

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών «Τεχνολογίες διαχείρισης
και αξιοποίησης ενεργειακών πόρων »

*Μελέτη της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO_2 σε
μικτά οξείδια $CuO-CeO_2$ τροποποιημένα μέσω
επιφανειακών προωθητών/αλκαλίων (Cs).*

Διπλωματική Εργασία

ΚΑΡΑΓΚΙΟΖΙΔΟΥ ΗΛΙΑΝΑ

Επιβλέπων Καθηγητής

Κ Μαρνέλλος Γεώργιος

Κοζάνη, 2020

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εργασία αυτή εκπονήθηκε στα πλαίσια της ολοκλήρωσης της φοίτησης μου στο Μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών «Τεχνολογίες Διαχείρισης και Αξιοποίησης Ενεργειακών Πόρων» του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών, του Πανεπιστήμιου Δυτικής Μακεδονίας. Έτσι, πραγματοποιήθηκε η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία με θέμα «Μελέτη της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO₂ σε μικτά οξειδία CuO-CeO₂ τροποποιημένα μέσω επιφανειακών προωθητών/αλκαλίων (Cs)». Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέπων καθηγητή μου κ. Μαρνέλλο Γεώργιο για την αμέριστη βοήθεια του καθ' όλη την διάρκεια εκτέλεσης τόσο των πειραματικών διαδικασιών όσο και κατά την συγγραφή της διπλωματικής εργασίας. Η συνεχής υποστήριξη, οι πολύτιμες συμβουλές και οι κατευθύνσεις του συνέβαλαν ουσιαστικά στην επιτυχή πραγματοποίηση της εργασίας αυτής. Επιπλέον, για την θερμή φιλοξενία που μου προσέφερε στο εργαστήριο Τεχνολογιών Περιβάλλοντος του τμήματος και για την δυνατότητα που είχα να εκτελέσω στον χώρο αυτόν το απαραίτητο πειραματικό σκέλος της εργασίας, όπως επίσης και τον υποψήφιο διδάκτορα του τμήματος κ. Βαρβούτη Γεώργιο καθώς επίσης και την μεταδιδάκτορα κ. Πάπιστα Ελένη για την καθοδήγηση και την βοήθεια τους κατά την εκτέλεση αυτού του πειράματος. Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις πιο θερμές και ιδιαίτερες ευχαριστίες μου προς τους γονείς μου Αναστάσιο και Σωτηρία που με την αγάπη τους, την κατανόηση τους και την συμπαράστασή τους με στήριξαν και με βοήθησαν σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου. Σε αυτούς λοιπόν αφιερώνω και την Διπλωματική μου εργασία.

Καραγκιοζίδου Ηλιάνα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η μελέτη της επίδρασης της επιφανειακής προώθησης με Cs, σε καταλύτες μικτών οξειδίων CuO-CeO₂ παρασκευασμένων με τη μέθοδο της συν-καταβύθισης στην ενεργότητα των παρασκευασθέντων δειγμάτων στην αντίδραση της υδρογόνωσης του CO₂. Αρχικά, γίνεται η συνοπτική αναφορά στο CO₂, στις κύριες πηγές σχηματισμού του, στις επιβλαβείς επιπτώσεις του τόσο στην ανθρώπινη υγεία και όσο και στο φυσικό περιβάλλον και κατά συνέπεια, στην αναγκαιότητα μείωσής του. Στη συνέχεια, παρατίθενται κάποιοι τρόποι αντιμετώπισης περιορισμού των εκπομπών CO₂ στην ατμόσφαιρα, με πιο σημαντική αυτή της δέσμευσης του παραγόμενου CO₂ για την μετατροπή χημικών προϊόντων και καυσίμων. Ακολουθεί, η ανάλυση της διαδικασίας της υδρογόνωσης του δεσμευμένου CO₂ με την ταυτόχρονη χρήση υδρογόνου παραγόμενο από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και η σημαντικότητα αυτής της διεργασίας για την παραγωγή χημικών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας με μηδενικό ανθρακικό αποτύπωμα στο περιβάλλον. Έπειτα γίνεται μια εκτενής αναφορά σε έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί σε καταλύτες διάφορων συνδυασμών μετάλλων/οξειδίων που έχουν χρησιμοποιηθεί για την αντίδραση υδρογόνωσης, με έμφαση να δίνεται σε καταλύτες υποστηριγμένους σε οξείδιο του δημητρίου (CeO₂). Ακόμα, περιγράφονται τα σημαντικότερα εγγενή χαρακτηριστικά που προσδίδουν ενισχυμένη καταλυτική δράση στο οξείδιο του δημητρίου ως φορέα καθώς επίσης και η δυναμική βελτίωση που μπορεί να προκύψει σε καταλύτες με την προσθήκη αλκαλίων ως ηλεκτρονιακών ενισχυτών για την ενίσχυση της προσροφητικής ικανότητας των αντιδρώντων μορίων. Επιπλέον, αναλύεται η πειραματική διάταξη, η μέθοδος σύνθεσης καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν και η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τις πειραματικές μετρήσεις. Στο κεφάλαιο 4.7 και 4.8 παρουσιάζονται με τη μορφή διαγραμμάτων και σχολιάζονται τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού με τη βοήθεια τεχνικών μελέτης των φυσικοχημικών και οξειδοαναγωγικών χαρακτηριστικών των υπό μελέτη καταλυτικών δειγμάτων, καθώς και τα αποτελέσματα της καταλυτικής τους ενεργότητας για την αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂. Ως αποτέλεσμα αυτής της ανάλυσης, αποδεικνύεται ότι βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά ως προς την μετατροπή του CO₂ αλλά και την

εκλεκτικότητα σε ένα προϊόν εμφανίζει ο καταλύτης με φόρτιση 2 at Cs/nm² (2.0 Cs/Ce-Cu-pp). Τέλος, πραγματοποιείται μία συσχέτιση των αποτελεσμάτων της καταλυτικής αξιολόγησης με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων.

ABSTRACT

The purpose of this dissertation is to investigate the effect of surface propulsion with Cs, on CuO-CeO₂ mixed oxide catalysts prepared by the co-precipitation method in the activity of the prepared samples in the reaction of CO₂ hydrogenation. First of all, reference is made to the chemical compound of CO₂, its main sources of formation, its detrimental effects on both human health and the natural environment and consequently, on the necessity of its reduction. Subsequently, there are some ways to reduce CO₂ emissions in the atmosphere, the most importantly the commitment of atmospheric CO₂ to convert useful chemicals and fuels. Furthermore, the following is an analysis of the process of CO₂ hydrogenation with the simultaneous use of hydrogen produced from renewable energy sources and the importance of this process for the production of high value-added chemical products with zero carbon footprint in the environment. Then, it was made an extensive reference to research on catalysts of various metal/oxide combinations used for hydrogenation reaction and more specifically to catalysts based on ceramic oxide (CeO₂). It also describes the most importance intrinsic features that give enhanced catalytic action to the oxide of the grain as a carrier as well as the potential improvement that can occur in catalysts by adding alkalis as electronic amplifiers to enhance the adsorption capacity of reactive molecules. In addition, was described the experimental device, the method of composing the catalysts used and the procedure followed for the experimental measurements are particularly. At chapters 4.7 and 4.8 are presented in the form of diagrams the results of the characterization and analyzed with study techniques of physicochemical and redox characteristics of the catalytic samples under study, as well as the effects of their catalytic activity on the CO₂ hydrogenation reaction. As a result of this analysis, it is proven that optimal catalytic behavior in terms of CO₂ conversion and selectivity in a product is shown by the catalyst with a charge 2 at

Cs/nm² (2.0 Cs/Ce-Cu-pp). Finally, is performed a correlation of the results of the catalytic evaluation with the physicochemical characteristics of the samples.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο Θεωρητικό Μέρος.....	8
1.1 Εισαγωγή	8
1.2 Το μόριο του Διοξειδίου του Άνθρακα (CO ₂)	11
1.2.1 Οι επιπτώσεις του Διοξειδίου του Άνθρακα στο περιβάλλον	12
1.2.2 Πιθανοί τρόποι αντιμετώπισης του προβλήματος εκπομπής CO ₂ στην ατμόσφαιρα.	15
1.3 Χημική Μετατροπή CO ₂	17
1.3.1 Υδρογόνωση Του CO ₂	17
1.3.2 Παραγωγή CO – Αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης υδραερίου (reverse Water-Gas Shift reaction, RWGS).....	18
1.3.3 Παραγωγή CH ₄ – Διεργασία Sabatier	20
1.4 Εφαρμογές Μεθανοποίησης Του CO ₂	23
1.5 Χρήση Καταλυτών Για υδρογόνωση Και Μεθανοποίηση Του CO ₂	24
1.6 Οξείδιο Του Δημητρίου CeO ₂	30
1.7 Ηλεκτρονιακή Ενίσχυση Καταλυτών Με Καίσιο (Cs).....	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο Πειραματικό Μέρος	36
2.1 Εισαγωγή	36
2.2 Περιγραφή Της Πειραματικής Διάταξης	36
2.2.1 Σύστημα Τροφοδοσίας Αντιδρώντων Αερίων.....	38
2.2.2 Σύστημα Θέρμανσης Του Αντιδραστήρα	39
2.2.3 Καταλυτικός Αντιδραστήρας Σταθερής Κλίνης.....	40
2.2.4 Σύστημα Ανάλυσης.....	41
2.3 Περιγραφή Της Πειραματικής Διαδικασίας.....	42
2.4 Σκοπός Διεξαγωγής πειραμάτων	44
2.5 Σύνθεση Καταλυτών.....	44
2.6 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Καταλυτών.....	45
2.6.1 Ειδική Επιφάνεια (B.E.T)	45

2.6.2 Ανάλυση Διάθλασης Ακτινών X (XRD).....	46
2.6.3 Redox Χαρακτηρισμός (H ₂ - TPR).....	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο Πειραματικά αποτελέσματα.....	48
3.1 Ανάλυση Αποτελεσμάτων	48
3.1.1 Ειδική Επιφάνεια BET.....	48
3.1.2 Redox Χαρακτηρισμός (H ₂ - TPR).....	50
3.2 Αξιολόγηση Καταλυτικής Ενεργότητας.....	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο Συμπεράσματα.....	57
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	58

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

<i>Εικόνα 1: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας ανά πηγή καυσίμου</i>	9
<i>Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου του θερμοκηπίου</i>	14
<i>Εικόνα 3 :Συνολική συνεισφορά των αερίων του θερμοκηπίου</i>	14
<i>Εικόνα 4: Πιθανά προϊόντα μέσω της υδρογόνωσης του CO₂</i>	18
<i>Εικόνα 5: Κυβική δομή CeO₂</i>	31
<i>Εικόνα 6: Πειραματική διάταξη καταλυτικής αναγωγής CO₂ σε καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης</i>	37
<i>Εικόνα 7: Θερμορυθμιστής</i>	39
<i>Εικόνα 8: Σχηματική απεικόνιση αντιδραστήρα σταθερής κλίνης</i>	40
<i>Εικόνα 9: Βασικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος αέριας χρωματογραφίας</i>	42
<i>Εικόνα 10: Διάγραμμα ροής συσκευής θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης-αντίδρασης (Quantachrome/ChemBet Pulsar TPR/TPD) και σωλήνας χαλαζίας τύπου U.....</i>	47

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Περίληψη ορισμένων πειραματικών καταλυτών και συνθηκών που εφαρμόστηκαν στην υδρογόνωση του CO ₂	25
Πίνακας 2: Καταλυτική απόδοση διαφόρων αντιπροσωπευτικών υλικών με βάση το CeO ₂ που αφορούν την RWGS	27
Πίνακας 3: Έρευνα καταλυτικής απόδοσης καταλυτών με βάση το CeO ₂ για μεθανίωση CO ₂	33
Πίνακας 4: Στοιχεία θερμοστοιχείου.....	39
Πίνακας 5: Συνοπτικός πίνακας εξεταζόμενων δειγμάτων για τον προσδιορισμό μορφολογικών (BET) και δομικών (XRD) χαρακτηριστικών.....	49
Πίνακας 6: Συνοπτικός πίνακας οξειδοαναγωγικών (TPR) χαρακτηριστικών των υπό μελέτη δειγμάτων.	50

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

<i>Σχήμα 1: Ετήσιες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα από τη μετά βιομηχανική περίοδο.</i>	<i>10</i>
<i>Σχήμα 2: Εξέλιξη εκπομπών CO₂ στην ατμόσφαιρα με την πάροδο του χρόνου.</i>	<i>12</i>
<i>Σχήμα 3: Αξιοποίηση CO₂ προς παραγωγή υδρογονανθράκων σε διεργασία δύο σταδίων.</i>	<i>20</i>
<i>Σχήμα 4: Ελεύθερη ενέργεια Gibbs σε σχέση με την θερμοκρασία για τις αντιδράσεις RWGS και Sabatier.</i>	<i>22</i>
<i>Σχήμα 5: Καμπύλες κατανομής μεγέθους πόρων (PSD) όλων των ενισχυμένων δειγμάτων καθώς και του μη ενισχυμένου (0, 0.5, 1, 2, 3, 4 Cs/Ce-Cu-pp).</i>	<i>49</i>
<i>Σχήμα 6: Προφίλ TPR μη ενισχυμένο και ενισχυμένων δειγμάτων με Cs (0.0-4% κ.β. Cs) Ce-Cu-pp)].</i>	<i>51</i>
<i>Σχήμα 7: Πειραματικές τιμές μετατροπής CO₂ μη ενισχυμένου και ενισχυμένων καταλυτών με Cs, στην αντίδραση υδρογόνωσης του.</i>	<i>54</i>
<i>Σχήμα 8: Αποτελέσματα εκλεκτικότητας σε CH₄ μη ενισχυμένου και ενισχυμένων καταλυτών με Cs.</i>	<i>55</i>
<i>Σχήμα 9: Αποτελέσματα εκλεκτικότητας σε CO μη ενισχυμένου και ενισχυμένων καταλυτών με Cs.</i>	<i>56</i>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο Θεωρητικό Μέρος

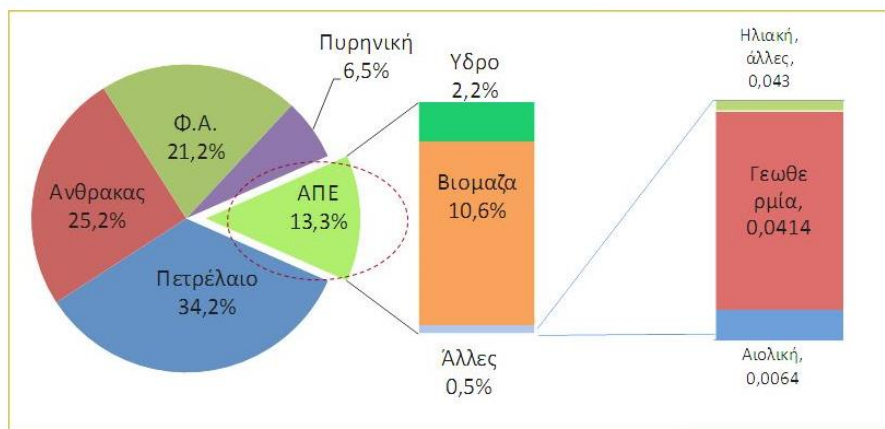
1.1 Εισαγωγή

Αδιαμφισβήτητα, στο πέρασμα των αιώνων τόσο η ενέργεια όσο και το περιβάλλον κατατάσσεται στις πιο κορυφαίες προκλήσεις της ανθρωπότητας. Από την εποχή της βιομηχανικής επανάστασης, παρατηρήθηκε ραγδαία αύξηση της παραγωγικότητας της εργασίας. Το γεγονός αυτό, είχε ως αποτέλεσμα την βελτίωση των συνθηκών διαβίωσης και την άνοδο του βιοτικού επιπέδου του μεγαλύτερου μέρους του πληθυσμού. Ωστόσο, η συνεχόμενη ανάπτυξη της βιομηχανίας έως και σήμερα, έχει ως αποτέλεσμα την διαρκή εκμετάλλευση ορυκτών καυσίμων. Τα ορυκτά καύσιμα αποτελούνται από ορυκτούς άνθρακες, διάφορα πετρελαϊκά καύσιμα (π.χ. κηροζίνη, μαζούτ) που προέρχονται από υδρογονάνθρακες καθώς επίσης και από το φυσικό αέριο, που αποτελείται κυρίως από μεθάνιο [1,2].

Στις μέρες μας, η χρήση ορυκτών καυσίμων συνδέεται άμεσα με την παραγωγή διαφόρων μορφών ενέργειας όπως η ηλιακή και η αιολική ενέργεια. Ακόμα, η βελτίωση της ποιότητας ζωής των ανθρώπων, η συνεχόμενη τάση να αυξάνεται ο πληθυσμός, η διαρκής μόλυνση του πλανήτη και η ταχεία ανάπτυξη όλων των αναπτυσσόμενων χωρών αποτελούν τους καίριους παράγοντες που σχετίζονται με την αύξηση της ενεργειακής κατανάλωσης σε παγκόσμιο επίπεδο. Το γεγονός αυτό γίνεται κατανοητό αν αναλογιστεί κανείς ότι το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο αποτελούν σχεδόν το 90% των σημερινών μας ενεργειακών αναγκών. Η εικόνα 1 παρουσιάζει την παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας ανά πηγή καυσίμου. Σύμφωνα με τα παραπάνω, τα ορυκτά καύσιμα προσφέρουν μια σειρά από πλεονεκτήματα, καθώς επίσης και κάποιες σημαντικές αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, που συνδέονται με την αδικαιολόγητη κατανάλωσή τους [2].

Από τα τέλη του 20^{ου} αιώνα η παγκόσμια ενεργειακή ζήτηση έχει αυξηθεί σημαντικά, μάλιστα το 85% της ζήτησης αυτής λαμβάνεται από ορυκτά καύσιμα. Σήμερα υπάρχουν διαθέσιμα ποικίλα είδη καυσίμων, η ζήτηση των οποίων καθορίζεται από το κόστος, την εφαρμογή και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη χρήση τους. Ο

σύγχρονος τρόπος ζωής των ανθρώπων συνδέεται άμεσα με τη χρήση ορυκτών καυσίμων, όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο [1].

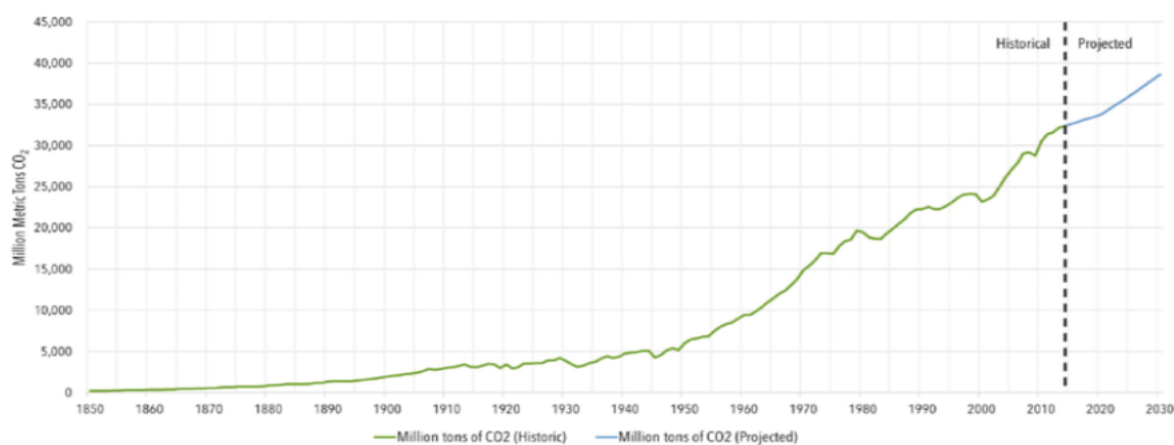


Εικόνα 1: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας ανά πηγή καυσίμου [2].

Παρόλο που η χρήση των ορυκτών καυσίμων έχει βελτιώσει σε αρκετά μεγάλο βαθμό την ποιότητα ζωής των ανθρώπων προσφέροντας παράλληλα τεράστιες διευκολύνσεις στις χώρες του Δυτικού κόσμου, η ανθρωπότητα έχει να αντιμετωπίσει τις επιπτώσεις που προκύπτουν από την αλόγιστη χρήση τους και την επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Αυτό το φαινόμενο δεν αναμένεται να μειωθεί για τις επόμενες δυο δεκαετίες, ενώ αντίθετα η ενεργειακή ζήτηση προβλέπεται να αυξηθεί ραγδαία [2,3]. Αυτό έχει ως φυσική απόρροια να υπάρξουν ποικίλα ενεργειακά προβλήματα καθώς η εξάντληση των ορυκτών καυσίμων είναι δεδομένο ότι θα συμβεί στα επόμενα 100 με 200 χρόνια.

