή μεθανίου μέσω της διαδικασίας Power to Gas διεξάγεται σε δυο επιμέρους στάδια. Αρχικά, παράγεται μέσω ανανεώσιμης ενέργειας H<sub>2</sub> από την ηλεκτρόλυση και αναμιγνύεται με το δεσμευμένο CO<sub>2</sub> σε ένα ρεύμα που οδηγείται στον αντιδραστήρα της μεθανοποίησης. Έπειτα, το μίγμα που παράγεται υφίσταται επεξεργασία για την απομάκρυνση των μορίων του νερού, τα οποία μειώνουν τη θερμογόνο του δύναμη σαν καύσιμο. Μετά από την απομάκρυνση του νερού, η μέλλουσα χρήση του θα καθορίσει την περαιτέρω επεξεργασία, καθώς είναι απαραίτητο να πληροί συγκεκριμένες προϋποθέσεις για την ενσωμάτωσή του στο υπάρχον δίκτυο [54, 57] .  
(Εικόνα 1.5)



Εικόνα 1. 5: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας Power to Gas [58]

Για την μέγιστη αξιοποίηση των δυνατοτήτων μιας μονάδας Power to Gas αξίζει να σημειωθεί πως το παραγόμενο αέριο θα μπορούσε να καλύψει τις ενεργειακές απαιτήσεις της μονάδας, αντλώντας συμπληρωματική ενέργεια από το δίκτυο όταν χρειαστεί [56]. Παράλληλα, το νερό που προκύπτει κατά τη μεθανοποίηση μπορεί να ανακυκλώνεται και να παρατίθεται προς ηλεκτρόλυση. Επίσης, καθώς η μεθανοποίηση του CO<sub>2</sub> είναι εντόνως εξώθερμη αντίδραση, η εκκλύμενη ενέργεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί με πολλές εφαρμογές αποθήκευσης της θερμικής ενέργειας [55, 58].

#### **1.4. Σκοπός εργασίας**

Η παρούσα διπλωματική εργασία στοχεύει στην ανάπτυξη αποδοτικών καταλυτικών συστημάτων για την υδρογόνωση του CO<sub>2</sub> με πράσινο ηλεκτρολυτικό υδρογόνο προς παραγωγή μεθανίου. Πιο συγκεκριμένα, για την διερεύνηση των καταλληλότερων καταλυτικών συστημάτων πραγματοποιήθηκαν πειράματα ώστε να διαπιστωθεί η επίδραση της φύσης της ενεργού φάσης υποστηριγμένων σε νανοράβδους οξειδίου του δημητρίου ως προς την μετατροπή του CO<sub>2</sub> και την εκλεκτικότητα που εμφανίζουν στην αντίδραση της μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub>. Τα μέταλλα μετάπτωσης Ni, Co, Fe, Cu αποτέλεσαν την ενεργό φάση του εκάστοτε δείγματος, όπου το καταλύτης Ni/CeO<sub>2</sub>-NR επέδειξε την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά. Στη συνέχεια, το Ni υποστηρίχθηκε σε φορέα εμπορικού CeO<sub>2</sub> και CeO<sub>2</sub>-NR για τη μελέτη της επίδραση της μορφολογίας του φορέα στην καταλυτική ενεργότητα των δειγμάτων. Έπειτα, κατασκευάστηκαν καταλύτες Ni με διαφορετική φόρτιση ενεργού φάσης ανά καταλύτη (X-NiCe, όπου X: ο ατομικός λόγος Ni/Ce), όπου μελετήθηκε πρώτα η βέλτιστη μέθοδος προεπεξεργασίας τους για την καλύτερη ενεργοποίηση του καταλύτη και έπειτα η ενεργότητα του εκάστοτε δείγματος. Τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας πραγματοποιήθηκαν στο εύρος των 200-450° C με στοιχειομετρική αναλογία H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> και ατμοσφαιρική πίεση.



## Ενότητα 2: Θεωρητικό Μέρος

### 2.1. Ετερογενής Κατάλυση

Η διαδικασία μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα σε χρήσιμα προϊόντα απαιτεί την αναγωγή του με έναν αναγωγικό παράγοντα, όπως το υδρογόνο. Ωστόσο, για να αναχθεί το μόριο του  $\text{CO}_2$  απαιτείται η πρόσληψη οκτώ ηλεκτρονίων, διαδικασία που παρουσιάζει περιορισμούς στην κινητική της αντίδρασης. Επιπλέον, για να επιτευχθεί η μεγαλύτερη δυνατή εκλεκτικότητα ως προς το μεθάνιο είναι απαραίτητο να αποφευχθούν οι υψηλές θερμοκρασίες που ευνοούν τη RWGS. Συνεπώς, για την διεκπεραίωση της υδρογόνωσης του  $\text{CO}_2$  με υψηλά ποσοστά μετατροπής και εκλεκτικότητας ως προς  $\text{CH}_4$  είναι απαραίτητη η θερμική κατάλυση.

### 2.2. Έννοια, μηχανισμοί και είδη της κατάλυσης

Κατά την πραγματοποίηση μιας χημικής αντίδρασης οι δεσμοί των αντιδρώντων σπάνε και σχηματίζονται εν τέλει νέες ενώσεις, τα προϊόντα. Εντούτοις, πολλές αντιδράσεις για να πραγματοποιηθούν προϋποθέτουν τη χρήση καταλύτη. Ο καταλύτης συμβάλλει στην αύξηση της ταχύτητας μιας αντίδρασης παρέχοντας ένα ενεργειακά ευνοϊκότερο μονοπάτι για την πραγματοποίηση της αντίδρασης, ελαττώνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης ( $E_a$ ). Αξίζει να σημειωθεί πως ο καταλύτης δεν επηρεάζει τη θερμοδυναμική μετατροπή της αντίδρασης, καθώς εξ ορισμού μετά το πέρας της αντίδρασης ο καταλύτης παραμένει αναλλοίωτος.

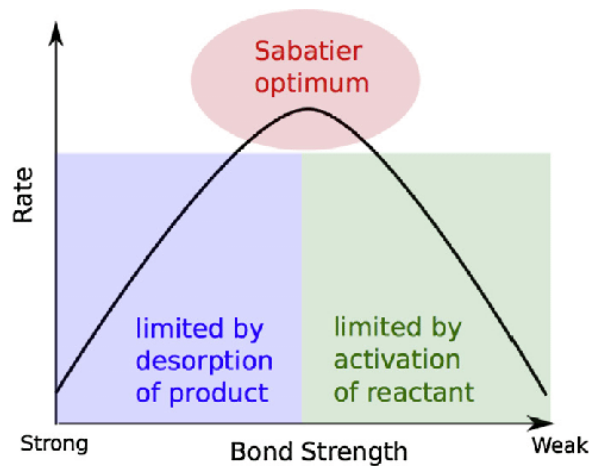
Οι μηχανισμοί της κατάλυσης αφορούν τη θεωρία των ενδιάμεσων προϊόντων και την θεωρία της προσρόφησης. Η θεωρία των ενδιάμεσων προϊόντων πραγματεύεται την αλλαγή του μηχανισμού της αντίδρασης, κατά την οποία παράγεται ένα ενδιάμεσο προϊόν κατά την αλληλεπίδραση του ενός αντιδρώντος με τον καταλύτη. Έπειτα, το ενδιάμεσο προϊόν αντιδρά με το δεύτερο αντιδρών για την παραγωγή των προϊόντων και την αναγέννηση του καταλύτη στην αρχική του μορφή, επιτυγχάνοντας χαμηλότερες ενέργειες ενεργοποίησης για κάθε επιμέρους στάδιο της κατάλυσης. Η θεωρία της προσρόφησης προτείνει τη διαδικασία κατά την οποία τα μόρια των αντιδρώντων προσροφώνται πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη, πραγματοποιείται λύση των δεσμών τους και εκ νέου δημιουργία δεσμών με τα ενεργά κέντρα του καταλύτη.

Επιπλέον, η κατάλυση χωρίζεται σε δυο κατηγορίες, ανάλογα με τις φάσεις των αντιδρώντων και του καταλύτη. Στην ομογενή κατάλυση τα αντιδρώντα και ο καταλύτης είναι στην ίδια φάση, συνήθως υγρή, ενώ στην ετερογενή κατάλυση βρίσκονται σε διαφορετική φάση, συνήθως τα αντιδρώντα είναι αέρια και η αντίδραση πραγματοποιείται με τη χρήση κάποιου καταλύτη σε στερεή μορφή. Τα πλεονεκτήματα της ομογενούς κατάλυσης είναι οι απαιτήσεις ηπιότερων συνθηκών αντί των ετερογενών αλλά και η επίτευξη μεγαλύτερης εκλεκτικότητας, αλλά το μίγμα των προϊόντων συμπεριλαμβάνει και τον καταλύτη που συνεπάγεται την ανάγκη διαχωρισμού. Όσον αφορά στην ετερογενή κατάλυση, δεν απαιτείται διαχωρισμός, όμως απαιτούνται μεγαλύτερες ποσότητες καταλύτη ή καταλυτών με ικανοποιητικά υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας ( $m^2/g_{cat}$ ) καθώς η κατάλυση λαμβάνει χώρα μόνο στα ενεργά κέντρα. Για τους παραπάνω λόγους, η ετερογενής κατάλυση ενδείκνυται για τις βιομηχανικές εφαρμογές.

### **2.2.1. Τα χαρακτηριστικά ενός καταλύτη**

#### **2.2.1.1. Η ρόφηση**

Η ρόφηση είναι η ικανότητα του καταλύτη να συγκρατήσει στα ενεργά κέντρα του τουλάχιστον ένα από τα αντιδρώντα, τα οποία διασπώνται και σχηματίζουν ισχυρούς χημικούς δεσμούς με τον καταλύτη (χημειορόφηση). Αυτό είναι το πρώτο βήμα για την ανάπτυξη των επιμέρους χημικών αντιδράσεων μέχρι την παραγωγή των επιθυμητών προϊόντων. Αφού παραχθεί το προϊόν τα ενεργά κέντρα απελευθερώνονται και είναι έτοιμα να προσροφήσουν ξανά τα αντιδρώντα για να επαναλάβουν την ίδια διαδικασία. Ωστόσο, η καταλυτική ικανότητα ενός στερεού υλικού για μία αντίδραση διέπεται από την ύπαρξη ενός βέλτιστου ροφητικού δυναμικού, σύμφωνα με την αρχή Sabatier, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.1.



**Εικόνα 2. 1:** Σχηματική απεικόνιση του βέλτιστου ροφητικού δυναμικού

#### 2.2.1.2. Ο χρόνος ζωής

Ο χρόνος ζωής του καταλύτη αφορά την περίοδο όπου η ενεργότητα και η εκλεκτικότητά του είναι σταθερές. Κάθε καταλύτης δύναται να παράγει συγκεκριμένη ποσότητα αντιδρώντων και στη συνέχεια απενεργοποιείται. Η απενεργοποίηση αυτή προκύπτει από την μείωση της ειδικής επιφάνειας του καταλύτη, διαδικασία που προκαλείται από τρεις πιθανές συνθήκες. Αρχικά, μπορεί κατά την αποσύνθεση των υδρογονανθράκων, λόγω χάρη κατά τη διάρκεια μιας διαδικασίας όπως η αναμόρφωση, να δημιουργείται ένα στρώμα άνθρακα πάνω από τον καταλύτη. Επίσης, μπορεί να δηλητηριαστούν τα ενεργά κέντρα του καταλύτη με το σχηματισμό σταθερών επιφανειακών ενώσεων που δε δρουν ως ενεργά κέντρα, γεγονός που προκύπτει συνηθέστερα στην ετερογενή κατάλυση, ή ακόμη και να συνενωθούν οι πόροι του σε πολύ υψηλές συνθήκες.

Με τους παραπάνω τρόπους εμποδίζεται η διαδικασία της ρόφησης και τα μόρια των αντιδρώντων δεν μπορούν να προσροφηθούν στα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Ωστόσο, η απενεργοποίηση του καταλύτη δεν είναι πάντα μόνιμη και δύναται, υπό περιπτώσεις, να αναστραφεί. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ο καταλύτης μπορεί να αναγεννηθεί κατά τη διάρκεια των ενδιάμεσων σταδίων μιας αντίδρασης ή, μεταξύ άλλων, να πραγματοποιηθεί απομάκρυνση των προσμίξεων του καταλύτη.

### 2.2.1.3. Η ενεργότητα και η εκλεκτικότητα

Η ενεργότητα και η εκλεκτικότητα του καταλύτη αποτελούν τις πιο σημαντικές επιμέρους ιδιότητές του και συχνά είναι η ειδοποιός διαφορά που μελετάται μεταξύ των καταλυτών. Η ενεργότητα αφορά την ικανότητα του καταλύτη να επηρεάσει τον ρυθμό της αντίδρασης. Όσο πιο υψηλή η ενεργότητα του καταλύτη, τόσο χαμηλότερη η απαιτούμενη θερμοκρασία για την παραγωγή προϊόντων. Αντίστοιχα, η εκλεκτικότητα ενός καταλύτη αναφέρεται στην τάση του να ευνοεί την παραγωγή συγκεκριμένων προϊόντων σε μεγάλες ποσότητες και είναι ο κυριότερος παράγοντας αξιολόγησης της καταλληλότητας ενός καταλύτη για μια αντίδραση με περισσότερα του ενός πιθανά προϊόντα, όπως η υδρογόνωση του CO<sub>2</sub> ή η διεργασία Fischer-Tropsch. Η ενεργότητα και η εκλεκτικότητα ενός καταλύτη εξαρτώνται από την ενεργό φάση, τον φορέα, τον προωθητή και τη μέθοδο σύνθεσης του καταλύτη. [59–61]

Η εκλεκτικότητα αποτελεί ένα κύριο ζήτημα στους ετερογενείς καταλύτες, καθώς πολλές αντιδράσεις δίνουν μίγματα προϊόντων τα οποία πρέπει στη συνέχεια να διαχωριστούν. Στην διαδικασία της μεθανίωσης του διοξειδίου του άνθρακα είναι καίρια η χρήση ενός καταλύτη που δεν θα ευνοεί την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα, μεθανόλης ή άλλων ενώσεων παρά μόνο μεθανίου. Η κατηγορία καταλυτών που ευνοούν τη μεθανοποίηση του CO<sub>2</sub> είναι εκείνη που βασίζεται σε μέταλλα μετάπτωσης όπως Ru, Rh, Pd, Ni, Co, καθώς το μέγεθος των σωματιδίων τους επηρεάζει σε υψηλό βαθμό την εκλεκτικότητα του καταλύτη [62]. Οι Lee et al. υποστηρίξαν την ακόλουθη σειρά ενεργότητας και εκλεκτικότητας για διάφορα μέταλλα μετάπτωσης:

Ενεργότητα: Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir

Εκλεκτικότητα: Pd > Pt > Ir > Ni > Rh > Co > Fe > Ru

Έχει παρατηρηθεί πως τα μέταλλα της ομάδας VIII, όπως Ni, Co, Ru, Rh εμφανίζουν έντονη καταλυτική ενεργότητα και έχουν αναλυθεί εκτενώς. Το Ru και Rh εμφανίζουν υψηλή ενεργότητα, αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και δεν δηλητηριάζονται εύκολα. Το παλλάδιο και ο λευκόχρυσος εμφανίζουν υψηλή εκλεκτικότητα, αλλά οδηγούν στην παραγωγή μεθανόλης και μονοξειδίου σαν παραπροϊόντα της αντίδρασης [63]. Αυτά τα τέσσερα τελευταία μέταλλα και το

Ir ανήκουν στην κατηγορία των ευγενών μετάλλων, συνεπώς δεν είναι διαθέσιμα σε μεγάλες ποσότητες και το υψηλό τους κόστος τα καθιστούν μη ιδανική επιλογή για βιομηχανική χρήση [64]. Από τα μέταλλα μετάπτωσης, το Ni και το Co παρουσιάζουν παρεμφερή συμπεριφορά ως προς την ενεργότητα και την εκλεκτικότητα, αλλά το Co έχει πολύ υψηλή τιμή [65], συνεπώς το Ni καθίσταται η ιδανικότερη επιλογή για την παραγωγή μεθανίου σε βιομηχανική κλίμακα.