Το ουσιαστικότερο πρόβλημα που προκύπτει κατά την καύση ορυκτών καυσίμων είναι οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) που παράγονται. Η συγκέντρωση του CO_2 στην ατμόσφαιρα έχει φτάσει σε ένα πρωτοφανές επίπεδο το οποίο θεωρείται καθοριστική πηγή για την υπερθέρμανση του πλανήτη. Σύμφωνα με όσα αναφέρει η πέμπτη έκθεση αξιολόγησης της Διακυβερνητικής Ομάδας που σχετίζεται με την Κλιματική Αλλαγή (IPCC) «η ανθρώπινη επιρροή στο σύστημα του κλίματος είναι σαφής και οι πρόσφατες ανθρωπογενείς εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου είναι

οι υψηλότερες στην ιστορία [4]. Στο **Σχήμα 1** φαίνεται η συνεχόμενη και ραγδαία αύξηση των ετησίων εκπομπών CO₂ που οφείλεται κυρίως στην καύση ορυκτών καυσίμων από το 1850 έως το 2012.



Σχήμα 1: Ετήσιες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα από τη μετά βιομηχανική περίοδο[4].

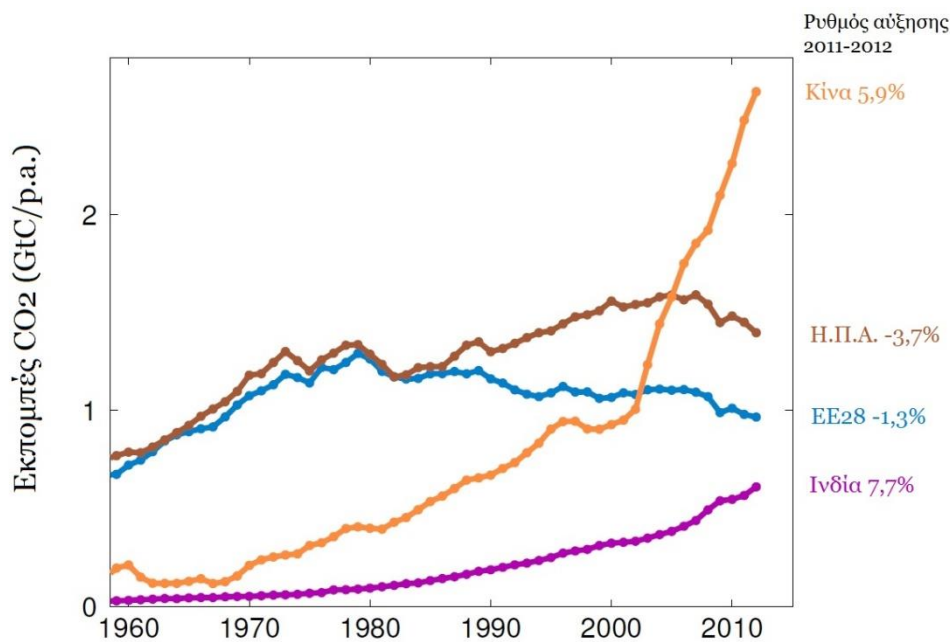
Η καύση ενός τόνου άνθρακα στα ορυκτά καύσιμα αντιστοιχεί με το κόστος της απελευθέρωσης άνω των 3,5 τόνων CO₂. Το 2016, οι παγκόσμιες εκπομπές CO₂ από την κατανάλωση ενέργειας είχαν φτάσει τους 33,4 δις τόνους. Ωστόσο, αξίζει να αναφερθεί ότι η αύξηση των εκπομπών CO₂ κατά την περίοδο 2014-2016 ήταν χαμηλότερη από οποιαδήποτε άλλη τριετή περίοδο από το 1981-1983 [5].

Σύμφωνα με τους Afroz, Hassan & Ibrahim [8] το 57% των εκπομπών του CO₂ που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, βάζουν σε κίνδυνο τόσο την ανθρώπινη υγεία και τις γεωργικές καλλιέργειες όσο και το γενικό περιβάλλον (π.χ. την υπερθέρμανση του πλανήτη και την αύξηση της στάθμης της θάλασσας). Τα παραπάνω συνδράμουν στην παγίωση του φαινομένου του θερμοκηπίου και κατά συνέπεια συμβάλουν στην παγκόσμια κλιματική αλλαγή. Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι η ανάπτυξη αποτελεσματικών συστημάτων δέσμευσης και αξιοποίησης του CO₂ είναι μεγάλη πρόκληση για την ανθρωπότητα [1,3].

1.2 Το μόριο του Διοξειδίου του Άνθρακα (CO₂)

Το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) είναι μια σχετικά μια απλή ένωση, ωστόσο καίριας σημασίας , τόσο για την ύπαρξη, όσο και για τη διατήρηση της ζωής στον πλανήτη. Το CO₂ είναι ένα άχρωμο, άοσμο, μη δηλητηριώδες αέριο που δεν καίγεται και αποτελεί μέρος της γήινης ατμόσφαιρας. Η σημαντικότερη ίσως ιδιότητα του CO₂, όσον αφορά στο περιβαλλοντικό του αποτύπωμα, είναι το γεγονός ότι αποτελεί το κύριο προϊόν της καύσης ορυκτών καυσίμων.

Η παραγωγή CO₂ πραγματοποιείται με διάφορους τρόπους ενώ οι πηγές του διακρίνονται σε φυσικές και ανθρωπογενείς. Οι φυσικές πηγές σχετίζονται με αλλαγές που πραγματοποιούνται με φυσικό τρόπο στη γη, λόγω χάριν ηφαιστειακές αποθέσεις, φυσική αποσύνθεση (καύση) οργανικής ύλης και διαδικασίες αναπνοής των αερόβιων οργανισμών. Αντίθετα, οι ανθρωπογενείς πηγές ευθύνονται για τα τρία τέταρτα της παραγωγής CO₂ και αφορούν κυρίως στην καύση ορυκτών καυσίμων προς παραγωγή ενέργειας. Έχει παρατηρηθεί ότι η συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα αυξάνεται συνεχώς, από 270 ppm στη βιομηχανοποιημένη περίοδο, ξεπέρασε σήμερα τα 400 ppm, ενώ το 2013 είχε αυξηθεί από 280 ppm σε 395 ppm. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στις ανθρωπογενείς δραστηριότητες ενώ προβλέπεται να αυξηθεί και άλλο (έως και 570 ppm) έως το τέλος του αιώνα [6,7]. Οι περιοχές με τις μεγαλύτερες εκπομπές CO₂ στην ατμόσφαιρα είναι κυρίως η Κίνα, η Ευρωπαϊκή Ένωση και οι Η.Π.Α. Ωστόσο, η Ευρωπαϊκή Ένωση και οι Η.Π.Α έχουν μειώσει τις εκπομπές μετά το 2010 και κατά πάσα πιθανότητα αυτό θα συνεχιστεί τουλάχιστον μέχρι το 2030, εν αντιθέσει με την Κίνα που ενώ μειώνει τις εκπομπές CO₂ αυτές παραμένουν σε υψηλά επίπεδα [5]. Στο **Σχήμα 2** παρουσιάζεται η εξέλιξη της τάση των εκπομπών του CO₂ με την πάροδο του χρόνου στις χώρες με τις μεγαλύτερες εκπομπές CO₂.



Σχήμα 2: Εξέλιξη εκπομπών CO₂ στην ατμόσφαιρα με την πάροδο του χρόνου [5].

1.2.1 Οι επιπτώσεις του Διοξειδίου του Άνθρακα στο περιβάλλον

Το διοξείδιο του άνθρακα, αν και δεν είναι άμεσα τοξικό, θεωρείται ένα από τα πιο επικίνδυνα αέρια του **θερμοκηπίου**, συνεισφέροντας κατά 60% τουλάχιστον στο λεγόμενο **φαινόμενο του θερμοκηπίου**. Σε αυτό το σημείο αξίζει να περιγραφεί εν συντομία το φαινόμενο αυτό καθώς και η συνεισφορά του CO₂ στην έξαρση του.

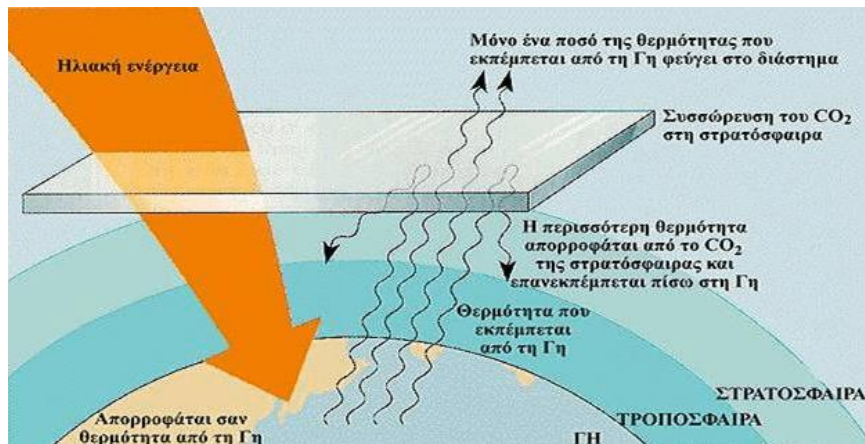
ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου αποτελεί μια φυσική διαδικασία η οποία βοηθάει τη Γη να διατηρεί σχετικά υψηλές θερμοκρασίες για την ανάπτυξη ζωικών λειτουργιών. Τα αέρια του θερμοκηπίου σχηματίζουν ένα «στρώμα» πάνω από το έδαφος της Γης σε ένα ορισμένο ύψος, έτσι ώστε να αφήνουν το φως του ήλιου να διέρχεται απορροφώντας ένα μόνο μέρος της υπεριώδους ακτινοβολίας. Παρόλα αυτά, ούτε το O₂ ούτε το N₂ απορροφούν υπεριώδη ακτινοβολία, ενώ κάποιες άλλες ουσίες της ατμόσφαιρας, ιδίως το CO₂ απορροφούν. Η απορρόφηση αυτή θερμαίνει την ατμόσφαιρα, η οποία τότε επανεκπέμπει τις υπέρυθρες ακτίνες με αποτέλεσμα να παγιδεύεται η θερμότητα του ήλιου. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται και φαινόμενο

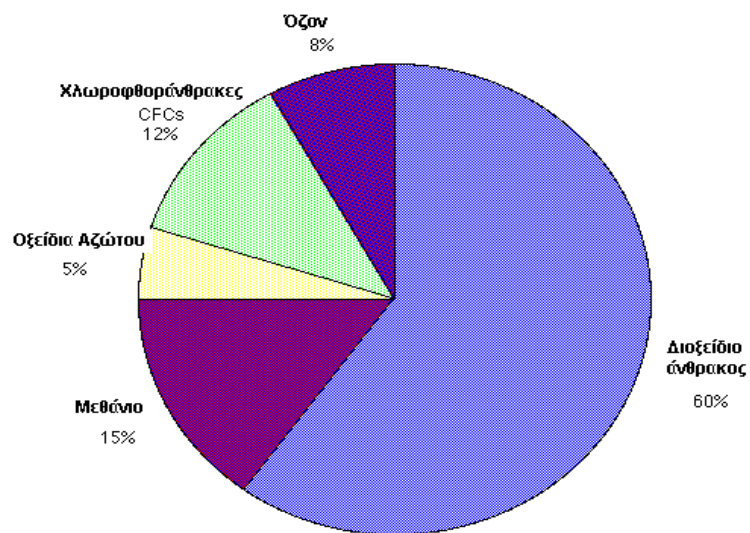
του θερμοκηπίου (εικόνα 2). Τα τελευταία χρόνια με την έννοια «φαινόμενο του θερμοκηπίου» δεν αναφερόμαστε στην φυσική διεργασία, αλλά στην έξαρση αυτής λόγω της συνεχούς ρύπανσης της ατμόσφαιρας από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Οι υδρατμοί, το διοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο σχηματίζουν ένα φυσικό “διαχωριστικό” γύρω από τη Γη [9].

Τα αέρια του θερμοκηπίου είναι περίπου είκοσι και έχουν όγκο μικρότερο από 1% του συνολικού όγκου της ατμόσφαιρας. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι οι υδρατμοί, το διοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο, το υποξείδιο του αζώτου και το τροποσφαιρικό όζον (εικόνα 3). Κάθε μεταβολή στις συγκεντρώσεις αυτών των αερίων διαταράσσει το ενεργειακό ισοζύγιο, προκαλεί μεταβολή της θερμοκρασίας και έχει ως αποτέλεσμα διάφορες κλιματικές αλλαγές. Οι υδρατμοί, παρόλο που απορροφούν το 65% της υπέρυθρης ακτινοβολίας δεν έχουν επηρεαστεί άμεσα από την ανθρώπινη δραστηριότητα. Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων αερίων έχουν μεταβληθεί σημαντικά, με πιο σημαντική αυτή του CO₂ καθώς αποτελεί αέριο που διαφεύγει στην ατμόσφαιρα με την καύση του πετρελαίου, του κάρβουνου και διάφορων άλλων ορυκτών καυσίμων [10]. Προκειμένου να μειωθούν οι εκπομπές των έξι αερίων του θερμοκηπίου που αναφέρθηκαν παραπάνω, συμπεριλαμβανομένου και του διοξειδίου του άνθρακα υπογράφηκε η σύμβαση των Ηνωμένων Εθνών για τις κλιματικές αλλαγές γνωστή και ως πρωτόκολλο του Κιότο, έχοντας ως στόχο τη μείωση των εκπομπών των συγκεκριμένων ρύπων τουλάχιστον κατά 20% το 2020 σε σχέση με τα επίπεδα του 1990.

Σύμφωνα με στατιστικές έρευνες, υπολογίζεται περίπου ότι η μέση θερμοκρασία της Γης έχει αυξηθεί κατά 0,5 με 0,6 °C από το 1880, λόγω της έξαρσης του φαινομένου και μέχρι το 2100, εάν δεν ληφθούν μέτρα αντιμετώπισης, η αύξηση της θερμοκρασίας θα κυμανθεί από 1,5 έως 4,5 °C [9].



Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου του θερμοκηπίου [9].



Εικόνα 3 :Συνολική συνεισφορά των αερίων του θερμοκηπίου [10].

Οι συνέπειες του φαινομένου είναι αρκετά σημαντικές και μερικές από αυτές αναφέρονται επιγραμματικά παρακάτω [10] :

- i. **Αλλαγή του κλίματος της Γης.**
- ii. **Άνοδος της στάθμης των ωκεανών.**
- iii. **Μείωση των υδάτινων πόρων.**

1.2.2 Πιθανοί τρόποι αντιμετώπισης του προβλήματος εκπομπής CO₂ στην ατμόσφαιρα.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί το κόστος της ανάληψης δράσης σε σύγκριση με το κόστος της αδράνειας. Λαμβάνοντας υπ' όψιν την έκθεση Stern (2006), η διαχείριση της αύξησης της θερμοκρασίας του πλανήτη μας, θα κόστιζε το 1% του παγκόσμιου ΑΕΠ ανά χρόνο, ενώ η αδράνεια εικάζεται ότι θα στοίχιζε 5% το λιγότερο και στη χειρίστη των περιπτώσεων έως και 20% του παγκόσμιου ΑΕΠ. Συνεπώς, θα ήταν απαραίτητο να δαπανηθεί ένα ελάχιστο μέρος του συνολικού παγκόσμιου ΑΕΠ σε μια οικονομία χαμηλών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα και σε αντάλλαγμα, η καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής, θα οδηγούσε σε θετικά αποτελέσματα για την υγεία του ανθρώπου, θα εδραίωνε την ενεργειακή ασφάλεια και θα άμβλυne άλλες ζημίες [11].

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου μπορεί να μειωθεί περιορίζοντας της εκπομπές CO₂ με διάφορους τρόπους. Οι τρεις πιο βασικοί τρόποι αντιμετώπισης του φαινομένου είναι οι εξής :

1. Μείωση ποσοστού εκπομπών CO₂
2. Δέσμευση και αποθήκευση των ανθρωπογενών εκπομπών CO₂ (carbon and storage or sequestration, CCS)
3. Δέσμευση του ατμοσφαιρικού CO₂ για την μετατροπή χημικών προϊόντων και καυσίμων [11,12] .

Ο πρώτος τρόπος απαιτεί τροποποίηση των ενεργειακών συστημάτων για την αύξηση της απόδοσης τους καθώς επίσης και μετάβαση από την χρήση των ορυκτών καυσίμων σε φιλικές προς το περιβάλλον πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) [13] .

Στην συνέχεια, **ο δεύτερος τρόπος** έχει να κάνει με την δέσμευση και αποθήκευση του CO₂ (Carbon Capture and Storage- CCS). Η συγκεκριμένη τεχνολογία έχει την δυνατότητα να καλύψει έως και το 90% των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) που παράγονται από τη χρήση ορυκτών καυσίμων, τόσο στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας όσο και στις βιομηχανικές διεργασίες, εμποδίζοντας το διοξείδιο του άνθρακα να εισέλθει στην ατμόσφαιρα. Παρόλα αυτά, αυτή η τεχνολογία παραμένει

μια αβέβαιη λύση, καθώς το κόστος σχεδιασμού και λειτουργίας για εξειδικευμένες εφαρμογές, όπως είναι η βελτιωμένη ανάκτηση πετρελαίου/ φυσικού αερίου, εξακολουθεί να είναι υψηλό και ανέφικτο. Η αβεβαιότητα σχετίζεται με τα μέσα αποθήκευσης και την μακροπρόθεσμη σταθερότητα αυτών [12,13].

Τέλος, **ο τρίτος τρόπος** αναφέρεται στην αξιοποίηση – δέσμευση του CO₂ για την δημιουργία χημικών προϊόντων ή/και καυσίμων με υψηλή προστιθέμενη αξία. Η αξιοποίηση και η δέσμευση του CO₂ στη σύνθεση πολλών προϊόντων/καυσίμων βρίσκεται όλο και περισσότερο στο προσκήνιο για πολλούς ερευνητικούς και βιομηχανικούς οργανισμούς. Το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στη σύνθεση χημικών προϊόντων ή καυσίμων.

Οι Huang και Tan ταξινόμησαν την αξιοποίηση του CO₂ σε δύο κατηγορίες: την μετατροπή του CO₂ σε καύσιμα και χημικά προϊόντα (έμμεση) και την (φυσική) αξιοποίηση του CO₂ (άμεση) [14].

Το CO₂ μπορεί να χρησιμοποιηθεί **άμεσα** ως διαλύτης, ψυκτικό μέσο, υγρό επεξεργασίας ή μέσο συγκόλλησης. Βέβαια αυτές οι εφαρμογές είναι περιορισμένες σε κλίμακα και έχουν μικρή επίπτωση στην συνολική μείωση εκπομπών CO₂. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανίες μεγάλης κλίμακας για **έμμεση** ενίσχυση μιας διαδικασίας όπως στην ενισχυμένη ανάκτηση πετρελαίου, στην ενισχυμένη ανάκτηση αερίου και στα ενισχυμένα γεωθερμικά συστήματα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η χρήση CO₂ σε πολλές χημικές συνθέσεις μπορεί να ικανοποιεί και τις δύο κατηγορίες (άμεσες και έμμεσες) [14].

1.3 Χημική Μετατροπή CO₂

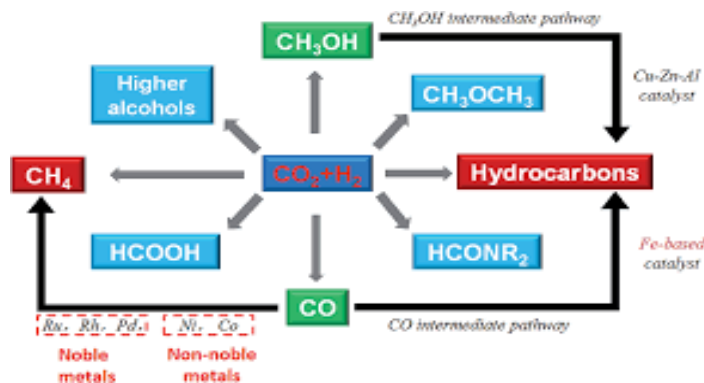
1.3.1 Υδρογόνωση Του CO₂

Μία από τις τεχνολογίες που έχουν αναπτυχθεί είναι αυτή της υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα, η οποία θεωρείται μια από τις πιο σημαντικές προκλήσεις στο τομέα της ετερογενούς κατάλυσης. Η υδρογόνωση του CO₂ προς τον σχηματισμό υδρογονανθράκων είναι μια αντίδραση με μεγάλη δυναμική τόσο από άποψη τεχνολογικού όσο και περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος. Αυτό συμβαίνει γιατί, μπορεί να οδηγήσει ταυτόχρονα στην παραγωγή ανανεώσιμων καυσίμων αλλά και να λειτουργήσει ως μέσο για τη μείωση των συνολικών εκπομπών του CO₂ στην ατμόσφαιρα [14]. Η βασική πρόκληση για αυτήν την διεργασία είναι να είναι φιλική και αποδεκτή ως προς το περιβάλλον, αλλά και ως προς την απόκτηση των πρώτων υλών, όπως το H₂. Φυσικά η διεργασία αυτή έχει περισσότερο νόημα περιβαλλοντικά αν το H₂ παράγεται από Α.Π.Ε [15].