### 2.2.2. Η δομή και η μορφολογία ενός καταλύτη

Στην ετερογενή κατάλυση η αντίδραση πραγματοποιείται πάνω στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη συνεπώς η σύνθεση και η δομή του πρέπει να καθορίζονται με βάση την επιθυμητή συμπεριφορά του. Καθώς η αντίδραση λαμβάνει χώρα μόνο στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, είναι απαραίτητη η διασπορά της ενεργού φάσης σε ένα σύστημα στήριξης, τον φορέα, ενός πορώδους υλικού που φέρει τη μέγιστη επιφάνεια επαφής. Στη μεθανοποίηση είθισται να χρησιμοποιούνται σύνθετοι καταλύτες όπου ο φορέας είναι ένα οξείδιο, ενώ μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ζεολίτες, ή ανθρακικά υλικά. Με αυτόν τον τρόπο οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ φορέα και μετάλλου ή η ενδεχόμενη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ του φορέα και της ενεργού φάσης συμβάλλουν στην καλύτερη απόδοση του καταλύτη [66]. Επιπλέον, η χρήση μεταλλικών κραμάτων αντί ενός μετάλλου έχει παρατηρηθεί πως μπορεί να αυξήσει την εκλεκτικότητα ενός καταλύτη σε μεγαλύτερο βαθμό από την περίσσεια  $H_2$  στα αντιδρώντα [67].

Οι καταλύτες που δεν υφίστανται κάποια σχετική επεξεργασία χαρακτηρίζονται από ανομοιόμορφη μορφολογία. Τα τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες που αναδεικνύουν την αξία των νανοκαταλυτών και υποστηρίζουν πως και η συγκεκριμένη μορφολογία επιδρά στη βελτίωση της εκλεκτικότητας του καταλύτη. Μέσω της νανοκατάλυσης υπάρχει πλέον η δυνατότητα παρασκευής υλικών με ταξινομημένη δομή πόρων, συγκεκριμένο μέγεθος πόρων και μεγάλη ειδική επιφάνεια [68]. Συνεπώς, με τη χρήση της συγκεκριμένης τεχνολογίας υλικά που δεν χαρακτηρίζονται ως πορώδη μπορούν να αποκτήσουν περισσότερους πόρους και να διευκολυνθεί η κατανομή της μεταλλικής φάσης, ιδιότητα που είναι πολύ χρήσιμη για μεγάλα φορτία μετάλλων [69]. Μέσω αυτής της διαδικασίας αυξάνεται περεταίρω η επιφάνεια του καταλύτη αλλά επηρεάζονται και οι υπόλοιπες ιδιότητες του νέου υλικού, που οδηγούν στην αύξηση της ενεργότητας και της εκλεκτικότητας του καταλύτη [70].

### 2.3. Το νικέλιο σαν ενεργός φάση

Το Ni είναι ένα μέταλλο μετάπτωσης που έχει τη δυνατότητα να δράσει ακόμα και ως απευθείας καταλύτης για την αντίδραση της μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub> χωρίς να χρειαστεί να υποστηριχθεί σε φορέα, εμφανίζοντας υψηλή εκλεκτικότητα ως προς CH<sub>4</sub> [71]. Το γεγονός ότι είναι ένα εύχρηστο μέταλλο, του οποίου η τιμή και διαθεσιμότητα δεν αποτελούν ανασταλτικούς παράγοντες, έχει καταστήσει το Ni το πιο διαδεδομένο μέταλλο για την κατάλυση της συγκεκριμένης αντίδρασης σε βιομηχανική κλίμακα, παρά την τάση του να οξειδώνεται και το γεγονός ότι δηλητηριάζεται εύκολα από το S. Ωστόσο, εάν η ενεργός φάση του Ni δεν υποστηρίζεται σε κάποιον φορέα δεν ευνοεί τη μεθανοποίηση σε χαμηλές θερμοκρασίες καθώς δεν επαρκεί για να καλύψει την υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης. Επιπλέον, σε θερμοκρασίες μικρότερες των 230° C ο καταλύτης μπορεί να δηλητηριαστεί καθώς το Ni αντιδρά με το CO παράγοντας Ni(CO)<sub>4</sub>. [72]

Αντιθέτως, η χρήση του σε υψηλές θερμοκρασίες δεν επιβαρύνει μόνο οικονομικά την αντίδραση, εξαιτίας των υψηλότερων ενεργειακών απαιτήσεων, αλλά και τη διάρκεια ζωής του καταλύτη. Σε θερμοκρασίες άνω των 500° C τα μόρια του νικελίου τείνουν να συσσωματώνονται μειώνοντας την ενεργό επιφάνεια του καταλύτη, συνεπώς και την ενεργότητά του [73]. Μια ακόμη παράμετρος που επηρεάζει την ενεργότητα του καταλύτη είναι η επικαθήσεις άνθρακα στα ενεργά κέντρα του, διαδικασία που ευνοείται με την αύξηση της θερμοκρασίας και την υποστοιχειομετρική παροχή H<sub>2</sub> [74].

Πολλές μελέτες έχουν διεξαχθεί για την εύρεση νέων μεθόδων που θα αντιμετωπίζουν τις ευαισθησίες του Ni σαν ενεργό φορέα, μειώνοντας στο μέγιστο βαθμό την έκταση ή/και την πραγματοποίηση των ανωτέρω φαινομένων. Είναι προτιμότερο ο καταλύτης να λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες για να αποφευχθεί η πραγματοποίηση της RWGS που θα μειώσει την εκλεκτικότητά του. Επιπλέον, η χρήση νανοσωματιδίων Ni στον φορέα αυξάνει την επιφάνεια του καταλύτη λόγω της μεγάλης διασποράς [75].

Πολλά πειράματα έδειξαν πως η συμπεριφορά του Ni αλλάζει ανάλογα με τον φορέα στον οποίο γίνεται η διασπορά του. Οι Weatherbee et al. μελέτησαν τον καταλύτη Ni/SiO<sub>2</sub> με 3% Ni και περιέγραψαν την αύξηση της ενεργότητας από 3.9% έως 11.2% στο διάστημα των 227-277° C.

Αντίστοιχα η εκλεκτικότητα ως προς CH<sub>4</sub> κυμάνθηκε από 70% έως 77% μέχρι τους 252° C και στη συνέχεια μειώθηκε πάλι στο 70% καθώς παράχθηκε μεγαλύτερη ποσότητα CO [76]. Οι Tada et al. μελέτησαν την καταλυτική συμπεριφορά των Ni/CeO<sub>2</sub>, Ni/MgO, Ni/TiO<sub>2</sub>, and Ni/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [77]. Παρατηρήθηκε πως ο φορέας CeO<sub>2</sub> εμφανίζει την υψηλότερη μετατροπή σε χαμηλότερη θερμοκρασία ενώ προσεγγίζει το θερμοδυναμικό μέγιστο στους 300° C. Όσον αφορά τη μετατροπή, ίδια συμπεριφορά έχουν οι υπόλοιποι φορείς με αυτόν του α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> να εμφανίζει υψηλότερο ποσοστό μετατροπής από τους άλλους δυο. Αντίστοιχα στην εκλεκτικότητα ως προς CH<sub>4</sub>, οι καταλύτες Ni/CeO<sub>2</sub> και Ni/TiO<sub>2</sub> εμφανίζουν σχεδόν 100% εκλεκτικότητα στους 250° C, ενώ ο καταλύτης Ni/MgO εμφανίζει εκλεκτικότητα 90% στους 450° C επιδεικνύοντας τη λιγότερο ενεργή και εκλεκτική συμπεριφορά. Στον Πίνακα 2.1. παρουσιάζονται περισσότεροι καταλύτες με ενεργό φάση νικελίου σε διάφορους φορείς για τη μεθανίωση του CO<sub>2</sub> σε ατμοσφαιρική πίεση και στοιχειομετρική αναλογία H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>.

**Πίνακας 2. 1:Καταλύτες Ni υποστηριγμένοι σε διάφορα οξείδια**

Καταλύτης	% wt. Ni	T(°C)	Μετατροπή CO <sub>2</sub> (%)	Εκλεκτικότητα προς CH <sub>4</sub> (%)	Αναφορά
Ni/SiO <sub>2</sub>	6.2	450	36.8	81.9	[67]
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	250	39	97	[78]
Ni/Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	5	350	71.5	98.5	[79]
Ni/Cao- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23	335	62	100	[80]
NiO-MgO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	290	40	96	[81]
Ni/CeO <sub>2</sub>	10	270	55	100	[82]
Ni/ZrO <sub>2</sub>	10	260	70	100	[82]

## 2.4. Το οξείδιο του δημητρίου σαν φορέας

Το Ce είναι ένα στοιχείο της οικογένειας των σπάνιων γαιών που είναι εύχρηστο και πολύ οικονομικό, χαρακτηριστικά που το καθιστούν ιδανικό υλικό για καταλύσεις εφαρμογών μεγάλης κλίμακας. Το CeO<sub>2</sub> μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο του και σαν καταλύτης, να αποτελέσει ενεργό φάση, φορέα, ή και μαζί με ένα άλλο μέταλλο να υποστηριχθούν σε ένα τρίτο οξείδιο [83]. Ωστόσο, η χρήση του σαν φορέας είναι η πιο συνηθισμένη στη βιομηχανία καθώς επηρεάζει έντονα τη διασπορά της ενεργού φάσης, αυξάνει τη θερμική σταθερότητα του καταλύτη, προάγει την αναγωγή και την οξείδωση των ευγενών μετάλλων, έχει τη δυνατότητα αποθήκευσης και απελευθέρωσης υδρογόνου και οξυγόνου και, τέλος, δημιουργεί κενά στην επιφάνεια του καταλύτη [84]. Επιπλέον, ο συνδυασμός του με μέταλλο μετάπτωσης είναι απαραίτητος για τη βελτίωση της συμπεριφοράς του ως καταλύτης στη μεθανοποίηση του CO<sub>2</sub>, καθώς για αυτή τη διαδικασία απαιτούνται πολλά άτομα υδρογόνου, στην διάσπαση των οποίων υστερεί σε σύγκριση με τα μέταλλα μετάπτωσης [85]. Επιπλέον, το οξείδιο του δημητρίου ευνοεί την αντίδραση του Sabatier επηρεάζοντας την προσρόφηση του CO στα ενεργά κέντρα του καταλύτη αλλά και λόγω των κενών θέσεων οξυγόνου που δημιουργεί [86]. Τέλος, ένα χαρακτηριστικό του CeO<sub>2</sub> που το διαφοροποιεί από τα υπόλοιπα οξείδια είναι η ιδιότητά του να μεταβαίνει από τον βαθμό οξείδωσης Ce<sup>3+</sup> σε Ce<sup>4+</sup> [87].

Εντούτοις, το εμπορικό CeO<sub>2</sub> έχει περιορισμένη καταλυτική ενεργότητα γι' αυτό έχουν διεξαχθεί πολλές έρευνες για την επίδραση της μορφολογίας του στα αποτελέσματα της κατάλυσης. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές νανοδομές της δημητριάς, ωστόσο οι πιο συνηθισμένες είναι οι νανοράβδοι, τα νανοοκτάγωνα και οι νανοκύβοι. Οι διαφορές στη μορφολογία προκύπτουν μέσω της συγκέντρωσης των κενών οξυγόνου σε κάθε μορφολογία, αναδεικνύοντας της νανοράβδους ως τη μορφολογία που ευνοεί περισσότερο την αναγωγή του CeO<sub>2</sub> [88], στις οποίες εμφανίζονται και περισσότερα κέντρα Ce<sup>3+</sup> [89].

Στον Πίνακα 2.2. παρουσιάζονται διάφοροι καταλύτες με φορέα το οξείδιο του δημητρίου. Αξίζει να σημειωθεί πως όταν το Ni αποτελεί την ενεργό φάση του CeO<sub>2</sub>, οι δεσμοί που δημιουργούνται είναι τόσο ισχυροί που προκαλούν υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα του καταλύτη, ιδιότητες



που δεν παρουσιάζονται στο Ni ή στο CeO<sub>2</sub> μεμονωμένα, καταδεικνύοντας τη συνέργεια των επιμέρους στοιχείων του καταλυτικού συστήματος [90].

**Πίνακας 2. 2:Καταλύτες διάφορων μετάλλων μετάπτωσης υποστηριγμένα σε CeO<sub>2</sub>**

Καταλύτης	T(°C)	Μετατροπή CO <sub>2</sub> (%)	Εκλεκτικότητα προς CH <sub>4</sub> (%)	Αναφορά
Ni/CeO <sub>2</sub>	360	90	~100	[91]
Ir/CeO <sub>2</sub>	300	8.8	88	[92]
Ni/SiCeO <sub>x</sub>	350	73	~100	[93]
Ru/ CeO <sub>2</sub> -NC	400	56.6	99	[88]
Ru/ CeO <sub>2</sub> -NR	400	77.9	99	[88]
Ru/ CeO <sub>2</sub> -NO	400	75.5	99	[88]
Ni/ CeO <sub>2</sub> -NR	250	23.2	97.6	[94]
Ni / CeO <sub>2</sub> -NC	250	10.2	95.2	[94]

### **Ενότητα 3: Πειραματικό μέρος**

Στην παρούσα ενότητα θα διεξαχθεί η περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την διεξαγωγή των αποτελεσμάτων, τα οποία θα παρουσιαστούν στην Ενότητα 4. Επιπλέον, η περιγραφή περιλαμβάνει την πειραματική διάταξη, τον αντιδραστήρα και το σύστημα ανάλυσης των προϊόντων που παρήχθησαν. Στη συνέχεια θα αναλυθεί, επίσης, η διαδικασία σύνθεσης των καταλυτών, όπως εκείνη πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας, παράλληλα με τις τεχνικές χαρακτηρισμού αυτών.