Ακόμα, η καταλυτική υδρογόνωση του CO₂, ανάλογα με τον καταλύτη και τις συνθήκες αντίδρασης, μπορεί να οδηγήσει στη παραγωγή διάφορων χρήσιμων χημικών προϊόντων όπως το μεθάνιο, η μεθανόλη, το φορμικό οξύ, το μονοξείδιο του άνθρακα και οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες μικρής ανθρακικής αλυσίδας (C₂-C₄). Στην εικόνα 4 παρουσιάζονται διάφορα πιθανά προϊόντα που μπορούν να παραχθούν μέσω της διεργασίας της υδρογόνωσης του CO₂.

Μια βασική εφαρμογή της υδρογόνωσης είναι η χρήση ενέργειας για τη παραγωγή συνθετικού αερίου σύνθεσης (Power-to-Gas concept, PtG). Η συγκεκριμένη μέθοδος είχε πιο περιορισμένες εφαρμογές έως σήμερα γιατί απαιτούσε τη χρήση «καθαρής» ενέργειας από Α.Π.Ε.

Η αναγωγή προς μονοξείδιο του άνθρακα είναι χρήσιμη αντίδραση όταν το αέριο μίγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως τροφοδοσία στη βιομηχανική παραγωγή του αιθυλενίου και της μεθανόλης [16].



Εικόνα 4: Πιθανά προϊόντα μέσω της υδρογόνωσης του CO₂ [16].

Ειδικότερα, το CO και το CH₄ αποτελούν αρκετά επιθυμητά προϊόντα με ποικίλες εφαρμογές και χρήσεις, ενώ οι διεργασίες για την παραγωγή τους είναι γνωστές εδώ και αρκετές δεκαετίες. Πιο συγκεκριμένα, οι διεργασίες αυτές αναλύονται παρακάτω:

1.3.2 Παραγωγή CO – Αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης υδραερίου (reverse Water-Gas Shift reaction, RWGS)

Μια από τις βασικές αντιδράσεις της υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα είναι η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (**Reverse Water Gas Shift Reaction**) (4), σύμφωνα με την οποία το CO₂ αντιδρά με το υδρογόνο προς μονοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η αντίδραση αναφέρεται παρακάτω :



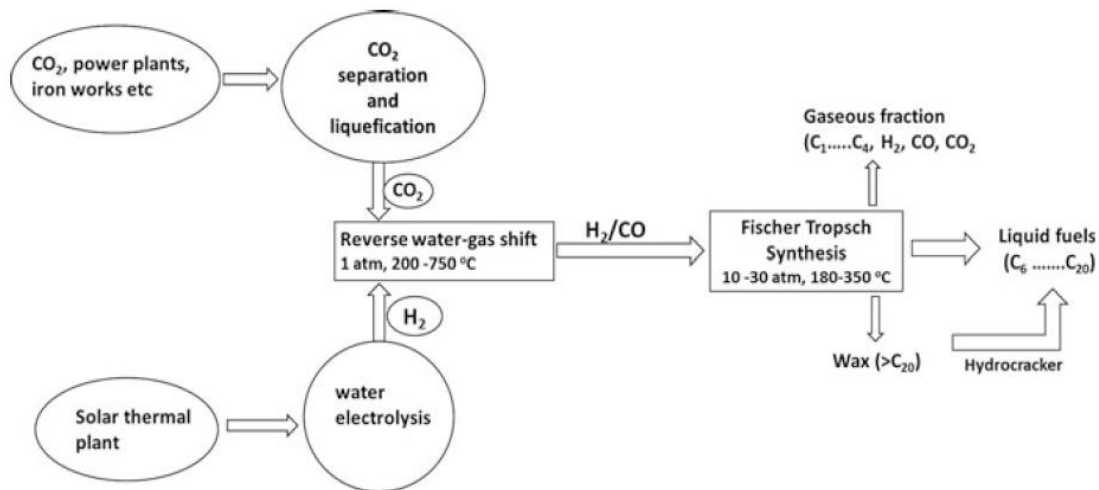
Η αντίδραση RWGS παράγει μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και νερό (H₂O) ενώ είναι η πιο συχνά αναφερόμενη αντίδραση που σχετίζεται με την υδρογόνωση του CO₂. Αυτή η αντίδραση θεωρείται ως το αρχικό βήμα σε πολλές αντιδράσεις μετατροπής CO₂, όπως η σύνθεση μεθανόλης από CO₂ και η υδροφορμυλίωση με CO₂. Οι καταλύτες RWGS μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες ως εξής:

- οξείδια μετάλλων και
- καταλύτες μετάλλων υποστηριγμένων σε οξείδια.

Η αντίδραση είναι ενδόθερμη και η θερμοκρασία αυξάνεται κατά 8-10 °C χωρίς απώλειες θερμότητας. Επομένως, η υψηλή θερμοκρασία θα διευκόλυνε το σχηματισμό του CO, δηλαδή είναι θερμοδυναμικά εφικτή μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες (450-500°C). Παράλληλα, λόγω της μηδενικής μεταβολής των γραμμομορίων, η πίεση λειτουργίας δεν επηρεάζει τη θερμοδυναμική ισορροπία (αρχή Le Chatellier) [17].

Το βασικό χαρακτηριστικό της αντίδρασης RWGS είναι ότι όταν χρησιμοποιείται παράλληλα με την ηλεκτρόλυση νερού, έχει την δυνατότητα να παράγει οποιαδήποτε ποσότητα οξυγόνου από την ισοδύναμη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα με ελάχιστη ποσότητα υδρογόνου. Το υδρογόνο ανακτάται από το νερό μέσω ηλεκτρόλυσης και ανακυκλώνεται πίσω στο άκρο τροφοδοσίας του αντιδραστήρα [18].

Το χημικά καθαρό μονοξείδιο του άνθρακα, σε θερμοκρασία 25°C και υπό πίεση 1 atm, είναι άχρωμο, άοσμο και άγευστο αέριο. Επιπρόσθετα, είναι τοξικό για τους ανθρώπους και τα ζώα, ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις, παρ' όλο που παράγεται σε μικρές ποσότητες από τον κανονικό ζωικό μεταβολισμό και θεωρείται ότι συμμετέχει σε ορισμένες φυσιολογικές βιολογικές λειτουργίες [16]. Εξαιτίας αυτού, η συντριπτική πλειονότητα του CO στη χημική βιομηχανία αξιοποιείται για τη σύνθεση μιας πληθώρας υδρογονανθράκων και άλλων ενώσεων, με μία καλά εδραιωμένη διεργασία, τη διεργασία Fischer-Tropsch (FT-synthesis). Η συγκεκριμένη διαδικασία αντιπροσωπεύει σήμερα μια τεχνολογία που αναπτύχθηκε από τον Franz Fischer και τον Hans Tropsch το 1926 στο Ινστιτούτο Kaiser Wilhelm για την έρευνα άνθρακα. Η Fischer-Tropsch αποτελεί ένα μέσο με το οποίο μπορούν να παραχθούν υγρά καύσιμα από μια ποικιλία ανθρακούχων πρώτων υλών, όπως υπολείμματα, άνθρακα, βιομάζα και τυχόν ανθρακούχα απόβλητα από οποιαδήποτε από τις συμβατικές και μη πηγές καυσίμων [19]. Ένα σχηματικό διάγραμμα ροής για την παραγωγή υδρογονανθράκων από CO₂ και πράσινη ενέργεια απεικονίζεται στο **Σχήμα 3**.



Σχήμα 3: Αξιοποίηση CO₂ προς παραγωγή υδρογονανθράκων σε διεργασία δύο σταδίων [19].

1.3.3 Παραγωγή CH₄ – Διεργασία Sabatier

Το μεθάνιο (CH₄) αποτελεί το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου (70-90%) ενώ η αφθονία του στη Γη, η αρκετά μεγάλη ενεργειακή του απόδοση σε συνδυασμό με την χαμηλή του τιμή, το κάνουν ένα από τα πιο ελκυστικά καύσιμα. Ένα ακόμη πλεονέκτημα του αποτελεί η σχεδόν πλήρης συμβατότητά του με το ήδη υπάρχον δίκτυο μεταφοράς και αξιοποίησης του φυσικού αερίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην απαιτούνται επιπλέον στάδια με αρκετά μεγάλο κόστος για την τροποποίηση των δικτυακών εγκαταστάσεων σε παγκόσμια κλίμακα [20,21].

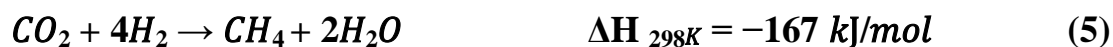
Γενικότερα, το μεθάνιο παράγεται σε μικρή κλίμακα σε σχέση με την αφθονία του στο φυσικό αέριο, γεγονός που οριοθετεί χαμηλά την τιμή του σε σχέση με άλλους υδρογονάνθρακες που παράγονται βιομηχανικά. Επιπλέον, το μεθάνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κυρίως για την παραγωγή ενέργειας βιομηχανικής και οικιακής χρήσης. Ακόμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σαν υγροποιημένο φυσικό αέριο (LNG) ως καύσιμο οχημάτων, διότι προσφέρει μια ενεργειακή πυκνότητα ανάλογη με τη βενζίνη και το ντίζελ σε πιο χαμηλές τιμές, ενώ παρουσιάζει χαμηλότερες

εκπομπές CO₂ προς το περιβάλλον σε σύγκριση με τα άλλα δύο. Τέλος το υδροποιημένο φυσικό αέριο είναι μη τοξικό και μη διαβρωτικό.

Παρόλα αυτά, το μεθάνιο αποτελεί αέριο ρύπο που συνεισφέρει σημαντικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η σχετική συμβολή του στο φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι 9,3% και το κατατάσσει στην δεύτερη θέση της δραστικότητας των αερίων στη συνεισφορά του φαινομένου μετά το CO₂ [20].

Η καταλυτική υδρογόνωση του CO₂ προς το σχηματισμό μεθανίου (μεθανοποίηση) πραγματοποιείται μέσω μιας ισχυρά εξώθερμης αντίδρασης, της λεγόμενης αντίδρασης **Sabatier (5)** η οποία λαμβάνει χώρα στους 300°C-400 °C και σε μέτριες πιέσεις (10-30 bar). Κατά την μεθανοποίηση του CO₂ μπορεί να επιτευχθεί εκλεκτικότητα σε CH₄ κατά 99% με τη χρήση καταλλήλων καταλυτών και να αποφευχθεί η παραγωγή παραπροϊόντων, όπως το CO ή διάφοροι ελαφροί υδρογονάνθρακες. Επομένως, ένα τέτοιο θερμοδυναμικό χαρακτηριστικό καθιστά τη μεθανοποίηση του CO₂ αρκετά σημαντική από άποψη ενεργειακής απόδοσης και οικονομικής βιωσιμότητας [22].

Επιπλέον, η αντίδραση **Sabatier (5)** αποτελεί έναν πλεονεκτικό τρόπο αποθήκευσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όπως η αιολική και η ηλιακή ενέργεια. Η αποτελεσματική μεταφορά βιοαερίου στο βιομεθάνιο και η μετατροπή του CO₂ σε χημικές πρώτες ύλες/καύσιμα, ενώ παράλληλα η απελευθέρωση ενέργειας με τη μορφή θερμότητας, αποτελεί ένα επιπλέον πλεονέκτημα της συγκεκριμένης αντίδρασης, εφόσον γίνει σωστή διαχείριση της παραγόμενης θερμότητας [22]. Η αντίδραση αναφέρεται παρακάτω:

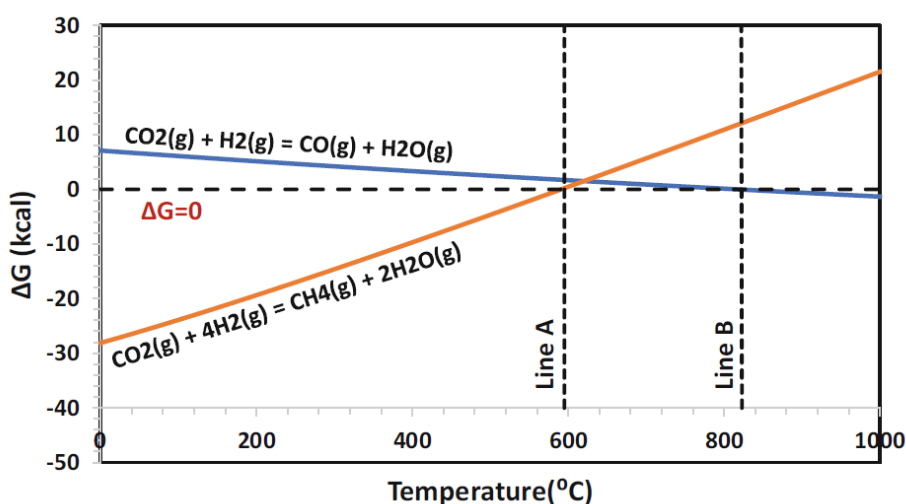


Η συγκεκριμένη αντίδραση είναι αρκετά ευνοϊκή θερμοδυναμικά μεταξύ όλων των πιθανών αντιδράσεων υδρογόνωσης [19]. Παρόλα αυτά, δεδομένου ότι απαιτεί μεγάλη κατανάλωση H₂ (απαιτούνται 4 mol H₂ για κάθε mol CO₂ για στοιχειομετρική μετατροπή), η διαθεσιμότητα υδρογόνου μέσω πράσινης ενέργειας θεωρείται

προαπαιτούμενη για τη βιωσιμότητα της παραγωγής μεθανίου μέσω της υδρογόνωσης του CO₂. Επιπρόσθετα, η χρήση ανανεώσιμου παραγόμενου H₂ έχει την δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί ως συμπληρωματικό καύσιμο. Αυτός θα μπορούσε να είναι και ένας τρόπος ανακύκλωσης του CO₂ σε έναν σταθμό παραγωγής φυσικού αερίου.

Η αντίδρασης Sabatier είναι εξώθερμη αντίδραση, ενώ έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε εφαρμογές Α.Π.Ε. έτσι ώστε να γίνει η αξιοποίηση του πλεονάσματος της ηλεκτρικής ενέργειας [23].

Συνοπτικά, η θερμοδυναμική ισορροπία των αντιδράσεων που αναφέρθηκαν παραπάνω (RWGS και Sabatier) απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 4) όπου φαίνεται η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs σε σχέση με την θερμοκρασία για τις δύο αντιδράσεις.



Σχήμα 4: Ελεύθερη ενέργεια Gibbs σε σχέση με την θερμοκρασία για τις αντιδράσεις RWGS και Sabatier [17].

Γενικότερα, όσο πιο χαμηλή είναι η τιμή ΔG τόσο πιο αυθόρμητα γίνεται μια αντίδραση. Προκειμένου, μια αντίδραση να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα σε οποιαδήποτε θερμοκρασία, πρέπει το ΔG να έχει αρνητική τιμή (<0). Βάσει των παραπάνω, όσον αφορά στην RWGS, (γραμμή B) η αντίδραση ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες (750-800° C), ενώ η θερμοκρασία δεν επέχει σημαντική επίδραση στη

ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης. Αντίθετα, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για την αντίδραση Sabatier (γραμμή Α) εμφανίζει ισχυρότερη επίδραση με τη θερμοκρασία και ταυτόχρονα δεν ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες (>550-600 °C) [17].

1.4 Εφαρμογές Μεθανοποίησης Του CO₂

Η τεχνολογία της υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα προς παραγωγή μεθανίου, είναι μία τεχνολογία η οποία παρουσιάζει αρκετές εφαρμογές στη βιομηχανία και θεωρείται ότι διαθέτει πολλές μελλοντικές προοπτικές στον τομέα της ενέργειας. Παρόλα αυτά, δεν εφαρμόζεται ακόμη ευρέως, λόγω ορισμένων τεχνικοοικονομικών περιορισμών. Οι περισσότερες πιλοτικές μονάδες μεθανοποίησης του CO₂ βρίσκονται στη Γερμανία διότι θεωρείται μια χώρα με ευρεία ενεργειακή πολιτική, η οποία στρέφεται σε ένα ενεργειακό σύστημα που θα αποτελείται εξ' ολοκλήρου από ΑΠΕ. Επομένως, έχει αυξηθεί αρκετά η ζήτηση της χημικής αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας των ηλιακών και αιολικών συστημάτων, με χαρακτηριστικό παράδειγμα το “e-gasproject” της αυτοκινητοβιομηχανίας “Audi”, από το έτος 2013. Αρχικά, παράγεται H₂ μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού και για τη διεργασία αυτή χρησιμοποιείται αιολική ενέργεια. Το παραγόμενο υδρογόνο, H₂, αντιδρά με CO₂, έτσι ώστε να παραχθεί το συνθετικό μεθάνιο (SNG) ως καύσιμο των αυτοκινήτων. Το CO₂ που χρησιμοποιείται κατά τη διαδικασία αυτή αποτελεί απόβλητο μίας μονάδας παραγωγής βιοαερίου που βρίσκεται στην ευρύτερη περιοχή. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας που χρησιμοποιούνται σε όλη τη διαδικασία. Με αυτόν τον τρόπο πραγματοποιείται ανακύκλωση των εκπομπών CO₂, εφόσον ο στόχος είναι το κάθε όχημα να δεσμεύει την ποσότητα CO₂ που εκπέμπει κατά την καύση. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί το ενδιαφέρον που έχει δείξει η NASA (National Aeronautics and Space Administration) για την αντίδραση Sabatier με την προοπτική να μεταφερθεί το παραγόμενο υδρογόνο στον Άρη και να αντιδράσει με το CO₂ της ατμόσφαιρας για την παραγωγή καυσίμων και νερού [24].

1.5 Χρήση Καταλυτών Για υδρογόνωση Και Μεθανοποίηση Του CO₂

Στις μέρες μας, η καταλυτική διάσπαση του CO₂ σε πολύτιμα χημικά προϊόντα αποτελεί μια πολύ ελκυστική πρόταση για την αντιμετώπιση της πρόκλησης των εκπομπών CO₂ στην ατμόσφαιρα, η οποία θα μπορούσε να χρησιμοποιήσει τα βιομηχανικά απόβλητα (όπως τα καυσαέρια) ως πρώτες ύλες έτσι ώστε να μειώσει τις εκπομπές CO₂ και τις αρνητικές του επιπτώσεις προς το περιβάλλον [25]. Για αυτό το λόγο έχει μελετηθεί ένα μεγάλο εύρος καταλυτών, όπως είναι οι καταλύτες ευγενών μετάλλων (Noble metals, NMs), και οι καταλύτες μετάλλων υποστηριγμένων σε οξειδία (Metal oxides, MOs).

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η αντίδραση RWGS είναι μία αντιστρεπτή διεργασία έτσι οι καταλύτες που είναι δραστικοί στην WGS (Water-Gas Shift) είναι ενεργοί και στην RWGS.

Σύμφωνα με τους Carrasquillo-Flores και Chen, δοκιμάστηκαν διάφοροι καταλύτες για την αντίδραση RWGS, συμπεριλαμβανομένων των ευγενών μετάλλων όπως π.χ. πλατίνα (Pt), ρουθίνιο (Ru), χρυσός (Au) και ρόδιο (Rh) και διαπιστώθηκε ότι είναι οι πλέον ελπιδοφόροι αφού δεν χρειάζονται προ επεξεργασία πριν τη χρήση τους. Αυτά τα ευγενή μέταλλα διαθέτουν επίσης αρκετά καλή θερμική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, κάτι που εφαρμόζεται στις αντιδράσεις RWGS. Ωστόσο, κάποια βασικά τους μειονεκτήματα όπως η αναστολή της καταλυτικής τους απόδοσης παρουσία O₂, NO και H₂O που συνήθως συνυπάρχουν στα απαέρια της καύσης των μονάδων προέλευσης του CO₂, το υψηλό τους κόστος και η περιορισμένη φυσική αφθονία τους περιορίζουν την ευρεία εφαρμογή τους στο βιομηχανικό τομέα και καθιστούν αναγκαία την ανάπτυξη ιδιαίτερα ενεργών και σταθερών καταλυτικών υλικών χαμηλού κόστους [43,44].

Έτσι, έχουν μελετηθεί και άλλα υλικά ως καταλύτες, όπως είναι οι υποστηριγμένοι καταλύτες διάφορων μετάλλων π.χ. το νικέλιο (Ni), το κοβάλτιο (Co) και ο σίδηρος (Fe), σε διάφορους φορείς όπως Al₂O₃, CeO₂, SiO₂, TiO₂ και ZrO₂, καθώς οι συγκεκριμένοι καταλύτες παρουσιάζουν παρατεταμένη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες [17]. Ακόμα, οι καταλύτες με βάση τον χαλκό (Cu) αποτελούν τα πιο μελετημένα συστήματα για την RWGS. Ωστόσο, δεν είναι κατάλληλοι σε υψηλές

θερμοκρασίες λόγω της μειωμένης τους θερμικής σταθερότητας εκτός αν τροποποιηθούν με την προσθήκη ενός θερμικού σταθεροποιητή. Για παράδειγμα, με την προσθήκη μιας μικρής ποσότητας σιδήρου (Fe), μπορεί να βελτιωθεί αποτελεσματικά η καταλυτική δραστηριότητα και σταθερότητα του Cu/SiO₂ σε υψηλές θερμοκρασίες [17].

Οι Chen et al ανέφεραν ότι ο καταλύτης Cu/SiO₂ με προσθήκη Καλίου ως προωθητή προσφέρει καλύτερη δραστηριότητα (περίπου 12,8% μετατροπή CO₂ στους 600°C) σε σύγκριση με το καταλυτικό σύστημα χωρίς ενίσχυση (περίπου 5,3% μετατροπή CO₂ στους 600°C) [49].

Σύμφωνα με τον Sun F, Yan C, Wang Z και Guo C, σχετικά με τους καταλύτες με βάση το Ni που χρησιμοποιήθηκαν για την αντίδραση RWGS, χρησιμοποιήθηκαν υψηλές θερμοκρασίες μέχρι 750°C και ο καταλύτης έδειξε αρκετά υψηλή σταθερότητα. Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 1) συνοψίζονται ορισμένοι από τους καταλύτες και οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την αντίδραση RWGS [17].

Πίνακας 1: Περίληψη ορισμένων πειραματικών καταλυτών και συνθηκών που εφαρμόστηκαν στην υδρογόνωση του CO₂ [17].

Catalyst used	Conditions				References
	Temperature (°C)	Pressure	H ₂ /CO ₂	Flowrate	
MoOx-promoted Au/SiO ₂	300	8.1 bar	2:1	15 cm ³ (STP) min ⁻¹)	Carrasquillo-flores et al. (2015)
Ceria nanocubes	400	Atmospheric	1:1	100 mL/min	Liu et al. (2016)
Fe nanoparticles	600	Atmospheric	1:1	20 mL/min	Kim et al. (2015)
Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	400–750	Atmospheric	4:1	30,000 mLg ⁻¹ h ⁻¹	Yang et al. (2018)
Ni/Ce-Zr-O	550–750	Atmospheric	1:1	50 mL/min	Sun et al. (2015)
Pt/zeolite	200–500	Atmospheric	1:1	50 mL/min	Yang et al. (2017)
CeO ₂	300–580	Atmospheric	4:1	50 mL/min	Dai et al. (2018)
Pt/CeO ₂	200–500	Atmospheric	1:1	50 mL/min	Chen et al. (2016)
Co-CeO ₂	400–600	Atmospheric	1:1	600 mL/min	Wang et al. (2017)
CuOx/CeO ₂	400	1 bar	1:1	50 mL/min	Ronda-Loret et al. (2018)
Fe ₂ O ₃	250–400	10 and 15 bar	3:1; 6:1	5.7 mL/min	Albrecht et al. (2017)
Cu/ZnO	200–230	Atmospheric	1:1	30 mL/min	Álvarez et al. (2016)

Για τους παραπάνω λόγους οι καταλύτες μετάλλων υποστηριγμένων σε οξειδία έχουν εξελιχθεί σε μία από τις πιο σημαντικές και διαδεδομένες κατηγορίες καταλυτών λόγω του χαμηλού τους κόστους, των εξαιρετικών οξειδοαναγωγικών τους ικανοτήτων, της θερμικής σταθερότητας τους, καθώς και της ικανοποιητικής τους καταλυτικής ενεργότητας [46,47]. Παρόλα αυτά, η συμπεριφορά των υλικών αυτών επηρεάζεται αρκετά σημαντικά από συγκεκριμένα χαρακτηριστικά τους όπως είναι η σύσταση, η μορφολογία και η κρυσταλλική δομή με αποτέλεσμα πολλές μελέτες να έχουν επικεντρωθεί στον ορθολογικό σχεδιασμό των MOs μέσω καινοτόμων μεθόδων και στη χρήση ηλεκτρονιακών ενισχυτών.

Μεταξύ των καταλυτών MOs, τα οξειδία μετάλλων μετάπτωσης έχουν πολύ μεγάλη σημασία για τον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης, λόγω των ιδιόρρυθμων ιδιοτήτων χημειορρόφησης που τα χαρακτηρίζει [45,46].

Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 2) παρουσιάζεται η καταλυτική απόδοση διαφόρων αντιπροσωπευτικών υλικών με βάση το CeO_2 που αφορούν την RWGS, όπως φαίνεται οι μεταλλικοί καταλύτες που υποστηρίζονται σε οξειδία χρησιμοποιούνται ευρύτερα στην RWGS σε σύγκριση με τους καταλύτες οξειδίων μετάλλων. Το υλικό Ni/CeO_2 επέδειξε εξαιρετική καταλυτική απόδοση όσον αφορά τη δραστηριότητα, την εκλεκτικότητα και τη σταθερότητα για την αντίδραση RWGS. Η παραγωγή CO είναι περίπου 35% στους 600°C για χρονικό διάστημα εννέα ωρών [27].

Πίνακας 2: Καταλυτική απόδοση διαφόρων αντιπροσωπευτικών υλικών με βάση το CeO₂ που αφορούν την RWGS [27].

Catalysts	H ₂ /CO ₂ ratio	T (°C)	P(MPa)	CO ₂ conversion (%)	CO selectivity (%)
<i>Oxides Catalysts</i>					
CeO ₂ -NC ¹¹	2:1	700	0.1	27.8	~100
CeO ₂ -NR ¹¹	2:1	700	0.1	23.8	~100
CeO ₂ -NO ¹¹	2:1	700	0.1	19.8	~100
CeO ₂ -HT ¹²	4:1	580	0.1	15.9	~100
In ₂ O ₃ -CeO ₂ ¹³	1:1	500	0.1	20.4	~100
Ga ₂ O ₃ -CeO ₂ ¹⁴	1:1	400	0.1	5.14	~100
<i>Oxide Supported Metal Catalysts</i>					
Ir/CeO ₂ ¹⁵	4:1	300	0.1	2.9	>99
Pt/CeO ₂ ¹⁶	1:1	300	0.1	6.7	31.6
Fe-CeO ₂ ¹⁷	4:1	340	0.1	3.3	~100
Cu-CeO ₂ ¹⁷	4:1	340	0.1	16.4	~100
Mn-CeO ₂ ¹⁷	4:1	340	0.1	3.3	~100
Co-CeO ₂ ¹⁷	4:1	340	0.1	9.3	~100
RuFe/CeO ₂ ¹⁸	1:1	800	0.1	47.5	~100
Ni/CeO ₂ -CP ¹⁹	1:1	700	0.1	37.5	~100
Ni/CeO ₂ -DP ¹⁹	1:1	700	0.1	41.7	~100
Ni/CeO ₂ -IM ¹⁹	1:1	700	0.1	29.2	~100
Ni/CeZrO _x ²⁰	1:1	700	0.1	46.1	97.3
Pt/CeO ₂ -TiO ₂ ²¹	1:1	500	0.1	27	~100
Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ ²²	4:1	750	0.1	59	94
CuCeO _x ²³	4:1	400	0.1	33	~100
CuO _x /CeO ₂ ²⁴	1:1	400	0.1	10.0	~100
NiCeZrO _x ²⁵	3:1	550	0.1	17.0	99

Οι Yang et al μελέτησαν την επίδραση της φύσης του φορέα συγκρίνοντας τους καταλύτες Cu /CeO₂ και Cu /SiO₂ στην RWGS. Ο καταλύτης Cu/CeO₂ βρέθηκε να είναι τέσσερις φορές πιο δραστήσιος από το Cu/SiO₂ [29].

Η δραστηριότητα ενός μικτού καταλυτικού συστήματος ενισχύεται με την εναπόθεση της ενεργούς φάσης σε μια ειδική πορώδη επιφάνεια που ονομάζεται φορέας και έχει ως κύρια ιδιότητα να σταθεροποιεί το καταλυτικό υλικό αυξάνοντας τόσο τον βαθμό διασποράς όσο και την ειδική επιφάνεια του καταλύτη. Η επιλογή του κατάλληλου φορέα εξαρτάται από το είδος του μεταλλικού καταλύτη που χρησιμοποιείται. Επομένως, η επιλογή του σωστού υλικού είναι ένας αρκετά σημαντικός παράγοντας προκειμένου να γίνει αποτελεσματική η μεθανίωση [33].

Η υδρογόνωση του CO₂ προς σχηματισμό CH₄ έχει μελετηθεί σε εύρος καταλυτικών συστημάτων βασισμένων σε μέταλλα μετάπτωσης, ειδικότερα της ομάδας VIII B (όπως Ni, Co, Ru και Rh) που υποστηρίζονται σε πληθώρα καταλυτικών φορέων μεγάλης ειδικής επιφάνειας (π.χ. SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ και CeO₂). Έχει διαπιστωθεί ότι τα ευγενή μέταλλα (Ru και Rh) είναι πιο σταθερά στις συνθήκες λειτουργίας και πιο δραστικά για την μεθανίωση του CO₂ σε σχέση με το νικέλιο. Παρόλα αυτά, οι υποστηριζόμενες καταλύτες νικελίου παραμένουν τα υλικά που έχουν μελετηθεί περισσότερο [25]. Με βάση τα προηγούμενα δημοσιευμένα αποτελέσματα, η απόδοση των διαφόρων μεταλλικών καταλυτών μειώνεται με την ακόλουθη σειρά: Ru > Rh > Ni > Co > Pt > Pd [29]. Τα επιμέρους χαρακτηριστικά του καταλυτικού φορέα που έχουν την δυνατότητα να επηρεάσουν την απόδοση των μεταλλικών καταλυτών είναι αρκετά, όπως το μέγεθος των πόρων, η χημεία της επιφάνειας και η αλληλεπίδραση με την ενεργή φάση [31,32]. Οι Chang et al. [37-39] ανέφεραν ότι οι καταλύτες νικελίου που υποστηρίζονται σε άμορφο διοξείδιο του πυριτίου είναι πιο δραστικοί για τη μεθανίωση του CO₂. Το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου που εξάγεται από την τέφρα του φλοιού ρυζιού (RHA) έχει υψηλή ειδική επιφάνεια (125-132 m²/g), υψηλό σημείο τήξης και πορώδες. Το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου χρησιμοποιείται επίσης ως πρώτη ύλη για την παρασκευή μιας σειράς συνθέσεων πυριτίας – αλουμίνας, ως φορείς για τους καταλύτες με βάση το νικέλιο (Ni/RHA-Al₂O₃), τα οποία συνθέτονται μέσω της μεθόδου ανταλλαγής ιόντων [50].

Ακόμα, το καταλυτικό σύστημα που χρησιμοποιείται περισσότερο για την αντίδραση μεθανίωσης είναι το Ni/Al₂O₃. Το νικέλιο (Ni) παρέχει υψηλή δραστικότητα και καλή εκλεκτικότητα σε CH₄ ενώ είναι σχετικά φτηνό. Το νικέλιο Raney (κράμα Ni-Al) είναι ένας πολύ γνωστός ενεργός καταλύτης για υδρογόνωση που φαίνεται να εμφανίζει υψηλή αντιδραστικότητα και για την αντίδραση μεθανοποίησης. Αυτό οφείλεται στην μοναδική θερμική και δομική σταθερότητα καθώς και στην μεγάλη επιφάνεια BET που διαθέτει. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε Ni οδηγεί σε υψηλότερη εκλεκτικότητα σε μεθάνιο (100%), δεδομένου ότι το Ni (σε σύγκριση με το Al) διαχωρίζει εύκολα το CO. Το κύριο μειονέκτημα του Ni είναι η τάση που εμφανίζει να οξειδώνεται σε οξειδωτικές ατμόσφαιρες όπως και άλλα μη ευγενή μέταλλα (π.χ. σίδηρος (Fe) και κοβάλτιο (Co)). Επιπλέον, μπορεί να σχηματιστεί καρβονύλιο νικελίου, το οποίο είναι πολύ τοξικό για τον ανθρώπινο οργανισμό και

αποτελεί γνωστό παράγοντα απενεργοποίησης καταλυτών. Ο σίδηρος (Fe) είναι πολύ φθηνός παρόλα αυτά, παρουσιάζει χαμηλή εκλεκτικότητα σε CH₄ με αυξημένη την ανάπτυξη ανθρακικής αλυσίδας προς παραγωγή υδρογονανθράκων. Το κοβάλτιο (Co) παρουσιάζει χαμηλότερη δραστικότητα και είναι πιο ακριβό από το νικέλιο (Ni).

Οι Liu και Liu , ανέπτυξαν μια σειρά διμεταλλικών καταλυτών Cu Ni/γ-Al₂O₃ για την υδρογόνωση του CO₂. Η αναλογία Cu / Ni παρουσιάζει σημαντική επίδραση στη μετατροπή και την εκλεκτικότητα. Ο χαλκός (Cu) ευνοεί τον σχηματισμό CO, ενώ το νικέλιο (Ni) είναι πιο ενεργό για την παραγωγή CH₄. [48].

Επίσης, το ρουθίνιο (Ru), που ανήκει στα ευγενή μέταλλα, προσφέρει αρκετά θετικά χαρακτηριστικά όπως υψηλή δραστικότητα, καλή εκλεκτικότητα σε CH₄ (επίσης σε χαμηλές θερμοκρασίες) και υψηλή αντοχή σε οξειδωτική ατμόσφαιρα. Το κύριο μειονέκτημα του είναι η υψηλή τιμή που περιορίζει την εφαρμογή του [33].

Ακόμα, οι Ocampo et al, μελέτησαν καταλύτες Ni/CeZrO₂ για τη σύνθεση του μεθανίου. Ένας καταλύτης με 10% κ.β. Ni εμφάνισε εξαιρετική καταλυτική δραστικότητα και σταθερότητα στην αντίδραση σε χρονικό διάστημα 150 ωρών, οδηγώντας σε μετατροπή CO₂ 75,9% και εκλεκτικότητα σε CH₄ 99,1% [35]. Η υψηλή χωρητικότητα αποθήκευσης οξυγόνου του CeZrO₂ και η ικανότητα του να ενισχύει τη διασπορά του νικελίου είναι βασικά κριτήρια υψηλής απόδοσης.

Οι N. M. Martin et al, διερεύνησαν καταλύτες ρόδιου (Rh), παλλάδιου (Pd) και νικελίου (Ni) που υποστηρίχθηκαν σε διαφορετικά υποστρώματα (Al₂O₃, CeO₂, SiO₂, και ζεόλιθοι) για μεθανίωση του CO₂. Τα Rh/Al₂O₃ και Rh/CeO₂ παρουσίασαν την υψηλότερη μετατροπή του CO₂, αλλά διέφεραν σε μηχανισμό [35].

Επιπλέον, οι Li et al, παρασκεύασαν καταλύτες Co/ZrO₂ για μεθανίωση του CO₂, καθώς και καταλύτες Co/Al₂O₃ για σύγκριση. Οι καταλύτες Co/ZrO₂ εμφάνισαν υψηλότερη δραστικότητα μεθανοποίησης με σταθερή απόδοση ακόμη και σε 300 ώρες σε ρεύμα, ενώ το Co/Al₂O₃ αντίθετα απενεργοποιήθηκε ταχέως εντός της ίδιας χρονικής περιόδου [37].

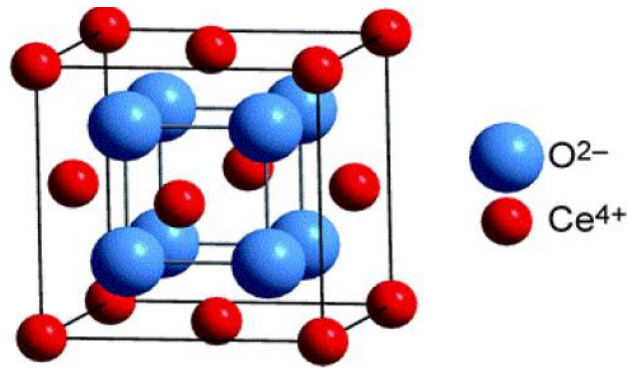
Ακόμα, οι Buyevskaya et al. και οι Walter et al. μελέτησαν το μηχανισμό της αντίδρασης σε καταλύτη Rh/γ-Al₂O₃ σε αντιδραστήρα TAP (Temporal Analysis of Products), και με φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας διάχυτης ανάκλασης

(DRIFTS) [38]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης, το μεθάνιο ενεργοποιείται από την ανηγμένη επιφάνεια του ρόδιου (Rh) προς σχηματισμό επιφανειακού άνθρακα αλλά οξειδώνεται σε CO₂ στις οξειδωμένες θέσεις ροδίου (Rh-O) [37].

Άλλα πολύτιμα μέταλλα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την οξείδωση του μεθανίου είναι η πλατίνα (Pt) και το ρόδιο (Rh). Το θείο (S) μπορεί ακόμη και να προάγει την οξείδωση του μεθανίου σε καταλύτες που υποστηρίζονται από πλατίνα. Ωστόσο, η χαμηλή θερμοκρασία των καταλυτών με βάση την πλατίνα για την οξείδωση του μεθανίου το καθιστά ακατάλληλο για μεθανοποίηση ενώ αντίθετα το ρόδιο προσφέρει αρκετά υψηλή εκλεκτικότητα σε CH₄ [33].

1.6 Οξείδιο Του Δημητρίου CeO₂

Το οξείδιο του δημητρίου ή διαφορετικά η δημητρία με χημικό τύπο CeO₂, είναι ένα οξείδιο που προέρχεται από το δημήτριο (Ce), ένα στοιχείο που ανήκει στις σπάνιες γαίες. Το γεγονός αυτό καθιστά εφικτή την εφαρμογή του σε μεγάλη κλίμακα, και συναντάται σε μορφή σκόνης με ωχρό κίτρινο-άσπρο χρώμα, ενώ αποτελεί ένα οξείδιο που απέκτησε πρόσφατα σημαντικό ρόλο για τα καταλυτικά συστήματα [40]. Το οξείδιο του δημητρίου παρουσιάζει μια φλουοριτική κυβική δομή. Η στοιχειώδης κυψελίδα του περιέχει οχτώ κύβους όπου υπάρχουν τέσσερα άτομα Ce⁴⁺ και σχηματίζουν ένα τετράεδρο γύρω από το κεντρικό O με το κάθε άτομο Ce να βρίσκεται στο κέντρο ενός κύβου (εικόνα 5). Η συγκεκριμένη δομή παραμένει αναλλοίωτη έως και θερμοκρασία 900K.



Εικόνα 5: Κυβική δομή CeO₂ [40].

Η σπουδαιότητά του οφείλεται κυρίως στην ικανότητα αποθήκευσης του οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity-OSC). Η ικανότητα του να μεταβαίνει με ευκολία από την ⁺⁴ στην ⁺³ οξειδωτική κατάσταση και αντίστροφα, με αποτέλεσμα να ελευθερώνει και να αποθηκεύει οξυγόνο υπό αναγωγικές και οξειδωτικές συνθήκες, αντίστοιχα, το καθιστά ένα εξαιρετικά σημαντικό στοιχείο κατά την τριοδική κατάλυση λόγω των εξαιρετικών οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων του και της ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου [39]. Το κονιοποιημένο CeO₂ είναι ελαφρώς υγροσκοπικό, δηλαδή έχει την ιδιότητα να προσελκύει και να δεσμεύει μόρια νερού από το περιβάλλον του, και μπορεί επίσης να απορροφά μικρές ποσότητες CO₂ από την ατμόσφαιρα [38].