#### **3.1. Πειραματική Διάταξη**

Η διάταξη στην οποία διεξήχθησαν τα πειράματα απαρτίζεται από τέσσερα επιμέρους συστήματα που αφορούν το σύστημα τροφοδοσίας των αερίων που θα αποτελέσουν τα αντιδρώντα του πειράματος, το σύστημα του αντιδραστήρα στον οποίο θα λάβει χώρα η καταλυτική αντίδραση, το σύστημα θέρμανσης του συγκεκριμένου αντιδραστήρα καθώς και το σύστημα ανάλυσης των προϊόντων της υπό μελέτη αντίδρασης.

Το σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων αερίων αποτελείται από τρεις φιάλες αερίων υψηλής καθαρότητας (>99.99%) της εταιρείας Air Liquid Hellas. Τα συγκεκριμένα αέρια είναι CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> και He και περιέχονται σε φιάλες πίεσης των 200 bar με μανοεκτονωτή. Για τη ρύθμιση της απαιτούμενης ροής για τη διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν δύο ροόμετρα ανάμιξης, στην είσοδο και στην έξοδο των οποίων τοποθετήθηκαν βάνες αντεπιστροφής. Τέλος, το μίγμα των αντιδρώντων οδηγείται σε ροόμετρο φυσαλίδας για τη μέτρηση της ροής.

Το σύστημα θέρμανσης του αντιδραστήρα αποτελείται από έναν θερμορυθμιστή συνδεδεμένο με ένα θερμοστοιχείο που τοποθετείται στο ύψος της κλίνης του αντιδραστήρα, στο εσωτερικό του φούρνου. Ακολούθως, παρουσιάζονται τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά του θερμοστοιχείου.

Εύρος θερμοκρασίας λειτουργίας	0-1250° C
Σφάλμα μέτρησης	± 3° C, 0-400° C ± 0.75° C, 400-1250° C
Θερμοηλεκτρική ικανότητα	41 μV/K

Για την διεξαγωγή της αντίδρασης χρησιμοποιήθηκε ένας καταλυτικός αντιδραστήρας σε σχήμα U στερεάς κλίνης με διάμετρο  $D=10$  mm. Το υλικό κατασκευής του είναι χαλαζίας και η κλίνη υποστηρίζεται από ένα πορώδες φίλτρο χαλαζία. Πάνω στην κλίνη έχει τοποθετηθεί ένα λεπτό στρώμα από κόκκους χαλαζία ώστε να αποφευχθεί η εισχώρηση του καταλύτη στους πόρους της κλίνης. Η σύνδεση του αντιδραστήρα με την τροφοδοσία των αντιδρώντων αερίων και την τροφοδοσία του συστήματος ανάλυσης επιτυγχάνεται με τη χρήση μεταλλικών ενώσεων Ultratorr. Για την αποφυγή διαρροών χρησιμοποιήθηκαν τσιμούχες και σφιγκτήρες με σκοπό την καλύτερη στεγανοποίηση των συνδέσεων, ενώ ο έλεγχος των εν λόγω διαρροών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της φουσαλίδας.

Σε κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκε ποσότητα 200 mg καταλύτη, αραιωμένη με ίση ποσότητα αδρανούς  $\text{SiO}_2$  για επίτευξη κατάλληλου όγκου κλίνης. Η τροφοδοσία αποτελούνταν εξ ολοκλήρου από ρεύματα  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2$ , παροχών 20 mL/min και 80 mL/min, αντίστοιχα, διατηρώντας έτσι τη στοιχειομετρική αναλογία για την υπό μελέτη αντίδραση. Η συνολική μαζική ταχύτητα χώρου (Weight Hourly Space Velocity, WHSV) ήταν συνεπώς σταθερή και ίση με 30 L/(g<sub>cat</sub>·h). Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης.

Η ανάλυση του ρεύματος εξόδου του αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας. Το όργανο της ανάλυσης ήταν ο χρωματογράφος Shimadzu (GC-14B) ο οποίος διαθέτει δυο ανιχνευτές, τον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και τον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID). Οι χρωματογραφικές στήλες είναι η Porapak-N (PN) και η Molecular Sieve 5A (MS). Το μίγμα εισέρχεται στην εισαγωγή του χρωματογράφου και μεταφέρεται μέσω του φέροντος αερίου στις χρωματογραφικές στήλες. Ο διαχωρισμός γίνεται μέσω του πληρωτικού υλικού στο εσωτερικό της κάθε στήλης, το οποίο πρόκειται για έναν τύπο ρητίνης διαφορετικό για κάθε στήλη. Οι ρητίνες είναι αρκετά επιλεκτικές ως προς τα αέρια που δύνανται να προσροφήσουν και αναπτύξουν δυνάμεις, γεγονός που συμβάλλει στη διαδικασία διαχωρισμού των επιμέρους

αερίων του μίγματος. Η απομάκρυνση των αερίων από τις στήλες πραγματοποιείται καθώς το He, το φέρον αέριο του χρωματογράφου, συμπαρασύρει κάθε ξεχωριστό αέριο της στήλης σε διαφορετικό χρόνο, ανάλογα με την ισχύ των δυνάμεων που έχουν αναπτυχθεί μεταξύ του εκάστοτε αερίου και του πληρωτικού υλικού. Οι δυο στήλες είναι παράλληλα συνδεδεμένες και η διαδοχική εναλλαγή τους πραγματοποιείται με τη χρήση τετράοδης βαλβίδας. Σε σειριακή σύνδεση με τις χρωματογραφικές στήλες είναι δυο βαλβίδες αυτόματης δειγματοληψίας που βρίσκονται στο εσωτερικό του θαλάμου ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας. Στη συνέχεια πραγματοποιείται έκλυση των αερίων στους ανιχνευτές των χρωματογράφων, οι οποίοι διακρίνουν τη διαφορά θερμικής αγωγιμότητας μεταξύ του He και του νέου μίγματος (που αποτελείται από He και το εκάστοτε αέριο) και εμφανίζουν ένα ηλεκτρικό σήμα. Όλα τα συστατικά του μίγματος δύνανται να ανιχνευτούν μέσω του TCD, ενώ στον FID ανιχνεύονται μόνο οι ενώσεις που μπορούν να ιονιστούν, στην προκειμένη περίπτωση το μεθάνιο και τα ίχνη αιθανίου. Ο χρωματογράφος είναι συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή, στον οποίο, μέσω του λογισμικού Clarity, εμφανίζεται το σήμα που ολοκληρώνεται και κανονικοποιείται για την ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης των αερίων. Τέλος, ο χρωματογράφος συνδέεται επίσης με ροόμετρο φουσαλίδας για τη μέτρηση της ροής των προϊόντων.

### **3.2. Σύνθεση καταλυτών**

Για τη σύνθεση των καταλυτών έγινε χρήση της μεθόδου του υγρού εμποτισμού. Πιο συγκεκριμένα, ως φορείς χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια  $\text{CeO}_2$  διακριτής ραβδοειδούς μορφολογίας ( $\text{CeO}_2$ -NR, Nano-Rods) τα οποία είχαν προηγουμένως παρασκευαστεί με την υδροθερμική μέθοδο στο Πολυτεχνείο Κρήτης. Για την προσθήκη της ενεργού φάσης του Ni χρησιμοποιήθηκε εξαένυδρο νιτρικό νικέλιο ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), καθαρότητας >98.5%, Sigma Aldrich). Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε με σκοπό την παραγωγή καταλυτών διαφορετικής περιεκτικότητας σε Ni. Συγκεκριμένα, επιλέχθηκε η σύνθεση υλικών με διαφορετικούς ατομικούς λόγους  $X = \text{Ni}/\text{Ce}$ . Οι ατομικοί λόγοι που επιλέχθηκαν καθώς και το αντίστοιχο ονομαστικό ποσοστό κατά βάρος σε Ni των υλικών παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Για τα παρασκευασθέντα υλικά επιλέγεται η ονοματολογία με το γενικό συμβολισμό X-NiCe.

**Πίνακας 3. 1:Περιεκτικότητα % wt. Ni για κάθε αναλογία ατόμων Ni/Ce**

Δείγμα	Ατομικός λόγος Ni/Ce	Περιεκτικότητα %wt. Ni
0.10-NiCe	0.10	3.3%
0.25-NiCe	0.25	7.9%
0.50-NiCe	0.50	14.6%
1.00-NiCe	1.00	25.4%
1.50-NiCe	1.50	33.8%

Κατά τη διαδικασία της σύνθεσης, το μίγμα των πρόδρομων ενώσεων προέκυψε από την ανάμειξη των υδατικών διαλυμάτων  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CeO}_2\text{-NR}$ . Αναλυτικά η διαδικασία περιγράφεται ενδεικτικά για το δείγμα 0.50-NiCe. Στον Πίνακα 3.2. αναγράφονται οι απαιτούμενες ποσότητες στερεών συστατικών και δις απεσταγμένου νερού που απαιτούνται για κάθε δείγμα.

**Πίνακας 3. 2:Απαιτούμενες ποσότητες στερεών συστατικών και διαλύτη για τους υπό παρασκευή καταλύτες.**

Δείγμα	Διάλυμα φορέα		Διάλυμα Ενεργού Φάσης	
	$\text{CeO}_2\text{-NR}$ (gr)	$\text{H}_2\text{O}$ (ml)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (gr)	$\text{H}_2\text{O}$ (ml)
0.10-NiCe	1.711	17.10	0.289	5.7
0.25-NiCe	1.406	14.07	0.594	11.8
0.50-NiCe	1.084	10.84	0.916	18.3
1.00-NiCe	1.200	12.00	2.027	40.54
1.50-NiCe	1.200	12.00	3.041	60.82

Αρχικά, ζυγίζονται σε ζυγαριά ακριβείας τριών δεκαδικών ψηφίων 0.916 gr  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml, και διαλύονται με ικανή ποσότητα δις απεσταγμένου νερού, 18.3 ml. Επιλέχθηκε η προσθήκη νερού να πραγματοποιείται με την εμπειρική σχέση:  $V_{\text{H}_2\text{O}} \text{ (mL)} \sim 20 \cdot m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \text{ (gr)}$ . Όπως παρατηρείται στην Εικόνα 3.1., το

διάλυμα που προκύπτει έχει πράσινο χρώμα και παρά το γεγονός ότι η πρόδρομη ένωση είναι αρκετά υδατοδιαλυτή, τοποθετείται για λίγα δευτερόλεπτα σε μαγνητικό αναδευτήρα σε ήπια ανάδευση χωρίς θέρμανση για εξασφάλιση της πλήρους διάλυσης του άλατος. Στη συνέχεια, σε ένα δεύτερο ποτήρι ζέσεως των 250 ml προστίθενται 1.084 gr  $\text{CeO}_2\text{-NR}$  σε 10.84 ml δις απεσταγμένου νερού και αναδύονται στον μαγνητικό αναδευτήρα σε ήπια ανάδευση και θέρμανση. Για το διάλυμα του φορέα δημητριάς επιλέχθηκε η προσθήκη νερού να πραγματοποιείται με την εμπειρική σχέση:  $V_{\text{H}_2\text{O}} \text{ (mL)} \sim 10 \cdot m_{\text{CeO}_2} \text{ (gr)}$ . Το διάλυμα του φορέα, υπόλευκου χρώματος (Εικόνα 3.2), αν και δυσδιάλυτο, θεωρείται επαρκώς διαλυμένο μετά την πάροδο περίπου 5 λεπτών ώστε να προστεθεί και το υδατικό διάλυμα της ενεργού φάσης. Το νέο διάλυμα που προκύπτει έχει πράσινη απόχρωση (Εικόνα 3.3), ανάλογης έντασης με την περιεκτικότητα σε Ni. Η διαδικασία του υγρού εμποτισμού πραγματοποιείται υπό συνεχή μέτρια ανάδευση σε θερμοκρασία 60-70° C, μέχρις εξατμίσεως του διαλύτη και του σχηματισμού λάσπης (Εικόνα 3.4). Κατόπιν, το δείγμα τοποθετείται σε πυριαντήριο όπου και παραμένει για 12 ώρες σε σταθερή θερμοκρασία 90° C, με σκοπό την πλήρη απομάκρυνση του προστιθέμενου νερού. Έπειτα από τη διαδικασία ξήρανσης, το δείγμα αφαιρείται και ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, η εναπομένουσα σκόνη στο ποτήρι ζέσεως συλλέγεται με χρήση σπάτουλας από τα τοιχώματα και τον πάτο του ποτηριού ζέσεως, καθώς και από το μαγνητικό αναδευτήρα που χρησιμοποιήθηκε για την ανάδευση (Εικόνα 3.5). Το στερεό που προκύπτει τοποθετείται σε ειδική κάψα και υφίσταται πύρωση σε φούρνο υπό ατμόσφαιρα αέρα στους 500° C για 2h με ρυθμό ανόδου θερμοκρασίας 5° C/min κι επακόλουθη φυσική ψύξη εντός της διάταξης. Τέλος, το πυρωμένο δείγμα κονιορτοποιείται και αποθηκεύεται για περαιτέρω χρήση.

Αξίζει να σημειωθεί πως η επιλογή του εξαένυδρου νιτρικού νικελίου ως πρόδρομου άλατος έγινε με σκοπό την εύκολη απομάκρυνση των νιτρικών ανιόντων ούτως ώστε να προκύψει η ένωση  $\text{NiO/CeO}_2\text{-NR}$ . Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, κατά της διαδικασίας TGA (Thermogravimetric Analysis) παρατηρείται πως στους 450° C έχουν απομακρυνθεί όλα τα προαναφερθέντα μόρια και λόγω του περιβάλλοντος αέρα στους 500° C το Ni οξειδώνεται σε NiO. Συνεπώς, ο καταλύτης που προκύπτει μετά από αυτή τη διαδικασία συμβολίζεται ως  $\text{NiO/CeO}_2\text{-NR}$  [95]. Έπειτα κι από το στάδιο της πύρωσης, τα δείγματα έχουν υποστεί αναγωγή εντός της διατάξεως του αντιδραστήρα για 1h στους 400° C με 100%  $\text{H}_2$  (παροχής 40 mL/min) και

επακόλουθη ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου με ροή 15 mL/min He, ούτως ώστε να αναχθεί το οξειδωμένης μορφής νικέλιο και να προκύψουν τελικά οι επιθυμητοί καταλύτες σε μορφή Ni/CeO<sub>2</sub>-NR, οι οποίοι χαρακτηρίστηκαν με διάφορες μεθόδους.