Η χρήση των οξειδίων σπάνιων γαιών στην κατάλυση για την βελτίωση διάφορων ιδιοτήτων, όπως η ενεργότητα, η εκλεκτικότητα και η θερμική σταθερότητα των καταλυτών, αποτελεί αντικείμενο μεγάλου ενδιαφέροντος και μελέτης στον τομέα της κατάλυσης. Ειδικά η χρήση του οξειδίου του δημητρίου ως καταλύτη ή ως φορέα είναι εξαιρετικής σημασίας στην βιομηχανική κατάλυση, εξαιτίας του ρόλου του σε καταλυτικές διαδικασίες μεγάλης οικονομικής και εμπορικής σπουδαιότητας, όπως είναι η αντιρρυπαντική τεχνολογία για την μείωση των επικίνδυνων ρύπων των οχημάτων για το περιβάλλον και η καταλυτική πυρόλυση βαρέων κλασμάτων πετρελαίου για την παραγωγή καυσίμων [39]. Τις τελευταίες δεκαετίες, η καταλυτική εφαρμογή του CeO₂ επεκτάθηκε σε πολλές άλλες αντιδράσεις οξείδωσης, όπως η οξείδωση του CO και η καταλυτική καύση. Όταν το οξείδιο του δημητρίου κατεργάζεται σε αναγωγική ατμόσφαιρα σε υψηλές θερμοκρασίες σχηματίζει μη στοιχειομετρικά και ανεπαρκή σε οξυγόνο οξείδια. Ακόμα και μετά την απώλεια

σημαντικών ποσοτήτων οξυγόνου από το κρυσταλλικό του πλέγμα και την δημιουργία πολλών κενών θέσεων οξυγόνου, το CeO_2 διατηρεί την φθοριτική κρυσταλλική του δομή και τα υποξείδια επανοξειδώνονται εύκολα κατά την έκθεσή τους σε οξειδωτικό περιβάλλον [39].

Το οξείδιο του δημητρίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην ανάπτυξη της τεχνολογίας κυψελών καυσίμου, ως πρόσθετο σε καταλυτικές διεργασίες καύσης και για την απομάκρυνση οργανικών ενώσεων από υγρά λύματα. Επιπλέον, εμφανίζει σημαντικό ρόλο σε καταλυτικές διαδικασίες όπως η αφυδρογόνωση του αιθυλοβενζολίου και η καταλυτική πυρόλυση κατά την οποία τα υψηλού σημείου ζέσεως και μεγάλου μοριακού βάρους κλάσματα υδροξυλίων του πετρελαίου μετατρέπονται σε μεγαλύτερης αξίας προϊόντα, όπως η βενζίνη και η κηροζίνη [39]. Η δημητρία λειτουργεί ως προωθητής των καταλυτικών αντιδράσεων μετατόπισης αερίου-ύδατος (Water Gas Shift-WGS) και αναμόρφωσης ατμού (steam reforming) και ως προωθητής σε καταλυτική οξείδωση και απομάκρυνση ιχνών CO από μείγματα με H_2 μέσω της οξείδωσης.

Οι καταλύτες με βάση το οξείδιο του δημητρίου (CeO_2) είναι ενεργοί και στις αντιδράσεις WGS και στις αντιδράσεις RWGS, λόγω της υψηλής ικανότητας αποθήκευσης υδρογόνου, το οποίο το καθιστά διαφορετικό σε σχέση με άλλα συμβατικά οξείδια που χρησιμοποιούνται σε ετερογενείς καταλύτες (π.χ. Al_2O_3 και SiO_2). Μια καλή μετατροπή CO_2 (9,3-15,9%) και σχεδόν 100% εκλεκτικότητας ως προς την παραγωγή CO παρατηρήθηκε σε καθαρούς καταλύτες CeO_2 και σε θερμοκρασίες αντίδρασης υψηλότερες από 500 °C [27]. Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 3) φαίνεται ότι οι περισσότερες μελέτες έχουν επικεντρωθεί σε νικέλιο (Ni), ρουθίνιο (Ru), σίδηρο (Fe) και άλλους μεταλλικούς καταλύτες της ομάδας VIII για την μεθανίωση του CO_2 υποστηριζόμενους σε CeO_2 .

Πίνακας 3: Έρευνα καταλυτικής απόδοσης καταλυτών με βάση το CeO₂ για μεθανίωση CO₂ [34].

Catalyst	H ₂ /CO ₂ ratio	T (°C)	P (MPa)	CO ₂ Conversion (%)	CH ₄ Selectivity (%)
Fe/CeO ₂ -NP ⁵²	3:1	390	0.1	26.0	5.2
Fe/CeO ₂ -NR ⁵²	3:1	390	0.1	20.6	31.3
Fe/CeO ₂ -NC ⁵²	3:1	390	0.1	18.9	20.2
Ru/CeO ₂ -NR ⁵³	4:1	400	0.1	77.9	99
Ru/CeO ₂ -NO ⁵³	4:1	400	0.1	75.5	99
Ru/CeO ₂ -NC ⁵³	4:1	400	0.1	56.6	99
Ni/CeO ₂ -NC ⁵⁴	4:1	250	0.1	10.2	95.2
Ni/CeO ₂ -NR ⁵⁴	4:1	250	0.1	23.2	97.6
Co-CeO ₂ ⁵⁵	9:1	300	0.1	97	99
Ni/CeO ₂ ⁵⁶	4:1	360	0.1	90.0	~100
Ir/CeO ₂ ¹⁵	4:1	300	0.1	8.8	88
CeNiO _x ⁵⁷	4:1	400	0.1	55	82
Ce _{0.95} Ru _{0.05} O ₂ ⁵⁸	4:1	450	0.1	68.5	99
NiCe/MCM-41 ⁵⁹	4:1	380	0.1	85	~100
NiCe/SBA-15 ⁶⁰	4:1	400	0.1	68.5	99
NiCe/USY ⁶¹	4:1	400	0.1	54.8	87.7
Ru(SAs)/CeO ₂ ⁶²	4:1	350	0.1	85.2	~100
Ru(NCs)/CeO ₂ ⁶²	4:1	350	0.1	88.7	~100
Ru(NPs)/CeO ₂ ⁶²	4:1	350	0.1	85.2	~100
Ru/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ⁶³	4:1	400	0.1	94.2	~100
NiCe/Al ₂ O ₃ ⁶⁴	4:1	400	0.1	88.3	~100
Ni/SiCeO _x ⁶⁵	4:1	350	0.1	73	~100
Ni/CeTiO _x ⁶⁵	4:1	350	0.1	72	~100

Όσον αφορά στην επίδραση του φορέα ως προς την παραγωγή του CH₄ το CeO₂ θα μπορούσε να βελτιώσει την απόδοση μεθανίωσης του CO₂ επηρεάζοντας την προσρόφηση του CO, γεγονός που παρατηρήθηκε κυρίως σε καταλύτες Ru [34].

Ένας λόγος για τον οποίο το οξείδιο του δημητρίου δεν χρησιμοποιείται ως φορέας ή ως ανεξάρτητος καταλύτης στις συγκεκριμένες διεργασίες είναι το αυξημένο του κόστος σε σχέση με τις εναλλακτικές επιλογές οξειδίων όπως το Al₂O₃ και το SiO₂. Ο πιο βασικός όμως λόγος, είναι η χαμηλή σταθερότητα της υφής του η οποία δεν ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των συγκεκριμένων αντιδράσεων, καθώς παρατηρείται σημαντική μείωση της ειδικής του επιφανείας στους 1000-1100 K [26]. Το CeO₂ διαθέτει επαρκή οξειδωτική δραστηριότητα για να προωθήσει την οξείδωση του SO₂ σε SO₃ και τα βασικά του κέντρα επιτρέπουν την ρόφηση των SO₂/SO₃ με

την δημιουργία θεικών αλάτων. Τέλος, διευκολύνει την διάσπαση των θεικών σε H_2S κάτω από αναγωγική ατμόσφαιρα. Εκτός από την μείωση των SO_x , το οξείδιο του δημητρίου, υπό τις ίδιες συνθήκες έχει την δυνατότητα να συνεισφέρει στην εξάλειψη των NO_x προσφέροντας κενές θέσεις οξυγόνου για την μετατροπή του NO σε N_2 [26]. Άλλη μια εφαρμογή της δημητρίας στην βιομηχανική κατάλυση είναι η χρήση της στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς (Three Way Converters-TWC) για την διαχείριση των επικίνδυνων για το περιβάλλον αερίων (CO , NO , HC) που εκπέμπονται από τις εξατμίσεις των οχημάτων. Ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας χρησιμοποιεί ένα κεραμικό ή μεταλλικό υπόστρωμα επικαλυμμένο με μια δραστική ουσία η οποία ενσωματώνει αλουμίνα, CeO_2 και άλλα οξείδια καθώς και συνδυασμούς πολύτιμων μετάλλων (πλατίνα, παλλάδιο, ρόδιο) [39].

Τέλος, είναι πολύ σημαντική η παρουσία διάφορων προωθητών (ειδικά του χαλκού), καθώς δημιουργούν "συνέργεια" του μετάλλου και της δημητρίας, βελτιώνοντας έτσι την οξειδοαναγωγική συμπεριφορά και επιτρέποντας χαμηλότερη θερμοκρασία για τις διεργασίες αναγωγής/οξείδωσης της επιφάνειας.

1.7 Ηλεκτρονιακή Ενίσχυση Καταλυτών Με Καίσιο (Cs)

Η ρύθμιση της ηλεκτρονιακής δομής από κατάλληλους ενισχυτές θεωρείται ως ένα πρόσθετο εργαλείο για την διαμόρφωση της τοπικής επιφανειακής δομής των οξειδίων μετάλλων. Οι ενισχυτές παίζουν πολύ βασικό ρόλο στην ετερογενή κατάλυση ως προς τη βελτιστοποίηση της καταλυτικής δραστηριότητας, της εκλεκτικότητας και της σταθερότητας τροποποιώντας τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των οξειδίων μετάλλων. Είναι ευρέως γνωστό ότι οι ενισχυτές μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο γενικές κατηγορίες:

- Δομικοί και
- ηλεκτρονικοί ενισχυτές

Στην πρώτη κατηγορία οι ενισχυτές "ελέγχουν" τον φορέα υποστήριξης, με σκοπό την ενίσχυση των δομικών χαρακτηριστικών του και με τη σειρά του, την αύξηση και σταθεροποίηση της διασποράς της ενεργού φάσης. Από την άλλη πλευρά, οι

ηλεκτρονικοί ενισχυτές έχουν την δυνατότητα να τροποποιήσουν τη χημεία της επιφανείας καταλυτών, βελτιώνοντας έτσι τις καταλυτικές ιδιότητες της ίδιας της ενεργής φάσης. Αυτό μπορεί να συμβεί μέσω άμεσων ή έμμεσων αλληλεπιδράσεων. Οι άμεσες επιδράσεις εκδηλώνονται απευθείας μεταξύ των αντιδρώντων και του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου του ενισχυτή. Στην συγκεκριμένη περίπτωση αναφερόμαστε στην τροποποίηση που δημιουργεί ο ενισχυτής στο επίπεδο Fermi του μετάλλου (metal Fermi level), το οποίο στην συνέχεια αντανακλάται στην ισχύ των χημειορροφητικών δεσμών στα αντιδρώντα.

Το μεγαλύτερο μέρος της ηλεκτρονιακής προώθησης σε σχέση με τους καταλύτες μεταλλικών οξειδίων αναφέρεται κυρίως σε αλκαλικούς ενισχυτές, όπως π.χ. Λίθιο (Li), Νάτριο (Na), Κάλιο (K), Καίσιο (Cs). Η προσθήκη αλκαλίων μπορεί να ενισχύσει δραστικά την δραστικότητα και την εκλεκτικότητα πολλών καταλυτικών συστημάτων, που περιλαμβάνουν διάφορους καταλύτες με βάση Pt, Pd, Rh, Cu, Fe, σε πολλές αντιδράσεις που σχετίζονται με την ενέργεια και το περιβάλλον [40].

Ανάλογα με τη φύση στήριξης και τα κρυσταλλικά επίπεδα, η προσρόφηση αλκαλίων μπορεί να οδηγήσει σε ανοικοδόμηση της επιφάνειας. Αυτή, μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη τις δομικές / ηλεκτρονικές διαταραχές που προκαλούνται από το σχηματισμό του αλκαλικού επιφανειακού δεσμού. Ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός του υποστηρίγματος παίζει σημαντικό ρόλο στο ρυθμό διάχυσης των προσροφούμενων ειδών, καθώς και στη μεταξύ τους αλληλεπίδραση, με αποτέλεσμα διαφορετική δομική σταθεροποίηση [41].

Συγκεκριμένα, η χρήση αλκαλίων ευνοεί την προσρόφηση ουσιών που αποτελούν ηλεκτρονιακούς δέκτες, όπως το CO₂, με τη μείωση του έργου Fermi, Φ , των ηλεκτρονίων του καταλύτη. Παράλληλα, η χρήση μικρής ποσότητας αλκαλίου μπορεί να μεταβάλλει σημαντικά το μηχανισμό προσρόφησης του CO₂ στο καταλυτικό σύστημα, το οποίο με τη σειρά του δύναται να οδηγήσει στο σχηματισμό διαφορετικών προϊόντων [51].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο Πειραματικό Μέρος

2.1 Εισαγωγή

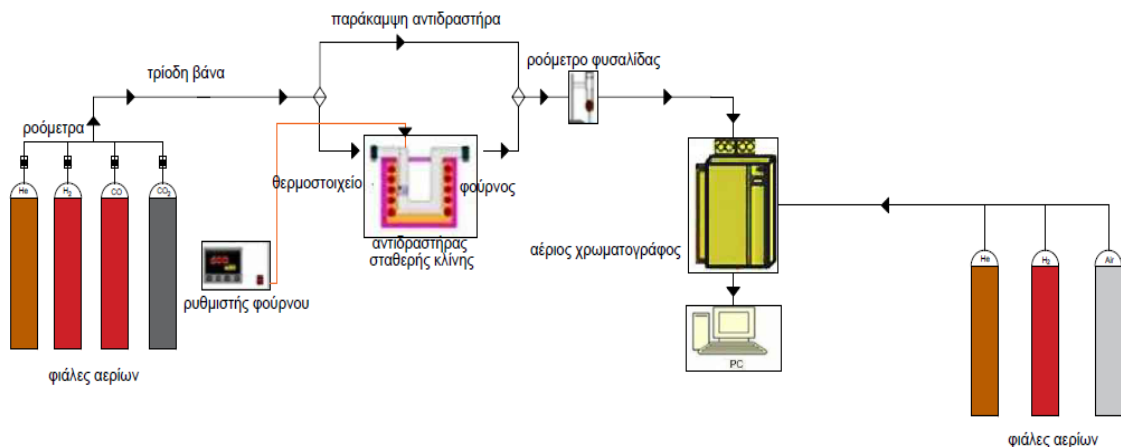
Στο κεφάλαιο αυτό θα περιγραφεί αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που πραγματοποιήθηκε για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων και συμπερασμάτων που σχετίζονται με τα τελικά αποτελέσματα της έρευνας, καθώς επίσης η πειραματική διάταξη και ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε. Η περιγραφή έχει ως πλαίσιο αναφοράς τον εργαστηριακό χώρο του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας και συγκεκριμένα το εργαστήριο Τεχνολογιών Περιβάλλοντος.

2.2 Περιγραφή Της Πειραματικής Διάταξης

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων παρουσιάζεται παρακάτω και αποτελείται από :

- ✓ Το σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων αερίων
- ✓ Το σύστημα καταλυτικού αντιδραστήρα σταθερής κλίνης
- ✓ Το σύστημα θέρμανσης του αντιδραστήρα
- ✓ Το σύστημα ανάλυσης αερίων

Η πειραματική διάταξη, διαφοροποιείται ανάλογα με την περίσταση τόσο στην συνδεσμολογία όσο και στο χρησιμοποιούμενο εξοπλισμό για την ανάλυση των αντιδρώντων και προϊόντων αερίων. Στην παρακάτω εικόνα (εικόνα 6) παρουσιάζεται σχηματικά η πειραματική διάταξη καταλυτικής αναγωγής CO₂ σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης.



Εικόνα 6: Πειραματική διάταξη καταλυτικής αναγωγής CO₂ σε καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης.

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία τα πειράματα καταλυτικής αξιολόγησης πραγματοποιήθηκαν σε κυλινδρικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης σχήματος U με εσωτερική διάμετρο 10 mm. Η φόρτιση του αντιδραστήρα ήταν 200 mg, αραιωμένη με ίσες ποσότητες αδρανούς χαλαζία για την μείωση φαινομένων μεταφοράς θερμότητας. Ο συνολικός ρυθμός τροφοδοσίας ήταν 100 ml/min που αντιστοιχεί σε ωριαία ταχύτητα χώρου αερίου (GHSV) 20.000 h⁻¹. Πιο αναλυτικά, η σύσταση αντιστοιχούσε σε 10% CO₂ και 90% H₂ v/v σε ατμοσφαιρική πίεση. Ο ρυθμός θέρμανσης διατηρούταν σταθερός στο 1°C/min ενώ λαμβάνονταν μετρήσεις ανά ~ 20°C σε θερμοκρασιακό εύρος 200-500°C. Ο βαθμός μετατροπής του CO₂ και η εκλεκτικότητα σε μεθάνιο και μονοξείδιο του άνθρακα υπολογίστηκαν από τις εξισώσεις που θα αναφερθούν παρακάτω. Οι συγκεντρώσεις του CO₂, CH₄, CO αναλύθηκαν σε αέριο χρωματογράφο (Shimadzu 14B) εξοπλισμένο με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector), ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (Flame Ionization Detector) και στήλες Porapak QS και Molecular Sieve 5A. Ο βαθμός μετατροπής CO₂ (7) και οι εξισώσεις εκλεκτικότητας σε μεθάνιο (8) και μονοξείδιο του άνθρακα (9) είναι οι εξής:

$$X = \frac{F_{CO2in} - F_{CO2out}}{F_{CO2in}} \quad (7)$$

$$S_{CH4} = \frac{F_{CH4}}{F_{CH4} + F_{CO}} \quad (8)$$

$$S_{CO} = \frac{F_{CO}}{F_{CO} + F_{CH4}} \quad (9)$$

Όπου, X ο βαθμός μετατροπής CO₂, S εκλεκτικότητα σε CO ή CH₄ και F ογκομετρική ροή CO₂.

2.2.1 Σύστημα Τροφοδοσίας Αντιδρώντων Αερίων

Τα υψηλής καθαρότητας αέρια (>99.99%) που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Air Liquide Hellas. Το σύστημα τροφοδοσίας και ρύθμισης των αντιδρώντων περιλάμβανε τα παρακάτω :

- ✓ Φιάλες υψηλής πίεσης των αντιδρώντων αερίων (200 bar).
- ✓ Αντεπίστροφες βάνες , για την ασφάλεια του περιεχομένου των φιαλών.
- ✓ Ροόμετρα όγκου, τα οποία χρησιμοποιούνται για την επίτευξη της επιθυμητής ροής των αντιδρώντων αερίων.
- ✓ Τρίοδες βάνες, για την παράκαμψη του αντιδραστήρα και την μέτρηση των αντιδρώντων στο σύστημα ανάλυσης.
- ✓ Ένα ροόμετρο φυσαλίδας, για έλεγχο των ροών των αερίων.

2.2.2 Σύστημα Θέρμανσης Του Αντιδραστήρα

Ο έλεγχος της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα γινόταν μέσω ενός θερμορυθμιστή συνδεδεμένου με θερμοστοιχείο, που βρισκόταν στο ύψος της καταλυτικής κλίνης, το οποίο τοποθετούνταν στο εσωτερικό του φούρνου και μέσω ενός μετασχηματιστή τάσης ρυθμιζόταν η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα (εικόνα 7). Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 4) αναφέρονται αναλυτικά τα στοιχεία του θερμοστοιχείου.