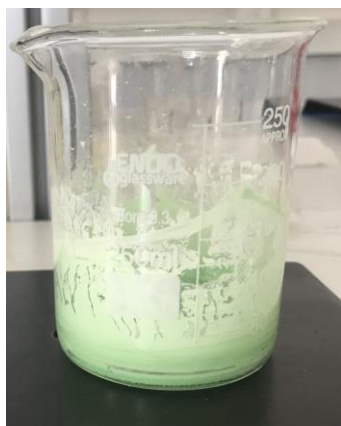
**Εικόνα 3. 1:** Διάλυμα ενεργού φάσης



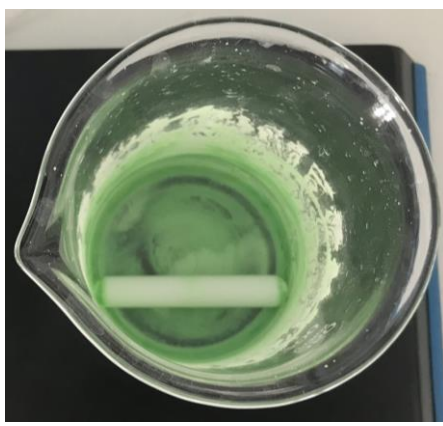
**Εικόνα 3. 2:** Διάλυμα φορέα



**Εικόνα 3. 3:** Μίγμα πρόδρομων πρόδρομων ενώσεων



**Εικόνα 3. 4:** Σχηματισμός λάσπης του μίγματος των πρόδρομων ενώσεων



**Εικόνα 3. 5:** Συλλογή εναπομένουσας σκόνης κατόπιν εξάτμισης του νερού

Theoretical Wt. Loss		Extended Run			
Loss of	% Wt. loss	Temp., ° C.	Time <sup>c</sup>		% Wt. loss
			Hr.	Min.	
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^b$					
$\text{H}_2\text{O}$	6.2	20-100	0	46	3.3
$2\text{H}_2\text{O}$	12.4	100-150	1	50	9.3
$3\text{H}_2\text{O}$	18.6	150-200	5	5	24.6
$4\text{H}_2\text{O}$	24.8	200	11	40	28.8
$5\text{H}_2\text{O}$	31.0	200-210	12	30	29.5
$6\text{H}_2\text{O}$	37.2	210	23	47	42.1
$6\text{H}_2\text{O}, 2\text{N}, 5\text{O}^c$	74.3	210-220	23	52	42.1
		220	24	37	42.1
		220-250	24	41	42.2
		250	26	38	42.4
		250-300	26	47	42.4
		300	49	17	71.9
		300-350	49	26	71.9
		350	54	51	73.1
		350-400	55	0	73.1
		400	57	24	73.3
		400-450	57	33	73.3
		450	77	36	74.2

Εικόνα 3. 6:Θερμοβαρυντική Ανάλυση του  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [94]

### 3.3. Μέθοδοι χαρακτηρισμού καταλυτών

Παρακάτω περιγράφονται συνοπτικά οι πειραματικές συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα φυσικοχημικού, δομικού και μορφολογικού χαρακτηρισμού των υπό μελέτη υλικών.

#### 3.3.1. Προσδιορισμός ειδική επιφάνειας (μέθοδος BET)

Η μέθοδος BET χρησιμοποιείται για τη μελέτη των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των υπό μελέτη καταλυτών. Πιο συγκεκριμένα μέσω αυτής της μεθόδου καθορίζεται το μέγεθος των πόρων και η ειδική επιφάνεια του καταλύτη, μέγεθος που αναλογεί στη συνολική επιφάνεια του καταλύτη ανά μονάδα βάρους ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) [59]. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο προσρόφησης  $\text{N}_2$  στους  $-196^\circ \text{C}$  σε μια συσκευή Quantachrome Nova 4200e, αφού το εκάστοτε δείγμα υπέστη απαερίωση στους  $300^\circ \text{C}$  για έξι ώρες υπό συνθήκες κενού. Η ειδική επιφάνεια υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση BET, ενώ η μέση διάμετρος των πόρων υπολογίστηκε με τη μέθοδο BJH.



### 3.3.2. Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD)

Μέσω της μεθόδου XRD δίνεται η δυνατότητα εξέτασης της συμμετρίας των κρυστάλλων και η ερμηνεία της δομής τους. Ο χαρακτηρισμός διεξήχθη σε ένα περιθλασίμετρο PANalytical X'Pert MPD εξοπλισμένο με έναν ανιχνευτή X'Celerator και έναν δευτερεύοντα μονοχρωματιστή που λειτουργεί στα 50 kV και 40 ma. Οι ακτίνες Χ προκύπτουν από λυχνία Cu με μήκος κύματος ακτινοβολίας  $\lambda=0.15418$  nm. Το όργανο είναι συνδεδεμένο σε Η/Υ όπου εμφανίζει τα φάσματα με τη χρήση του λογισμικού "PowderCell". Το μέγεθος των κρυσταλλιτών υπολογίστηκε μέσω της γραφικής παράστασης των Williamson-Hall.

### 3.4. Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας

Για την διαπίστωση της καταλυτικής ενεργότητας των πειραμάτων η διαδικασία χωρίστηκε σε δυο φάσεις. Ο σκοπός της πρώτης φάσης ήταν ο καθορισμός της ιδανικής μεθόδου προεπεξεργασίας του καταλύτη για την επίτευξη της μέγιστης ενεργότητας. Τα πειράματα της πρώτης φάσης διεξήχθησαν με τη χρήση του δείγματος 0.25-NiCe για όλα τα σενάρια προεπεξεργασίας.

Μετά τον καθορισμό της κατάλληλης μεθόδου προεπεξεργασίας του καυσίμου, η δεύτερη φάση των πειραμάτων αφορά την εύρεση του κατάλληλου "loading effect", δηλαδή της κατάλληλης ατομικής αναλογίας Ni/Ce στον καταλύτη για την επίτευξη της ταχύτερης μέγιστης μετατροπής και εκλεκτικότητας.

Αξίζει να σημειωθεί πως κατά την αντίδραση του Sabatier παράγεται  $H_2O$  με τη μορφή υδρατμών. Καθώς η ποσοτικοποίηση των αντιδρώντων διεξάγεται με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας, η απομάκρυνση των υδρατμών πραγματοποιείται με τη χρήση ψυχρής παγίδας μέσα σε λουτρό νερού με σκοπό τη συμπύκνωσή τους.

Ο υπολογισμός της μετατροπής του  $CO_2$  και της εκλεκτικότητάς του ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης του Sabatier,  $CH_4$  και  $CO$ , πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των εξισώσεων 1.10 - 1.12.

Μετατροπή CO<sub>2</sub> (%)  $X_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CH}_4]_{\text{out}} + [\text{CO}]_{\text{out}}}{[\text{CO}_2]_{\text{out}} + [\text{CH}_4]_{\text{out}} + [\text{CO}]_{\text{out}}} \cdot 100$  (1.10)

Εκλεκτικότητα CO<sub>2</sub> ως προς CH<sub>4</sub> (%)  $S_{\text{CH}_4} = \frac{[\text{CH}_4]_{\text{out}}}{[\text{CO}]_{\text{out}} + [\text{CH}_4]_{\text{out}}} \cdot 100$  (1.11)

Εκλεκτικότητα CO<sub>2</sub> ως προς CO (%)  $S_{\text{CO}} = \frac{[\text{CO}]_{\text{out}}}{[\text{CO}]_{\text{out}} + [\text{CH}_4]_{\text{out}}} \cdot 100$  (1.12)

Όπου οι όροι [CO<sub>2</sub>]<sub>out</sub>, [CO]<sub>out</sub> και [CH<sub>4</sub>]<sub>out</sub> αφορούν τις συγκεντρώσεις των CO<sub>2</sub>, CO και CH<sub>4</sub>, αντίστοιχα, στην έξοδο του αντιδραστήρα. Στους παραπάνω υπολογισμούς δεν συμπεριλαμβάνονται τα ίχνη αιθανίου που προέκυψαν, παρά μόνο τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης.

## Ενότητα 4: Αποτελέσματα πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας και συζήτηση

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας που διεξήχθησαν για τη μελέτη διαφορετικών παραμέτρων, όπως η ενεργός φάση, η μορφολογία του φορέα, η μέθοδος προεπεξεργασίας του καταλύτη και το “loading effect”, που επηρεάζουν την υδρογόνωση του CO<sub>2</sub> προς παραγωγή μεθανίου. Στο τέλος, παρουσιάζονται οι χαρακτηρισμοί των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των παρασκευασθέντων δειγμάτων.

### 4.1. Αποτελέσματα καταλυτικής ενεργότητας

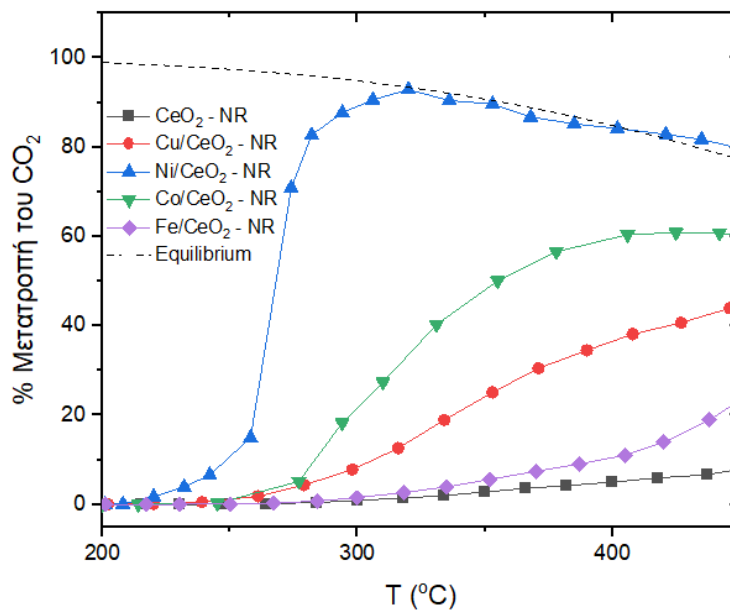
Τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας διεξήχθησαν, όπως αναφέρεται και στην Ενότητα 3.1., σε στοιχειομετρική αναλογία H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> και ατμοσφαιρική πίεση, στη θερμοκρασιακή περιοχή των 200-450° C και αφορούν την υδρογόνωση του CO<sub>2</sub> προς παραγωγή CH<sub>4</sub>. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την αέρια χρωματογραφία μεταφράστηκαν ως η μετατροπή του CO<sub>2</sub> και η εκλεκτικότητα ως προς CH<sub>4</sub>, με τη χρήση των τύπων της Ενότητας 3.4. Αξίζει να σημειωθεί πως τα αέρια CH<sub>4</sub> και CO θεωρούνται τα μόνα προϊόντα της αντίδρασης.

#### 4.1.1. Η επίδραση της ενεργού φάσης

Για τη μελέτη της επίδρασης της ενεργού φάσης μελετήθηκαν τα μέταλλα μετάπτωσης Ni, Co, Fe, Cu σε φορέα νανοράβδων δημητρίας ενώ χρησιμοποιήθηκε και ο ίδιος φορέας χωρίς κανένα μέταλλο υποστηριγμένο σε αυτόν. Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται η μετατροπή του CO<sub>2</sub> για τον εκάστοτε καταλύτη.

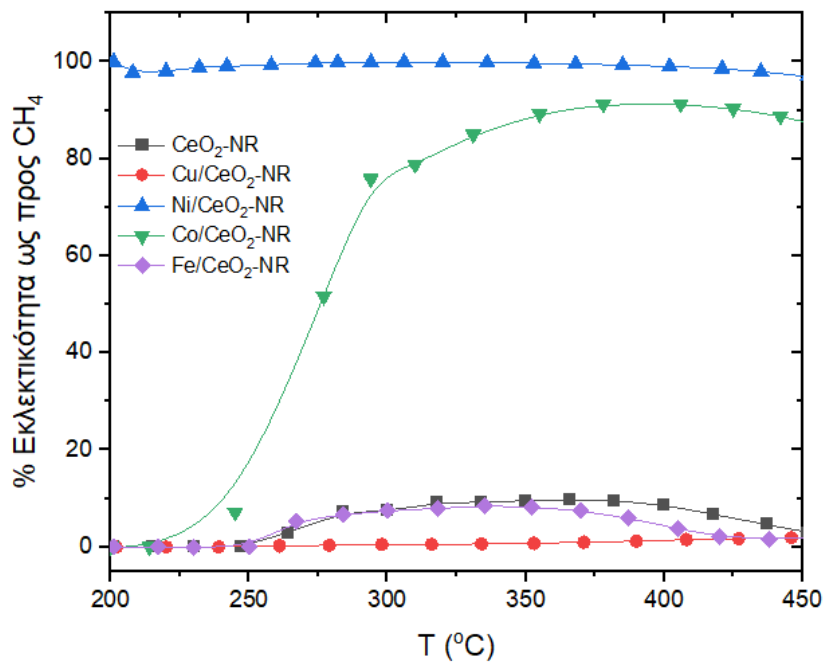
Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία πως η αύξηση της θερμοκρασίας επηρεάζει την συμπεριφορά ενός καταλύτη [60], συνεπώς, όπως παρατηρείται από το Σχήμα 4.1, με την αύξηση της θερμοκρασίας ευνοείται η ενεργότητα των δειγμάτων για τη συγκεκριμένη αντίδραση. Επιπλέον, η ενσωμάτωση της μεταλλικής φάσης (Ni, Co, Fe, Cu) στον φορέα CeO<sub>2</sub>-NR επιδρά σημαντικά στην απόδοση του καταλύτη. Ο καθαρός φορέας CeO<sub>2</sub>-NR φαίνεται πως δεν επιδρά στη μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα μέχρι τους 300° C, ενώ παρά την αύξηση της θερμοκρασίας δεν αυξάνεται

το ποσοστό της μετατροπής πάνω από 10%. Όσον αφορά στην επίδραση των μετάλλων, η κάθε ενεργός φάση παρουσιάζει μια διαφορετική συμπεριφορά με την άνοδο της θερμοκρασίας. Το υψηλότερο ποσοστό μετατροπής του CO<sub>2</sub> προκύπτει από την επίδραση του Νί στον φορέα της δημητρίας (CeO<sub>2</sub>-NR). Ο συγκεκριμένος καταλύτης υπερέρχει των υπολοίπων καθώς ήδη από τους 250° C εμφανίζει 10% μετατροπή, η οποία αυξάνεται εκθετικά ως τους 300° με 90% μετατροπή. Ωστόσο, στη συνέχεια με την άνοδο της θερμοκρασίας το ποσοστό μετατροπής μειώνεται γραμμικά ως το 80% στους 450° C σε πλήρη συμφωνία με το θερμοδυναμικό μέγιστο. Οι καταλύτες Co/CeO<sub>2</sub>-NR και Cu/CeO<sub>2</sub>-NR εμφανίζουν παρόμοια, σχεδόν μηδενική, μετατροπή μέχρι τους 260°, ενώ στη συνέχεια η μετατροπή του CO<sub>2</sub> που επιτυγχάνεται με τον καταλύτη Co/CeO<sub>2</sub>-NR αυξάνεται με μεγαλύτερο ρυθμό και επιτυγχάνει μέγιστη μετατροπή (60%) στους 450° C, σε αντίθεση με την αντίστοιχη τιμή 45% που παρουσιάζει ο καταλύτης Cu/CeO<sub>2</sub>-NR στην ίδια θερμοκρασία. Τέλος, τη χαμηλότερη καταλυτική ενεργότητα παρουσιάζει ο καταλύτης Fe/CeO<sub>2</sub> - NR ο οποίος εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά με τον φορέα CeO<sub>2</sub>-NR, μετατρέποντας το CO<sub>2</sub> κατά 25% στους 450° C. Συνοψίζοντας, η φθίνουσα συμπεριφορά απόδοσης της μετατροπής του CO<sub>2</sub> είναι:



**Σχήμα 4.1:** Ποσοστό μετατροπής του CO<sub>2</sub> για τα δείγματα CeO<sub>2</sub>-NR, Ni/CeO<sub>2</sub>-NR, Co/CeO<sub>2</sub>-NR, Fe/CeO<sub>2</sub>-NR, Cu/CeO<sub>2</sub>-NR

Στα Σχήμα 4.2 παρουσιάζεται η εκλεκτικότητα των παραπάνω καταλυτών ως προς CH<sub>4</sub>. Όπως παρατηρείται, οι καταλύτες Fe/CeO<sub>2</sub>-NR, Cu/CeO<sub>2</sub>-NR και CeO<sub>2</sub>-NR ευνοούν την RWGS αντίδραση, παρουσιάζοντας υψηλή εκλεκτικότητα ως προς CO. Αντίθετα, ο καταλύτης Co/CeO<sub>2</sub>-NR ευνοεί την παραγωγή CH<sub>4</sub> έως 90%, ενώ ο Ni/CeO<sub>2</sub>-NR εμφανίζει 100% εκλεκτικότητα ως προς CH<sub>4</sub> σε όλες τις θερμοκρασίες που λαμβάνει χώρα η αντίδραση.