Πίνακας 4: Στοιχεία θερμοστοιχείου

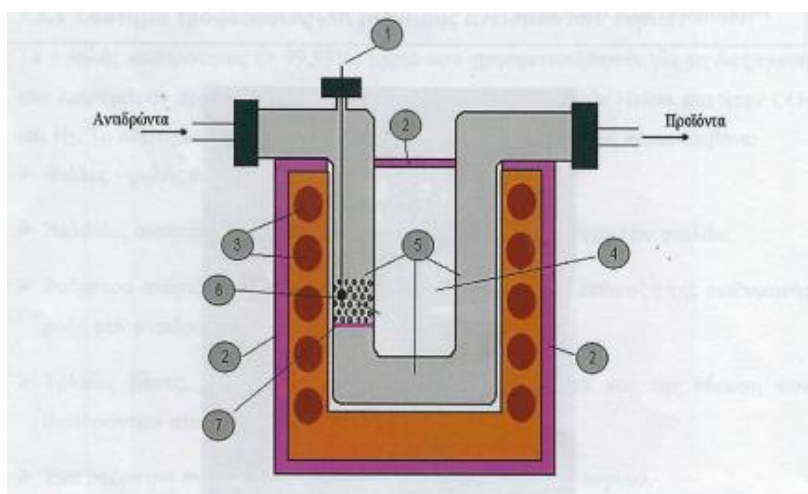
Θερμοστοιχείο K (Ni- Cr/Ni-Al)	
Εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας	260-1250° C
Σφάλμα μέτρησης	$\pm 3^\circ \text{C}$, 0-400° C $\pm 0.75^\circ \text{C}$, 400-1250° C
Θερμοηλεκτρική ικανότητα	41 $\mu\text{V/K}$



Εικόνα 7: Θερμορυθμιστής.

2.2.3 Καταλυτικός Αντιδραστήρας Σταθερής Κλίνης

Ο καταλυτικός αντιδραστήρας σταθερής κλίνης που χρησιμοποιήθηκε απεικονίζεται στην παρακάτω εικόνα 8. Ήταν κατασκευασμένος από χαλαζία σε σχήμα U, είχε εσωτερική διάμετρο 10 mm και ενσωμάτωνε ένα πορώδες φίλτρο χαλαζία, το οποίο υποστήριζε την κλίνη του καταλύτη και εξασφάλιζε μια ομοιόμορφη ροή αερίου. Ο ακροδέκτης του θερμοστοιχείου ήταν τοποθετημένος στο ύψος της κλίνης, έτσι ώστε να υπάρχει πολύ καλή συμφωνία μεταξύ των ενδείξεων του θερμοστάτη και της πραγματικής θερμοκρασίας, που επικρατούσε στο εσωτερικό της κλίνης. Στις άκρες του αντιδραστήρα εφαρμόζονταν ειδικές συνδέσεις Ultratorr και με τις κατάλληλες συνδέσεις ενώνονταν με το σύστημα τροφοδοσίας και ρύθμισης των αντιδρώντων. Αν και τα ειδικά λάστιχα με τις ενώσεις είχαν μηδενικές απώλειες κατά την σύνθεσή τους με το υπόλοιπο σύστημα, γινόταν και χρήση σφικτήρων για ακόμα καλύτερη στεγανοποίηση. Εξαιτίας της κοκκομετρίας του καταλυτικού συστήματος υπήρχε κίνδυνος κάποιοι κόκκοι να εισχωρήσουν στους πόρους της καταλυτικής κλίνης με αποτέλεσμα την αλλοίωση των τελικών πειραματικών αποτελεσμάτων. Για την αποφυγή τέτοιων προβλημάτων πριν την εισαγωγή του καταλύτη πάνω από την καταλυτική κλίνη εναποτίθενται ένα λεπτό στρώμα (0.2 gr) από κόκκους χαλαζία.

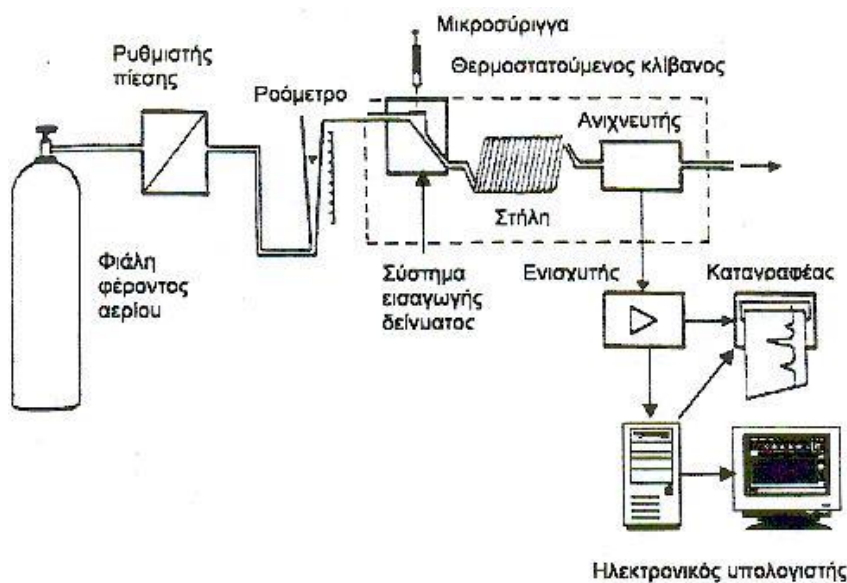


Εικόνα 8: Σχηματική απεικόνιση αντιδραστήρα σταθερής κλίνης [3]

1)θερμοστοιχείο 2)θερμική μόνωση 3)θερμικές αντιστάσεις 4)θάλαμος ελεγχόμενης θερμοκρασίας
5)αντιδραστήρας 6)καταλυτική κλίνη 7) φρίτα.

2.2.4 Σύστημα Ανάλυσης

Η ανάλυση των αερίων πραγματοποιήθηκε με αέριο χρωματογράφο Shimadzu (GC-14B), ο οποίος είναι εξοπλισμένος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και δύο χρωματογραφικές στήλες πλήρωσης. Οι στήλες που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό των αερίων είναι η Porapak-N (PN) και η Molecular Sieve 5A (MS). Οι δύο στήλες είναι παράλληλα συνδεδεμένες και η εναλλαγή τους επιτυγχάνεται μέσω μιας τετράπορτης βαλβίδας. Η Molecular Sieve 5A λειτουργεί ισοθερμοκρασιακά και χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό του CO, ενώ η Porapak-N χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό του CO₂. Η ποσοτικοποίηση του μεθανίου και οποιασδήποτε άλλης οργανικής ένωσης, πραγματοποιήθηκε με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID = Flame Ionization Detector). Ο ποσοτικός προσδιορισμός του ποσοστού των συστατικών γίνεται με βάση το συνολικό βάρος τους και σύμφωνα με το μέγεθος του ηλεκτρικού σήματος που προκύπτει με αριθμητική ολοκλήρωση της κορυφής σχήματος Λ για το κάθε συστατικό. Οι δύο στήλες ήταν συνδεδεμένες σε σειρά με δύο βαλβίδες αυτόματης δειγματοληψίας και βρίσκονταν τοποθετημένες σε θάλαμο ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας. Ο χρωματογράφος ήταν συνδεδεμένος με τον υπολογιστή για την καταγραφή των αποτελεσμάτων στο πρόγραμμα Clarity. Τέλος, ο αέριος χρωματογράφος ήταν επίσης συνδεδεμένος με ένα ροόμετρο φυσαλίδας, μέσω του οποίου ελεγχόταν εάν η ογκομετρική παροχή των αντιδρώντων και των προϊόντων ήταν σταθερή για να αποφευχθεί η περίπτωση λανθασμένων συμπερασμάτων.



Εικόνα 9: Βασικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος αέριας χρωματογραφίας [3].

2.3 Περιγραφή Της Πειραματικής Διαδικασίας

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αξιολόγηση της ενεργότητας των καταλυτών που μελετήθηκαν παρουσιάζεται παρακάτω:

- 1) Προετοιμασία του δείγματος: Το δείγμα αποτελούταν από 0,2gr χαλαζία και 0,2gr καταλύτη. Ζυγίζονταν σε ζυγαριά ακριβείας και τοποθετούνταν σε καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης.
- 2) Προ-κατεργασία: Σε αυτό το στάδιο γινόταν αναγωγή του καταλύτη με χρήση καθαρού υδρογόνου (ροής 45 mL/min). Η αναγωγή πραγματοποιούνταν στους 400 °C για 60 min. Στη συνέχεια, το μίγμα, ψυχόταν παρουσία καθαρού He (~10 mL/min).
- 3) Προσδιορισμός συγκέντρωσης αντιδρώντων: Το μίγμα της αντίδρασης ρυθμιζόταν με δύο ροόμετρα, ένα μάζας και ένα όγκου, ενώ ο ρυθμός τροφοδοσίας οδηγούνταν στο σύστημα ανάλυσης προκειμένου να γίνει η μέτρηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων.
- 4) Τέλος, με την χρήση ενός αέριου χρωματογράφου προσδιορίζονταν οι συγκεντρώσεις των τελικών προϊόντων για τις ενώσεις του άνθρακα. Τα

χρωματογραφήματα λαμβάνονταν ανά περίπου 20 °C και σε θερμοκρασιακό εύρος 200-500 °C.

2.4 Σκοπός Διεξαγωγής πειραμάτων

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η υδρογόνωση του CO₂ προς παραγωγή χρήσιμων προϊόντων όπως είναι το μεθάνιο και το CO. Εξετάστηκε η δυνατότητα περαιτέρω τροποποίησης/ενίσχυσης της χημείας της τοπικής επιφάνειας των οξειδίων CuO-CeO₂, παρασκευασμένων με τη μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης, μέσω της χρήσης επιφανειακών ενισχυτών αλκαλίων και συγκεκριμένα Cs. Προκειμένου να γίνει κατανοητή η επίδραση του αλκαλίου στην απόδοση των καταλυτών μικτών οξειδίων CuO-CeO₂, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν καταλύτες με διαφορετική φόρτιση σε Cs (0 - 4.0 at/nm²) έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση υδρογόνωσης. Τα φυσικοχημικά, οξειδοαναγωγικά και επιφανειακά χαρακτηριστικά των δειγμάτων προσδιορίστηκαν διαμέσου των τεχνικών BET, XRD, H₂-TPR.

2.5 Σύνθεση Καταλυτών

Οι καταλύτες μικτών οξειδίων 20% κ.β. CuO-CeO₂ παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας νιτρικό δημήτριο και νιτρικό χαλκό ως πρόδρομες ενώσεις με την τεχνική της ταυτόχρονης καταβύθισης (co-precipitation). Εν συντομία, κατά την διάρκεια της μεθόδου της συγκαταβύθισης διάλυμα NaOH κατάλληλης συγκέντρωσης ώστε να ληφθεί φόρτιση Cu 20% wt.% προστέθηκε στο μείγμα των προδρόμων μέχρι pH=8 σε υδατικό διάλυμα με κατάλληλη συγκέντρωση Ce και νιτρικών πρόδρομων ενώσεων. Το αιώρημα που προέκυψε ωρίμασε σε θερμοκρασία δωματίου όλη την νύχτα, φιλτραρίστηκε, πλύθηκε, ξηράθηκε στους 100 °C και πυρώθηκε στους 600 °C για 5 ώρες κι έτσι μέσω αυτής της διαδικασίας ελήφθησαν τα δείγματα Ce-Cu-pp.

Αξίζει να αναφερθεί ότι η φόρτιση σε Cu 20% wt.% επιλέχτηκε λαμβάνοντας υπόψη την ικανοποιητική καταλυτική απόδοση των δειγμάτων Cu/CeO₂ με φόρτιση Cu μεταξύ 10-20 at%.

Επίσης, σχετικές μελέτες αποδεικνύουν ότι η περιεκτικότητα σε Cu της τάξης του 10-20% at% έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό μικρών συσσωματωμάτων χαλκού που ανάγονται εύκολα, ενώ για φόρτιση υψηλότερη των 40 at% ο χαλκός είναι υπό την μορφή μεγάλων σωματιδίων CuO τα οποία δεν αντιδρούν ισχυρά με τον φορέα [52].

Τέλος, η επιφανειακή ενίσχυση των παραπάνω δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με υγρό εμπότισμό των μεικτών οξειδίων Ce-Cu-pp με πρόδρομο άλας ώστε να επιτευχθεί επιφανειακή φόρτιση σε μέταλλο 0.0-4.0 at/nm².

Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των παραπάνω δειγμάτων πραγματοποιήθηκε από την Δρ. Sonia Carabineiro, στα πλαίσια της διμερούς συνεργασίας Ελλάδας-Πορτογαλίας και αποτελούν τμήμα της διδακτορικής διατριβής της Δρ. Ελένης Πάπιστα [53]. Τα προετοιμασμένα δείγματα ορίζονται ως Cs-X, όπου το X αντιπροσωπεύει την περιεκτικότητα Cs (0-4 at/nm²) των μικτών οξειδίων CuO-CeO₂.

2.6 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Καταλυτών

Χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού έτσι ώστε να μελετηθεί η επίδραση του Cs στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υλικών που παρασκευάστηκαν καθώς επίσης και τα οξειδοαναγωγικά χαρακτηριστικά τους. Οι τεχνικές αυτές περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

2.6.1 Ειδική Επιφάνεια (B.E.T)

Ως ειδική επιφάνεια ενός υλικού, ορίζεται η επιφάνεια της μονάδας της μάζας του και συνήθως εκφράζεται σε m²/g. Ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας ενός δείγματος είναι συχνά βασικός για να προσδιορίσουμε την ειδική επιφάνεια του καταλύτη καθώς επίσης και το μέγεθος του (διάμετρο και όγκο πόρων καταλύτη) [50].

Για τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των καταλυτών χρησιμοποιήθηκαν ισόθερμες καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης σε θερμοκρασία -196°C μέσω της συσκευής Nova 2200e (Quantachrome). Για τη μέτρηση της ειδικής

επιφάνειας των καταλυτικών δειγμάτων ακολουθήθηκε η μέθοδος Brunauer-Emmett-Teller (BET) σε σχετική πίεση εύρους 0,05-0,30. Ο συνολικός όγκος των πόρων υπολογίστηκε με βάση τον όγκο του αζώτου στην υψηλότερη σχετική πίεση, ενώ η μέση διάμετρος των πόρων υπολογίστηκε με βάση τη μέθοδο Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Τα δείγματα πριν από τις μετρήσεις υπέστησαν απαερίωση στους 160°C για 5 ώρες υπό συνθήκες κενού και τα πειράματα έλαβαν χώρα υπό ροή αέρα με ρυθμό θέρμανσης 10 °C min⁻¹.

2.6.2 Ανάλυση Διάθλασης Ακτινών X (XRD)

Η ανάλυση διάθλασης ακτινών X (XRD), πραγματοποιήθηκε σε ένα PANalytical X'Pert MPD εξοπλισμένο με έναν ανιχνευτή X' Celerator και έναν δευτερεύοντα δευτερεύοντα μονοχρωματιστή (Cu K α = 0.15418 nm, 40 kV, 30 mA). Τα φάσματα που συλλέχθηκαν αναλύθηκαν με βελτιωτικό Rietveld χρησιμοποιώντας λογισμικό PowderCell, επιτρέποντας τον προσδιορισμό των μεγεθών κρυσταλλίτη μέσω της γραφικής παράστασης Williamson-Hall.

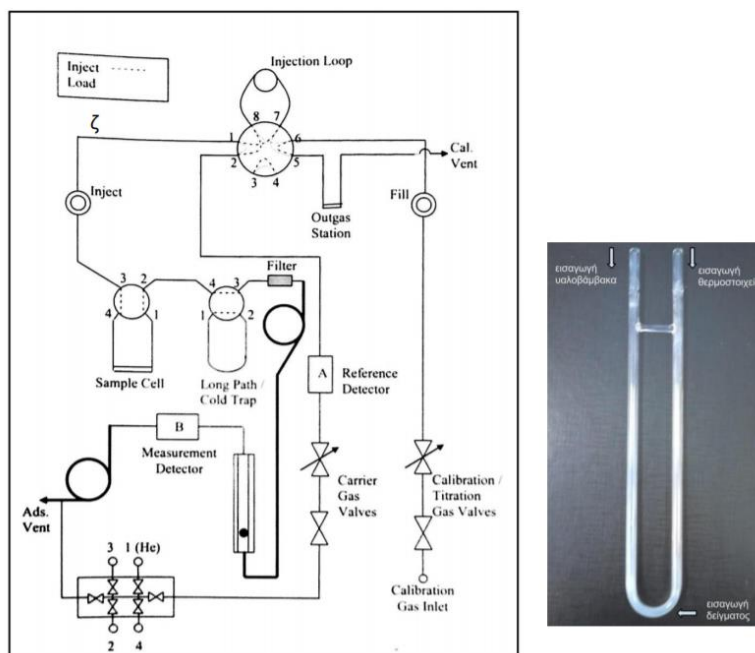
2.6.3 Redox Χαρακτηρισμός (H₂ - TPR)

Η τεχνική της θερμό-προγραμματιζόμενης αναγωγής με υδρογόνο (H₂-TPR) χρησιμοποιείται κυρίως για την εκτίμηση της αναγωγικής συμπεριφοράς του καταλύτη. Κατά την θερμό-προγραμματιζόμενη αναγωγή με υδρογόνο, ο καταλύτης, αφού έχει προ οξειδωθεί, θερμαίνεται με σταθερό ρυθμό, υπό τη ροή υδρογόνου.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή θερμό-προγραμματιζόμενης αναγωγής/εκρόφησης (Quantachrome/ChemBet Pulsar TPR/TPD) AMI-200 (Altamira Instruments) υπό ατμοσφαιρικό H₂, για να λάβουμε πληροφορίες σχετικά με την αναγωγιμότητα των δειγμάτων. Ο αντιδραστήρας είναι ένας σωλήνα τύπου U από χαλαζία (OD=6 mm). Το δείγμα τοποθετείται στην καμπίνα του σωλήνα και τοποθετείται στον ηλεκτρικό φούρνο της συσκευής θερμό-προγραμματιζόμενης

αναγωγής, όπως φαίνεται στην εικόνα 10. Από τη μία μεριά του σωλήνα εισάγεται θερμοστοιχείο για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του καταλύτη και από την άλλη εισάγεται υαλοβάμβακας για να αποφευχθεί η αναρρόφηση του δείγματος. Ο φούρνος έχει τη δυνατότητα γραμμικής ανύψωσης της θερμοκρασίας. Το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από ένα από φασματογράφο μάζας (Omnistar/Pfeiffer Vacuum), ο οποίος είναι συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή για τη καταγραφή και ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Σε ένα τυπικό πείραμα TPR, ~ 50 mg δείγματος τοποθετήθηκε σε σχήμα U σωλήνα χαλαζία, το οποίο βρίσκεται μέσα σε ένα ηλεκτρικό κλίβανο και θερμαίνεται στους 1100° C με 10° C/min υπό He με ροή 29 cm³/min και H₂ ροής 1.5 cm³/min. Η διαδικασία αυτή ακολουθείται για την απομάκρυνση του νερού και κάθε άλλου πιθανού φυσικά ροφημένου σωματιδίου. Στη συνέχεια, το δείγμα ψυχραίνεται σε θερμοκρασία δωματίου πριν από τη λήψη φασμάτων TPR.



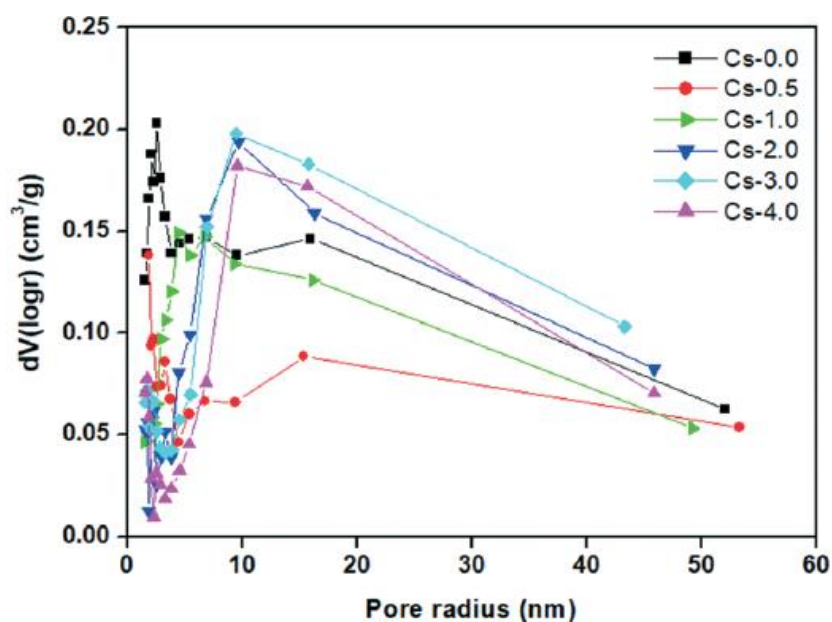
Εικόνα 10: Διάγραμμα ροής συσκευής θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης-αντίδρασης (Quantachrome/ChemBet Pulsar TPR/TPD) και σωλήνας χαλαζίας τύπου U.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο Πειραματικά αποτελέσματα

3.1 Ανάλυση Αποτελεσμάτων

3.1.1 Ειδική Επιφάνεια BET

Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 5) παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά και δομικά χαρακτηριστικά όλων των εξεταζόμενων δειγμάτων που προσδιορίστηκαν με τις μεθόδους BET και XRD. Όπως φαίνεται από τον πίνακα 5 ο μη ενισχυμένος καταλύτης (Cs/Ce-Cu-pp- 0.0) εμφανίζει την υψηλότερη ειδική επιφάνεια BET και τον μεγαλύτερο όγκο πόρων ($57 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $0.16 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ αντίστοιχα) σε σύγκριση τους υπόλοιπους. Επιπλέον, με την αύξηση της φόρτισης σε Cs τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά μειώνονται ελαφρώς. Συγκεκριμένα, η επιφάνεια BET των δειγμάτων ακολουθεί την παρακάτω σειρά: Cs-0.0 ($57 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) > Cs-1.0 ($31 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) > Cs-2.0 ($24 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) > Cs-3.0 ($12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) > Cs-4.0 ($5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Ωστόσο, η αύξηση της περιεκτικότητας σε Cs δεν είναι ο μόνος παράγοντας που οδηγεί στην μείωση της ειδικής επιφάνειας BET. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στο διαφορετικό μέγεθος των κρυσταλλιτών CeO_2 και CuO των φάσεων που εμφανίζονται στους καταλύτες, όπως εμφανίζεται από την ανάλυση XRD. Όσον αφορά τον όγκο των πόρων, στο παρακάτω σχήμα (**Σχήμα 5**) παρουσιάζονται οι διαφορικές καμπύλες κατανομής μεγέθους πόρων (PSD) όλων των δειγμάτων και του μη ενισχυμένου. Παρατηρείται, μια σημαντική μετατόπιση του μέσου μεγέθους πόρων σε υψηλότερες τιμές σε συνδυασμό με μια μέτρια μείωση του συνολικού όγκου πόρων (Πίνακας 5) κατά την αύξηση του περιεχομένου σε Cs.



Σχήμα 5: Καμπύλες κατανομής μεγέθους πόρων (PSD) [52].

Πίνακας 5: Συνοπτικός πίνακας εξεταζόμενων δειγμάτων για τον προσδιορισμό μορφολογικών (BET) και δομικών (XRD) χαρακτηριστικών.

ΔΕΙΓΜΑ	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	Όγκος πόρων ($cm^3 g^{-1}$)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)	Μέση διάμετρος CeO ₂ D_{XRD} (nm)	Μέση διάμετρος CuO D_{XRD} (nm)
0- Cs/CuO-CeO ₂	57	0.16	11.05	13.3±0.2	28.6±0.2
1-Cs/CuO-CeO ₂	31	0.15	19.07	13.5±0.2	24.3±0.2
2-Cs/CuO-CeO ₂	24	0.14	22.94	14.2±0.2	38.7±0.2
3-Cs/CuO-CeO ₂	12	0.14	46.12	18.1±0.2	31.4±0.2
4-Cs/CuO-CeO ₂	5	0.09	70.53	19.8±0.2	31.2±0.2

Με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X (XRD) πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός του μεγέθους των κρυσταλλιτών CeO₂ και του CuO. Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης (Πίνακας 5) μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι η σταδιακή μείωση της ειδικής επιφάνειας BET έρχεται σε συμφωνία, με τη σταδιακή αύξηση της διαμέτρου

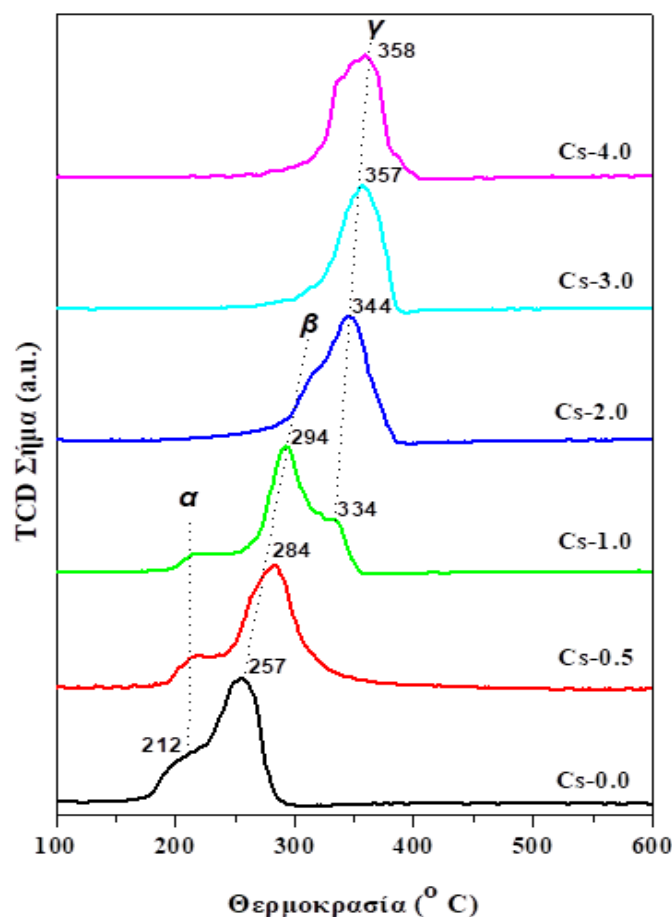
των κρυσταλλιτών της δημητριάς όσο αυξάνεται η φόρτιση σε Cs. Αντίθετα, η διάμετρος των κρυσταλλιτών CuO δε φαίνεται να ακολουθεί την ίδια πορεία με την εναλλαγή του μεγέθους της. Τέλος, παρατηρούμε ότι το κρυσταλλικό μέγεθος και των δύο (CeO₂, CuO) γενικά αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Cs, χωρίς ωστόσο να ακολουθεί την ίδια τάση με την επιφάνεια BET.

3.1.2 Redox Χαρακτηρισμός (H₂ - TPR)

Η επίδραση της ενίσχυσης με προωθητές Cs προκειμένου να διερευνηθούν οι οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των καταλυτών μικτών οξειδίων CuO-CeO₂ πραγματοποιήθηκε μέσω της τεχνικής H₂-TPR. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 6) και αντλήθηκαν από το **Σχήμα 6**.

Πίνακας 6: Συνοπτικός πίνακας οξειδοαναγωγικών (TPR) χαρακτηριστικών των υπό μελέτη δειγμάτων.

ΔΕΙΓΜΑ	ΚΟΡΥΦΕΣ TPR (°C)	ΚΑΤΑΝΑΛ ΩΣΗ H₂ (mmol H₂ /g)	ΠΕΡΙΣΣΕΙΑ H₂ (mmol H₂/g)	ΒΑΘΜΟΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ CeO₂
0-Cs/CuO-CeO ₂	212,257	3,5	1	0.21
1-Cs/CuO-CeO ₂	212,294,334	3,9	1,4	0.30
2-Cs/CuO-CeO ₂	294,344	3,8	1,3	0.28
3-Cs/CuO-CeO ₂	357	3,4	0,9	0.19
4-Cs/CuO-CeO ₂	358	3,6	1,1	0.25



Σχήμα 6: Προφίλ TPR μη ενισχυμένων και ενισχυμένων δειγμάτων με Cs (0.0-4 Cs at/nm²) Ce-Cu-pp [52].

Παρόλο που υπάρχει μεγάλη ασυμφωνία σε σχέση με την ακριβή αντιστοιχία των κορυφών H₂-TPR στα σύνθετα CuO-CeO₂, είναι γενικά αποδεκτό ότι υπάρχουν τρία διαφορετικά είδη CuO_x που παρουσιάζονται σε τρεις διαφορετικές κορυφές αναγωγής του επιφανειακού οξυγόνου:

- υψηλής διασποράς είδη CuO στην επιφάνεια της δειγμάτων (κορυφή α)
- ιόντα Cu²⁺ ενσωματωμένα στο πλέγμα CeO₂ (κορυφή β)
- Μη επιφανειακές (bulk) ενώσεις CuO_x (κορυφή γ)

Στο σχήμα 6 παρουσιάζονται τα προφίλ TPR των εξεταζόμενων δειγμάτων. Το προφίλ του μη προωθημένου CuO-CeO₂ καταλύτη εμφανίζει δύο κορυφές αναγωγής του επιφανειακού οξυγόνου στην περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 200 και 300 °C. Ακόμα, η κύρια κορυφή αναγωγής στο ίδιο δείγμα επικεντρώνεται στους 257°C

(κορυφή β) και αντιστοιχεί στην αναγωγή του Cu^{2+} σε Cu^+ , ενώ μία μικρότερη κορυφή αναγωγής εντοπίζεται στους 212°C (κορυφή α) και η ύπαρξή της θα μπορούσε να αποδοθεί στην αναγωγή πολύ μικρών κρυσταλλιτών CuO ευρέως διασκορπισμένων στην επιφάνεια στήριξης CeO_2 . Με την προσθήκη Cs και τη σταδιακή αύξηση της ποσότητάς του στο καταλυτικό σύστημα, παρατηρούμε μια μείωση της έντασης της κορυφής α (212°C), η οποία φαίνεται να εξαφανίζεται εντελώς σε φορτίσεις μεγαλύτερες από 1.0 at Cs/nm^2 .

Παράλληλα, στην περίπτωση του Cs-1 δείγματος διακρίνουμε την εμφάνιση κοντά στους 334°C μίας νέας αναγωγικής κορυφής (κορυφή γ) και ταυτόχρονη μείωση της κορυφής β, η οποία σε φορτίσεις μεγαλύτερες από 2.0 Cs at/nm^2 έχει εξαφανιστεί πλήρως. Ο σχηματισμός της καινούριας γ κορυφής θα μπορούσε ενδεχομένως να αποδοθεί στην αναγωγή της μερικώς οξειδωμένης Cu_2O φάσης (αναγωγή από Cu^{2+} σε Cu^0).

Επιπρόσθετα, με την αύξηση του περιεχομένου σε Cs γίνεται εμφανές μια σημαντική μετατόπιση των αναγωγικών κορυφών β και γ προς υψηλότερες θερμοκρασίες, υποδεικνύοντας την ηλεκτρονική επίδραση των ηλεκτροθετικών τροποποιητών (Cs) και την αυξανόμενη αντοχή-ενίσχυση του δεσμού μετάλλου-οξυγόνου μέσω της σταθεροποίησης των ιόντων Cu^+ . Αυτό ενδεχομένως να σχετίζεται και με το γεγονός ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις το Cs καταλαμβάνει τις ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του Cu, δυσχεραίνοντας και επηρεάζοντας κατά συνέπεια την καταλυτική του δράση.

Η επίδραση της ηλεκτρονιακής ενίσχυσης μέσω της χρήσης του καισίου (Cs) στις ιδιότητες οξειδοαναγωγής των δειγμάτων διερευνήθηκε περαιτέρω υπολογίζοντας την κατανάλωση H_2 στην περιοχή χαμηλής θερμοκρασίας $100\text{-}400^\circ\text{C}$, όπου λαμβάνουν χώρα η αναγωγή τόσο του CeO_2 όσο και του οξειδίου του χαλκού (CuO_x). Είναι εμφανές ότι η κατανάλωση H_2 τόσο στον μη ενισχυμένο καταλύτη όσο και στα άλλα υπόλοιπα δείγματα είναι μεγαλύτερη από την θεωρητική τιμή ($2.5 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1}$ ή $12.5 \text{ mmol g}_{\text{CuO}}^{-1}$), υποδηλώνοντας ότι το CeO_2 συμβάλει στην αναγωγή του.

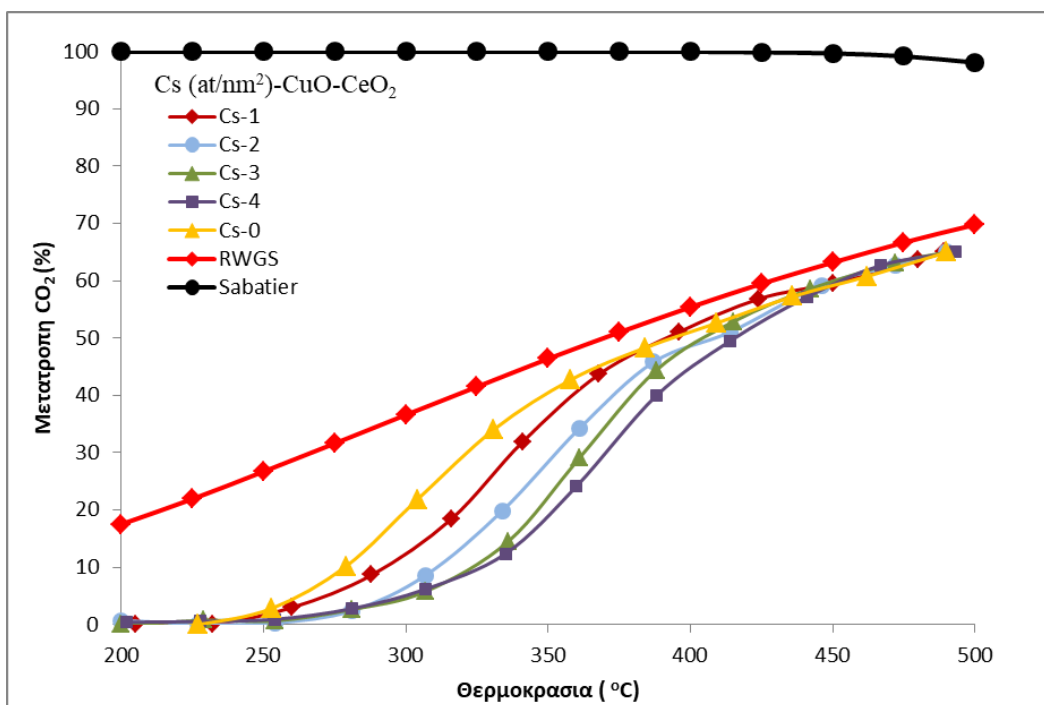
Συγκεκριμένα, η περίσσεια H_2 είναι περίπου $1,5 \text{ mmol g}^{-1}$ για ενδιάμεσες φορτίσεις Cs ($1\text{-}2 \text{ Cs}$ άτομα ανά nm^2). Για δείγματα με υψηλότερες φορτίσεις ($3\text{-}4 \text{ Cs}$ άτομα

ανά nm^2), η περίσσεια H_2 είναι ελαφρώς χαμηλότερη $\sim 1,0 \text{ mmol g}^{-1}$ με αποτέλεσμα η στοιχειομετρία να γίνεται $\text{CeO}_{1.8}$.

Συνοψίζοντας, διαπιστώθηκε ότι το βέλτιστα αποδοτικό καταλυτικό σύστημα 2.0 Cs /CuO-CeO₂, παρουσιάζει υψηλή αναγωγισιμότητα και τις δυο αναγωγικές κορυφές (β και γ). γεγονός που εξηγεί την υψηλή ενεργότητα στην αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂, καθώς επιτυγχάνεται απομάκρυνση του επιφανειακού οξυγόνου μέσω της αναγωγής των ιόντων Cu ποικιλοτρόπως (από Cu⁺ σε Cu⁰, από Cu²⁺ σε Cu⁺, καθώς και από Cu²⁺ σε Cu⁰). Επίσης, η βέλτιστη συμπεριφορά παρατηρήθηκε σε χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης Cs με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς όπως ήδη αναφέρθηκε, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις αλκαλίου παρεμποδίζεται η καταλυτική ενεργότητα λόγω της κατάληψης των ενεργών θέσεων από άτομα αλκαλίου (συγκεκριμένα στο παρόν πείραμα Cs).

3.2 Αξιολόγηση Καταλυτικής Ενεργότητας

Στο παρακάτω Σχήμα (Σχήμα 7) απεικονίζεται σε συγκριτικό διάγραμμα το θερμοκρασιακό προφίλ μετατροπής του CO₂ κατά την αντίδραση υδρογόνωσης του, τόσο για τον μη ενισχυμένο (0-Cs/CuO-CeO₂) όσο και για τους ενισχυμένους καταλύτες με διαφορετική φόρτιση σε Cs. Για λόγους σύγκρισης, απεικονίζεται και η καμπύλη θερμοδυναμικής μετατροπής για τις αντίστοιχες συνθήκες.

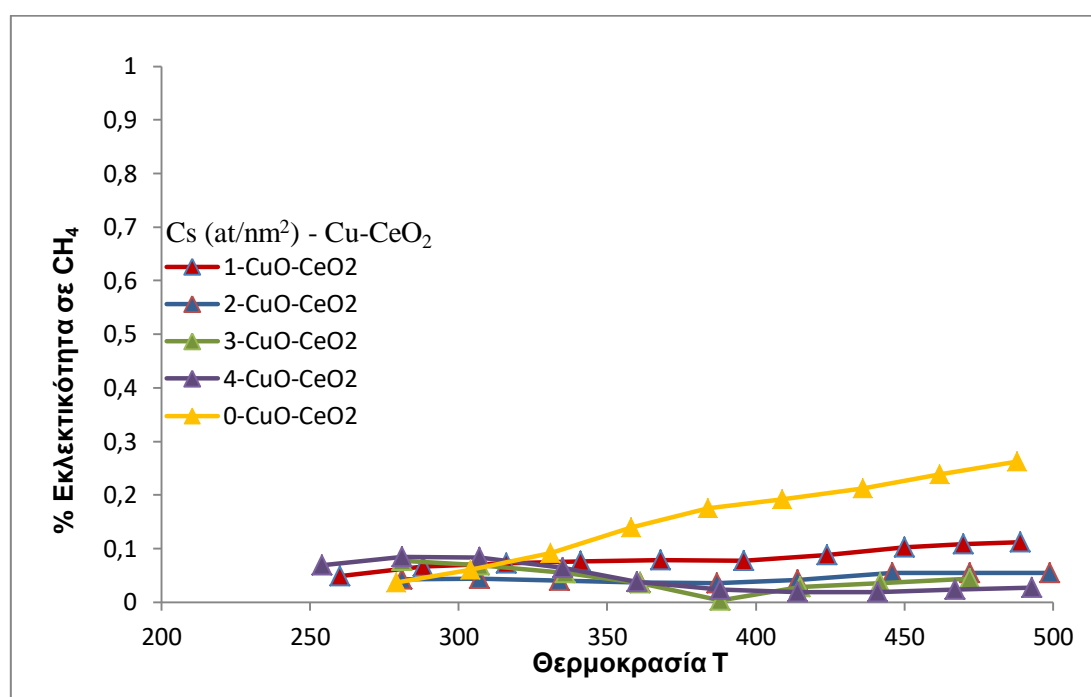


Σχήμα 7: Πειραματικές τιμές μετατροπής CO₂ μη ενισχυμένου και ενισχυμένων καταλυτών με Cs, στην αντίδραση υδρογόνωσης του.

Αρχικά, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνεται και η μετατροπή του CO₂. Διαπιστώνεται ότι η μέγιστη μετατροπή του CO₂ που επιτυγχάνεται από τον μη ενισχυμένο καταλύτη και τα ενισχυμένα με Cs καταλυτικά υλικά είναι ~65% σε θερμοκρασία 500° C. Με την σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας ο μη ενισχυμένος καταλύτης εμφανίζει τον μεγαλύτερο ποσοστό μετατροπής CO₂. Το δείγμα 1-Cs/CuO-CeO₂ ενώ φαίνεται να έχει αρχικά μια μικρότερη μετατροπή CO₂ συγκριτικά με τον μη ενισχυμένο καταλύτη, στους 380°C και μέχρι τους 480°C τείνει να γίνει ίδια με αυτήν του μη ενισχυμένου καταλύτη. Ακόμα, το δείγμα με 2-Cs/CuO-CeO₂ φαίνεται να παρουσιάζει αρχικά μικρότερη μετατροπή CO₂ σε σχέση με τα δύο προηγούμενα κάτι που παρατηρείται και στα υλικά 3,4-Cs/CuO-CeO₂. Επιπλέον, είναι εμφανές ότι η αύξηση της φόρτισης σε Cs παρεμποδίζει την μετατροπή του CO₂ με την αύξηση της θερμοκρασίας, ειδικότερα σε χαμηλές θερμοκρασίες (250-400°C) όπου η κινητική της αντίδρασης αποτελεί σε μεγαλύτερο βαθμό περιοριστικό παράγοντα για την πραγματοποίησή της. Τέλος, στους 430°C η μετατροπή του CO₂ εμφανίζει παραπλήσια τιμή για όλα τα δείγματα και ταυτίζεται με την αναμενόμενη θερμοδυναμική τιμή. Λαμβάνοντας υπόψη την απόδοση του κάθε δείγματος όσον

αφορά τη μετατροπή του CO₂ προκύπτει η ακόλουθη σειρά ενεργότητας: 0-Cs/CuO-CeO₂> 1- Cs/CuO-CeO₂> 2- Cs/CuO-CeO₂> 3- Cs/CuO-CeO₂> 4- Cs/CuO-CeO₂.