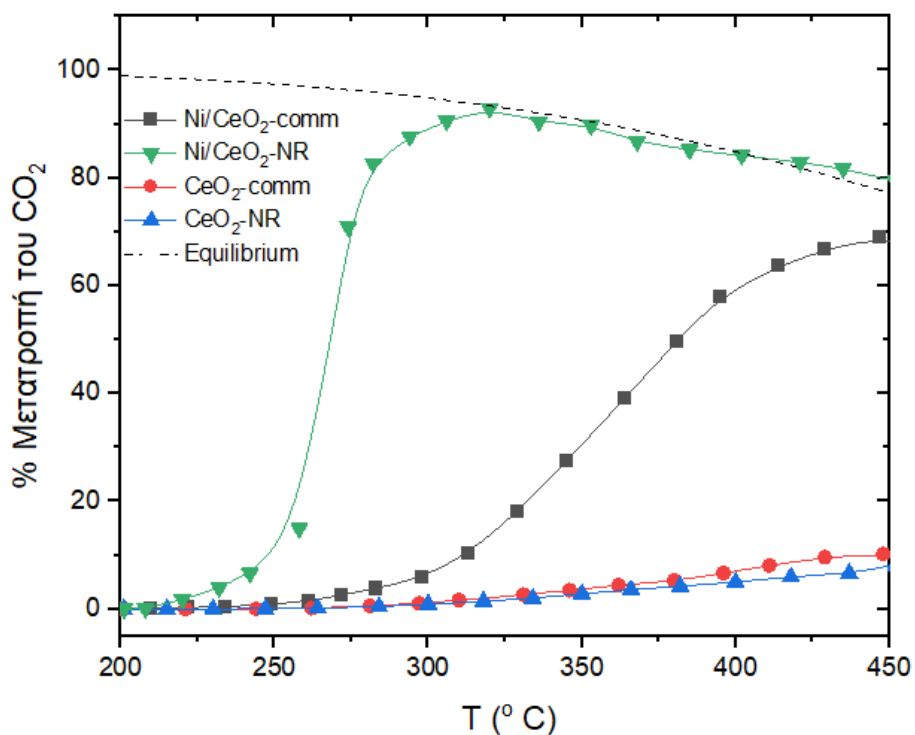
**Σχήμα 4.2: Εκλεκτικότητα ως προς CH<sub>4</sub> για τα δείγματα CeO<sub>2</sub>-NR, Ni/CeO<sub>2</sub>-NR, Co/CeO<sub>2</sub>-NR, Fe/CeO<sub>2</sub>-NR, Cu/CeO<sub>2</sub>-NR**

Από την καταλυτική συμπεριφορά που μελετήθηκε παραπάνω, εξάγεται το συμπέρασμα πως είναι αναγκαία η ενσωμάτωση μιας μεταλλικής ενεργού φάσης στον φορέα CeO<sub>2</sub>-NR. Η υπεροχή του Ni φαίνεται μεταξύ των υπολοίπων ενεργών φάσεων, όχι μόνο στην εκλεκτικότητα ως προς μεθάνιο αλλά και στην ενεργότητα, επειδή σε όλες τις άλλες μεταλλικές φάσεις, σε θερμοκρασία μικρότερη των 270° C, ο καταλύτης ήταν ανενεργός. Η παραπάνω συμπεριφορά είναι δυνατό να ερμηνευθεί στο πλαίσιο των διαφορετικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ νικελίου και φορέα συγκριτικά με τα υπόλοιπα εξετασθέντα μέταλλα μετάπτωσης. Συγκεκριμένα αποδίδεται στην τάση του νικελίου να διαχωρίζει τα μόρια H<sub>2</sub> σε άτομα H στην επιφάνεια του καταλύτη (spillover),

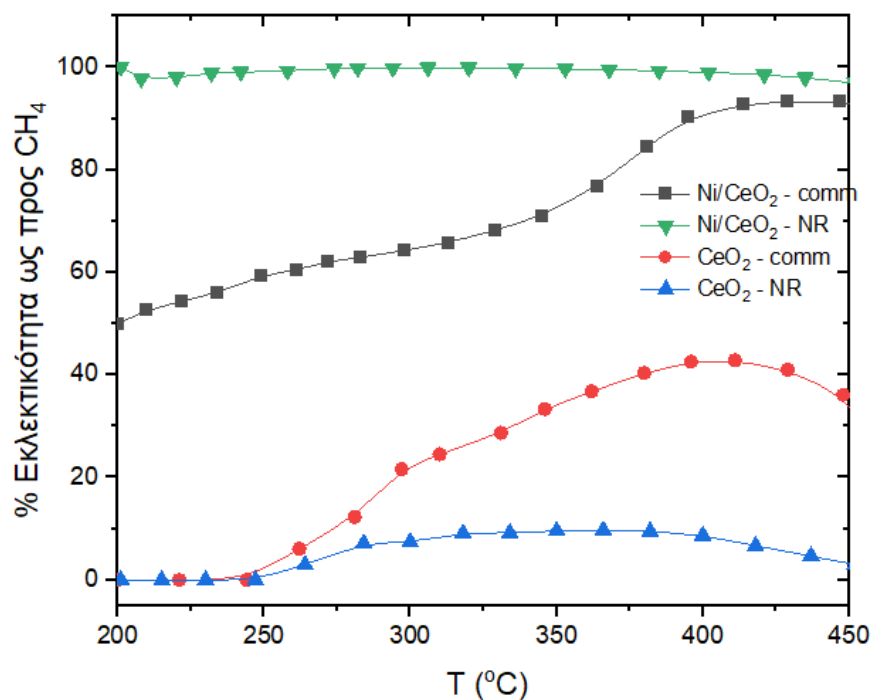
τα οποία υδρογονώνουν τα μόρια του CO<sub>2</sub> που προσροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη παράγοντας μεθάνιο [96].

#### 4.1.2. Επίδραση της μορφολογίας του φορέα

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της μορφολογίας του φορέα για το μέταλλο Ni, που επέδειξε την υψηλότερη μετατροπή του CO<sub>2</sub> και 100% εκλεκτικότητα ως προς CH<sub>4</sub>. Για να παρατηρηθεί η συμβολή αυτής της παραμέτρου στην κατάλυση, ως φορείς του Ni χρησιμοποιήθηκαν οι νανοράβδοι του οξειδίου του δημητρίου (CeO<sub>2</sub>-NR) και το εμπορικό οξείδιο του δημητρίου (CeO<sub>2</sub>-comm). Στο Σχήμα 4.3 παρατηρείται το ποσοστό μετατροπής του CO<sub>2</sub> και στο Σχήμα 4.4 η εκλεκτικότητα ως προς CH<sub>4</sub> για τις δυο διαφορετικές μορφολογίες.



Σχήμα 4.3: Ποσοστό μετατροπής του CO<sub>2</sub> για τα δείγματα Ni/CeO<sub>2</sub>-NR και Ni/CeO<sub>2</sub>-comm



**Σχήμα 4.4.: Εκλεκτικότητα ως προς CH<sub>4</sub> για τα δείγματα Ni/CeO<sub>2</sub>-NR και Ni/CeO<sub>2</sub>-comm**

Όπως παρατηρείται, η μορφολογία δεν επιδρά στην ενεργότητα των σκέτων φορέων CeO<sub>2</sub>-NR και CeO<sub>2</sub>-comm, καθώς εμφανίζουν την ίδια συμπεριφορά και το ίδιο χαμηλό ποσοστό μετατροπής 6% και 8% αντίστοιχα, στους 400° C. Στο Σχήμα 4.4. παρατηρείται πως ο καθαρός φορέας CeO<sub>2</sub> είναι περισσότερο εκλεκτικός ως προς το CO, ειδικά στις χαμηλές θερμοκρασίες όπου δεν ευνοείται ιδιαίτερα η RWGS [52]. Ωστόσο, ο εμπορικός φορέας ευνοεί περισσότερο την παραγωγή CO από τις νανοράβδους μετά τους 250° C. Πιο συγκεκριμένα τα προϊόντα της κατάλυσης με τον καθαρό φορέα CeO<sub>2</sub>-NR αποτελούνταν από 90% CO και 10% CH<sub>4</sub>, ενώ τα προϊόντα με τη χρήση του CeO<sub>2</sub>-comm ήταν 60% CO και 40% CH<sub>4</sub>. Τα αποτελέσματα αυτά αποδεικνύουν πως η χρήση του συγκεκριμένου οξειδίου δεν ευνοεί ιδιαίτερα τη μεθανοποίηση του CO<sub>2</sub> ακόμη και με τη μεταβολή της μορφολογίας του, καθώς οι διάφορες νανοδομές της δημητριάς, συμπεριλαμβανομένων των ράβδων, ευνοούν την RWGS αντίδραση [97]. Αντίθετα, η συγκεκριμένη συμπεριφορά αλλάζει όταν υποστηριχθεί μια ενεργός φάση, όπως αυτή του Ni, στους φορείς. Η επίδραση του Ni στον εμπορικό φορέα δημητριάς αυξάνει σχεδόν γραμμικά την μετατροπή του CO<sub>2</sub> από το 6% ως το 60% στη θερμική περιοχή των 300-450° C. Αυτό προκύπτει

επειδή τα ενεργά κέντρα που δημιουργούνται από τη συνέργεια μιας μεταλλικής φάσης με έναν ενεργό φορέα, όπως η δημητρία, είναι πολύ πιο ενεργά από αυτά του σκέτου Ni ή του καθαρού CeO<sub>2</sub> [98], [99]. Επιπλέον, με την προσθήκη του Ni στον εμπορικό φορέα, αυξάνεται και η εκλεκτικότητα του καταλύτη ως προς CH<sub>4</sub>, πλησιάζοντας μέχρι το 90% στους 450° C. Παρόλα αυτά, αυτό το δείγμα δεν υπερσχύει του Ni/CeO<sub>2</sub>-NR το οποίο, όπως περιγράφηκε και στην προηγούμενη ενότητα, ευνοεί την αντίδραση σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία, εμφανίζει το υψηλότερο ποσοστό μετατροπής στους 300° C αλλά και 100% εκλεκτικότητα ως προς CH<sub>4</sub> σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος της αντίδρασης.

Συνεπώς, από τα πειράματα που αναλύθηκαν παραπάνω συμπεραίνεται πως η χρήση του Ni ως ενεργός φάση του καταλύτη, αλλά και η μορφολογία των νανοράβδων είναι ουσιαστικής σημασίας για τη μεθανοποίηση του CO<sub>2</sub>, συνιστώντας έναν καταλύτη εξαιρετικά εκλεκτικό ως προς το μεθάνιο με υψηλή ενεργότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην υψηλή αναγωγιμότητα και την κινητικότητα των μορίων του οξυγόνου που προσφέρουν οι νανοράβδοι δημητρίας [100].

#### **4.2. Περεταίρω διερεύνηση του καταλύτη Ni/CeO<sub>2</sub>-NR**

Από τα αποτελέσματα των προηγούμενων πειραμάτων αποδεικνύεται πως ο καταλύτης Ni/CeO<sub>2</sub>-NR εμφανίζει την υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα καθώς μειώνει τόσο την ενέργεια ενεργοποίησης της μεθανοποίησης του CO<sub>2</sub>, ώστε τα προϊόντα να δύνανται να παραχθούν σε χαμηλή θερμοκρασία, φτάνοντας κοντά στο θερμοδυναμικό μέγιστο στους 230° C χωρίς την παραγωγή παραπροϊόντων (πχ. CO). Η καταλυτική συμπεριφορά του Ni/CeO<sub>2</sub>-NR, όπως αναλύθηκε και προηγουμένως, οφείλεται στην ισχυρή αλληλεπίδραση του Ni με τον συγκεκριμένο φορέα που οδηγεί στην ενίσχυση της αναγωγιμότητας του CO<sub>2</sub> σε μεθάνιο. Με σκοπό την περεταίρω διερεύνηση του συγκεκριμένου καταλύτη, κατασκευάστηκαν τα δείγματα X-NiCe με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 3.2, όπου μελετήθηκε η κατάλληλη μέθοδος προεπεξεργασίας των δειγμάτων και στη συνέχεια η καταλυτική τους ενεργότητα.



#### 4.2.1. Αποτελέσματα ανάλυσης BET

Στον Πίνακα 4.1. παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των κατασκευασμένων δειγμάτων X-NiCe και πιο συγκεκριμένα η επιφάνεια BET, η μέση διάμετρος και ο μέσος όγκος των πόρων.

**Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα ανάλυσης BET για τα δείγματα X-NiCe**

Δείγμα	Επιφάνεια BET (m <sup>2</sup> /g)	Όγκος πόρων (cm <sup>3</sup> /g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)
0.10-NiCe	76.9	0.36	19.0
0.25-NiCe	80.5	0.38	19.3
0.50-NiCe	65.3	0.26	16.3
1.00-NiCe	56.5	0.22	15.6
1.50-NiCe	51.2	0.21	16.8

Παρατηρείται πως οι επιφάνειες BET διέπονται από “volcano trend” με το δείγμα 0.50-NiCe να εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές των συγκεκριμένων χαρακτηριστικών. Συνοψίζοντας, η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων ακολουθεί την παρακάτω φθίνουσα σειρά:

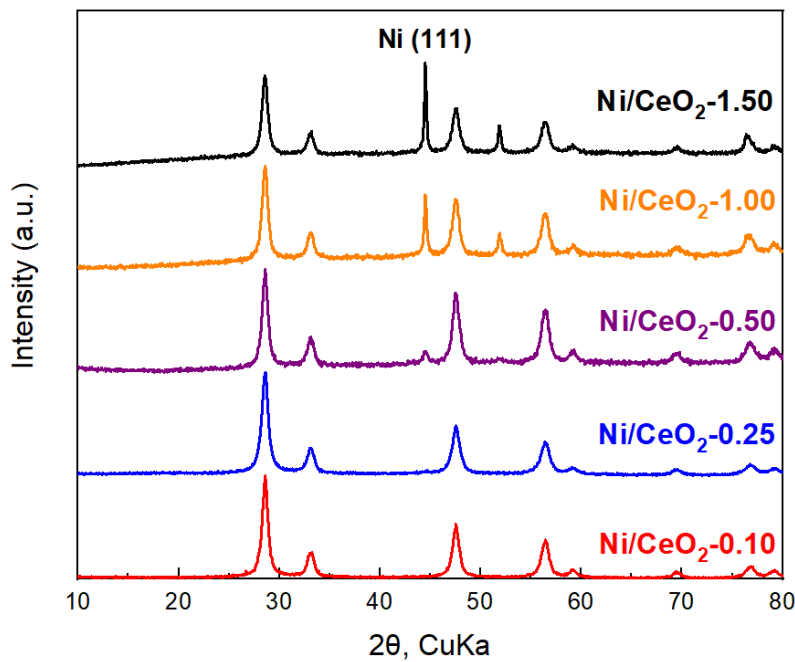
$$0.25\text{-NiCe} > 0.10\text{-NiCe} > 0.50\text{-NiCe} > 1.00\text{-NiCe} > 1.50\text{-NiCe}$$

Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστός ο γενικός κανόνας πως η αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου σε έναν καταλύτη συνεπάγεται αύξηση της διαμέτρου των σωματιδίων [101], [102]. Αντιθέτως, τα χαρακτηριστικά των πόρων εμφανίζουν φθίνουσα τάση με την αύξηση της συγκέντρωσης του Ni στα δείγματα, ενώ εξαίρεση αποτελεί η διάμετρος του δείγματος 1.00-NiCe που είναι μικρότερη όλων των δειγμάτων και δεν επηρεάζεται από την προαναφερθείσα τάση.

#### 4.2.2. Αποτελέσματα ανάλυσης XRD

Στο Σχήμα 4.5 εμφανίζονται οι κορυφές που προέκυψαν από την ανάλυση XRD των δειγμάτων X-NiCe. Όπως παρατηρείται, στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζονται μόνο κορυφές Ni και CeO<sub>2</sub>-NR και καμία κορυφή NiO, που οφείλεται στην αναγωγή των δειγμάτων με H<sub>2</sub>. Η υψηλότερη κορυφή του Ni με

δείκτη Miller (111) και η  $\text{CeO}_2\text{-NR}$  (111) χρησιμοποιήθηκαν για να καθοριστούν τα μέσα μεγέθη των αντίστοιχων κρυσταλλιτών σύμφωνα με την εξίσωση Scherrer, τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.



**Σχήμα 4.5:** Αποτελέσματα ανάλυσης XRD για τα δείγματα X-NiCe

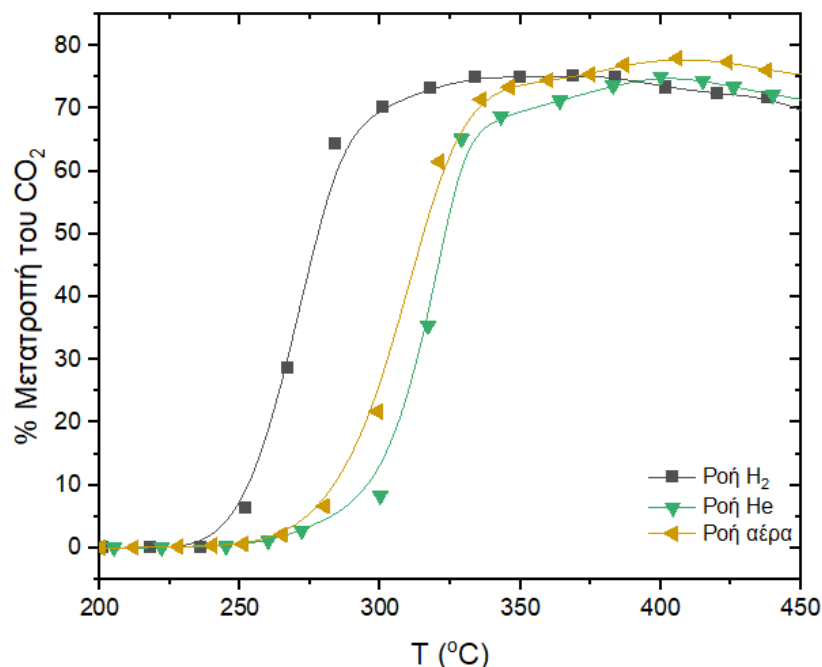
Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 4.2, αντίθετα με τη συμπεριφορά που παρατηρήθηκε από την ανάλυση BET, με την αύξηση της φόρτισης του Ni στα δείγματα των καταλυτών αυξάνεται και η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών, τόσο του Ni όσο και του  $\text{CeO}_2\text{-NR}$ . Ωστόσο, στα δείγματα 0.10-NiCe και 0.25-NiCe δεν παρατηρούνται καμπύλες Ni (111), γεγονός που υποδεικνύει είτε μεγάλη διασπορά του νικελίου είτε χαμηλή περιεκτικότητα μετάλλου [103].

**Πίνακας 4.2:** Μέση διάμετρος κρυσταλλιτών CeO<sub>2</sub> και Ni, από την ανάλυση XRD για τα δείγματα X-NiCe

Δείγμα	CeO <sub>2</sub> (111)			Ni (111)		
	D <sub>XRD</sub> (nm)	d (nm)	a (cm)	D <sub>XRD</sub> (nm)	d (nm)	a (cm)
0.10-NiCe	10.99	0.312	0.541	-	-	-
0.25-NiCe	9.9	0.312	0.541	-	-	-
0.50-NiCe	11.07	0.312	0.541	15.36	0.203	0.352
1.00-NiCe	11.23	0.312	0.541	26.60	0.203	0.352
1.50-NiCe	11.14	0.312	0.541	31.43	0.203	0.352

#### 4.2.3. Η επίδραση της μεθόδου προεπεξεργασίας

Πριν μελετηθεί η καταλυτική ενεργότητα των νέων δειγμάτων, μελετήθηκε η μέθοδος με την οποία δύναται να ενεργοποιηθεί περισσότερο ο καταλύτης. Ο στόχος του συγκεκριμένου πειράματος ήταν η εύρεση ενός τρόπου προεπεξεργασίας του καταλύτη, ο οποίος θα συντελέσει συνεπικουρικά με τα κατασκευασμένα δείγματα στη βελτίωση της καταλυτικής απόδοσης της αντίδρασης. Προς αυτήν την κατεύθυνση διερευνήθηκε η επίδραση της προεπεξεργασίας με χρήση διαφορετικού αερίου στους 400 °C στον καταλύτη 0.25-NiCe στην ενεργότητα του καταλύτη. Στα πειράματα που διεξήχθησαν, χρησιμοποιήθηκε ροή He, ροή H<sub>2</sub> και ροή αέρα, η επίδραση των οποίων παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.5. Αξίζει να σημειωθεί πως τα δείγματα των πειραμάτων της Ενότητας 4.1. είχαν υποστεί επίσης προεπεξεργασία με ροή H<sub>2</sub>.



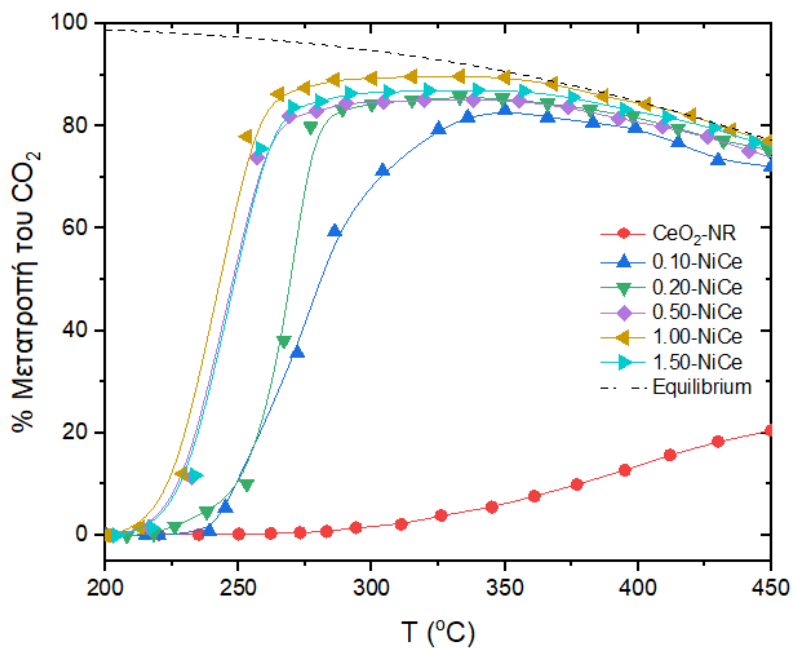
**Σχήμα 4.6:** Η επίδραση της προεπεξεργασίας των δειγμάτων με ροή He, H<sub>2</sub> και αέρα στην ενεργότητα του καταλύτη

Από το Σχήμα 4.6 παρατηρείται πως ούτε η ροή He ούτε η ροή αέρα βελτιώνουν την ενεργότητα του καταλύτη, ενώ η συμπεριφορά των δειγμάτων είναι παρόμοια καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης. Αντίθετα, όταν ο καταλύτης αναχθεί με ροή H<sub>2</sub> η αντίδραση ξεκινά ήδη από τους 240° C πλησιάζοντας τη μέγιστη μετατροπή σε θερμοκρασία 100° C χαμηλότερη (~320° C) από αυτή των άλλων σεναρίων προεπεξεργασίας. Αυτό προκύπτει καθώς, όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 3.2, η σύνθεση του εκάστοτε δείγματος ολοκληρώνεται με τη διαδικασία της πύρωσης σε φούρνο υπό ροή αέρα στους 500° C. Σε αυτές τις συνθήκες το Ni της ενεργού φάσης οξειδώνεται και έτσι προκύπτει η ένωση NiO/CeO<sub>2</sub>-NR. Συνεπώς, με τη ροή του H<sub>2</sub> ο καταλύτης ανάγεται ξανά σε Ni/CeO<sub>2</sub>-NR και αποκτά τη μέγιστη δυνατή ενεργότητα.

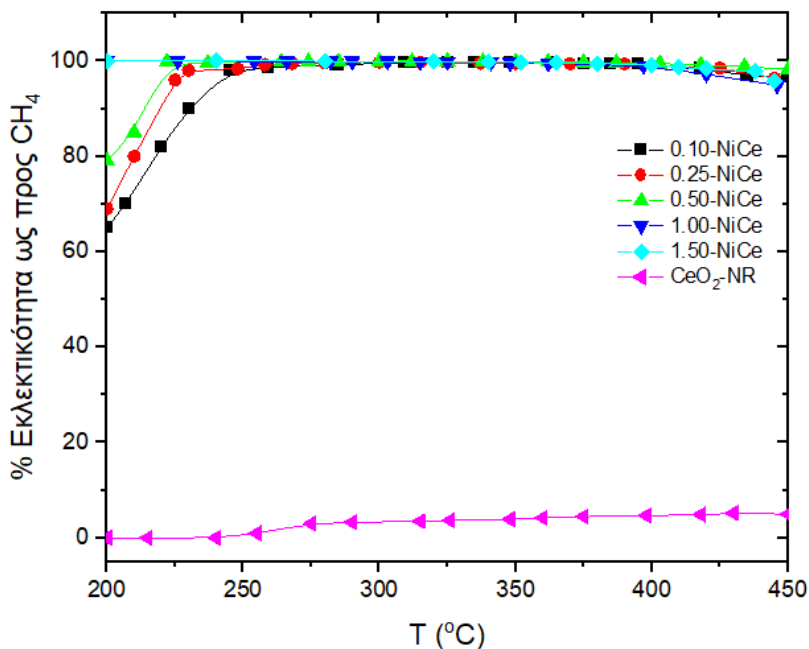
#### 4.2.1. Η επίδραση της συγκέντρωσης Ni

Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζεται το διάγραμμα που παρουσιάζει το ποσοστό μετατροπής του CO<sub>2</sub> και στο Σχήμα 4.8 η εκλεκτικότητα ως προς CH<sub>4</sub> για τα δείγματα X-NiCe όπου X=0.10, 0.25, 0.50, 1.00

και 1.5 αντίστοιχα. Για να αναδειχθεί η επίδραση της φόρτισης σε Ni στον καταλύτη, παρατίθεται επίσης η καμπύλη ενεργότητας του καθαρού φορέα  $\text{CeO}_2\text{-NR}$ .



Σχήμα 4.7: Ποσοστό μετατροπής του  $\text{CO}_2$  για τα δείγματα X-NiCe και  $\text{CeO}_2\text{-NR}$



Σχήμα 4.8: Εκλεκτικότητα ως προς  $\text{CH}_4$  για τα δείγματα X-NiCe και  $\text{CeO}_2\text{-NR}$

Παρατηρώντας το Σχήμα 4.7 αποδεικνύεται η ευεργετική επίδραση της μεταλλικής φάσης στην ενεργότητα του καταλύτη ακόμη και σε χαμηλή φόρτιση σε μέταλλο (3.3% wt. Ni). Ειδικότερα, το δείγμα 0.10-NiCe εμφανίζει βελτιωμένη καταλυτική ενεργότητα από τον καθαρό φορέα δημητριάς, παρουσιάζοντας 80% μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα στους 350° C, ενώ ο καθαρός φορέας μετατρέπει το 20% του CO<sub>2</sub> στους 450° C. Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρείται και με τα υπόλοιπα δείγματα, δηλαδή όσο αυξάνεται η φόρτιση σε Ni μετατοπίζεται η καμπύλη της μετατροπής σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ενεργή φάση αυξάνεται και ο ρυθμός μετατροπής του CO<sub>2</sub>, ενώ σε θερμοκρασιακό εύρος 350-450° C ο ρυθμός μετατροπής είναι ίδιος για όλα τα δείγματα που περιέχουν Ni εξαιτίας των θερμοδυναμικών περιορισμών την αντίδρασης.

Ωστόσο, παρατηρείται, πως το δείγμα 1.00-NiCe δεν εμφανίζει την χαμηλότερη ενεργότητα στους σε σχέση με το δείγμα 1.50-NiCe, αλλά υπερέχει αυτού με την άνοδο της εμφανίζοντας 90% μετατροπή στους 300° C αντί του 85% που εμφανίζει το δείγμα 1.50-NiCe στην ίδια θερμοκρασία. Εντούτοις, η καταλυτική ενεργότητα των δειγμάτων ελαττώνεται έπειτα από κάποια θερμοκρασία, ακολουθώντας μια τάση γνωστή ως “volcano trend” με το δείγμα 1.00-NiCe να παρουσιάζει την μεγαλύτερη καταλυτική απόδοση.

Όσον αφορά στην εκλεκτικότητα προς μεθάνιο, στο Σχήμα 4.8 παρατηρείται πως όλα τα δείγματα που περιέχουν Ni εμφανίζουν μεγάλη εκλεκτικότητα, ο ρυθμός της οποίας αυξάνεται με τη θερμοκρασία. Σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 225° C όλα τα δείγματα παρουσιάζουν ~100% εκλεκτικότητα προς CH<sub>4</sub>, η οποία μειώνεται κατά 5% έως τους 450° C ακολουθώντας τη θερμοδυναμική εκλεκτικότητα προς CH<sub>4</sub>. Συνεπώς, η εκλεκτικότητα δεν επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του Ni με τον ίδιο τρόπο με τον οποίο επηρεάζεται το ποσοστό μετατροπής του CO<sub>2</sub>.

Συγκρίνοντας τις προαναφερθείσες παραμέτρους συμπεραίνεται πως η κύρια ειδοποιός διαφορά που θα καταστήσει ένα δείγμα κατάλληλο είναι το ποσοστό μετατροπής του CO<sub>2</sub>, αφού όλα τα δείγματα είναι εκλεκτικά προς μεθάνιο και κυρίως τα 1.00-NiCe και 1.50-NiCe. Επομένως, ο καταλύτης 1.00-NiCe θεωρείται βέλτιστος καθώς επιτυγχάνει την υψηλότερη μετατροπή σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Περαιτέρω αύξηση του ποσοστού Ni οδηγεί σε μικρότερη παραγωγή CH<sub>4</sub> σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

## Ενότητα 5: Συμπεράσματα

Η διαχείριση των εκπομπών του CO<sub>2</sub> είναι αναγκαία για την επιβράδυνση της παγκόσμιας υπερθέρμανσης. Η αποθήκευση του CO<sub>2</sub> σε ταμειυτήρες ή η άμεση αξιοποίησή του, είναι οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται κυρίως για την αντιμετώπιση του συγκεκριμένου προβλήματος χωρίς ωστόσο να επιδρούν ουσιαστικά στην ελάττωση της συγκέντρωσης των εκπομπών. Επιπλέον, η εκτεταμένη χρήση των ορυκτών καυσίμων οδηγεί στην εξάντλησή τους, καθιστώντας την κάλυψη των ενεργειακών απαιτήσεων με τρόπο που δεν βλάπτει ανεπανόρθωτα το περιβάλλον μια σύγχρονη πρόκληση.

Μια λύση με πολλαπλές εφαρμογές για την αξιοποίηση του CO<sub>2</sub> είναι η αντίδρασή του με υδρογόνο. Μέσω αυτής της διαδικασίας παράγεται πληθώρα χημικών αλλά και ενέργεια μέσω της διαδικασίας Power-to-X. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση του δεσμευμένου CO<sub>2</sub> για την παραγωγή ενέργειας από βιο-υδρογόνο είναι μια λύση που αξιοποιεί τη διακοπτόμενη ενέργεια που παρέχεται από τις ανανεώσιμες πηγές μειώνοντας παράλληλα το ανθρακικό αποτύπωμα. Συνεπώς, μέσω της υδρογόνωσης του CO<sub>2</sub> μπορούν να παραχθούν καύσιμα, όπως το μεθάνιο, με εφαρμογές στον βιομηχανικό τομέα, στον τομέα μεταφορών ή ακόμη και σε οικιακό επίπεδο.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνήθηκε η επίδραση καταλυτών νικελίου υποστηριγμένων σε νανοράβδους οξειδίου του δημητρίου στη μεθανοποίηση του CO<sub>2</sub>. Αρχικά, αποδείχθηκε η καταλυτική υπεροχή του Ni έναντι των λοιπών μετάλλων μετάπτωσης Fe, Co, Cu στον φορέα CeO<sub>2</sub>-NR. Έπειτα, εξετάστηκε η επίδραση της μορφολογίας του φορέα μεταξύ των νανοράβδων δημητρίας και της εμπορικής δημητρίας, αναδεικνύοντας τη συνεργιστική δράση των μορίων του Ni και της CeO<sub>2</sub>-NR για την αναγωγή του CO<sub>2</sub>. Έπειτα, με σκοπό την περαιτέρω διερεύνηση του καταλύτη Ni/CeO<sub>2</sub>-NR παρασκευάστηκαν δείγματα με διαφορετική φόρτιση νικελίου. Τα δείγματα X-NiCe (όπου X η ατομική αναλογία Ni/Ce, X=0.10, 0.25, 0.50, 1.00, 1.50) μελετήθηκαν υπό ροή αέρα, He και H<sub>2</sub> πριν μελετηθεί η ενεργότητά τους με σκοπό την εύρεση της καλύτερης μεθόδου προεπεξεργασίας. Από το συγκεκριμένο πείραμα διαπιστώθηκε πως η ροή H<sub>2</sub> ενισχύει την αναγωγή των καταλυτών και στη συνέχεια, από τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας, αποδείχθηκε πως το δείγμα 1.00-NiCe είναι πιο ενεργό και πιο εκλεκτικό σε μεθάνιο,

ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τέλος, τα συγκεκριμένα δείγματα αναλύθηκαν με τις μεθόδους BET και XRD με σκοπό τον χαρακτηρισμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους.

Ωστόσο, για την ευρύτερη διερεύνηση της συμπεριφοράς των καταλυτών και την πληρέστερη κατανόηση της θα μπορούσαν να εφαρμοστούν χαρακτηρισμοί όπως XPS και H<sub>2</sub>-TPR για την εύρεση του λόγου C<sup>4+</sup>/C<sup>3+</sup>, ώστε να διερευνηθεί η αναγωγική συμπεριφορά των υπό μελέτη δειγμάτων. Τέλος, μηχανιστικές μελέτες όπως η in-situ DRIFTS θα βοηθούσαν στην αποτύπωση του μηχανισμού της αντίδρασης υδρογόνωσης παρουσία του συγκεκριμένου καταλύτη, αποκαλύπτοντας έτσι τη φύση των ενδιάμεσων προϊόντων και το ροφητικό δυναμικό του καταλύτη.



## Βιβλιογραφία

- [1] X. Xiaoding and J. a Moulijn, "Mitigation of CO<sub>2</sub> by Chemical Conversion : Plausible," *Energy*, pp. 305–325, 1996.
- [2] U. A. Schneider, B. A. McCarl, and E. Schmid, "Agricultural sector analysis on greenhouse gas mitigation in US agriculture and forestry," *Agric. Syst.*, vol. 94, no. 2, pp. 128–140, 2007, doi: 10.1016/j.agsy.2006.08.001.
- [3] "Climate Change Indicators: Atmospheric Concentrations of Greenhouse Gases," *Atmospheric Concentrations of Greenhouse Gases*, 2016. <https://www.epa.gov/climate-indicators/climate-change-indicators-atmospheric-concentrations-greenhouse-gases>.
- [4] G. Janssens-Maenhout *et al.*, *Fossil CO<sub>2</sub> & GHG emissions of all world countries*. 2017.
- [5] European Commission, *Handbook on External Costs of Transport*. 2019.
- [6] U. N. C. Change, "What is the Paris Agreement?," 2015. <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/what-is-the-paris-agreement>.
- [7] E. D. Schulze *et al.*, "Importance of methane and nitrous oxide for Europe's terrestrial greenhouse-gas balance," *Nat. Geosci.*, vol. 2, no. 12, pp. 842–850, 2009, doi: 10.1038/ngeo686.
- [8] J. G. J. Olivier and J. A. H. W. Peters, "Trends in Global CO<sub>2</sub> and Total Greenhouse Gas Emissions: Report 2019," *PBL Netherlands Environ. Assess. Agency*, vol. 2020, no. February, p. 70, 2020, [Online]. Available: [www.pbl.nl/en](http://www.pbl.nl/en).
- [9] M. Höök and X. Tang, "Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change-A review," *Energy Policy*, vol. 52, pp. 797–809, 2013, doi: 10.1016/j.enpol.2012.10.046.
- [10] P. M. Vitousek *et al.*, "Human Domination of Earth 's Ecosystems IT , ' IFll," *Science (80-. )*, vol. 277, no. 5325, pp. 494–499, 2019.
- [11] H. Tian *et al.*, "The terrestrial biosphere as a net source of greenhouse gases to the atmosphere," *Nature*, vol. 531, no. 7593, pp. 225–228, 2016, doi: 10.1038/nature16946.
- [12] R. M. Andrew, "Global CO<sub>2</sub> emissions from cement production, 1928-2018," *Earth Syst. Sci. Data*, vol. 11, no. 4, pp. 1675–1710, 2019, doi: 10.5194/essd-11-1675-2019.
- [13] A. Voiland, "Why So Many Global Temperature Records?," *Earth Observatory*, 2015. <https://earthobservatory.nasa.gov/blogs/earthmatters/2015/01/21/why-so-many-global-temperature-records/>.
- [14] A. Rafiee, K. Rajab Khalilpour, D. Milani, and M. Panahi, "Trends in CO<sub>2</sub> conversion and utilization: A review from process systems perspective," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 5, pp. 5771–5794, 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.08.065.
- [15] G. Habert *et al.*, "Environmental impacts and decarbonization strategies in the cement and concrete industries," *Nat. Rev. Earth Environ.* 2020, pp. 1–15, 2020, doi: 10.1038/s43017-020-0093-3.
- [16] J. Sarkar and S. Bhattacharyya, "Application of graphene and graphene-based materials in clean energy-related devices Minghui," *Arch. Thermodyn.*, vol. 33, no. 4, pp. 23–40, 2012, doi:

10.1002/er.

- [17] F. Karimi and R. Khalilpour, "Evolution of carbon capture and storage research: Trends of international collaborations and knowledge maps," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 37, pp. 362–376, 2015, doi: 10.1016/j.ijggc.2015.04.002.
- [18] T. Bruhn, H. Naims, and B. Olfe-Kräutlein, "Separating the debate on CO<sub>2</sub> utilisation from carbon capture and storage," *Environ. Sci. Policy*, vol. 60, pp. 38–43, 2016, doi: 10.1016/j.envsci.2016.03.001.
- [19] M. R. Hannah Ritchie, "Emissions by sector," 2016. <https://ourworldindata.org/emissions-by-sector>.
- [20] M. Aresta, "Carbon dioxide utilization: Chemical, biological and technological applications," *Greenh. Gases Mitig. Util. CHEMRAWN-XVII ICCDU-IX Conf. July 8 to 12, 2007*, no. Figure 1, pp. 123–149, 2009.
- [21] A. Dibenedetto, "Conditions for the use of CO<sub>2</sub>," *Chimia (Aarau)*, vol. 69, no. 6, pp. 353–361, 2015, doi: 10.2533/chimia.2015.353.
- [22] V. Barbarossa, C. Bassano, P. Deiana, G. Vanga, and Á. S. Á. N. Á, *CO<sub>2</sub> Conversion to CH<sub>4</sub>*, no. February. 2015.
- [23] S. Saeidi, N. A. S. Amin, and M. R. Rahimpour, "Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to value-added products - A review and potential future developments," *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 5, pp. 66–81, 2014, doi: 10.1016/j.jcou.2013.12.005.
- [24] H. Yang *et al.*, "A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 20, pp. 4580–4598, 2017, doi: 10.1039/c7cy01403a.
- [25] S. Saeidi *et al.*, "Mechanisms and kinetics of CO<sub>2</sub> hydrogenation to value-added products: A detailed review on current status and future trends," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 80, no. September 2016, pp. 1292–1311, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.204.
- [26] W. Li *et al.*, "A short review of recent advances in CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 14, pp. 7651–7669, 2018, doi: 10.1039/c7ra13546g.
- [27] B. E. Kim S, Chen J, Cheng T, Gindulyte A, He J, He S, Li Q, Shoemaker BA, Thiessen PA, Yu B, Zaslavsky L, Zhang J, "Carbon monoxide," *National Center for Biotechnology Information*, 2019. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Carbon-monoxide>.
- [28] J. D. H. T. Martin, *Hybrid and alternative fuel vehicles*. Pearson/Prentice Hall, 2009.
- [29] D. H. König, N. Baucks, R. U. Dietrich, and A. Wörner, "Simulation and evaluation of a process concept for the generation of synthetic fuel from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>," *Energy*, vol. 91, pp. 833–841, 2015, doi: 10.1016/j.energy.2015.08.099.
- [30] X. Su, J. Xu, B. Liang, H. Duan, B. Hou, and Y. Huang, "Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies," *J. Energy Chem.*, vol. 25, no. 4, pp. 553–565, 2016, doi: 10.1016/j.jechem.2016.03.009.
- [31] E. C. Ra, K. Y. Kim, E. H. Kim, H. Lee, K. An, and J. S. Lee, "Recycling Carbon Dioxide through Catalytic Hydrogenation: Recent Key Developments and Perspectives," *ACS Catal.*, pp. 11318–11345, 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c02930.

- [32] G. Buffo, P. Marocco, D. Ferrero, A. Lanzini, and M. Santarelli, *Power-to-X and power-to-power routes*. Elsevier Inc., 2019.
- [33] K. N.-Λ. A.-M. Γ., *Βιοκαύσιμα - Αειφόρος Ενέργεια*. ΕΚΔΟΣΕΙΣ Α. ΤΖΙΟΛΑ & ΥΙΟΙ Α.Ε.
- [34] K. Kundu, M. Kulshrestha, N. Dhar, and A. Roy, "Production of Hydrogen as a Potential Source of Renewable Energy from Green Algae – A Review," vol. 28, pp. 57–62, 2012.
- [35] Z. Yan, J. L. Hitt, J. A. Turner, and T. E. Mallouk, "Renewable electricity storage using electrolysis," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 117, no. 23, pp. 12558–12563, 2020, doi: 10.1073/pnas.1821686116.
- [36] A. Kovač, D. Marciuš, and L. Budin, "Solar hydrogen production via alkaline water electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 20, pp. 9841–9848, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.007.
- [37] J. Chi and H. Yu, "Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production," *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 39, no. 3, pp. 390–394, 2018, doi: 10.1016/S1872-2067(17)62949-8.
- [38] A. Ursúa, L. M. Gandía, and P. Sanchis, "Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends," *Proc. IEEE*, vol. 100, no. 2, pp. 410–426, 2012, doi: 10.1109/JPROC.2011.2156750.
- [39] K. Ayers, N. Danilovic, R. Ouimet, M. Carmo, B. Pivovar, and M. Bornstein, "Perspectives on low-temperature electrolysis and potential for renewable hydrogen at scale," *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, vol. 10, pp. 219–239, 2019, doi: 10.1146/annurev-chembioeng-060718-030241.
- [40] X. Su, X. Yang, B. Zhao, and Y. Huang, "Designing of highly selective and high-temperature durable RWGS heterogeneous catalysts: recent advances and the future directions," *J. Energy Chem.*, vol. 26, no. 5, pp. 854–867, 2017, doi: 10.1016/j.jechem.2017.07.006.
- [41] Y. A. Daza and J. N. Kuhn, "CO<sub>2</sub> conversion by reverse water gas shift catalysis: Comparison of catalysts, mechanisms and their consequences for CO<sub>2</sub> conversion to liquid fuels," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 55, pp. 49675–49691, 2016, doi: 10.1039/c6ra05414e.
- [42] L. Zhang, L. Chen, S. Xia, C. Wang, and F. Sun, "Entropy generation minimization for reverse water gas shift (RWGS) reactors," *Entropy*, vol. 20, no. 6, 2018, doi: 10.3390/e20060415.
- [43] P. Kaiser, R. B. Unde, C. Kern, and A. Jess, "Production of liquid hydrocarbons with CO<sub>2</sub> as carbon source based on reverse water-gas shift and fischer-tropsch synthesis," *Chemie-Ingenieur-Technik*, vol. 85, no. 4, pp. 489–499, 2013, doi: 10.1002/cite.201200179.
- [44] J. D. Medrano-García, R. Ruiz-Femenia, and J. A. Caballero, "Optimal carbon dioxide and hydrogen utilization in carbon monoxide production," *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 34, no. May, pp. 215–230, 2019, doi: 10.1016/j.jcou.2019.05.005.
- [45] R. G. dos Santos and A. C. Alencar, "Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 36, pp. 18114–18132, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.133.
- [46] H. Gruber *et al.*, "Fischer-Tropsch products from biomass-derived syngas and renewable hydrogen," *Biomass Convers. Biorefinery*, 2019, doi: 10.1007/s13399-019-00459-5.
- [47] W. D. Shafer *et al.*, "Fischer-tropsch: Product selectivity-the fingerprint of synthetic fuels," *Catalysts*, vol. 9, no. 3, 2019, doi: 10.3390/catal9030259.