Στην συνέχεια, παρουσιάζεται η κατανομή των προϊόντων που ανιχνεύθηκαν, βάσει των τιμών εκλεκτικότητας αυτών συναρτήσει της θερμοκρασίας. Δεν παρατηρήθηκε η παραγωγή άλλων ενώσεων πέραν του CH₄ και του CO. Στο **Σχήμα 8** απεικονίζονται τα αποτελέσματα της εκλεκτικότητας προς CH₄ και των τεσσάρων (4) δειγμάτων (1,2,3,4- Cs/CuO-CeO₂) καθώς επίσης και του μη ενισχυμένου καταλύτη.

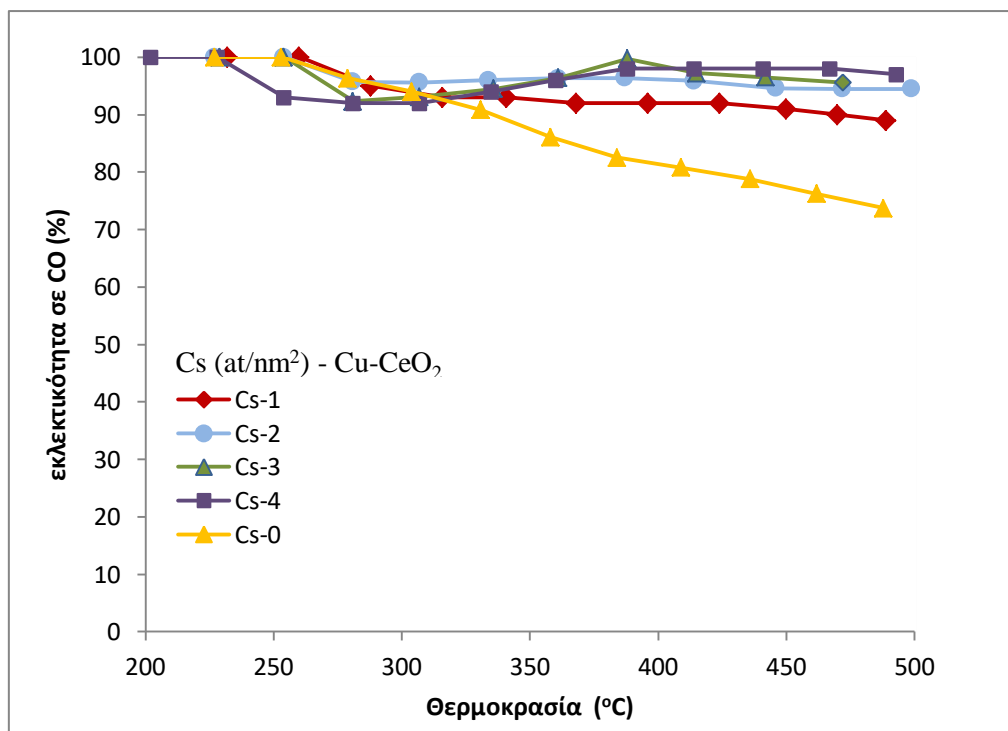


Σχήμα 8: Αποτελέσματα εκλεκτικότητας σε CH₄ μη ενισχυμένου και ενισχυμένου καταλυτών με Cs.

Στο συγκεκριμένο διάγραμμα παρατηρούμε ότι ο μη ενισχυμένος καταλύτης εμφανίζει μεγαλύτερες τιμές εκλεκτικότητας σε CH₄, περίπου 30% στους 500 °C. Έπειτα, ακολουθεί το 1- Cs/CuO-CeO₂ το οποίο φαίνεται να εμφανίζει εκλεκτικότητα σε CH₄ περίπου ίση με 10% και να ακολουθούν τα υπόλοιπα 2,3,4-Cs/CuO-CeO₂ με πιο χαμηλές τιμές. Τα υπόλοιπα τρία δείγματα έχουν σταθερές τιμές εκλεκτικότητας σε CH₄, με την αύξηση της θερμοκρασίας, με μικρή απόκλιση μεταξύ τους. Τέλος,

παρατηρούμε ότι μετά από 1 άτομο καισίου όσο αυξάνεται η φόρτιση Cs, η εκλεκτικότητα παραμένει πρακτικά σταθερή.

Το παρακάτω σχήμα (Σχήμα 9) απεικονίζει τα αποτελέσματα της εκλεκτικότητας προς παραγωγή CO για όλα τα δείγματα.



Σχήμα 9: Αποτελέσματα εκλεκτικότητας σε CO μη ενισχυμένων και ενισχυμένων καταλυτών με Cs.

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι η κατάσταση αντιστρέφεται, με το μη ενισχυμένο και το 1- Cs/CuO-CeO₂ να εμφανίζουν χαμηλότερες τιμές εκλεκτικότητας σε CO σε σχέση με τα υπόλοιπα, καθώς το CO αποτελεί το κύριο προϊόν της αντίδρασης. Ενώ, το δείγμα 2-Cs/CuO-CeO₂ φαίνεται να δίνει περίπου 98% εκλεκτικότητα σε CO. Τέλος, όσο αυξάνεται η φόρτιση σε Cs η εκλεκτικότητα φαίνεται να φτάνει στο 100% αλλά με πολύ μικρές αποκλίσεις μεταξύ των δειγμάτων 2,3,4-Cs/CuO-CeO₂. Για αυτό το λόγο μεγαλύτερες φορτίσεις καισίου από 2 atm/nm² θεωρείται ότι δεν είναι απαραίτητες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετήθηκε η επίδραση της επιφανειακής ενίσχυσης δια μέσου της προσθήκης ηλεκτρονιακών προωθητών, Cs (φόρτιση 0-4.0 κ.β.% Cs) σε καταλύτες μικτών οξειδίων παρασκευασμένων με τη μέθοδο της ταυτόχρονης καταβύθισης (Cs/Ce-Cu-pp), στη μεταβολή των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους καθώς επίσης και στα οξειδοαναγωγικά χαρακτηριστικά τους.

Ακόμα, παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα της καταλυτικής ενεργότητας και εκλεκτικότητας προς τα παραγόμενα προϊόντα και των 4 ενισχυμένων δειγμάτων καθώς επίσης και του μη ενισχυμένου. Πιο συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήχθησαν αποδεικνύουν την ευεργετική δράση που επιφέρει στα μικτά οξείδια η προσθήκη καισίου, ειδικότερα όσον αφορά στην κατανομή των προϊόντων. Ιδιαίτερα, ο καταλύτης με 2 at/nm² Cs (2-Cs/Ce-Cu-pp) φαίνεται να είναι ο βέλτιστος συγκριτικά με τους υπόλοιπους διότι επιτυγχάνει μια πολύ καλή μετατροπή CO₂ (επίτευξη θερμοδυναμικής μετατροπής στους 430 °C με ταυτόχρονη εκλεκτικότητα σε CO που ανέρχεται σε 98%). Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι ο καταλύτης CuO-CeO₂ με 2 at/nm² Cs αποτελεί το βέλτιστο καταλυτικό σύστημα για την παραγωγή CO, καθώς εμφανίζει ενδιάμεση τιμή φόρτισης σε Cs, υψηλή ενεργότητα και οδηγεί την αντίδραση στο σχηματισμό σχεδόν εξ ολοκλήρου ενός προϊόντος. Η επίδραση των ποσοτήτων αλκαλίου στην κατανομή των προϊόντων μπορεί να ερμηνευθεί βάσει των αναγωγικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων.

Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι αύξηση της ποσότητας Cs οδηγεί σε αύξηση των θερμοκρασιών στις οποίες εμφανίζονται οι κορυφές στα διαγράμματα H₂-TPR (βλ. άνωθεν στο κείμενο). Το γεγονός αυτό καταδεικνύει χαμηλότερη ικανότητα προσρόφησης H₂, με ενδεχόμενο επακόλουθο τη μειωμένη ικανότητα πλήρους υδρογόνωσης των ενδιάμεσων προϊόντων που σχηματίζονται. Έτσι, ευνοείται ο σχηματισμός και η εκρόφιση του CO στην αέρια φάση, πριν την περαιτέρω υδρογόνωσή του. Σε κάθε περίπτωση, μηχανιστικές μελέτες (π.χ. in-situ DRIFTS) θα καταδείξουν με μεγαλύτερη σιγουριά τόσο τη φύση των σχηματιζόμενων ενδιάμεσων

προϊόντων, όσο και τις διαφορές στο ρυθμό σχηματισμού κι εκρόφησης αυτών, βάσει της ύπαρξης διαφορετικών ποσοτήτων Cs στην επιφάνεια των δειγμάτων

Τα αποτελέσματα ερμηνεύτηκαν κυρίως με βάση τις μελέτες χαρακτηρισμού, σύμφωνα με τις οποίες η προώθηση με την χρήση αλκαλίων μπορεί να προσφέρει σημαντικές τροποποιήσεις τόσο στις επιφανειακές όσο και στις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των καταλυτών.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Βικτώρια Καζαντζίδου, «Αξιοποίηση του Διοξειδίου του Άνθρακα από τις Εκπομπές των Μονάδων Παραγωγής Ηλεκτρικής Ενέργειας με Στόχο τη Μετατροπή του σε Χημικά Προϊόντα», διπλωματική εργασία, Σχολή Θετικών Επιστημών, Πάτρα 2018.

[2] Tsavatorpouloy Vasiliki, « The effect of preparation conditions of Ni-Al₂O₃ and Co-Al₂O₃ in their physicochemical properties and activity for converting waste cooked oils into renewable diesel », Patras, 2016.

[3] Λαγός Νικόλαος, «Υδρογόνωση του CO₂ προς Μεθανόλη σε υποστηριγμένους καταλύτες νανό-σωματιδίων Χρυσού: Η επίδραση της φύσης του αέρα», διπλωματική εργασία, Παν/μιο Δυτικής Μακεδονίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Κοζάνη 2017.

[4] IPCC, C.B. Field, V.R. Barros, D.J. Dokken, K.J. Mach, M.D. Mastrandrea, T.E. Bilir, M. Chatterjee, K.L. Ebi, Y.O. Estrada, R.C. Genova, B. Girma, E.S. Kissel, A.N. Levy, S. MacCracken, P.R. Mastrandrea, L.L. White (Eds.), «Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability». Part A: Global and Sectoral Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press Cambridge, 2014, p 1132.

[5] S. Saeidi, N.A.S. Amin. M.R. Rahimpour, «Hydrogeneration of CO₂ to value added products», A review and potential future developments, Journal of CO₂ Utilization, Chapter 5, 2014, p 66-81.

- [6] The period table of elements on the web, webelements.com.
- [7] Material safety data sheet, MSDS, sciencelab.com.
- [8] Afroz R, Hassan MN, Ibrahim NA., «Review of air pollution and health impacts in Malaysia. Environ Res», Chapter 2, 2003, p 71-77.
- [9] Ροντογιάννη Ανατολή «Μελέτη της συμπεριφοράς και καταλυτική αξιολόγηση των υποστηριγμένων καταλυτών RH, NI & των διμεταλλικών RU-NI κατά την διεργασία της υδρογόνωσης του CO₂», μεταπτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά 2017.
- [10] www.europarl.europa.eu/news Οι δράσεις της Ε.Ε. για την μείωση των εκπομπών άνθρακα.
- [11] www.europarl.europa.eu Καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής.
- [12] X. Xiaoding J.A.Moulijn, «Mitigation of CO₂ by chemical conversion Plausible chemical reactions and promising products energy and fuels», 1996, p 305-307.
- [13] M. Aresta, A Dibenedetto, A Angelini, «The changing paradigm in CO₂ cutilization, journal of CO₂ utilization», 2013, p 65-73.
- [14] Ahmad Rafieea, Kaveh Rajab Khalilpourb,c,, Dia Milanid, Mehdi Panahie, «Trends in CO₂ conversion and utilization - A review from process systems perspective», 2018, 1-3.
- [15] J. Díez-Ramírez, P. Sánchez, V. Kyriakoub, c, S. Zafeiratosd, G.E. Marnellosc, e, f, M. Konsolakisg, F. Doradoa, «Effect of support nature on the cobalt-catalyzed CO₂ hydrogenation», 2017, p 562-570.
- [16] Ulmann, Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1980.
- [17] Inamuddin Abdullah, M. Asiri, Eric Lichtfouse «Conversion of Carbon Dioxide into Hydrocarbons», Vol 1 Catalysis, 2020, p 43-51.
- [18]) Ruettinger, Wolfgang and Ilinich, «Water gas shift reaction», encyclopedia of chemical processing, Oleg 2006, p 3205-3214.

[19] Chunshan Song, « Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing», 2006, p 2-11.

[20] Guilin Zhou, Huiran Liu, Kaikai Cui, Hongmei Xie, Zhaojie Jiao, Guizhi Zhang, Kun Xiong, Xuxu Zheng, « Methanation of carbon dioxide over Ni/CeO₂ catalysts: Effects of support CeO₂ structure», 2017, p 16108-16116.

[21] S.Vilekar¹, K. Hawley, C. Junaedi, D. Walsh, S. Roychoudhury, «Performance evaluation of Staged Bosch Process for CO₂ Reduction to Produce Life Support Consumables», American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2012, p 2-12.

[22] Wenhui Li,^a Haozhi Wang,^a Xiao Jiang,^c Jie Zhu,^a Zhongmin Liu,^b Xinwen Guo ^a and Chunshan Song, «A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts», 2018, p 7652-7653.

[23] Z. Fattah, M. Rezaei, A. Biabani-Ravandi, A. Irankhah, H.R. Arandiyani, «Synthesis, characterization and application of Co–MgO mixed oxides in oxidation of carbon monoxide», Chemical Engineering Communications, 2016, p. 200-209.

[24] Χατζησυμεών Μαρία, «Καταλυτική υδρογόνωση του CO₂ σε υποστηριγμένους καταλύτες Ni και Ru», Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά 2018.

[25] Granitsiotis G, 2017, «Methanation of Carbon Dioxide Experimental research of separation enhanced methanation of CO₂», Technische University of Delft, 2017, p 5-8.

[26] Heterogeneous hydrogenation of CO₂, Chapter 5, 2017, 5.1.1.1-5.1.2.1.

[27] Kuan Chang, Haochen Zhang, Mu-Jeng Cheng, and Qi Lu, «Application of Ceria in CO₂ Conversion Catalysis», 2019, p 2-17.

[28] L.H. Wang, S.X. Zhang, Y.A. Liu, «Reverse water gas shift reaction over co-precipitated NiCeO₂ catalysts», J. Rare Earths 26, 2018, p 6670.

[29] Yang, S. C.; Pang, S. H.; Sulmonetti, T. P.; Su, W. N.; Lee, J. F.; Hwang, B. J.; Jones, C. W., «Synergy between Ceria Oxygen Vacancies and Cu Nanoparticles

Facilitates the Catalytic Conversion of CO₂ to CO under Mild Conditions». ACS Catal., 8, 2018, p 12056–12066.

[30] M. Younas, L. L.Kong, M. J. K.Bashir, H. Nadeem, A.Shehzad and S. Sethupathi, «Energy Fuels», 30, 2016, p 8815–8831.

[31] I. Rossetti, C. Biffi, C. L. Bianchi, V. Nichele, M. Signoretto, F. Menegazzo, E. Finocchio, G. Ramis and A. Di Michele, Appl. Catal., 2012, p 117–118, p 384–396.

[32] A. Karelovic and P. Ruiz, «Methanation of CO₂: Further insight into the mechanism over Rh/ γ -Al₂O₃ catalyst», 2012, p 113–114, p 237–249.

[33] Wang, W.; Gong, J. «Methanation of carbon dioxide: An overview. Front. Chem. Sci. Eng.», 5, 2011, p 2–10.

[34] F.W. Chang, T.J. Hsiao, S.W. Chung, J.J. Lo, «Nickel supported on rice husk ash activity and selectivity in carbon dioxide methanation», 1997, p 2-8.

[35] F.O. Campo, B. Louis, A.C. Roger, «Methanation of carbon dioxide over nickel-based Ce_{0.72}Zr_{0.28}O₂ mixed oxide catalysts prepared by solgel method», Appl. Catal. A: Gen. 369, 2009, 1-2.

[36] N. M. Martin, P. Velin, M. Skoglundh, M. Bauer and P. A. Carlsson, «Catal. Sci. Technol.», 7, 2017, p 1086–1094.

[37] W. Li, X. Nie, X. Jiang, A. Zhang, F. Ding, M. Liu, Z. Liu, X. Guo and C. Song, «Appl. Catal.», B, 2018, p 220, p 397–408.

[38] Das H, et al, 2012, «Effects of metal loading and support for supported cobalt catalyst», Catalysis Today Volume 198, Issue 1, 2012, p 116-124.

[39] Tiziano Montini, Michele Melchionna, Matteo Monai, and Paolo Fornasiero, «Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials», 2015, p A-G.

[40] Michalis Konsolakis, Maria Lykaki, «Recent Advances on the Rational Design of Non-Precious Metal Oxide Catalysts Exemplified by CuO_x/CeO₂ Binary System: Implications of Size», 2020, 2.3.

[41] Kiskinova, M.P. «Interaction of Atomic Adsorbates, Acting As Promoters Or Poisons With Single Crystal Metal Surfaces. In Book Studies in Surface Science and Catalysis - Poisoning and Promotion in Catalysis based on Surface Science Concepts and Experiments», 1st ed.; Kiskinova, M.P., Delmon, B, Chapter 4, 1991, p 61526-8.

[42] Ράπτης Κωνσταντίνος, «ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ Rh/YSZ», διδακτορική διατριβή, Πάτρα 2003.

[43] Kapteijn F, Rodriguez-Mirasol J, Moulijn JA, «Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide», Appl Catal B: Environ 9, 1996, p 25-64.

[44] J. P. Dacquin, C. Dujardin, P. Granger, « Catalytic decomposition of N₂O on supported Pd catalysts: Support and thermal ageing effects on the catalytic performances », 2008, p 390-396.

[45] Yakovlev, A. L.; Zhidomirov G. M.; Van Santen R. A. «N₂O Decomposition Catalysed by Transition Metal Ions», 2001, p 45-48.

[46] Gawande, M. B.; Pandey, R. K.; Jayaram, R. V., « Role of mixed metal oxides in catalysis science—versatile applications in organic synthesis», 2012, p 1113–1125.

[47] Konsolakis, M.; Ioakeimidis, Z., « Surface/structure functionalization of copper-based catalysts by metal-support and/or metal–metal interactions», 2014, p 320, p 244–255.

[48] Y. Liu, D. Liu, «Study of bimetallic Cu_Ni/γ-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide hydrogenation», Int, 24 (4), 1999, p 350-354.

[49] C.-S. Chen, W.-H. Cheng, S.-S. Lin, «Study of reverse water gas shift reaction by TPD, TPR and CO₂ hydrogenation over potassium-promoted Cu/SiO₂ catalyst», Appl. Catal. A: Gen. 238 (1), 2003, p 55-67.

[50] F.W Chang, M.T. Tsayand, S.P.Liang, Appl.Catal.,A,2001.209.217-227.

[51] P. Panagiotopoulou, «Methanation of CO₂ over alkali-promoted Ru/TiO₂ catalysts: II. Effect of alkali additives on the reaction pathway, hydrogenation of

carbon dioxide on unpromoted and potassium-promoted iron catalysts», 2017, p 919-927.

[52] Maria Lykaki, Eleni Papista, Sónia A. C. Carabineiro, Pedro B. Tavaresd and Michalis Konsolakis, « Optimization of N₂O decomposition activity of CuO–CeO₂ mixed oxides by means of synthesis procedure and alkali (Cs) promotion», 2018, p 2-4.

[53] E. Papista, PhD Thesis Development of novel catalytic materials through the synergy of structure and surface promoters for the abatement of nitrous oxide (N₂O), University of Western Macedonia, Greece.