- [48] K. Schmidt-Rohr, "Why Combustions Are Always Exothermic, Yielding about 418 kJ per Mole of O<sub>2</sub>," *J. Chem. Educ.*, vol. 92, no. 12, pp. 2094–2099, 2015, doi: 10.1021/acs.jchemed.5b00333.
- [49] M. A. Scibioh and B. Viswanathan, *Heterogeneous Hydrogenation of CO<sub>2</sub>*. 2018.
- [50] J. Gao *et al.*, "A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 6, pp. 2358–2368, 2012, doi: 10.1039/c2ra00632d.
- [51] C. Vogt, M. Monai, G. J. Kramer, and B. M. Weckhuysen, "The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space," *Nat. Catal.*, vol. 2, no. 3, pp. 188–197, 2019, doi: 10.1038/s41929-019-0244-4.
- [52] C. Jia, J. Gao, Y. Dai, J. Zhang, and Y. Yang, "The thermodynamics analysis and experimental validation for complicated systems in CO<sub>2</sub> hydrogenation process," *J. Energy Chem.*, vol. 25, no. 6, pp. 1027–1037, 2016, doi: 10.1016/j.jechem.2016.10.003.
- [53] N. C. Administrator, "The Sabatier System: Producing Water on the Space Station," *Space Station Research*. [https://www.nasa.gov/mission\\_pages/station/research/news/sabatier.html](https://www.nasa.gov/mission_pages/station/research/news/sabatier.html).
- [54] D. Hidalgo and J. M. Martín-Marroquín, "Power-to-methane, coupling CO<sub>2</sub> capture with fuel production: An overview," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 132, no. June, p. 110057, 2020, doi: 10.1016/j.rser.2020.110057.
- [55] R. Chauvy, L. Dubois, P. Lybaert, D. Thomas, and G. De Weireld, "Production of synthetic natural gas from industrial carbon dioxide," *Appl. Energy*, vol. 260, no. November 2019, p. 114249, 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.114249.
- [56] M. Held, D. Schollenberger, S. Sauerschell, S. Bajohr, and T. Kolb, "Power-to-Gas: CO<sub>2</sub> Methanation Concepts for SNG Production at the Engler-Bunte-Institut," *Chemie-Ingenieur-Technik*, vol. 92, no. 5, pp. 595–602, 2020, doi: 10.1002/cite.201900181.
- [57] R. Peters, M. Baltruweit, T. Grube, R. C. Samsun, and D. Stolten, "A techno economic analysis of the power to gas route," *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 34, no. May, pp. 616–634, 2019, doi: 10.1016/j.jcou.2019.07.009.
- [58] S. Rönsch *et al.*, "Review on methanation - From fundamentals to current projects," *Fuel*, vol. 166, pp. 276–296, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2015.10.111.
- [59] M. I. Κονσολάκης, *Γενική Χημεία: Θεωρία και Εφαρμογές*. Χανιά: Αένας, 2012.
- [60] D. Astruc, *Organometallic Chemistry and Catalysis*. 2007.
- [61] P. Sabatier, *Catalysis in Organic Chemistry*. D. Van Nostrand Company, 1922.
- [62] E. C. Ra, K. Y. Kim, E. H. Kim, H. Lee, K. An, and J. S. Lee, "Recycling Carbon Dioxide through Catalytic Hydrogenation: Recent Key Developments and Perspectives," *ACS Catal.*, vol. 10, no. 19, pp. 11318–11345, 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c02930.
- [63] W. J. Lee *et al.*, "Recent trend in thermal catalytic low temperature CO<sub>2</sub> methanation: A critical review," *Catal. Today*, no. February, pp. 0–1, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2020.02.017.
- [64] B. Alrafei, I. Polaert, A. Ledoux, and F. Azzolina-Jury, "Remarkably stable and efficient Ni and Ni-Co catalysts for CO<sub>2</sub> methanation," *Catal. Today*, vol. 346, no. February 2019, pp. 23–33, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2019.03.026.

- [65] J. Artz *et al.*, "Sustainable Conversion of Carbon Dioxide: An Integrated Review of Catalysis and Life Cycle Assessment," *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 2, pp. 434–504, 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00435.
- [66] J. Gao, Q. Liu, F. Gu, B. Liu, Z. Zhong, and F. Su, "Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 29, pp. 22759–22776, 2015, doi: 10.1039/c4ra16114a.
- [67] J. N. Park and E. W. McFarland, "A highly dispersed Pd-Mg/SiO<sub>2</sub> catalyst active for methanation of CO<sub>2</sub>," *J. Catal.*, vol. 266, no. 1, pp. 92–97, 2009, doi: 10.1016/j.jcat.2009.05.018.
- [68] W. J. Roth and J. Ejka, "Two-dimensional zeolites: Dream or reality?," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 1, pp. 43–53, 2011, doi: 10.1039/c0cy00027b.
- [69] I. Fechete and J. C. Vedrine, "Nanoporous materials as new engineered catalysts for the synthesis of green fuels," *Molecules*, vol. 20, no. 4, pp. 5638–5666, 2015, doi: 10.3390/molecules20045638.
- [70] A. Taguchi and F. Schüth, *Ordered mesoporous materials in catalysis*, vol. 77, no. 1. 2005.
- [71] S. K. Ryi, S. W. Lee, K. R. Hwang, and J. S. Park, "Production of synthetic natural gas by means of a catalytic nickel membrane," *Fuel*, vol. 94, pp. 64–69, 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.12.001.
- [72] J. Liu *et al.*, "Enhanced low-temperature activity of CO<sub>2</sub> methanation over highly-dispersed Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 10, pp. 2627–2633, 2013, doi: 10.1039/c3cy00355h.
- [73] G. Zhang, T. Sun, J. Peng, S. Wang, and S. Wang, "A comparison of Ni/SiC and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyzed total methanation for production of synthetic natural gas," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 462–463, pp. 75–81, 2013, doi: 10.1016/j.apcata.2013.04.037.
- [74] S. Rösch *et al.*, "Review on methanation - From fundamentals to current projects," *Fuel*, vol. 166, pp. 276–296, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2015.10.111.
- [75] G. Ouyang, W. G. Zhu, G. W. Yang, and Z. M. Zhu, "Vacancy formation energy in metallic nanoparticles under high temperature and high pressure," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 11, pp. 4929–4933, 2010, doi: 10.1021/jp100583n.
- [76] G. D. Weatherbee and C. H. Bartholomew, "Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on group VIII metals. I. Specific activity of Ni/SiO<sub>2</sub>," *J. Catal.*, vol. 68, no. 1, pp. 67–76, 1981, doi: 10.1016/0021-9517(81)90040-3.
- [77] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda, and R. Kikuchi, "Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts with high CO<sub>2</sub> methanation activity and high CH<sub>4</sub> selectivity at low temperatures," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 7, pp. 5527–5531, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.12.122.
- [78] S. Danaci, L. Protasova, J. Lefevre, L. Bedel, R. Guilet, and P. Marty, "Efficient CO<sub>2</sub> methanation over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated structured catalysts," *Catal. Today*, vol. 273, pp. 234–243, 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2016.04.019.
- [79] V. I. Bogdan and L. M. Kustov, "Reduction of carbon dioxide with hydrogen on a CuO-ZnO mixed catalyst under supercritical conditions," *Mendeleev Commun.*, vol. 25, no. 6, pp. 446–448, 2015, doi: 10.1016/j.mencom.2015.11.016.
- [80] B. Mutz, H. W. P. Carvalho, W. Kleist, and J. D. Grunwaldt, "Dynamic transformation of small Ni particles during methanation of CO<sub>2</sub> under fluctuating reaction conditions monitored by operando X-ray absorption spectroscopy," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 712, no. 1, 2016, doi: 10.1088/1742-

6596/712/1/012050.

- [81] L. Xu *et al.*, "Alkaline-promoted Ni based ordered mesoporous catalysts with enhanced low-temperature catalytic activity toward CO<sub>2</sub> methanation," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 30, pp. 18199–18210, 2017, doi: 10.1039/c7ra01673e.
- [82] H. Muroyama *et al.*, "Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides," *J. Catal.*, vol. 343, pp. 178–184, 2016, doi: 10.1016/j.jcat.2016.07.018.
- [83] J. A. Rodriguez, D. C. Grinter, Z. Liu, R. M. Palomino, and S. D. Senanayake, "Ceria-based model catalysts: Fundamental studies on the importance of the metal-ceria interface in CO oxidation, the water-gas shift, CO<sub>2</sub> hydrogenation, and methane and alcohol reforming," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 7, pp. 1824–1841, 2017, doi: 10.1039/c6cs00863a.
- [84] A. Trovarelli, "Catalytic properties of ceria and CeO<sub>2</sub>-Containing materials," *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 38, no. 4, pp. 439–520, 1996, doi: 10.1080/01614949608006464.
- [85] J. A. H. Dreyer *et al.*, "Influence of the oxide support reducibility on the CO<sub>2</sub> methanation over Ru-based catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 219, pp. 715–726, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.08.011.
- [86] K. Chang, H. Zhang, M. J. Cheng, and Q. Lu, "Application of Ceria in CO<sub>2</sub> Conversion Catalysis," *ACS Catal.*, vol. 10, no. 1, pp. 613–631, 2020, doi: 10.1021/acscatal.9b03935.
- [87] E. Marconi, S. Tuti, and I. Luisetto, "Structure-sensitivity of CO<sub>2</sub> methanation over nanostructured Ni supported on CeO<sub>2</sub> nanorods," *Catalysts*, vol. 9, no. 4, pp. 1–13, 2019, doi: 10.3390/catal9040375.
- [88] T. Sakpal and L. Lefferts, "Structure-dependent activity of CeO<sub>2</sub> supported Ru catalysts for CO<sub>2</sub> methanation," *J. Catal.*, vol. 367, pp. 171–180, 2018, doi: 10.1016/j.jcat.2018.08.027.
- [89] M. Boaro, S. Colussi, and A. Trovarelli, "Ceria-based materials in hydrogenation and reforming reactions for CO<sub>2</sub> valorization," *Front. Chem.*, vol. 7, no. February, 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00028.
- [90] Z. Liu *et al.*, "Dry Reforming of Methane on a Highly-Active Ni-CeO<sub>2</sub> Catalyst: Effects of Metal-Support Interactions on C–H Bond Breaking," *Angew. Chemie*, vol. 128, no. 26, pp. 7581–7585, 2016, doi: 10.1002/ange.201602489.
- [91] G. Zhou *et al.*, "Methanation of carbon dioxide over Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts: Effects of support CeO<sub>2</sub> structure," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 25, pp. 16108–16117, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.154.
- [92] S. Li *et al.*, "Tuning the Selectivity of Catalytic Carbon Dioxide Hydrogenation over Iridium/Cerium Oxide Catalysts with a Strong Metal-Support Interaction," *Angew. Chemie*, vol. 129, no. 36, pp. 10901–10905, 2017, doi: 10.1002/ange.201705002.
- [93] H. T. T. Nguyen, Y. Kumabe, S. Ueda, K. Kan, M. Ohtani, and K. Kobiro, "Highly durable Ru catalysts supported on CeO<sub>2</sub> nanocomposites for CO<sub>2</sub> methanation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 577, no. March, pp. 35–43, 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2019.03.011.
- [94] Z. Bian, Y. M. Chan, Y. Yu, and S. Kawi, "Morphology dependence of catalytic properties of Ni/CeO<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> methanation: A kinetic and mechanism study," *Catal. Today*, vol. 347, no. May 2018, pp. 31–38, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2018.04.067.

- [95] W. M. Keely and H. W. Maynor, "Thermal Studies of Nickel, Cobalt, Iron and Copper Oxides and Nitrates," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 8, no. 3, pp. 297–300, 1963, doi: 10.1021/je60018a008.
- [96] J. Lin *et al.*, "Enhanced low-temperature performance of CO<sub>2</sub> methanation over mesoporous Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 243, pp. 262–272, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.10.059.
- [97] M. Kovacevic, B. L. Mojat, J. G. Van Ommen, and L. Lefferts, "Effects of Morphology of Cerium Oxide Catalysts for Reverse Water Gas Shift Reaction," *Catal. Letters*, vol. 146, no. 4, pp. 770–777, 2016, doi: 10.1007/s10562-016-1697-6.
- [98] M. Cargnello, P. Fornasiero, and R. J. Gorte, "Opportunities for tailoring catalytic properties through metal-support interactions," *Catal. Letters*, vol. 142, no. 9, pp. 1043–1048, 2012, doi: 10.1007/s10562-012-0883-4.
- [99] M. Cargnello *et al.*, "Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role for ceria catalysts," *Science (80-. )*, vol. 341, no. 6147, pp. 771–773, 2013, doi: 10.1126/science.1240148.
- [100] M. Lykaki *et al.*, "Ceria nanoparticles shape effects on the structural defects and surface chemistry: Implications in CO oxidation by Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 230, no. 2010, pp. 18–28, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.02.035.
- [101] C. Jia *et al.*, "Nickel catalysts supported on calcium titanate for enhanced CO methanation," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 2, pp. 490–499, 2013, doi: 10.1039/c2cy20542d.
- [102] K. E. Sedor, M. M. Hossain, and H. I. de Lasa, "Reactivity and stability of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier for chemical-looping combustion (CLC)," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 63, no. 11, pp. 2994–3007, 2008, doi: 10.1016/j.ces.2008.02.021.
- [103] P. Zhao, F. Qin, Z. Huang, C. Sun, W. Shen, and H. Xu, "Morphology-dependent oxygen vacancies and synergistic effects of Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts for N<sub>2</sub>O decomposition," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 1, pp. 276–288, 2018, doi: 10.1039/c7cy02301d.